CHIMIA

Beratende Mitarbeiter
Consultants à la rédaction
Advisory Board

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

Redaktoren/Rédacteurs/Editors

Prof. Dr. Hans Nitschmann
Institut für organische Chemie
Erlachstrasse 9a
CH-3000 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

Marlise Zesiger
Erlachstrasse 9a
Postfach 89
CH-3000 Bern 9 Tel. 031 65 80 71

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

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

Verlag/Editeur/Publishers
Sauerländer AG, Postfach, CH-5001 Aarau
Tel. 064 22 12 64

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

Jahresabonnement/Abonnement annuel/Annual subscription: Schweiz/Suisse/Switzerland sFr. 62.–
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 72.–
Einzelnummer/Le fascicule seul/Single issue sFr. 6.20
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

UNIVERSITÉ DE FRIBOURG (SUISSE)
Bibliothèque de Chimie
13 JAN. 1975

Chimia Vol. 28-1974
CHIMAD

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

Übersichtsarbeiten Comptes rendus Review Articles

Forschung Wissenschaft

Alais Ch.
Biochimie de la coagulation enzymatique du lait 597

Albrecht W.
Chemische Fasereigenschaften – Feuchtigkeitsaufnahme und Feuchtigkeitstransport 519

Bühler R.E.
Physikalische Chemie der ionisierenden Strahlung 109

Cherdron H.
Fortschritte bei der Synthese von Kunststoffen 553

Drawe H.
Präparative Aspekte der Strahlenchemie 648

Gabler R. und J.Studinka
Neue Polyphenylensulfone. Reaktionen an festen Polymeren 567

Graulich W.
Probleme der Entwicklung neuer Elastomerer und ihre Einführung in die Praxis 534

Herlinger H., P.Hirt, H.Schröer, W.Stehle, Ch.Nordschild, W.Denneler und H.Dolmetsch
Segmentierte Polyester-, Polyamid- und Polyimidpolyäther als potentielle Elastomerfasersysteme 517

Hoeschele G.K.
Über die Synthese von Polyätherester-Block-Copolymeren 544

Jørgensen Ch.K.
Photo-electron and Chemical Differences Between Scandium, Iron, Cobalt and Gallium 6

Jørgensen Ch.K
The Distinction Between Anti-bases (Electron-pair Acceptors) and Oxidizing Species (Electron Acceptors) 605

Kanig G.
Elektronenmikroskopie an Kunststoffen am Beispiel des Polyäthylens 575

Kawski A.
Die Solvathülle und ihr Einfluß auf die Fluoreszenz 715

Kehrer F.
Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie organischer Pigmentfarbstoffe 173

van Krevelen D.W.
Präparative Aspekte der Faserpolymere 504

Lenk R.
Application d'une sonde radicalaire aux études des macromolécules, des cristaux plastiques et des cristaux liquides 51

Lohse F. und R.Schmid
Aufbau vernetzter Polymerer mit Hilfe definierter Strukturseg-mente 576

Manecke G.
Immobilisierte Enzyme 467

Porri L.
Some Aspects of the Polymerization of Conjugated Diolefins by Transition Metal Catalysts 541

Price R.
Some Aspects of the Chemistry of Metal Complex Dyestuffs 221

Rose J.B.
Synthetic Routes to Polyethersulphones 561

Rothe M., G.Bertalan und J.Mazánek
Die kationische Caprolactam-Polymerisation 527

Sadron C., A.Brack et G.Spach
Une étape de l'évolution chimique: la formation de polypeptides et de polynucléotides dans des conditions prébiotiques 485

Schulz R.C.
Einige Entwicklungslinien in der Polymerchemie 455

Schwarzenbach G.
Chemische Systematik 101

Seifritz W.
Die Wasserstoffwirtschaft – eine langfristige Antwort auf das Energieproblem? 323

Sondheimer F.
Nonbenzenoid Aromatic π-Electron Systems 163

Spach G.
Polymérisation des énantiomères d'un acide α-aminé. Stéréosélection et amplification de l'asymétrie 500

Stœckli H.F.
Physical adsorption and the porosity of carbons, with special reference to the structure of micropores 645

Thies H.
Nutzen und Grenzen der Anwendung kinetischer Modelle für die Reaktorberechnung, dargestellt am Beispiel des Hochdruck-Polyäthylen-Verfahrens 377

Wegner G.
Polymerisation im festem Zustand 475

Wieland T.
Polypeptidsynthese an Matrizen 496

Wohl R.A.
The Mechanism of the Acid-Catalyzed Ring Opening of Epoxides, A Reinterpretative Review 1

Zollinger H.
Technische Hochschulen in der heutigen Zeit – eine kritische Besinnung 277

Herstellung: Sauerländer AG, Aarau

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
Aeschbach R. C 735
Ahland S. C 733
Ahlswede L. D 430
Alais Ch. A 597
Albrecht W. A 519
Alder F. C 734
Ammann D. B 65
Amrein W. B 185
Arm H. B 237
Arndt R.W. D 146
Atam N. B 663
Aubry R. D 736

B
Bach R.O. B 70
Bähler P. D 206
Bamert E. D 740
Barothy J. D 422
Battersby A.R. C 352
Bayer G. D 291
Becker K.B. B 726
Bercier P. D 402
Bernhard K. E 94
Bertalan G. A 527
Beyermann H.C. C 239
v. Bézard A. B 610
Bhoom Y.K. B 659
Biedermann P. D 615
Böhlen B. D 246
Boissonnas Ch.G. B 342
Bosch C. D 704
Brack A. A 485
Brändén C.I. C 192
Breitmaier E. B 120
Brütsch R. B 188
Bruttel B. B 56
Bühler H. C 18
Bühler R.E. C 18, A 109
Bukowiecki A. D 440
Buser Th. E 371
Büttner P. D 139
Buxtorf R. B 15

C
Celardin F. C 71
Chapleo C.B. B 394
Chapman R.L. D 411
Charollais E. C 25
Chastellain F. B 609
Cherdron H. A 553
Chopin J. C 127
Clerc J.T. C 191
Clutterbuck D. D 311
Conkic M. B 732
Consiglio G. B 610

D
Dabrowski J. C 122
Daepp H.U. C 734
Davatz A. B 183
Degischer G. D 248
Dehnicke K. B 349, 633
Denneler W. A 517
Dolmetsch H. A 517
Doma B. B 235
Drawe H. A 648
Dreiding A.S. B 394
Dunand A. C 72
Dünkelberg E.A. E 45

E
Ebel E. D 359
Egger A.M. D 674
Egger K.W. C 613
Egli H.-R. D 424
Ehrenfreund J. C 23
El'cov A.V. C 657
Elschenbroich Ch. B 730
Emde H. A 552
Eugster H.C. B 728
Evers R. B 388, 390

F
Fahrni H.P. B 115
Farago P. D 364
Fernandez-Garcia J.G. B 342
Ferrero A. C 193
Feuz P. D 90, 211, 366, 636
Fischer E. B 388, 390
Fischer J. C 20
Fontana P. B 238
Frey A. B 117. 119

G
Gabler R. A 567
Gerber P. C 20, 21
Gerdil R. C 72
Gerlach H. C 23
Gerson F. C 194
Giovanoli R. D 132, B 188
Gloor J. C 22, B 185
Granwehr B. B 59
Graulich W. A 534
v. Gunten H.R. C 199
Gut G. B 238

H
Haselbach E. C 19
Hauser E. C 735
Heckmann M. B 12
Hegersweiler P. C 735
Hegnauer H. D 78
Hensel F. D 351
Herlinger H. A 517
Hess W. D 244
Hezel U. D 407
Hickey R. B 656
Hochstrasser K. B 237
Hodler M. B 723
Hoeschele G.K. A 544
Hoffmann B. C 734
Hoffmann D.K. B 70
Hofmänner F. C 198
Hootelé C. B 665
Horner L. C 735

I
Inhoffen H.H. C 241
Iseli R. B 60
Iskraut A. D 86

J
Jacot-Guilliarmod A. B 15
Jain P.C. B 340
Jaquet J.P. D 296
Jenny W. B 183
Johnson P.R. B 345
Jørgensen Ch.R. A 6, 605, B 732

K
Kaden T.A. B 15
Kajfež F. B 232
Kanig G. A 575
Kawski A. A 715
Kehrer F. A 173
Kieffer F. D 617
Klasing L. B 232
Knabe J. C 25
Knowles R.J. C 195
Kohli N. B 661
Kramp E. C 196
van Krevelen D.W. A 504
Kriebel A. C 20
Kutter F. D 35, 202

L
Labhart H. C 20, 21
Lanyiova Z. C 19
Lehmann H. B 115
Lenders J.P. B 665
Lenk R. A 51
Lerch P. D 402
Lock J.E. D 308
Loepfe E. D 31
Lohse F. A 576
Lüthi M. E 44, 153, D 397
Lüthy H. B 391

M
Maier L. C 21
Manecke G. A 467
Marcantonatos M. C 71
Martin H.-D. B 12
Mayer H. B 723
Mazánek J. A 527
Menzi H. D 147
Merian E. D 253
Mettler E. D 146
Meyer J.H. D 73
Mildner P. B 232
Morf W.E. B 65
Müller F. C 24
Müller H. D 306
Müller U. C 735
Mülly M. B 62
Muster W.J. D 398

N
Nakamura Y. C 21
Neuenschwander M.
C 26, B 59, 60, 105, 117, 119
Neukom H. C 735
Nobs F. C 22
Nordschild Ch. A 517

O
Oberhänsli W.E. C 21

P
Pandeya K.B. B 659
Pantke E.R. C 20
Perron W. D 147
Peter J. D 27
Philpel N. D 261
Pino P. B 610
Porri L. A 541
Price R. A 221

R
Rainoni G. B 67
Reber J.-F. B 342
Rees C.W. C 351
Reichert K.-H. A 484
Rellstab W. D 148
Rembarz G. B 388, 390
Rendić S. B 232
Röder N. B 349
Rose J.B. A 561
Rossi M. C 19
Rothe M. A 527
Roulet D. B 15
Roulet E. et R. B 347
Rtiscev N.I. C 657
Ruf H. D 669
Ruhlmann E. B 56
Rutishauser M. E 154

S
Sadron C. A 485
Said A. B 234
Sandmeier R. D 745
Schaffner K. C 22, B 185
Schindler P.W. B 237
Schlatter Ch. C 734
Schlosser M. C 195, 395
Schmelzer A. C 19
Schmid H. B 62
Schmid R. A 576
Schmidhfoer Th. D 424
Schmidt W.F. C 612
Schmocker P. B 60
Schneider C.H. C 285
Schröer H. A 517
Schulz R.C. A 455
Schumacher R.J. B 656
Schwarzenbach G. E 95, A 101
Seifritz W. A 323
Siegfried W. D 301
Simon W. B 67
Sing R.P. B 659, 661
Sondheimer F. A 163
Spach G. A 485, 500
Spichtig J. C 21
Stanovnik B. B 235
Stehle W. A 517
Steiger R. B 342
Steiner E. C 25
Steinmann W. B 15
Stœckli H.F. A 645, 727
Stohler F. B 730
Studinka J. A 567
Stumm W. D 39
Sunjić V. B 232
Susz B. E 639

T
Talamona A. D 418
Tanner H. D 629
Thies H. A 377
Thommen H. B 723
Thornton D.A. B 345
Timpe H.-J. C 657
Tišler M. D 236
Tissot P. B 391
Trottmann M. D 129

U
Unger K. D 679

V
Verček B. B 235
Viehe H.G. C 666
Villalobos R. D 411
Vo Dinh Tuan C 18
Vogel H. D 149
Vögeli R. B 115

W
Wälchli-Schaer E. B 728
Walthard F.P. D 201
Wegner G. A 475
Wehrli A. D 690
Werner H. C 667
Wetter H. C 23
Wettstein A. E 269
Widmer E. D 674
Wieland T. A 496
Wild U.P. C 18, 125
Windemann H. C 735
Winterfeldt E. C 284
Wittwer C. B 56
Wohl R.A. A 1
Wolf H.R. C 22, 23

Z
Zbinden E. D 353
Ziegler E. E 446
Zimmer H. B 656
Zink M.P. C 22
Zollinger H. A 277
Zsindely J. C 21, B 62
Zuberbühler A.D. B 67

Sachverzeichnis Table des matières Subject Index

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

A

9-Acetoxymethyl-cyclononatetraen, Synthese von – B 117
acide-α-aminé; Polymérisation des énantiomères d'un –. Stéréosélection et amplification de l'asymétrie A 500
Active Carbons, The Dubinin Equation and the Size of Micropores in – B 727
alliages dentaires à base d'or par analyse à la microsonde électronique, Etude de la ségrégation dans des – B 391
Aluminium Hydride-Triethylamine with Alkyl Lithium in Benzene, Complexes of – B 70
2-Aminopyridines with Ethyl Diazoacetate, The Reaction of – B 235
antibakterieller Hemmstoffe mit der Hochspannungselektrophorese, Nachweis – D 424
Anti-bases (Electron-pair Acceptors) and Oxidizing Species (Electron Acceptors), The Distinction Between – A 605
Araldit für ein Erdölreservoir in der Nordsee D 83
Araldit hilft die Bucht von Rio zu überbrücken D 82

B

Basler Chemische Gesellschaft C 25, 239, 284, 352
Bauchemikalien D 73
Bautenschutz, Kunststoffdichtungsbahnen im – D 78
Benzofulvenen und Dibenzofulvenen, Synthese von – B 115
Benzo-homotriasterenedione, Synthesis of – B 394
Berichte Informationen E 46, 95, 155, 215, 269, 315, 373, 446, 592, 640, 708, 759
Berner Chemische Gesellschaft C 191, 199, 241, 285, 667
Biochemische Vereinigung Bern C 192
bis-(tribenzyltitane IV)-μ-oxo, Préparation du – B 15
Bosch Carl, Nahrung für die Menschheit. Zum 100. Geburtstag von – D 704
Brandbekämpfung in Industrien D 736
brandtechnische Aspekte zum Aufbau einer modernen Werkfeuerwehr, Die – D 745
Brand-Verhütungs-Dienst für Industrie und Gewerbe D 739
Bücher E 48, 97, 158, 218, 273, 319, 375, 449, 595, 643, 711, 760

C

Caprolactam-Polymerisation, Die kationische – A 527
Carbon-Nitrogen Bond Cleavage by Chloroformate Esters, Stereochemistry of the – B 665
carbons, with special reference to the structure of micropores, Physical adsorption and the porosity of – A 645
Cation-Selective Membrane Electrodes, Elimination of the Anion Interference in Neutral Carrier – B 65
Chelatometrische Titration von komplexbildenden Azofarbstoffen mit Cu^{II}-, Co^{II}- und Ni^{II}-Ionen B 56
Chemie-Dissertationen 1973 (Universitäten Basel, Bern, Fribourg, Genève, Lausanne, Neuchâtel, Zürich, ETH-Z) C 285
Chemische Gesellschaft Fribourg C 125, 194, 666
Chemische Gesellschaft Zürich C 26, 195, 351, 395
Chemisches Kolloquium der Universität Zürich C 122
Chromium (III) complex of diethylaminoethanethiol, Energy of the So-called "Third Transition" and Intensity of Spinforbidden Band in – B 340
Chronik E 45, 94, 153, 215, 268, 314, 371, 445, 592, 639, 707, 758
^{13}C-NMR-Signalen durch selektive Deuterierung, Zuordnung von – B 120
Complexes with macrocyclic ligands, III: Pentaco-ordinate metal complexes with 1, 4, 7, 10, 12, 12-hexamethyl-1, 4, 7, 10-tetraazacyclotridecane, 1, 4, 8, 11-tetramethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane and 1, 4, 5, 8, 11, 12-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane B 15
Computer im Laboratorium: Probleme und Lösungen D 139
Conjugated Diolefins by Transition Metal Catalysts, Some Aspects of the Polymerization of – A 541
Coordination Chemistry Symposium in Honour of Professor G. Schwarzenbach, ETH Zürich C 733
copper (II) in alloys, 3-Nitroso-4-hydroxy-5,6-benzocoumarin (NHBC) as a reagent for the spectrophotometric determination of – B 661
Cu^{I}-Komplexen, VI: Kinetischer Nachweis instabiler Sauerstoffaddukte bei der Oxidation von solvatisiertem Cu^{+} in Dimethylsulfoxid, Autoxidation von – B 67
Cyanessigsäure mit sekundären Alkoholen durch Umesterung, Herstellung von Estern der – B 234

D

Dicyanimid (DCI) mit N,N'-disubstituierten Thioharnstoffen, Über Reaktionen von – B 388
Dyestuffs, Some Aspects of the Chemistry of Metal Complex – A 221

E

EAWAG-ETH, Ausbau des «Hydrobiologischen Laboratoriums Kastanienbaum» zum Seenforschungsinstitut der – D 37
Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne C 613
Econome et savant D 364
EIR in Würenlingen, Aus dem Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung – E 640
Elastomerer und ihre Einführung in die Praxis, Probleme der Entwicklung neuer – A 534
électrochimie, Appareillage modulaire pour mesures en – D 402
π-Electron-Systems, Nonbenzenoid Aromatic – A 163
Elektronenmikroskopie an Kunststoffen am Beispiel des Polyäthylens A 575
Elektronenmikroskopie, Der heutige Stand der chemischen Anwendungen in der – D 132
Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer, Probleme der – D 398
Energieproblem? Die Wasserstoffwirtschaft, eine langfristige Antwort auf das – A 323
Energiequellen und ihre Beziehungen zur organischen Chemie, Die natürlichen – D 149
Environnement, Certificat en Chimie Analytique de l' – D 262
Enzymbestimmung und Blutgasanalyse, Zwei neue Instrumente für die automatische – D 422
Enzyme, Immobilisierte – A 467
EPM, Herstellung und Eigenschaft von äthylenreichem – A 552
Epoxides, The mechanism of the Acid-Catalysed Ring Opening of – A 1
Erdölprodukte, Die zunehmende Bedeutung chemischer Aufarbeitungsverfahren bei der Herstellung konventioneller – D 669

F

Fasereigenschaften, Feuchtigkeitsaufnahme und Feuchtigkeitstransport, Chemische – A 519
Faserpolymere, Präparative Aspekte der – A 504
γ-FeOOH: Direct Observation of the Mechanism, Dehydration of – B 188
ferrite bicalcique; Contribution à l'étude cristallographique des dérivés du – où le fer est substitué par le chrome, le scandium ou l'yttrium B 732
Fett-Technologie, Ernährung und Gesundheit D 617
Fleischwaren mittels chemischer Analyse, dargelegt am Beispiel Corned Beef verschiedener Herkunft, Zur Wertbestimmung von – C 735
Fluoreszenz, Die Solvathülle und ihr Einfluß auf die – A 715
Fulvenen nach Freiesleben, Notiz zur Synthese von – B 59
Fulvenen über Acetoxychloralkane, Synthese von – B 60

G

Generalversammlungen
– CIBA-GEIGY AG D 369
– F. Hoffmann-La Roche Co. AG D 369
– SANDOZ AG D 369
– Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie E 373
Génie chimique en Grande-Bretagne D 308

Geschirren, Untersuchungen über die Blei- und Cadmiumabgabe in – C 735

H
α-Heterosubstituted Phosphonate Carbanions (III): Diacetylenes and Substituted Vinyl Chlorides, Syntheses with – B 656
Hochspannungselektrophorese, Nachweis antibakterieller Hemmstoffe mit der – D 424
N-Hydroxyethyliminodiacetates, Stability and Hydrolysis Constants of – of the Rare Earths B 609

I
Idoxanthin durch Oxidation von Crustaxanthin mit CrO_3 in Graphit, Die Darstellung von – B 723
ILMAC 1974 D 397
– Nachlese E 709
– Rückblick D 615
– Standbesprechungen D 433
Institut de Chimie Physique Lausanne C 612
6. Interkama 1974 E 373, 709
ionisierenden Strahlung, Physikalische Chemie der – A 109
Isotopenindikatoren, Stabile – D 34

K
Keramische Materialien im Zeitalter der Rohstoffverknappung, der Energiekrise und des Umweltschutzes D 291
Kernbrennstoffe, Die Beseitigung der abgebrannten – D 27
Kernenergie-Streiflichter D 90, 211, 366, 636
kinetischer Modelle für Reaktorberechnung, dargestellt am Beispiel des Hochdruck-Polyäthylen-Verfahrens; Nutzen und Grenzen der Anwendung – A 377
kleinen Substanzmengen, Geräte und Methoden für die Arbeit mit – D 418
Kohlenstoff-Fasern aus Kohle D 311
Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre unter besonderer Berücksichtigung niedriger Aromaten D 253
Konsumentenschutz, Stiftung für – D 756
Korrosionsspezialisten im Jahre 1973, Aus der Tätigkeit schweizerischer – D 440
Kunststoffen, Fortschritte bei der Synthese von – A 553

L
lait, Biochimie de la coagulation enzymatique du – A 597
Lead Chloride, Formation of Print-Out Images on Large Crystals of – B 342
Lebensmittel, Die staatliche Qualitätskontrolle der – D 754
Luftreinhaltung, Kontroll- und Überwachungsaufgaben auf dem Gebiet der – D 246
Luftüberwachung, Gesamtkohlenwasserstoffe als Leitkomponente zur – D 432

M
macromolécules, des cristaux plastiques et des cristaux liquides, Application d'une sonde radicalaire aux études des – A 51
Makromolekulare Chemie, Präparative – A 455
Makromolekulares Symposium, 5. Internationales – A 455, D 589
Metall-π-Komplexe von Benzolderivaten, V: Metallierung und Folgereaktion an Bis(benzol)vanadin (0) B 730
Metallorganische Azidokomplexe von Elementen der III. und IV. Hauptgruppe B 349
2-Methyl-1,4-phenanthrenchinon, Eine neue Synthese von – B 62
Mitteilungen aus Industrie und Handel D 92, 266, 312, 370, 442, 591

N
Natriumbestimmung im Parotisspeichel des Rindes, Eine vereinfachte Methode zur – D 430
Naturkautschuk in Malaysia D 306
Nonafulven, Synthese und Isolierung von – B 119
Notizen D 40, 93, 152, 212, 266, 313

O
Obstverwertung, Qualitätsbeurteilung und analytische Probleme bei der – C 734
Olefin by an Intramolecular Wittig Reaction, The Synthesis of a Strained Bridgehead – B 726
Ölfeuerungskontrolle und Fernwärmeversorgung D 244
Östrogenbestimmung und deren Anwendung für die Rückstandsproblematik, Moderne Verfahren der – C 734

P
palladium (II) dans les réactions de substitution de ses chlorocomplexes avec les diamines, Pouvoir discriminatoire du – B 347
2-Pentene-5,5,5-d_3, The Hydroformylation of – B 610
Photochemical Reactions, An Electronically Integrating Actinometer for Quantum Yield Determinations of – B 185
Photo-electron and Chemical Differences Between Scandium, Iron, Cobalt and Gallium A 6
Photographisches Kolloquium der ETH Zürich C 196
Pigmentfarbstoffe, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie organischer – A 173
Platinum (IV), 1-(2-Pyridylazo)-2-Phenanthrol (PAP) as an Extractive Chromogenic Reagent for – B 659
Pollutants in Ambient Air, A Gas Chromatographic Method for Automatic Monitoring of – D 411
pollution, Le soleil, notre allié dans la lutte contre la – D 261
Polyätherester-Block-Copolymeren, Über die Synthese von – A 544
Polyestern durch ringöffnende, ionische Copolymerisation von Diacarbonsäureanhydriden und Ringäthern, Herstellung von – A 484
Polyethersulphones, Synthetic Routes to – A 561
Polymerchemie, Einige Entwicklungslinien in der – A 455
Polymerisation im festen Zustand A 475
polypeptides et de polynucléotides dans des conditions prébiotiques, Une étape de l'évolution chimique: la formation de – A 485
Polypeptidsynthese an Matrizen A 496
Polyphenylensulfone. Reaktionen an festen Polymeren; Neue – A 567
pro aqua – pro vita 1974 D 243
– Standbesprechungen D 263
Proteinen durch Oxidation von Tyrosinresten, Die Bildung von Dityrosin in – C 735
Pseudoazulene; neue Beispiele für Fluoreszenzanomalien, Darstellung und Elektronenspektren stabiler – B 657

R
radioaktiver Abfälle: was geschieht in der Schweiz? Endlagerung – D 210
Radioisotopen, Chemische Probleme bei der Herstellung von – D 31
Recycling D 35
Rostfreier Stahl, Einige Richtlinien für die Qualitätswahl, Spannungsrißkorrosion D 296

S
SANDOZ-Pavillon an der Schweizer Mustermesse 1974, Der neue – D 131
Säulenflüssigchromatographie: ein Überblick über den heutigen Stand; Trägermaterialien für die – D 679
Säulenflüssigkeitschromatographie, Instrumentelle Ausrüstung in der modernen – D 690
Schmierfette, Technische – D 359
Schmierstoffen, Mechanisch-dynamische Prüfungen von – D 353
Schweizer Mustermesse mit neuem Konzept D 129
Schweizerische Chemische Gesellschaft C 18
Schweizerische Naturforschende Gesellschaft C 18
Schweizerischer Chemiker-Verband
Mitteilungen E 42, 94, 153, 213, 267, 314, 371, 445, 592, 639, 707, 758
- GV 1975 und Wintertagung E 758
- Neue Mitglieder E 45, 94, 153, 215, 268, 371, 445, 592, 639, 707, 758
Preis 1974 E 153
– Protokoll der 54. Generalversammlung E 44
Protokoll der 55. Generalversammlung E 214
Tätigkeitsbericht 1973 E 42

– Vorstand 1974–1976 E 314
– Wintertagung, 9. Februar 1974, in Greifensee E 153
4. Schweizerisches Treffen für Chemie E 267, D 679
SIN, Das Schweizerische Institut für Nuklearforschung – E 708
Société Chimique de Genève C 25, 71, 193
Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne C 127, 196, 351
Solution Studies within Coordination Chemistry, Present Stand and Futur Prospects of – C 733
sonde radicalaire aux études des macromolécules, des cristaux plastiques et des cristaux liquides, Application d'une – A 51
Spannungsrißkorrosion; Rostfreier Stahl, Einige Richtlinien für die Qualitätswahl, – D 296
Spektralphotometer für den ultravioletten, sichtbaren und nahen Infrarot-Bereich (UV-VIS-NIR) D 407
Spermidins, Synthese eines dreifach geschützten – B 728
Stereoselectivity in Enzymic Biotransformation of Chiral and Achiral 1,3-Dihydro-2H-1,4-Benzodiazepin-2-ones B 232
Strahlenchemie, Präparative Aspekte der – A 648
Strahlenrisiko in der Schweiz, Das – C 734
Swisspack 74 D 201
Systematik, Chemische – A 101

T
Tabak mittels AAS, Die Bestimmung von Cadmium in – C 735
Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{7,10}]deca-3,8-diene, Ein $(CH)_{10}$-System B 12
4,7,12,15-Tetramethoxy-[2.2]paracyclophane, Zwei isomere – B 183
Tetramethylammonium (tetrakis)-Diäthylberylliumcyanid, $[NMe_4][(Ät_2Be)_2CN(BeÄt_2)_2]$; Das Schwingungsspektrum von – B 663
Themenplan der *Chimia* 1975 D 707, 758
Thioharnstoffen gegenüber Dicyanimid-(DCI) Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von N,N-disubstituierten – B 390
p-Toluidine ant Its Complexes with Metal (II) Chlorides, Band Assignments in the Infrared Spectra of – B 345
triethylsilanol in aqueons solution, The acid dissociation constant of – B 237

U
Umweltschutz durch verbesserte Infrastruktur D 248
Umweltschutzmaßnahmen in einem petrochemischen Betrieb am Beispiel der Benzinspaltanlage der Lonza AG D 674
Umweltskontamination mit Blei für Mensch und Tier, Bedeutung der – C 734
uranium, facteur clé de l'expansion de l'énergie nucléaire, Les ressources en – D 89

V
Veranstaltungen E 47, 96, 158, 216, 272, 315, 372, 446, 593, 640, 711, 759
vernetzter Polymerer mit Hilfe definierter Struktursegmente, Aufbau – A 576
Verpackungsbereich, Entwicklungstendenzen im – D 206
Verpackungsprobleme, Die vielseitigen – D 202
W
Wasserstoffwirtschaft – eine langfristige Antwort auf das Energieproblem? A 323
Weinanalyse im Dienste des Konsumenten und gegenwärtiger Stand der Weintechnologie, Die – D 629
Werkstoffe im modernen Maschinenbau, Warmfeste – D 301
Wirtschaft
– Chemieexporte nach der Bundesrepublik Deutschland, Frankreich und Großbritannien, Deutliche Verlangsamung im Wachstum unserer – D 212
– Erdölprodukte liefern 90% der Rohstoffe für die chemische Industrie, Die – D 39
– Fünf Fragen, die man sich stellt D 637
– Hauptsorgen der chemischen Industrie für 1974, Die – D 91
– Industrie; 1973 gingen der schweizerischen chemischen – Milliarden Franken verloren, ist da Optimismus noch angebracht? D 311
– 18 Monate Krise im Sektor Petrochemie D 705, 757
– Preise für chemische Produkte werden weiterhin steigen, Die – D 265
– Sorgen der Schweizer Chemie 1973 widerspiegeln sich in ihrer Exportkurve, Die – D 152
– Staat und Unternehmertum vor den neuen Aufgaben der Weltwirtschaft D 441
– Unsicherheit zum Jahreswechsel für die schweizerische chemische Industrie D 756
– Was kostet der Umweltschutz der chemischen Industrie? D 589
– Wird die chemische Industrie in der Schweiz 6000 Mitarbeiter entlassen müssen? D 368

Z
Zeitschriften E 49, 100, 162, 219, 275, 322, 376, 454, 596, 644, 713, 764
Zementindustrie, Chemisch-analytische Methoden in der – D 86
Zinkoxid-Katalysator, Sekundärionenmassenspektroskopische Untersuchungen an einem – B 238

Buchbesprechungen Livres commentés Book Reviews

Adams D. M., Inorganic Solids 761
Adamson A. W., A Textbook of Physical Chemistry 160
Ammon R. und Dirscherl W., Fermente – Hormone – Vitamine 595
Andersen C. A., Microprobe Analysis 320
ApSimon J., The Total Synthesis of Natural Products, Vol. 2 762

Bähr W. und Theobald H., Organische Stereochemie, Begriffe und Definitionen 763
Batterham T. J., NMR-Spectra of Simple Heterocycles 452
Bell R. P., The Proton in Chemistry 159
Bergmayer H. U. und Gawehn K., Methoden der enzymatischen Analyse 451
Bock R., Einführung in die Methoden der analytischen Chemie 712
Boldyrev V. und Meyer K., Festkörperchemie 318
Boschke F., Topics in Current Chemistry 449
Bradley J., Machs Philosophie der Naturwissenschaft 760
Braunstein J., Advances in Molten Salt Chemistry 98
Brenet J. P. and Traore K., Transfer coefficients in electrochemical kinetics 760

Capon B. and Rees C. W., Organic Reaction Mechanism 219
Christen H. R., Chemie – Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen 761
Clevett K. J., Handbook of Process Stream Analysis 452
Cotton A. und Wilkinson G., Anorganische Chemie 453

Daniels T., Thermal Analysis 761
Dauben W. G., Organic Reactions 320
David D., Gas Chromatographic Detectors 713
Day P., Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds 159
Dietze F., Hoyer E., Lorenz F., Seifert W. und Wagler D., Säuren und Basen 48
Drawe H., Angewandte Strahlenchemie 49

Ehrenberger F. und Gerbach S., Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse 98
Eichhorn G. L., Inorganic Biochemistry 159
Emons H.-H., Keune H. und Seyferth H.-H., Chemische Mikroskopie 274
Engelhardt A. und Lommel H., Serumproteine 451

Flechtner H. J., Grundbegriffe der Biochemie 450
Fluendy M. A. D. and Lawley K. P., Chemical Application of Molecular Beam Scattering 450

Gautier J. A., Malangeau P. et Pellerin F., Actualités de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique 763
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
– Bor 13/1 762
Natrium 158
– Mangan C1 274
– Schwefel, Teil 1 161
– Schwefel, Teil 2 161
– Silber A4 274
– Transurane A1 218
– Transurane A2 218
– Zinn, Teil D 712
Zirkonium und Hafnium 161
Guiochon G. and Pommier C., Gas Chromatography in Inorganics and Organometallics 643

Habermehl G., Göttlicher S. und Klingbeil E., Röntgenstrukturanalyse organischer Verbindungen 160
Hammet L. P., Physikalische Organische Chemie 160
Höver H., Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie 161
Hummel D. O., Polymer Spectroscopy 763

James B. R., Homogeneous Hydrogenation 219
Jollès P. and Paraf A., Chemical and Biological Basis of Adjuvants 713
Jones J. R., The Ionisation of Carbon Acids 452
Joseph N. R., Comparative Physical Biology 711

Kakac B. und Vejdelek Z. J., Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen 319
Karger B. L., Snyder L. R. and Horvath C., An Introduction to Separation Science 273
Kasler F., Quantitative Analysis by NMR Spectroscopy 159

Lehr E. und Marchand A. P., Orbital Symmetry 375
Lepley A. R. and Closs G. L., Chemical Induced Magnetic Polarization 97
Lewin S., Displacement of Water and its Control of Biochemical Reactions 762
Lindenberg J. and Ohrn Y., Propagators in Quantum Chemistry 451

Mathieu J. and Weill-Raynal J., Formation of C–C Bonds 99
McFadden W. H., Techniques of Combined Gas Chromatography/Mass Spectrometry 158
Monnier D. et Zahler J., Cours de chimie et éléments de chimie nucléaire 275
Mooney E. F., Annual Reports on NMR Spectroscopy 320

Neill G. N., Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen 99

Olah G. A., Carbokationen und elektrophile Reaktionen 452
Olah G. A., Friedel-Crafts Chemistry 273
Orville-Thomas W. J., Internal Rotation in Molecules 713

Packter N. M., Biosynthesis of Acetate-derived Compounds 98
Patai S., The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond 319
Pearson R. G., Hard and Soft Acids and Bases 274
Perry R. H. and Chilton C. H., Chemical Engineers' Handbook 712
Purnell H., New Development in Gas Chromatography 643

Rasool S. I., Chemistry of the Lower Atmosphere 97
Readings from Scientific American, General Chemistry 453
Readings from Scientific American, Organic Chemistry of Life 375
Reiner R., Antibiotika 450

Saunders W. H., Mechanisms of Elimination Reactions 319
Schmauderer E., Der Chemiker im Wandel der Zeiten 760
Sigel H., Metal Ions in Biological Systems 453
Snell F. D. and Ettre C. L. S., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis 98, 760
Streitwieser A. and Taft R. W., Progress in Physical Organic Chemistry 219

Tanford C., The Hydrophobic Effect 318
Tobe M. L., Inorganic Reaction Mechanisms 48
Trémillon B., Chemistry in Non-Aqueous Solvents 762

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Vol. 7 763

Wichterle I., Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography 450
Wittenberger W., Chemische Laboratoriumstechnik 321
Wrasidlo W., Thermal Analysis of Polymers 713

Zechmeister L., Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe 320
Zeiger H. J., Magnetic Interactions in Solids 160
Ziessow D., On-line-Rechner in der Chemie 320

Forschung Wissenschaft

The Mechanism of the Acid-Catalyzed Ring Opening of Epoxides – A Reinterpretative Review*

By RONALD A. WOHL

School of Chemistry, Rutgers University, New Brunswick, N.J. 08903 (USA)

Summary

Summarizing all available evidence we may conclude that the acid-catalyzed ring opening of primary and secondary epoxides proceeds with WALDEN inversion by a S_N2 (or overall A-2) mechanism. A fractional positive charge at the reacting carbon atom may be postulated without taking recourse to the "borderline" S_N2 mechanism, for which clear evidence seems nonexistent. The entropy of activation and the solvent isotope effect merit reinterpretation as well. More work is needed to establish the mechanisms operating in the hydrolysis of tertiary and mono-aryl substituted epoxides.

In connection with recent work on the stereochemistry and mechanism of the acid-catalyzed reaction of epoxides with nitriles to give 2-oxazolines[1a] it became necessary to review the general field of the acid-catalyzed ring opening of epoxides. Since most of the reviews on epoxides are significantly dated[2–6] and contain incorrect material which continues to be cited, we have reviewed and reinterpreted one topic, namely the acid-catalyzed ring opening.

Three important aspects will be discussed as separately as possible: the observed orientation of ring opening in unsymmetrical epoxides such as propylene oxide, the observed stereochemistry, and the mechanism or kinetics of the ring opening.

Orientation of Epoxide Ring Opening

Ionic ring-opening reactions of epoxides proceed differently depending on whether the epoxide ring reacts in the neutral form, or as a protonated form or complex with a LEWIS acid.[2–6]

In the case of reactions where the epoxide reacts as a neutral or uncoordinated species, it has been well established that the nucleophilic reagent generally attacks almost exclusively the less branched carbon atom (*i.e.*, rate at primary > secondary > tertiary carbon atom) according to KRASUSKII's rule.[2–8] This is presumably due to steric reasons, and the mechanism of reaction is close to S_N2. In accordance with general practice, products resulting from compliance with KRASUSKII's rule will be termed "normal", while those resulting from additions violating it will be termed "abnormal".

Results are different, however, when the epoxide reacts in the protonated form or as a LEWIS acid complex. Here mixtures of "normal" and "abnormal" product are generally found. LONG and PRITCHARD investigated the reaction of propylene oxide with ^{18}O enriched water with perchloric acid as a catalyst. They found 74 percent opening at the secondary atom ("abnormal" product) and 26 percent opening at the primary carbon ("normal" product) to give the corresponding propane-1,2-diols (eq. 1).[9]

$$\underset{\diagup\,\diagdown}{\overset{O}{CH_3CH\,CH_2}} \xrightarrow{H_3O^{\oplus 18}} \underset{26\,\%}{CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2{}^{18}OH} + \underset{74\,\%}{CH_3\overset{{}^{18}OH}{\overset{|}{C}}HCH_2OH} \qquad (1)$$

For the reaction of propylene oxide with nitriles in the presence of sulfuric acid, ODA *et al.* found approximately 70 percent "abnormal" and 30 percent "normal" product,[1b] *i.e.*, a ratio very similar to the acid-catalyzed reaction with water.

In reactions with other acids and nucleophiles various ratios of "normal" to "abnormal" product are obtained, ranging roughly between 8 and 74 percent "abnormal" product.[2–6]

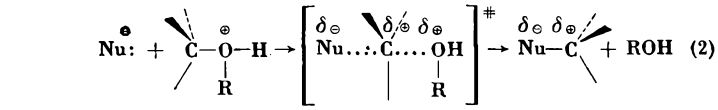
It remains to be explained why, in those cases where the epoxide reacts in a protonated or coordinated form, a mixture of "normal" and "abnormal" product is formed. This can be easily understood, as, *e.g.*, pointed out by PARKER and ISAACS,[6] if one assumes that the carbon atom at which the S_N2-type displacement takes place carries a significant positive charge in the transition state. This charge can be better stabilized at the more highly branched carbon atom as a consequence of the inductive effect. The ratio of "normal" and "abnormal" product is then the result of a balance of steric and electronic factors.

ADDY and PARKER have looked at the electronic factors in the reactions of propylene oxides suitably substituted at the methyl group.[10] For the acid-catalyzed ring opening with chloride ion as nucleophile, they found that electron-attracting substituents decrease the percentage of the "abnormal" product in the mixture, whereas electron-releasing substituents increase the percentage of "abnormal" product. Both "normal" and "abnormal" reactions are retarded by electron-withdrawing substituents, presumably due to the preliminary equilibrium between the epoxide and its conjugate acid.

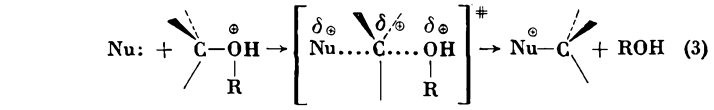
We disagree, however, somewhat on the mechanism which causes the positive charge in the transition state. PARKER and coworkers claim that the positive charge is caused by a "borderline" S_N2 mechanism, where bond

* Received August 8, 1973.

breaking has progressed further in the transition state than bond making. Evidence for and against this "borderline" mechanism will be discussed in reference to the mechanism of the reaction. For the moment, it is sufficient to state that we feel that the evidence for the "borderline" mechanism is not strong, and that the positive charge in the transition state may simply be a consequence of a *positive* leaving group leaving in a normal S_N2 reaction. In the transition state, the leaving group has only left partially, and it is reasonable to assume that part of the positive charge resides on the carbon atom in spite of the incoming nucleophile (eq. 2).



The positive charge at the carbon atom in the transition state plausibly will be larger when the attacking nucleophile is a neutral species which will end up positively charged at the end of the S_N2 displacement (eq. 3), than when the nucleophile is an anionic species which is becoming neutral during the reaction (eq. 2).



This may help to explain why there seems to exist a tendency for neutral nucleophiles such as H_2O and nitriles to give a higher percentage of "abnormal" product than negatively charged nucleophiles such as halide ions do.

It should be emphasized that these conclusions are restricted to the acid-catalyzed ring opening and to the comparison between attack at secondary ("abnormal") *versus* primary ("normal") carbon atom.

Stereochemistry of Epoxide Ring Opening

The very large majority of acid-catalyzed ring openings (as well as *all* neutral or basic ionic openings) proceeds with complete WALDEN inversion.[2–6] This fact is, of course, independent of any postulated detailed mechanism, but would exclude a limiting S_N1 mechanism.

The main exception is a group of compounds which possess an aryl or acyl group attached to the epoxide ring. Here the acid-catalyzed ring opening may proceed with neighboring group participation in a double-inversion mechanism resulting in overall retention.[6, 11]

A small number of cases are known where nonstereospecific ring openings are observed. Most of these reactions seem to go by a combination of the inversion- and double-inversion mechanism, although it cannot be excluded that some reactions may actually proceed through an open free carbonium ion by a S_N1 mechanism. It should be repeated that older data in many cases are suspect. In some cases it has been found that the starting material or the product may racemize or isomerize independent of the actual ring-opening step.[4,12] Criticism against the frequently postulated S_N1 mechanism has also been put forward by CHAN and WELLS.[13]

The Mechanism of the Epoxide Ring Opening

Having discussed the orientation and stereochemistry of the ring opening, we can now turn our attention to the kinetics and mechanism as a whole. In order to understand most of the presently held views it is necessary to briefly summarize the historical development.

Originally all epoxides, including ethylene oxide, were assumed to hydrolyze in acidic solution in a classic or limiting S_N1 mechanism, *i.e.*, by an unimolecular opening to give a free carbonium ion, followed by rapid reaction of the free carbonium ion with the nucleophile.[14] Soon this mechanism had to be abandoned, at first for primary carbonium ions and then also for secondary carbonium ions. First, it was realized that primary free carbonium ions are extremely unstable. Second, the observed stereochemistry always consisted of complete WALDEN inversion, whereas, with the S_N1 mechanism at least partial racemization would be expected (see, however, [40, 41]).

Unfortunately, at that time, the normal S_N2 mechanism could not be postulated either since it seemed to be in contradiction to other available evidence. LONG and PRITCHARD investigated the reaction of 10 epoxides in aqueous perchloric acid and found the rate constant k to be proportional to the HAMMETT acidity function h_0, rather than to $[H_3O^+]$.[9, 15] Using the ZUCKER-HAMMETT hypothesis[16] they reasoned that the transition state therefore could not contain a water molecule as a nucleophile, which excluded the S_N2 (or overall A-2) mechanism and indicated the S_N1 (or overall A-1) mechanism. Therefore, neither the limiting S_N1 nor the pure S_N2 mechanism seemed to fit the available data. The same mechanistic problem, complete inversion and k proportional to h_0, was also found in many other reactions, *e.g.*, in the acid-catalyzed oxygen exchange of 2-butanol observed by means of ^{18}O enriched water,[17] and in the acid-catalyzed racemization of optically active 2-butanol.[18]

Explanations of this apparent contradiction between the stereochemical evidence and the evidence of the HAMMETT acidity function have been given by BUNTON and LLEWELLYN,[17, 18] by PRITCHARD and LONG,[19, 20] and, by PARKER and ISAACS.[6] BUNTON claimed that the lifetime of the carbonium ion was not long enough for the leaving group to move sufficiently far away to make the carbon at the reaction center susceptible to attack from all directions, an effect termed "steric shielding".[17, 18] PRITCHARD and LONG rationalized the results on the basis that in the strained oxide ring, given ionizing conditions, a carbon oxygen bond did not have to stretch very far before a full energy maximum for the

process of bond breaking was reached.[19, 20] Finally, PARKER and ISAACS explained the acid-catalyzed ring opening of epoxides by a S_N2 type mechanism in which the reagent was further away than usual from the seat of attack, and the driving force of the reaction was provided more by transfer of electrons from carbon to oxygen than from nucleophile to carbon. In other words, bond breaking would be more important (*i.e.*, more nearly complete) in the transition state than bond making. They referred to this mechanism as "borderline S_N2".[6]

This type of transition state, where both partial bonds of the activated complex were longer than usual, also gave support to the concept of a fractional positive charge on the central carbon atom which would explain the observed product mixtures of "normal" and "abnormal" product.

These explanations all attempted to postulate a mechanism intermediate between limiting S_N1 and S_N2. Such a mechanism is also commonly referred to as a S_N2 mechanism with a good deal of S_N1 "character", and the corresponding transition state is referred to as a "loose" transition state (as opposed to tight).[21]

All these explanations were put forward in the heyday of the ZUCKER-HAMMETT hypothesis. In the meantime it has been shown that the ZUCKER-HAMMETT hypothesis is essentially invalid.[22–25] BUNNETT has introduced two new treatments of reactions in strongly acidic solution, the earlier one in terms of the (BUNNETT) ω-value,[23] the more recent one in terms of the "solvation variable" Φ.[24, 25] By a detailed analysis of over one hundred reactions, on which accurate literature data were available, BUNNETT showed that the reactions in strongly acidic medium do not fall neatly into the various categories according to the ZUCKER-HAMMETT hypothesis, but form a continuous series.

BUNNETT also found that many reactions, such as the acid-catalyzed O-exchange of 2-butanol[17, 26] and racemization of optically active 2-butanol,[18, 26] which on the base of the ZUCKER-HAMMETT hypothesis were formerly classified as proceeding by a S_N1 mechanism, had to be reclassified as proceeding by a S_N2 mechanism; in other words, a molecule of water was involved as nucleophile in the activated complex contrary to the ZUCKER-HAMMETT hypothesis.

It seems entirely reasonable, then, to reclassify the normal acid-catalyzed ring opening of epoxides proceeding with inversion as belonging essentially to the S_N2 or A-2 mechanism.

Using the data of LONG and PRITCHARD,[20] we have evaluated the BUNNETT solvation variable Φ for the perchloric acid-catalyzed ring opening of ethylene oxide. Plotting $(\log k + H_0)$ against $(H_0 + \log H^+)$, we obtained a Φ value of approximately 0.32, clearly indicative of the S_N2 or overall A-2 mechanism.[27]

The S_N2 mechanism is, of course, in agreement with all the kinetic data available on the acid-catalyzed ring opening. In all cases at constant pH, second order kinetics were found, being first order both in the epoxide and in the nucleophile.[4, 6]

The S_N2 mechanism is also in agreement with the negative value for the volume of activation observed by WHALLEY, who was one of the first persons to argue in favor of the S_N2 (A-2) rather than S_N1 (A-1) mechanism.[28]

At least two more criteria have in the past been used to support the "borderline" S_N2 mechanism. First, LONG, PRITCHARD and STAFFORD found that the values of the entropies of activation for three epoxides were intermediate (-4 to -6 cal mole^{-1} deg^{-1}) between those found for reactions of established A-2 mechanism (-21 to -25 cal mole^{-1} deg^{-1}) such as the hydrolysis of simple esters (*e.g.*, ethyl acetate) and lactones and those found for reactions of established A-1 mechanisms (generally $+6$ to $+13$ cal mole^{-1} deg^{-1}) such as the hydrolysis of acetals, ketals and *ortho* esters.[19, 29, 30]

An alternative explanation, however, is that ring-opening reactions of epoxides proceeding by a S_N2 mechanism may have more positive entropies of activation than the same mechanism occurring in an open chain compound.[30] It is well known that transition states, where rings are formed, can have unusually small or negative entropies of activation.[31] The reverse should hold true for ring-opening reaction. But, on an even more fundamental basis, we would like to quote HAMMETT: "The prospect of detecting stoichiometric involvement of the solvent in the formation of a transition state in solution by way of the entropy of activation is not (therefore) good."[25a]

The second criterion used by PRITCHARD and LONG to support the "borderline" S_N2 mechanism for the acid-catalyzed epoxide ring opening is the solvent isotope effect k_{D_2O}/k_{H_2O}.[29, 32]

For the acid-catalyzed reaction of three epoxides they found values 1.9 and 2.2, whereas the values for the base-catalyzed reaction were quite small, k_{D_2O}/k_{H_2O} varying from *ca.* 1.0 to 1.1. This was interpreted as being in agreement with A-1 and A-2 mechanisms, respectively. A theoretical interpretation has been given by BUNTON and SHINER.[33] Once again, the evidence in favor of the A-1 mechanism seems quite tenuous from the present point of view. Since a pre-equilibrium is involved in the acid-catalyzed reaction, it seems rather difficult to estimate accurately the various factors involved.[34]

The observed solvent isotope effect might also be caused partially by differences in the interactions between solute and solvent (solvation). We would like to close these comments once again by quoting HAMMETT: "The hope, which at one time seemed bright, for a simple correlation of the solvent isotope effect with the mechanism of the reaction involving proton transfer or with the stoichiometric involvement of the solvent in the transition state has proved vain."[25b]

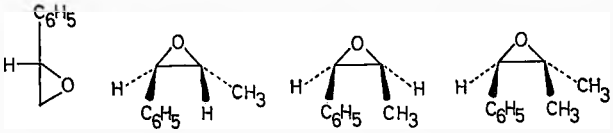
We cannot, of course, *a priori* exclude a "borderline" S_N2 mechanism with a "loose" transition state, but at

present very little if any evidence seems to exist in favour of it.[35] It should be realized that the need for this mechanism in the acid-catalyzed ring-opening of epoxides historically arose entirely from the apparent contradiction between the stereochemical evidence and the kinetic data based on the ZUCKER-HAMMETT hypothesis.

The Acid-Catalyzed Hydrolysis of Tertiary Epoxides and (Mono-) Aryl Epoxides

So far we have dealt with the hydrolysis of primary and secondary epoxides. Clear evidence for the mechanisms operating in tertiary epoxides as well as in (the possibly related[36]) (mono) aryl-substituted epoxides has only recently been forthcoming.

AUDIER, DUPIN and JULLIEN have investigated the acid-catalyzed hydrolysis of a series of styrene oxides **1** to **4** increasingly substituted at the β-carbon atom.[38] They showed by mass spectrometry that the incoming water attacks the 3 compounds **1** to **3** almost exclusively ($> 95\%$) at the benzylic α-carbon. In the case of the epoxide **4** with 2β-methyl groups they found *ca.* 45% attack at the benzylic and 55% attack at the aliphatic carbon. Optically active (+)-S-styrene oxide (**1**) was found to give completely racemic diol on acid-catalyzed hydrolysis. The *trans*-epoxide **2**, similarly, gave equal proportions of inverted and retained product. Both these compounds, therefore, react irrefutably by a S_N1 (or overall A-1) mechanism.[39]



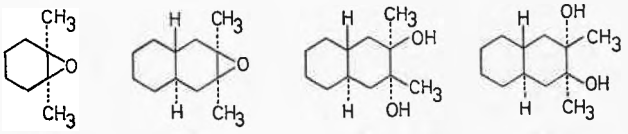
1 **2** **3** **4**

The *cis* epoxide **3**, on the other hand, reacted *ca.* 100 times slower than the *trans* isomer **2** and gave mainly (80%) inverted product. Epoxide **4** exhibited a similar rate of reaction as compound **3**, and both compounds were regarded to hydrolyze predominantly ($\geqslant 60\%$) by the S_N2 or A-2 mechanism, the changeover in mechanism being caused by the destabilization of the benzylic cations derived from epoxides **3** and **4** due to the *cis* C_6H_5/CH_3 interactions.

On the other hand, one might argue that the observed stereochemistry shows that epoxide **3** and, by analogy, also compound **4** react at least 40% by the S_N1 or A-1 mechanism.

CARR and STEVENSON have recently shown[42] that the acid-catalyzed hydrolysis of tetramethylethylene oxide, contrary to earlier reports,[43] leads to *ca.* 99% pinacol. Their interpretation is that the reaction does not proceed with intermediacy of a kinetically free carbonium ion, as is implied in many contemporary reviews on the subject,[44, 45] since it has been shown that the carbonium ion derived from pinacol gives *ca.* 30% pinacalone under similar reaction conditions (besides *ca.* 70% pinacol).[48]

An A-2 mechanism for the hydrolysis of tertiary epoxides is in agreement with the stereochemistry observed in the few examples of ditertiary[49] epoxides examined.[41] Thus both epoxides **5** and **6** have been reported to give the corresponding *trans* diols.[52, 53] In the case of compound **6** the product contained the diaxial (71%) and the diequatorial (23%) diols, **7** and **8**, respectively, with no *cis*-diol being detectable.



5 **6** **7** **8**

PRITCHARD and SIDDIQUI, on the other hand, in a recent kinetic reinvestigation of the acid-catalyzed hydrolysis of epichlorohydrin, propylene oxide and isobutylene oxide came to the conclusion that while the first two compounds react according to the A-2 mechanism, isobutylene oxide reacts according to the A-1 mechanism.[54] They cited the following arguments in favour of the A-1 mechanism: the fact that substitution occurs exclusively at the tertiary carbon atom,[9] the analogy to the case of the styrene oxide **1**, a faster rate by a factor of 110 with respect to propylene oxide, an entropy of activation *ca.* 13 units more positive than for propylene oxide and epichlorohydrin. Additional hypotheses, on the other hand, had to be invoked in order to rationalize the suspiciously low value of the volume of activation, $\Delta V^{\neq}$ (-9.2 cm^3 mole^{-1}), for an A-1 case.

On the other side of the case, *i.e.*, against the A-1 mechanism and for the A-2 mechanism, one might cite: the analogy of isobutylene oxide to tetramethylethylene oxide which seems to react by the A-2 mechanism, the observed stereochemistry in the hydrolysis of the epoxides **5** and **6**,[41] the facts that attack occurs in *ca.* 70% at the secondary carbon atom of propylene oxide and propylene oxide reacts *ca.* 6 times faster than ethylene oxide[15] while both epoxides react by the same A-2 mechanism, and the perilous nature of the use of the entropy of activation as a mechanistic argument in the present context.[25a]

Clearly, more work is needed to firmly establish the mechanisms operating in the acid-catalyzed hydrolysis of tertiary and mono-aryl epoxides.

References

1 (a) R. A. WOHL and J. CANNIE, *J. Org. Chem. 38* (1973) 1787; compare: (b) R. ODA, M. OKANO, S. TOKIURA and F. MISMUI, *Bull. Chem. Soc. Japan 35* (1962) 1219.

2 A. ROSOWSKY, Ethylene Oxides, in A. WEISSBERGER (ed.), *Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings*, Part 1, Interscience Publishers, New York 1964.

3 G. DITTUS, Methoden zur Herstellung und Umwandlung dreigliedriger cyclischer Äther (1,2-Epoxyde), in HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, 4th edition, Vol. 6/3, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1965, p. 367–487.

4 R. J. GRITTER, Reactions of Cyclic Ethers, in S. PATAI (ed.), *The Chemistry of the Ether Linkage*, Interscience Publishers, New York 1967, p. 381–411.

5 S. WINSTEIN and R. B. HENDERSON, Ethylene and Trimethylene Oxides, in R. C. ELDERFIELD (ed.), *Heterocyclic Compounds*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950.

6 R. E. PARKER and N. S. ISAACS, *Chem. Rev. 59* (1959) 737.

7 K. KRASSUSKY, *J. Prakt. Chem. 75* (1907) 238; *C. R. Acad. Sci. 146* (1909) 236; K. KRASUSKII and G. T. PILYUGIN, *Ukrain. Khem. Zhur. 5* (Sci. Pt.) 135 (1930) [*Chem. Abstr. 25* (1931) 2690]; K. KRASOUSKII, *J. Chim. Ukraine 1* (1923) 65, 398 [*Chem. Abstr. 20* (1929) 2820].

8 A very small number of reactions clearly violate KRASUSKII's rule, *e.g.*, the reactions with sodium cyanide and sodium acetylide.[6]

9 F. A. LONG and J. G. PRITCHARD, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 2663.

10 J. K. ADDY and R. E. PARKER, *J. Chem. Soc. 1963*, 915; *ibid. 1965*, 644.

11 A. A. AKHREM, A. M. MOISEENKOV and V. N. DOBRYNIN, *Russ. Chem. Rev.* (Engl. Transl.) *37* (1968) 448; P. CROTTI, B. MACCHIA and F. MACCHIA, *Tetrahedron 29* (1973) 155.

12 E. L. ELIEL, in M. S. NEWMAN (ed.), *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1956, p. 106; T. COHEN, M. DUGHI, V. A. NOTARO and G. PINKUS, *J. Org. Chem. 27* (1962) 814; G. BERTI, F. BOTTARI and B. MACCHIA, *Ann. Chim.* (Rome) *52* (1962) 1101.

13 S. O. CHAN and E. J. WELLS, *Can. J. Chem. 45* (1967) 2123.

14 R. G. KADESCH, *J. Amer. Chem. Soc. 68* (1946) 41; S. WINSTEIN and R. E. BUCKLES, *ibid. 64* (1942) 2780, footnote 25; see also Ref. 9.

15 J. G. PRITCHARD and F. A. LONG, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 2667.

16 L. ZUCKER and L. B. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc. 61* (1939) 279; L. B. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, 1st edition, McGraw-Hill Book Co., New York 1940, p. 262 ff.; F. A. LONG and M. A. PAUL, *Chem. Rev. 57* (1957) 935; see also Ref. 23.

17 C. A. BUNTON, A. KONASIEWICZ and D. R. LLEWELLYN, *J. Chem. Soc. 1955*, 604.

18 C. A. BUNTON and D. R. LLEWELLYN, *J. Chem. Soc. 1957*, 3402.

19 F. A. LONG, J. G. PRITCHARD and F. E. STAFFORD, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2362.

20 J. G. PRITCHARD and F. A. LONG, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 4162.

21 Compare A. J. PARKER, *Chem. Rev. 69* (1969) 1.

22 See Ref. 23b, footnote 60.

23 J. F. BUNNETT, *J. Amer. Chem. Soc. 83* (1961) 4956; (b) *ibid.* 4968; (c) *ibid.* 4973, 4978.

24 J. F. BUNNETT and F. P. OLSEN, *Can. J. Chem. 44* (1966) 1899, 1917.

25 L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, 2nd edition, McGraw Hill Book Co., New York 1970, (a) p. 127, (b) p. 131, (c) p. 151, 155.

26 ω-Values for these two reactions are 0.82 and 1.82.[23] After BUNNETT, a ω-value between -2.5 and 0 indicates water does not enter; a ω-value of 1.2 to 3.3 means water enters as nucleophile in the rate determining step. The values of the solvation variable for these two reactions are 0.13 and 0.17.[24] After BUNNETT a Φ value smaller than 0 indicates that water does not enter, a Φ value of $+0.22$ to $+0.56$ means that water enters as nucleophile in the rate determining step.

27 Unfortunately the data were not published as such but only in a graph from which they are difficult to read with great accuracy.

28 J. KOSKIKALLIO and E. WHALLEY, *Trans. Faraday Soc. 55* (1959) 815; see also W. J. LENOBLE and M. DUFFY, *J. Physic. Chem. 68* (1964) 619.

29 See also N. S. ISAACS and K. NELAKANTAN, *Can. J. Chem. 46* (1968) 1043.

30 See also L. L. SCHALEGER and F. A. LONG, *Adv. Physic. Org. Chem. 1* (1963) 1.

31 H. E. O. NEAL and S. W. BENSON, *J. Physic. Chem. 71* (1967) 2903.

32 J. G. PRITCHARD and F. A. LONG, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 6008.

33 C. A. BUNTON and V. J. SHINER, *J. Amer. Chem. Soc. 83* (1961) 3207, 3214.

34 PARKER and ISAACS[6] have already pointed out that the observed isotope effect for the acid-catalyzed reaction could equally well support the *A*-2 mechanism because of the greater amount of conjugate acid of the epoxide formed in D_2O in the pre-equilibrium.

35 In reactions other than the acid-catalyzed ring-opening of epoxides there exists good evidence for the differentiation between "loose" and "tight" transition states.[21]

36 It is well established that an α-aryl group exerts a facilitating polar effect on both the S_N2 and the S_N1 reactions, especially on the latter. As a rough rule, one α-phenyl group equals two α-alkyl groups for the purpose of determining the relative importance of the two mechanisms.[37a]

37 C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd edition, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1969, (a) p. 437, (b) p. 525.

38 (a) C. DUPIN and J. F. DUPIN, *Bull. Soc. Chim. France 1970*, 249; (b) H. E. AUDIN, J. F. DUPIN and J. JULLIEN, *ibid. 1968*, 3850; (c) *ibid. 1966*, 2811; (d) compare: M. SVOBODA and J. SICHER, *Coll. Czech. Chem. Comm. 20* (1955) 1452.

39 The individual stereoisomeric diols were shown to be stable under the reaction conditions.

40 As is well known, the stereochemistry of S_N1 reactions can range (in the absence of neighboring group participation) from 100% inversion to 100% racemization.[37b,42] – The only observation in favour of a change in mechanism then remains the slower rate of hydrolysis of epoxides **3** and **4** as compared with epoxides **1** and **2**. Mechanistic arguments based upon relative rates alone, however, are notoriously fraught with pitfalls. The authors themselves admit that the relative hydrolysis rates of the epoxides under consideration are poorly understood.[38b]

41 The fact that the S_N1 mechanism can lead to predominant, if not exclusive, inversion can make it difficult to decide between the S_N1 and the S_N2 mechanism in a solvolysis reaction. (A solvolysis reaction is a kinetically first-order nucleophilic displacement reaction in which the displacing nucleophile is a molecule of solvent *irrespective* of the mechanism.[25c,37])

42 M. D. CARR and C. D. STEVENSON, *J. C. S. Perkin II* (1973) 518.

43 Y. POCKER, *Chem. & Ind.* (London) 1959, 332.

44 See footnote 14 in reference 42.

45 An alternative explanation could possibly be that the carbonium ions derived from the acid-catalyzed S_N1 reactions of tetramethylethylene oxide and pinacol are *conformationally* different. Conformationally different carbonium ions (or ion pairs) as, *e.g.*, derived from *cis*- and *trans*-4-*tert.*-butylcyclohexyl tosylate[46] or *cis*- and *trans*-9-chlorodecaline[47] are known to lead to different product compositions.

46 S. WINSTEIN and N. J. HOLNESS, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 5562.

47 A. F. BOSCHUNG, M. GEISEL, and C. A. GROB, *Tetrahedron Letters No. 50* (1968) 5169; R. C. FORT, Jr., R. E. HORNISH and G. A. LIANG, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 7558.

48 C. A. BUNTON, T. HADWICK, D. K. LLEWELLYN and Y. POCKER, *J. Chem. Soc. 1958*, 403.

49 The stereochemistry of the acid-catalyzed hydrolysis of a number of mixed tertiary-secondary and tertiary-primary epoxides, including a large number of 4,5-, 5,6-, 7,8- and 9,11-epoxysteroids,[50] has been reported. In all cases, inversion of stereochemistry was observed, obtaining *trans* diols when using an epoxide derived from a cyclic olefin. Although it is likely that in some of the cases attack by water occurred, at least partially, at the tertiary carbon atom, this aspect was not investigated and, therefore, no conclusions with respect to *A*-1 or *A*-2 mechanism are possible.[51] The reactions have also generally been carried out for preparative purposes only, without a complete analysis of the crude product compositions.

50 S. COFFREY (ed.), *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2nd edition, Vol. II/D, Elsevier Publ. Co., New York 1970, p. 111–4, and references cited therein.

51 See, however: C. W. DAVEY, E. L. MCGINNIS, J. M. MCKEOWN, G. D. MEAKINS, M. W. PEMBERTON, and R. N. YOUNG, *J. Chem. Soc. C 1968*, 2674, where an *A*-1 mechanism is postulated.

52 S. NAMETKIN and N. DELEKTROSKY, *Ber. dtsch. chem. Ges. 57B* (1924) 583; obviously the configuration assigned by these authors has to be reversed.

53 H. B. HENBEST, M. SMITH and A. THOMAS, *J. Chem. Soc. 1958*, 3293.

54 J. G. PRITCHARD and I. A. SIDDIQUI, *J. C. S. Perkin II 1973*, 452.

Photo-electron and Chemical Differences Between Scandium, Iron, Cobalt and Gallium*

By CHRISTIAN KLIXBÜLL JØRGENSEN

Département de Chimie Physique, Université de Genève, 1211 Geneva 4

Dedicated to Professor G. SCHWARZENBACH on occasion of his 70th birthday (15.3.1974)

Summary

It has been believed that a sufficient explanation of the higher affinity of cobalt (III) to ligands having low electronegativity is the "ligand field" stabilization compared with an interpolation between trivalent scandium, iron and gallium. With photoelectron spectrometers, it is possible to measure much higher ionization energies of the $3d$ shell in zinc (II) and gallium (III) than in systems with partly filled shells. The importance of interelectronic repulsion for the quantum-mechanical treatment and the extent of anti-bonding of the upper sub-shell is discussed as well as the change of inner shell ionization energies going from one element to the next. The behaviour of the lanthanides is more regular.

In the time of ALFRED WERNER, it was quite obvious that the chemistry of Fe (III) and Ga (III) is quite different from Co (III). It is true that they all three form hexaqua ions (also occurring in alums) and the octahedral chromophore M (III) O_6 exists in tris (oxalate) anions and in tris (acetylacetonates). Further on, FeF_6^{-3} ($S = 5/2$), CoF_6^{-3} [the only well-characterized cobalt (III) complex having $S = 2$] and GaF_6^{-3} ($S = 0$) are similar though their magnetic properties are so different. However, in aqueous solution, Fe (III) and Ga (III) react only indirectly with most ligands in their role as BRØNSTED bases, forming hydroxo complexes (frequently polymeric) whereas Co (III) is known in a large number of amine complexes of which the "luteo" ion $Co(NH_3)_6^{+3}$ and the "purpureo" ions $Co(NH_3)_5X^{+2}$ are the prototypes. Their preparation often involves oxidation of cobalt (II) complexes, and JANNIK BJERRUM demonstrated that thermodynamic equilibrium could be established on active charcoal. On the other hand, colourless $[Fe(NH_3)_6]X_3$ can be made from anhydrous FeX_3 and liquid ammonia at low temperature but such salts decompose above $-50\,°C$. Another striking property of "robust" cobalt (III) complexes is the resolution of optically active enantiomers. In the absence of catalysts, they may take years to racemize. A major part of the collection prepared by S. M. JØRGENSEN and now kept at the Technical University north of Copenhagen is in very good state after 80 years.

For historical reasons, scandium was considered as a rare earth for many years, mainly because it occurs in minerals such as thortveitite together with the heaviest lanthanides.

With the advent of "ligand field" theory it was suggested[1,2] that the difference between Co (III) and, on the other side, Fe (III) and Ga (III) is only a difference in degree and not in essence. In the good approximation of a definite number n of electrons in the upper sub-shell consisting of two anti-bonding orbitals and m in the three lower orbitals in the octahedral chromophore, the "ligand field" stabilization is $(0.6n - 0.4m)\ \triangle$ where $\triangle$ is the sub-shell energy difference (called $10Dq$ in early literature) typically varying between 2 and 4 eV (1 eV = 8068 cm^{-1} = 23.05 kcal/mole). This stabilization vanishes for high-spin ($S = 5/2$) iron (III) having an electron in each of the five d-like orbitals ($m = 3$, $n = 2$) and for the closed-shell gallium (III) ($m = 6$, $n = 4$) whereas it is $-2.4\ \triangle$ for low-spin ($S = 0$) cobalt (III) ($m = 6$, $n = 0$). However, this expression is counteracted to a certain extent by the increased interelectronic repulsion. To the first approximation[3,4] the premium to pay for having $S = 0$ rather than $S = 2$ is $6D$ (where the spin-pairing energy parameter D has the order of magnitude 0.8 eV in the $3d$ and $4f$ groups and 0.4 eV in the $4d$, $5d$ and $5f$ groups) obtained from the contribution $-DS(S+1)$ to the interelectronic repulsion in the partly filled shell. Hence, octahedral d^6 systems are low-spin when $\triangle/D$ is above 3 and high-spin for lower values of this ratio. For comparison, it may be mentioned that d^3 systems such as Cr (III) show the "ligand field" stabilization $-1.2\triangle$. The same is true for octahedral ($S = 1$) d^8 systems.

The description of the internal transitions in the d^6 configuration of low-spin octahedral complexes, not only of Co (III) but also of rhodium (III) and iridium (III)[5,6] and of the nickel (IV) complex[7,8] NiF_6^{-2} is successful and contributed to the opinion that the "ligand field" stabilization also is described precisely. ORGEL[9] and SCHUIT[10] suggested the alternative of counting the anti-bonding electrons, n being zero for d^3 and low-spin d^6, $n = 2$ for high-spin forms of d^5, d^6 and d^8 and $n = 4$ for d^{10}. Nevertheless, it was clear that the "ligand field" stabilization is in better agreement with the observed hydration energies[11,12] and trends of complex formation constants[13–15] for bivalent ions of the $3d$ group than for trivalent ions. One reason why the comparison with values interpolated between Ca (II), Mn (II) and Zn (II) without classical ligand field stabilization is more appropriate than between Sc (III), Fe (III) and Ga (III) may be that the coordination number of the scandium (III) aqua ion[16] is higher than 6. Recently, it was

* Received September 14, 1973.

noted in this journal[17] that a second is the geometric mean value of the shortest time-interval 10^{-17} sec of chemical significance, and the time somewhat above 10^{17} sec since the Universe went through a singularity of nuclear density. By the same token, the very slow reaction of Co(III) and Rh(III) compared with Al(III) and Ga(III) may be a question of about 10^{20} or about 10^{12} times a characteristic vibrational time of 10^{-13} sec. In the ARRHENIUS equation, these two exponents, 20 and 12, are roughly proportional to the activation energy. Even the largest activation energies known from chromium(III) and cobalt(III) reactions are only slightly above 1 eV representing less than half of $\triangle$. It is possible to apply arguments based on the angular overlap model[4] to explain the variation of the activation energy with the number of *d*-like electrons[18]. In the period 1957 to 1972 it was felt by many chemists that Co(III) is essentially Ga(III) modified by "ligand field" stabilization, the ionic radius decreased by the lack of the four anti-bonding electrons, the complex formation constants increased for ligands (such as ammonia, nitrite and *a fortiori* cyanide) having $\triangle$ larger than water, and the kinetics dramatically slowed down.

Photo-electron spectrometry of gases[19] and solids[20, 21] permit the measurement of the ionization energy I of penultimate M.O. and inner shells. One of the great surprises to the chemist is that certain $3d$ group compounds[22] and the great majority of $4f$ group compounds[23, 24] have I of the partly filled shell *larger* than of the loosest bound, fully occupied M.O. Before we return to the specific behaviour of cobalt(III) in this respect, it is worthwhile to discuss the variation dI/dZ of the inner shells as a function of the atomic number Z.

It is quite clear that the properties of *e.g.* the two-electron monatomic systems from helium to U^{+90} are perfectly smooth as a function of Z. However, when several nl shells are filled, I is perceptibly influenced by the least bound shell in the process of completion. COSTER[25] pointed out that the lanthanides containing from one to fourteen $4f$ electrons going from cerium(III) to lutetium(III) have unexpected small increases of I of all the inner shells. It can be seen on a plot[26] between $Z = 39$ and 83 that dI/dZ for both $3p$, $3d$ and $4d$ electrons are 12 eV smaller than expected between $Z = 58$ and 71 showing a spectacular jump between lutetium and hafnium. Figure 1 shows a similar plot for Z between 10 and 60. For each element, an average I' value for a series of typical compounds[27] has been used, in most cases having an uncertainty of 1 to 2 eV. The I' values are corrected for the quasi-stationary positive potential induced on the surface of non-conducting samples[27]. When the p and d signals are resolved in two j components, we consider the $p_{3/2}$ and $d_{5/2}$ signals. We find in eV:

$I'(2p)$: Ne 22, Na 36, Mg 54, Al 80, Si 109, P $\sim$ 140, S $\sim$ 170, Cl(− I) 205, Ar 249, K 297, Ca 353, Sc 409, Ti 464, V 522, Cr(III) 583, Mn 648, Fe 714, Co 787, Ni 861, Cu 939, Zn 1027, Ga 1123, Ge 1226, As $\sim$ 1331.

$I'(3p)$: Cl(− I) 12, Ar 16, K 22, Ca 30, Sc 39, Ti 43, V 46, Cr(III) 50, Mn 55, Fe 60, Co 67, Ni 74, Cu 82, Zn 93, Ga 111, Ge 131, As $\sim$ 149, Se $\sim$ 168, Br(− I) 187, Kr 214, Rb 244, Sr 275, Y 307, Zr 339, Nb 371, Mo 403.

$I'(3d)$: Ni 10, Cu 11, Zn 16, Ga 26, Ge 39, As $\sim$ 50, Se $\sim$ 62, Br(− I) 74, Kr 94, Rb 116, Sr 139, Y 164, Zr 188, Nb 213, Mo 238, Tc(?), Ru 286, Rh 315, Pd 344, Ag 373, Cd 411, In 451, Sn 492, Sb 536 Te $\sim$ 580, I(− I) 624, Xe 676, Cs 730, Ba 785, La 841, Ce(III) 889, Pr 939, Nd 986.

$I'(4d)$: Rh 8, Pd 9, Ag 11, Cd 17, In 24, Sn 32, Sb 40, Te 49, I(− I) 55, Xe 68, Cs 81, Ba 95, La 109, Ce(III) 115, Pr 122, Nd 128.

The jumps seen on Fig. 1 are far above the experimental uncertainty and attain 8 to 10 eV for $I'(3p)$ at Zn, $I'(3p)$ and $I'(3d)$ at Br and $I'(3d)$ at Ag. That the jumps occur at the halogens and not at the noble gases is determined by the choice of the halides rather than perchlorates or bromates. For our purposes, the jump at the end of the transition groups is more interesting. From a theoretical point of view, it is important to note that dI/dZ rarely approaches the "hydrogenic" value $Z \cdot 27.2\ \text{eV}/n^2$ except for 1s, and that the variation of dI/dZ is rather extensive, the function by no means being monotonic as seen by the jumps downward at scandium and lanthanum. The first-order perturbation energy of a given orbital from an additional proton in the nucleus is the value of $\langle r^{-1} \rangle$ for the orbital in reciprocal bohr units, multiplied by 1 hartree = 27.2 eV.

[1] L. E. ORGEL, *Introduction to Transition-metal Chemistry*, Methuen, London 1960 (2. Ed. 1966).
[2] C. K. JØRGENSEN, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford 1962.
[3] C. K. JØRGENSEN, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin 1969.
[4] C. K. JØRGENSEN, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1971.
[5] C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand. 10* (1956) 500.
[6] C. K. JØRGENSEN, *Adv. Chem. Physics 5* (1963) 33.
[7] G. C. ALLEN and K. D. WARREN, *Inorg. Chem. 8* (1969) 753.
[8] G. C. ALLEN and K. D. WARREN, *Structure & Bonding 9* (1971) 49.
[9] L. E. ORGEL, *J. Chem. Physics 23* (1955) 1819.
[10] G. C. A. SCHUIT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 81* (1962) 19 and 481 and *83* (1964) 5.
[11] W. G. PENNEY, *Trans. Faraday Soc. 36* (1940) 627.
[12] J. D. DUNITZ and L. E. ORGEL, *Adv. Inorg. Radiochem. 2* (1960) 1.
[13] J. BJERRUM and C. K. JØRGENSEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75* (1956) 658.
[14] C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand. 10* (1956) 887.
[15] P. GEORGE and D. S. MCCLURE, *Progr. Inorg. Chem. 1* (1959) 382.
[16] G. GEIER, *Ber. Bunsenges. 69* (1965) 617.
[17] U. P. WILD, *Chimia 27* (1973) 421.
[18] H. YAMATERA, *Bull. Chem. Soc. Japan 41* (1968) 2817.
[19] D. W. TURNER, C. BAKER, A. D. BAKER and C. R. BRUNDLE, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Interscience, London 1970.
[20] C. K. JØRGENSEN, *Chimia 25* (1971) 213.
[21] W. BREMSER, *Topics in Current Chemistry 36* (1973) 1.
[22] S. EVANS, A. HAMNETT, A. F. ORCHARD and D. R. LLOYD, *Disc. Faraday Soc. 54* (1973) 227.
[23] G. K. WERTHEIM, A. ROSENCWAIG, R. L. COHEN and H. J. GUGGENHEIM, *Physic. Rev. Letters* 27 (1971) 505.
[24] C. K. JØRGENSEN, *Chimia 27* (1973) 203.
[25] D. COSTER, *Naturwiss. 11* (1923) 567.
[26] C. K. JØRGENSEN, *Structure & Bonding 13* (1973) 199.
[27] C. K. JØRGENSEN and H. BERTHOU, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab 38* (1972) No. 15.

When two neutral atoms having the atomic numbers Z and $(Z+1)$ are compared, it is expected that this perturbation energy is diminuished by $\langle r^{-1} \rangle$ hartree for the outer electron added. The latter expression can be above 15 eV in the $3d$ and $4f$ groups but only some 5 eV for alkaline and alkaline-earth atoms. The corresponding discontinuities on Fig. 1 have slightly more complicated

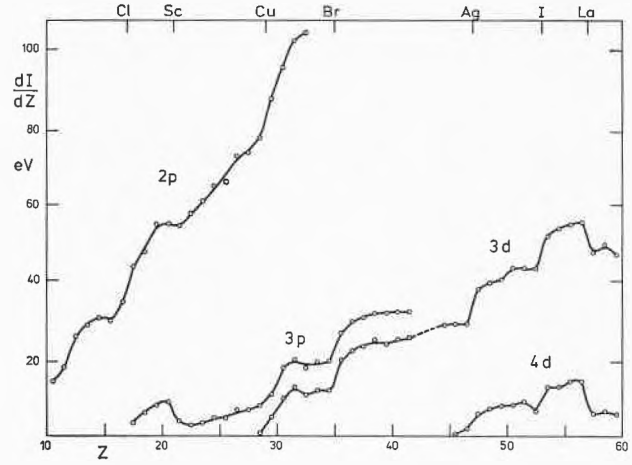


Fig. 1. The variation of ionization energies of $2p$, $3p$, $3d$ and $4d$ shells from one element to the next between neon and neodymium

origins, the MADELUNG potential in fairly electrovalent compounds[4] and effects of electronic relaxation on neighbour atoms[28] also contributing. Nevertheless, it is quite clear that dI/dZ for different inner shells are shifted parallel along the vertical axis of Fig. 1 in agreement with the first-order hypothesis of one-shot ionization energies I influenced by a HARTREE potential varying to almost the same extent for all the inner shells. Actually, dI/dZ for $4d$ electrons is decreased by more than 70 percent in the lanthanides[26] compared with the neighbour elements, corresponding to the comparable average radii of $4d$ and $4f$ orbitals.

These results for inner shells clearly demonstrate the importance of interelectronic repulsion in attempting to discuss one-electron energies. Several paradoxes can be resolved considering the expression[29] for the energy including interelectronic repulsion in two shells $a^m b^n$

$$-mW_a - nW_b + \frac{m(m-1)}{2} J_{aa} + mn\, J_{ab} + \frac{n(n-1)}{2} J_{bb} \qquad (1)$$

which is readily generalized to three or more shells. W_k is the ionization energy of the system containing only one electron (in the orbital k) besides the closed-shell core orbitals neglected in eq. (1). J_{kq} is not exactly the J-integral between the squared wave-functions k and q but is slightly smaller. In the case of monatomic entities[3] the J_{kq} of eq. (1) are the parameters $A_*(k,q)$. For two electrons in the same shell, J_{kk} is approximately ten to fifteen times the spin-pairing energy parameter D. It is possible to consider J_{kk} and D as definite linear combinations of integrals of interelectronic repulsion to be evaluated for wave-function in a given approximation (*e.g.* that of HARTREE and FOCK) or to search the best representation of the experimental configuration baricenters in eq. (1) considered as a phenomenological baricenter polynomial[3].

Since the difference between the ionization energy and the electron affinity of the partly filled $3d$ or $4f$ shell (expressed by J_{dd} or J_{ff}) easily can be above 10 eV, the situation[24] colloquially called "the third revolution in ligand field theory" can be related to eq. (1). Dr. JOHN AMMETER (ETH) was so kind as draw attention to the simple model system containing three electrons in two orbitals, of which the orbital having the largest ionization energy W_a (after previous removal of two of the three electrons) represents the partly filled shell and is called a in recognition of its anti-bonding character in "ligand field" theory, whereas the groundstate contains two of the three electrons in the orbital b. The four configuration baricenters of interest to us are:

$$\begin{aligned} E_0(b^2a^1) &= -2W_b - W_a + 2J_{ab} + J_{bb} \\ E_1(b^1a^2) &= -W_b - 2W_a + J_{aa} + 2J_{ab} \\ E_2(b^1a^1) &= -W_b - W_a + J_{ab} \\ E_3(b^2) &= -2W_b + J_{bb} \end{aligned} \qquad (2)$$

The electron transfer bands[30] having the wave-number $h\nu_{e.t.}$ and the photo-electron signals indicating $I(a)$ and $I(b)$ are the differences between the baricenters given in eq. (2):

$$\begin{aligned} h\nu_{e.t.} &= E_1 - E_0 = W_b - W_a + J_{aa} - J_{bb} \\ I(b) &= E_2 - E_0 = W_b - J_{ab} - J_{bb} \\ I(a) &= E_3 - E_0 = W_a - 2J_{ab} \end{aligned} \qquad (3)$$

A three-electron system of this kind known from atomic spectroscopy is the scandium atom[28] where the phenomenological parameters are $W_d = 24.75$ eV, $W_s = 21.60$ eV, $J_{dd} = 13.56$ eV, $J_{ds} = 8.38$ eV and $J_{ss} = 6.60$ eV corresponding to the three quantities of eq. (3) being 2.03, 6.62 and 7.98 eV when identifying a with $3d$ and b with $4s$. Said in other words, the groundstate E_0 of the neutral atom retains two $4s$ electrons as if the $3d$ orbitals were less stable, but the groundstate of Sc^{+2} contains one $3d$ electron, and the energy level with one $4s$ electron outside the argon core has 3.15 eV higher energy.

The typical photo-electron results for volatile[22] and solid[27] compounds of the iron group are $I(a) = 12$ eV (the d-like orbitals) and $I(b) = 10$ eV (the loosest bound delocalized M.O.) whereas a typical[30] $h\nu_{e.t.}$ is 4 eV. Obviously, these three experimental values are insufficient to determine the five parameters of eq. (3) though they are compatible with $W_a = 24$ eV, $W_b = 21$ eV, $J_{aa} = 12$ eV, $J_{ab} = 6$ eV and $J_{bb} = 5$ eV. It is instructive to form the two linear combinations

$$\begin{aligned} I(a) - I(b) &= W_a - W_b - J_{ab} + J_{bb} \\ h\nu_{e.t.} + I(a) - I(b) &= J_{aa} - J_{ab} \end{aligned} \qquad (4)$$

showing that $J_{aa} \gg J_{ab} \sim J_{bb}$ produces $I(a) - I(b) \sim W_a - W_b$ and that as soon $(J_{aa} - J_{ab})$ is strongly positive, both $h\nu_{e.t.}$ and $I(a) - I(b)$ can be positive, in contrast to naive feelings.

If more than three electrons are considered in a system having the lowest configuration $a^m b^n$, eq. (3) is replaced by

$$\begin{aligned} h\nu_{e.t.} &= W_b - W_a + mJ_{aa} + (n-m-1)J_{ab} - (n-1)J_{bb} \\ I(b) &= W_b - mJ_{ab} - (n-1)J_{bb} \\ I(a) &= W_a - (m-1)J_{aa} - nJ_{ab} \end{aligned} \quad (5)$$

If m increases, and n is kept constant, W arrives at unexpected large values out of all proportion with the observed I. Suppose the three J parameters $J_{aa} = 12$, $J_{ab} = 6$ and $J_{bb} = 5$ eV remain constant, the measured $I(a) = 12$ and $I(b) = 10$ eV correspond to $W_a = 24 + (m-1)\,12$ and $W_b = 21 + (m-1)\,6$ eV somewhat in analogy to the apparent large contribution[31] of differential changes of the RACAH parameter A to $\triangle$. It is interesting to note that the last line of eq. (4) remains valid in the more general eq. (5).

Though the higher I of partly filled shells now is qualitatively understood, a major problem is the determination of L.C.A.O. eigen-vectors[24]. A consistent strategy is to apply the variation principle to eq. (1) including the interelectronic repulsion. We write our two orbitals to be used in the three-electron system

$$\begin{aligned} \psi_a &= (\cos\varphi)\,\psi_d - (\sin\varphi)\,\psi_x \\ \psi_b &= (\sin\varphi)\,\psi_d + (\cos\varphi)\,\psi_x \end{aligned} \quad (6)$$

with a parameter φ in spite of this method apparently neglecting overlap integrals[4] between the central atom d and ligand x orbitals. A rather *ad hoc* apology for this convenient simplification is that the two orbitals may have been orthogonalized in an earlier step. In a system containing one d-like electron, the energy (including covalent bonding) may have been minimized at $\varphi = 20°$ giving the coefficients $\sin\varphi = 0.34$ and $\cos\varphi = 0.94$. In such a case, the stabilization of the bonding electron is $\mathrm{tg}\,\varphi = 0.364$ times the non-diagonal element of the effective one-electron operator. In the configuration b^2, the coefficients to the parameters of interelectronic repulsion are

$$(\sin^4\varphi)\,J_{dd} + (2\sin^2\varphi\cos^2\varphi)\,J_{dx} + (\cos^4\varphi)\,J_{xx} \quad (7)$$

with the numerical values 0.01, 0,20 and 0.79, respectively. If $J_{dx} \sim J_{xx}$ it is clear that eq. (7) only changes the optimal value of φ to an insignificant extent. The situation is rather different for the configuration b^2a^1

$$[\sin^2\varphi(1+\cos^2\varphi)]\,J_{dd} + [2 - 2\sin^2\varphi\cos^2\varphi]\,J_{dx} + [\cos^2\varphi(1+\sin^2\varphi)]\,J_{xx} \quad (8)$$

where the three coefficients are 0.220, 1.794 and 0.986, respectively. Since the coefficient to J_{dd} is only 0.130 for $\varphi = 15°$ but 0.325 for $\varphi = 25°$ and (exactly) 0.4375 for $\varphi = 30°$, the minimum energy for b^2a^1 is obtained for a lower degree of covalency in eq. (6) than if no a electrons are present. Actually the differential change of eq. (8) with φ may very well over-compensate the one-electron effects of covalent bonding down to small values of φ.

It should be remembered that the configuration b^2 treated in eq. (7) is *not the lowest* of the two-electron system because b^1a^1 is more stable, and it is by no means obvious whether ψ_a can be said in a consistent way to be the anti-bonding orbital. The situation is particularly alarming in the $4f$ group[24] where an upper limit (as derived from the nephelauxetic effect[3]) to the covalent bonding in the groundstate is $\varphi = 10°$, and φ is probably below 5° in erbium (III) and ytterbium (III) compounds. Nevertheless, the ionized systems studied by photo-electron spectrometry have $I(4f)$ and I of the ligands (say $2p$ of oxide or fluoride) almost degenerate, and hence φ close to 45° is expected. Technically, this rearrangement of the coefficients to the eigen-vectors eq. (6) is a deviation from the behaviour[28] described by KOOPMANS. The photo-electron signals correspond to the eigen-states of the ionized system with adapted electronic density, as first explained by MANNE. Recently, this phenomenon has been verified for the many states of $4f^{q-1}$ formed by ionization of metallic lanthanides[32].

Since around 1958[2,31] it has been recognized that interelectronic repulsion is of major importance for energy levels described by "ligand field" theory. However, the emphasis was concentrated on parameters such as D (approximately $7B$ for d groups) explaining the promotion of electrons to anti-bonding sub-shells in many high-spin complexes. More recently, the A_* or J parameters (an order of magnitude larger than D) have attracted attention, the $4f$ and $3d$ groups having spectacular differences between I and the electron affinity. This situation is also important for the relative stability of oxidation states.[3,33] However, a much more profound effect is the symphonical coupling of orbital energies *via* the two-electron operator necessitating at least a partial approach to HARTREE-FOCK calculations for the entire chromophore.

We now demonstrate that the later members of each d group have anomalous low I values of the partly filled shell, whereas the $4f$ group behaves in a more predictable way. Actually, the $I'(4f)$ values corrected for the huge spin-pairing energy can be extrapolated in a linear way from about 15 eV for lutetium (III)[24] back to some 8.5 eV for cerium (III) corresponding[34] to the parameter $(E - A) = 0.5$ eV. Since $D = 0.8$ eV, $I'(4f)$ is almost identical for Gd (III) and Lu (III), and marginally larger for TbO_2 than for HfO_2 corresponding to the chemical fact

[28] C.K. JØRGENSEN, *Adv. Quantum Chem. 8* (1973).
[29] C.K. JØRGENSEN, *Angew. Chem. 85* (1973) 1 [Intern. Ed. *12* (1973) 12].
[30] C.K. JØRGENSEN, *Progr. Inorg. Chem. 12* (1970) 101.
[31] C.K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 903.
[32] P.A. COX, Y. BAER and C.K. JØRGENSEN, *Chem. Physic. Letters 22* (1973) 433.
[33] C.K. JØRGENSEN, *Chimia 23* (1969) 292.
[34] C.K. JØRGENSEN, *Chem. Physic. Letters 2* (1968) 549.

that Yb(II) is easier to oxidize than Eu(II). In particular, the increase of $I'(4f)$ from $4f^{13}$ Yb(III) to $4f^{14}$ Lu(III) is 1.1 eV, much smaller than the increase 8 eV between the closed-shell systems Lu(III) and Hf(IV).

The situation is entirely different in the d groups. As mentioned above, the jump of $I'(3d)$ is from 11 eV for Cu(II) to 16 eV for Zn(II) and $I'(4d)$ from 11 eV for Ag(I) to 17 eV for Cd(II). This sudden increase is far larger than the influence of the oxidation state; Co(II) and Co(III) have comparable $I'(3d)$, and $I'(4d)$ is marginally smaller for Rh(III) than for Pd(II). It is obvious that no description with a constant $(E - A)$ close to 1 eV as known from the standard oxidation potentials of the hexaqua ions[34] is compatible with the variation of $I'(3d)$ from 10 eV for $3d^6$ Co(III) to 26 eV for $3d^{10}$ Ga(III) though the variation is quite smooth from $3d^1$ to $3d^6$. A representative value for $3d^1$ is the gaseous titanium(III) hexafluoroacetylacetonate[22] with $I'(3d) = 7.94$ eV, and several solid $3d^3$ Cr(III) compounds are known to have $I'(3d)$ around 8 eV. This discrepancy becomes grotesque for higher oxidation states. Though $I'(4d)$ has not been measured for any Ru(VII) compound, it cannot be much higher than 9 eV in view of the chemical ionization energy[3,33] 5.5 eV derived from the standard oxidation potential of RuO_4^- in aqueous solution, whereas it is 61 eV for $4d^{10}$ per-iodates[27]. Hence, keeping the oxidation state M(VII) constant, the average increase for each additional $4d$ electron is almost 6 eV. On the other hand, the typical variation of electron transfer spectra[30] in similar d-group complexes (of course excluding d^{10}) is 0.7 eV for each additional d electron accompanied by Z increasing one unit. This variation is related to the first line of eq. (5) and is not a simple function of the ionization energies.

The old-fashioned chemist smiles and says that it is obvious that the d^{10} systems are essentially different from the partly filled d shells. The photo-electron results for gallium(III) certainly do not encourage a simple "ligand field" description of d^{10} as the standard of comparison. Though compounds of $3d^7$ nickel(III) and $3d^8$ copper(III) are known, and their photo-electron spectra are going to be discussed by STEGGERDA and us,[35] the easiest late M(III) to study is cobalt(III). Here, $I'(3d)$ is about 10 eV in salts of $Co(NH_3)_6^{+3}$ and lower, perhaps down to 8 eV, in sulphur-containing complexes.[27] The "vertical" ionization energy[19] of the lone-pair of gaseous ammonia 10.85 eV may be increased one or two eV by the coordination, so the inversion with higher I of the partly filled shell does not seem to occur here. There is no doubt that the two-electron operator pulls in direction of less covalent bonding and less delocalization of the partly filled shell as discussed after eq. (8) and seen from the moderate nephelauxetic ratio 0.56 for $Co(NH_3)_6^{+3}$. This ratio[3] is approximately $(\cos^4\varphi)$ times the ratio between J_{dd} in the modified central field (corresponding to the prevailing fractional charge) and J_{dd} in gaseous Co^{+3}. Actually, the nephelauxetic ratio only approaches 0.25 in rare cases of d^6 chromophores such as $Rh(III)S_6$ and $Ir(III)Se_6$. Nevertheless, it is quite characteristic that in the approximation[3,36] of the fractional charge z_{root} assigning equal parts (square-roots) of the nephelauxetic ratio to the expanded radial function (adapting to the modified central field) and to the delocalization, cobalt(III) complexes have z_{root} below $+1$ (as a rare confirmation of the electroneutrality principle) to be compared with Cr(III) scattered between 2.5 and 0.6 or MnF_6^{-2} having $z_{root} = 1.5$. We are forced by the photo-electron results to abandon the general idea from the M.O. treatment of molecules containing identical atoms (or at least atoms of comparable electronegativity) that the covalent bonding systematically increases I of bonding M.O. The problem with fairly electrovalent molecules and polyatomic ions, and in particular d and f group complexes, is that the diagonal elements of one-electron energy change more under the influence of the varying fractional atomic charges than the effects of covalent bonding expressed by the non-diagonal elements. Since the total energy is minimized in the groundstate of the system, it is quite conceivable that it is an advantage to have lower I of the d-like orbitals (concomitant with the lower fractional charge of the central atom) disregarding the apparent contradiction that the covalent bonding decreases I. Actually, the optical electronegativities derived from electron transfer spectra[30] show an unexpected irregularity of being 2.4 or 2.5 for high-spin Fe(III) to be compared with 2.35 for Co(III), quite in contrast to 2.1 for low-spin Ru(III) and 2.3 for Rh(III). It is possible that the former exception is a reminescence of the unusually low $I(3d)$ for Co(III) at least 1 eV lower than for Fe(III). The well-known propensity of strong bonding with ligands having lower electronegativity is indicated by the standard oxidation potential being $+0.1$ V for $Co(NH_3)_6^{+2}$ but $+1.8$ V for $Co(H_2O)_6^{+2}$. The corresponding chemical ionization energies 4.6 and 6.3 eV refer to adiabatic reactions, and it is known from crystallographic studies that the cobalt-nitrogen distances shorten to an exceptional extent by the oxidation. For comparison, the chemical ionization energy of $Fe(CN)_6^{-4}$ is 4.9 eV, not so much below $I'(3d)$ between 6 and 7 eV measured for various ferrocyanides.[27,37]

Another aspect of the crossing of d-shell and ligand I values before zinc(II) is the contention of WILLIAMS[38] that copper(II) complexes are intrinsically highly covalent because of the high electron affinity of the last hole in the $3d$ shell. This opinion did not seem compatible with M.O. descriptions before it was now realized that the $I(3d)$ may jump rather dramatically from Cu(II) to Zn(II). However, another component of this situation is the specific (quadratic or square-pyramidal) stereochemistry of the highly stabilized copper(II) compounds.[12] When Cu(II) is closer to regular octahedral coordination the stabilization is much less pronounced.[13] Today, it does not seem too probable that covalent

bonding involving the d shell is important in zinc(II). The resolution of the photo-electron spectra of solids is not good enough to indicate a separation of the five $3d$ orbitals, and it is not known whether the sign of the sub-shell energy differences is inverted. ELAND[39] has confirmed that the I of the ligand orbitals are some 5 eV lower than of the $5d$ shell of several gaseous HgX_2. The chemical properties of Zn(II) are different from Mg(II) having a similar ionic radius, and it is tempting to ascribe covalent bonding to the empty $4s$ and perhaps the empty $4p$ orbitals. This problem becomes aggravated in silver (I) where $I(4d)$ and I of the ligands almost coincide. By itself, this coincidence is expected to destabilize the compound in analogy to the repulsion between closed-shell cores. It has been suggested[4] that silver(I) complexes of ligands being "soft" according to PEARSON are stabilized by continuum effects like certain d group complexes of phosphines and PF_3 which have no particularly evident reason to exist. A fundamental difficulty for the L.C.A.O. model is that it does not take weak deformations of the constituent atomic orbitals into account. However, Cu(I), Ag(I), Au(I) and Hg(II) may be specifically stabilized by the low-lying empty s orbital. Thus, the differences in the logarithms of the formation constants of the linear complexes with two different pairs of ligands are 1.87 times larger[40] for gold(I) than for silver(I). This regularity is compatible with a strong mixing between the empty s and the occupied, rotationally symmetric d orbital in the linear chromophore XMX. The high excitation energy of this $5d$ orbital constituting the lone-pair perpendicular on the plane of $PtCl_4^{-2}$ is, most probably, also due to mixing with the $6s$ orbital.[4]

The arguments for "ligand field" stabilization in the hydration energy of $3d$ group ions[11,12] have an unexpected corollary in the mercury(II) and silver(I) aqua ions being unusually stable.[41] However, if the heats of hydration of the gaseous ions are divided by the square of the ionic charge, Al(III), Zn(II) and Ga(III) are situated between 43000 and 44000 cm^{-1}, slightly above the characteristic value for the $3d$ group[33] whereas Sc(III) has the value 37000 cm^{-1} and both calcium(II) and yttrium(III) 33700 cm^{-1} (these values are taken from Table 24 in ref. 2 revised to $H_h = 36$). It is very difficult to ascertain whether four of the ten $3d$ electrons of octahedral gallium(III) complexes are antibonding to any significant extent[10]. The change of hydration energy between Sc^{+3} and Ga^{+3} amounts to 8 eV, and it is very difficult to detect specific effects of 0.5 eV however much such a difference of free energy is of great interest for exchange of water with other ligands, representing a factor 10^8 in the complex formation constants. A ninth of the hydration energy of Co^{+3} is 42800 cm^{-1} only slightly higher than 41100 cm^{-1} for Fe^{+3} and lower than Ga^{+3}. This agreement with "ligand field" arguments[12,13] coexists with the profound difference that $I'(3d)$ for Fe(III) and Co(III) are close to 10 eV like all the other compounds containing partly filled d shells whereas four gallium(III) compounds[27] show the unexpected high value 26 eV. This contrast cannot be used as an argument for d^2sp^3 hybridization involving $3d$ orbitals[2,42] because the five d-like orbitals are non-bonding and anti-bonding in Fe(III), Co(III) and even Cu(II) and essentially non-bonding in Ga(III). The situation is rather different in thallium(III) alkyl complexes such as $Tl(CH_3)_2^+$ isosteric and isoelectronic with $Hg(CH_3)_2$, $Hg(NH_3)_2^{+2}$ and $Au(NH_3)_2^+$ where four $5d$ orbitals are non-bonding and one bonding by admixture with $6s$.

Other instances where it is possible to compare low-spin d^6 and d^{10} systems in the same oxidation state are $PtCl_6^{-2}$ and $PbCl_6^{-2}$ or the recently prepared[43] gold(V) AuF_6^- and BiF_6^- where the crystallographic properties are similar with exception of the much smaller ionic radii of d^6. It is obvious that nickel(IV) and germanium(IV) are highly different both with respect to chemistry and photo-electron spectra, though both the chromophores[8] Ni(IV)F_6 and[35] Ni(IV)S_6 are known. In the latter case, the electron transfer bands have wave-numbers comparable to the "ligand field" transitions to the upper sub-shell, like in most quadratic gold(III) complexes. This coincidence indicates that the concentration of d-like character[42] is beginning to shift from the upper sub-shell to its bonding counter-part. Such a situation does not normally occur in cobalt(III), not even in chromophores[3] such as Co(III)S_6 and Co(III)As_6. On the other hand, the $3d$-like orbitals are distinctly below the ligand orbitals (though they have I comparable with oxygen $2s$ and lower I than fluorine $2s$) in gallium(III), whatever that means to the chemist. It might be argued, as for the extent of covalent bonding in lanthanides, that the ionized situation of a given central atom should be related to the oxidation state one unit higher. In this case, it is $I(3d)$ of zinc(II) being larger than I of the loosest bound ligand orbitals which can be compared with the chemistry of the trivalent $3d$ elements. Contrary to partly filled d shells, $3d^{10}$ has I strongly dependent on the oxidation state (like[26] closed-shell $4f^{14}$) and $I' = 8.9$ eV for CuCN and $I = 8.93$ and 9.55 eV, respectively, for gaseous[44] $Ni(CO)_4$ and[45] $Ni(PF_3)_4$. The lower sub-shell has $I = 9.76$ and

[35] J.J. STEGGERDA, J. WILLEMSE, C.K. JØRGENSEN and H. BERTHOU, under preparation.
[36] C.K. JØRGENSEN, *Helv. Chim. Acta, Fasc. extraord. Alfred Werner 1967*, 131.
[37] J. FENGER, C.K. JØRGENSEN and H. BERTHOU, under preparation.
[38] R.J.P. WILLIAMS, *Disc. Faraday Soc. 26* (1958) 123.
[39] J.H.D. ELAND, *Int. J. Mass Spectr. & Ion Physics 4* (1970) 37.
[40] C.K. JØRGENSEN and J. POURADIER, *J. Chim. Physique 67* (1970) 124.
[41] E. SCROCCO and O. SALVETTI, *Ricerca Scientifica 24* (1954) 1258 and 1478.
[42] C.K. JØRGENSEN, *Chimia 25* (1971) 109.
[43] K. LEARY and N. BARTLETT, *Chem. Comm.* (London) *1972*, 903.
[44] D.R. LLOYD and E.W. SCHLAG, *Inorg. Chem. 8* (1969) 2544.
[45] J.C. GREEN, D.I. KING and J.H.D. ELAND, *Chem. Comm.* (London) *1970*, 1121.

10.58 eV in these two molecules. Said in other words, some d^{10} systems are more transition-group-like than others.

Note added in press. The first case of higher I for d-like electrons reported[46] seems to be $Mn(CO)_5X$ for X = Cl, Br and I. A recent case[47] of gaseous ZnX_2 show $I(3d)$ = 19.02, 18.69 and 18.39 eV, respectively. These values perceptibly higher than for solids[27] suggest larger relaxation effects in condensed matter.[28] M.O. calculations[48] on quadratic $CuCl_4^{-2}$ show the twelve Cl-3p-like orbitals with I between 1.5 and 5.3 eV, the half-filled Cu 3 d at 12.5 eV and the four other 3d orbitals between 12.2 and 13.7 eV whereas gaseous FeF_3 considered[49] as an equilateral triangle is calculated to have nine F 2p type orbitals with I between 16.6 and 18.3 eV and, somewhat extremely, the five half-filled orbitals between 26.6 and 27.7 eV. The next I = 40.9 eV represents F 2s. These results look more ionic than the photo-electron spectra of solid iron (III) compounds.

Acknowledgements

I would like to thank my colleagues at Anorganisch-Chemisches Laboratorium, ETH Zürich for many discussions about this problem, and Dr. BERTHOU for careful measurements on the Varian IEE-15 photo-electron spectrometer provided by the Swiss National Science Foundation (grant 2323-70).

[46] S. EVANS, J. C. GREEN, M. H. L. GREEN, A. F. ORCHARD and D. W. TURNER, *Disc. Faraday Soc. 47* (1969) 112.
[47] B. G. COCKSEY, J. H. D. ELAND and C. J. DANBY, *Trans. Faraday Soc. II* (1973) 1558.
[48] J. DEMUYNCK, A. VEILLARD and U. WAHLGREN, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 5563.
[49] R. W. HAND, W. J. HUNT and H. F. SCHAEFER, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 4517.

Kurze Mitteilungen

Bis zum 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).

Tetracyclo[4.4.0.$0^{2,5}$.$0^{7,10}$]deca-3,8-diene – Ein $(CH)_{10}$-System[1]

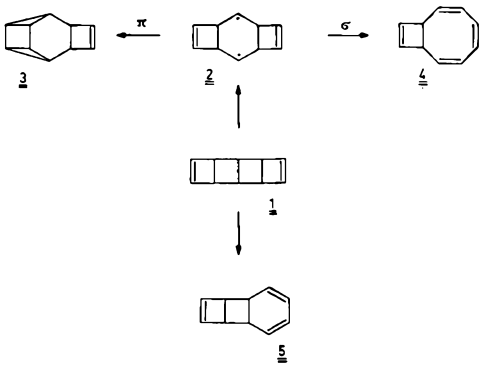
Summary

Synthesis and thermal behaviour of the title compounds, representing a novel $(CH)_{10}$-system, are described. Two important thermal reaction paths have been found, the cleavage of the central σ-bond as well as opening of the cyclobutene ring. This latter kind of reaction has especially been observed with a highly strained 3,2,2-propellane, for which fission of the central σ-bond is impeded by steric reasons.

Das thermische und photochemische Verhalten von Verbindungen, die dem Grundtyp der Zusammensetzung $(CH)_{10}$ angehören, ist von aktuellem präparativem und theoretischem Interesse[2]. Wir berichten hier über Synthese und Thermolyse einiger Tetracyclo [4.4.0.$0^{2,5}$.$0^{7,10}$] deca-3,8-diene.

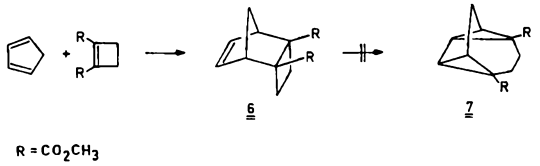
Die zu erwartenden thermischen Prozesse sind einmal die Spaltung der zentralen σ-Bindung in **1** zu einem 1,4-Diradikal **2**, das entweder in einer durch π-Homokonjugation kontrollierten Reaktion in **3** übergeht oder sich in einer durch σ-Hyperkonjugation kontrollierten Fragmentierung zu **4** stabilisiert. Zum andern ist mit der konkurrierenden Cyclobutenringöffnung zu **5** zu rechnen.

Verbindungen **1**, die in 1,6-Position radikalstabilisierende Substituenten tragen, sind aufgrund ihrer größeren Ringspannung vermutlich in der Lage, einen



Schema 1

thermisch geöffneten Cyclobutanring bei tieferer Temperatur zu bilden, als es beim Trizyklus **6**[3] der Fall ist. **6** zersetzt sich oberhalb 210 °C, eine Bildung von **7** wird nicht beobachtet.

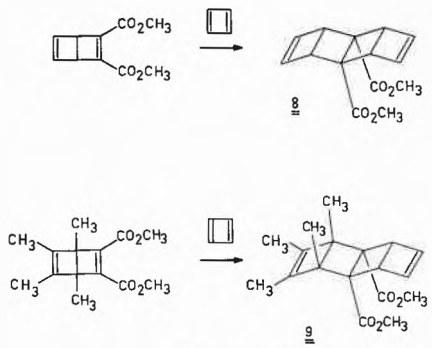


R = CO_2CH_3

Schema 2

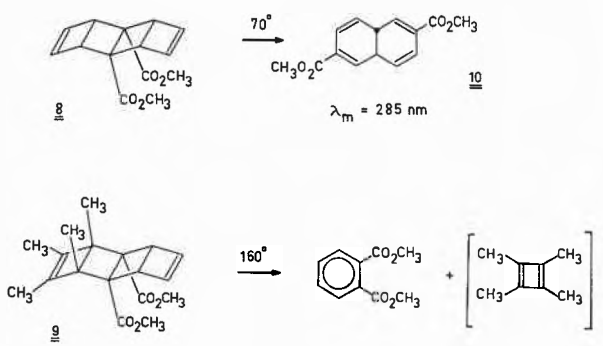
8 und **9** lassen sich auf dem dargestellten Weg aus Dewar-Benzolen und Cyclobutadien synthetisieren[4].

[1] Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen auf der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 20. Oktober 1973 in Lugano.



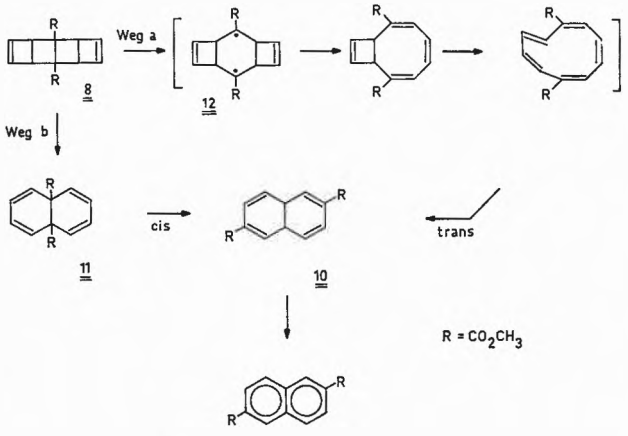
Schema 3

Die beiden Tetrazyklen zeigen ein völlig verschiedenes Thermolyseverhalten. Unter relativ milden Bedingungen wandelt sich **8** zu einem 9,10-Dihydronaphthalin **10** um, von dem wir aufgrund des Elektronenspektrums (λ_{max} = 285 nm) glauben, daß es sich um die *trans*-Konfiguration handelt[5]. **9** ist thermisch wesentlich stabiler und erleidet ab etwa 150 °C Zerfall zu Phthalsäuredimethylester und einem Cyclobutadienfragment.



Schema 4

Ein möglicher und wahrscheinlicher Mechanismus für diese thermische Isomerisierung von **8** ist als Weg *a* dargestellt. Weg *b* und damit das Zwischenprodukt **11** sind unwahrscheinlich, da **11** unter diesen Bedingungen ein anderes Verhalten zeigt[6].



Schema 5

Der zu **8** → **12** analoge Schritt ist bei **9** aus sterischen Gründen nicht möglich. Eine Aufweitung der zentralen σ-Bindung in **9** würde zu einer beträchtlichen sterischen Behinderung der zwei benachbarten Methylgruppen in dem Diradikal **14** (R = CH_3) führen, was die Aktivierungsenergie für diesen Schritt erheblich erhöht im Vergleich zu **8**[4]. Deshalb ist es möglich, daß nun die Cyclobutenringöffnung **9** → **13** (R = CH_3) zum dominierenden Reaktionsverlauf wird. **13** (R = CH_3) ist nicht faßbar, sondern fragmentiert zum Aromat und Cyclobutadien. Kinetische Messungen unterstützen diese Annahmen. In Abb. 1 werden die geschätzten Arrhenius-Parameter mit den beobachteten verglichen.

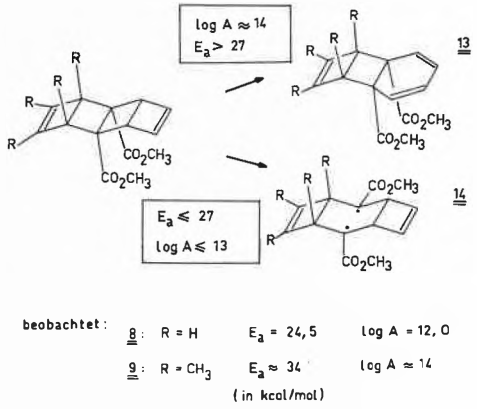


Abb. 1

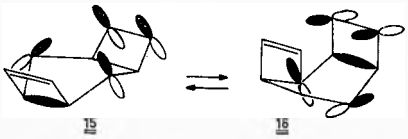
Die vorausgesagten Werte kann man folgendermaßen gewinnen. Die Aktivierungsenergien der Ringöffnung von Bicyclo[2.1.0]penten bzw. Bicyclo[3.2.0]hepten wurden zu 26,8 bzw. 45,5 kcal/mol gemessen. Die Frequenzfaktoren betragen 14,2 bzw. 14,3[7]. Deshalb wird man für die Öffnung des Bicyclo[2.2.0]hex-2-ens zu 1,3-Cyclohexadien erwarten: $E_a \geqq 27$ kcal/mol und log $A \approx 14$. Diese Schätzung sollte auch für **9** → **13** (R = CH_3) zutreffen. Die Thermolyse des Bicyclo[2.2.0]hexans zu 1,5-Hexadien verläuft mit E_a = 36,0 kcal/mol und log A = 13,2[8]. Unter der Annahme der Radikalstabilisierung einer Estergruppe von

[2] L. T. Scott und M. Jones, *Chem. Rev. 72* (1972) 181.
[3] Wir danken Herrn Dr. D. Bellus, Ciba-Geigy AG, für die Mitteilung, daß **6** die *endo*-Konfiguration (bezüglich des Vierrings) besitzt. Das von uns aus **6** (R = COOH) erhaltene Jodlacton ist demnach nicht als Strukturbeweis für eine *exo*-Konfiguration zu gebrauchen, sondern entsteht durch Wagner-Meerwein-Umlagerung, die man bei Jodlactonen im allgemeinen seltener vermutet als bei Bromlactonen.
[4] H.-D. Martin und M. Hekman, *Angew. Chem. 85* (1973) 615.
[5] W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, G. Klumpp, R. M. Rubin und M. Saunders, *Tetrahedron 23* (1967) 3943; S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka und G. Bigam, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 5286.
[6] E. Vogel, W. Meckel und W. Grimme, *Angew. Chem. 76* (1964) 786.
[7] H. M. Frey und R. Walsh, *Chem. Rev. 69* (1969) 103.
[8] C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz und S. G. Gohen, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 679.

4,5 kcal/mol[9] und der Resonanzstabilisierung des intermediären Diradikals **14** (R = H) werden wahrscheinlich folgende Werte nicht überschritten: $E_a \leqq 27$ kcal/mol und log $A \leqq 13{,}0$.

Die beobachteten Parameter (in Chloroform für **8** und Perchlorobutadien für **9**) entsprechen den Erwartungen für den vorgeschlagenen Mechanismus. Ein symmetrieerlaubter, synchroner ($_\sigma 2_s + {}_\sigma 2_a$)-Prozeß kann mit diesen Daten nicht ausgeschlossen werden, obwohl die sterischen Anforderungen für einen solchen Reaktionsverlauf erheblich sind. Dies gilt besonders für **8**, dessen Übergangszustand für die konzertierte Reaktion durch die zwei ankondensierten Cyclobutenringe beträchtlichen sterischen Behinderungen ausgesetzt wäre. Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind im Gang.

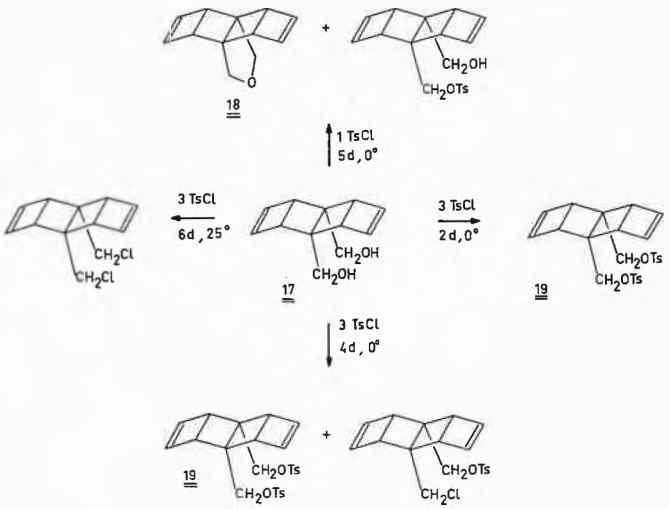
Gegenwärtig formulieren wir die thermische Isomerisierung über die Zwischenstufe **12**, die in einem Konformerengleichgewicht **15** ⇄ **16** existieren kann.



Schema 6

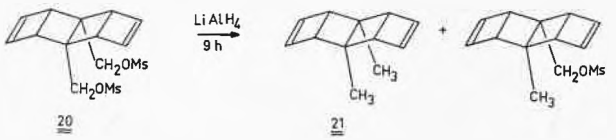
Eine Bildung des zu **3** analogen Produktes aus **15** wäre möglich, wird aber nicht gefunden. Hingegen führt die in beiden Konformeren gleichermaßen herrschende *through-bond*-Wechselwirkung zur Fragmentierung einer σ-Bindung und schließlich zu **10**.

Das nächste Ziel war es, das thermische Verhalten von Tetrazyklen **1** zu studieren, die in 1,6-Position nicht ausgeprägt radikalstabilisierende Gruppen besitzen, also z.B. alkylsubstituiert sind. Aus dem Ester **8** erhält man das Diol **17**, das sich zu einer Anzahl von Derivaten abwandeln läßt. Darunter ist besonders das Propellan **18** von Interesse[10].



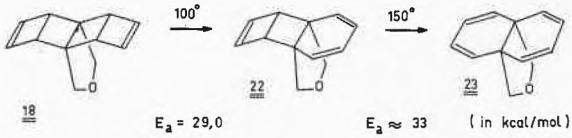
Schema 7

Ditosylat **19** und Dimesylat **20** werden durch $LiAlH_4$ zu der Methylverbindung **21** reduziert.



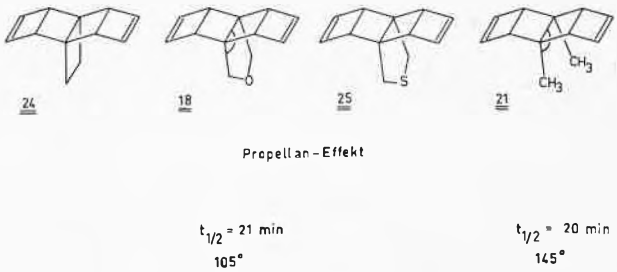
Schema 8

Die Thermolyse von **18** bringt zwei interessante Befunde. Mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 29{,}0$ kcal/mol und log $A = 13{,}6$ wandelt es sich zu **22** um. Dieser Energiewert liegt deutlich unter demjenigen, der für **9** erhalten wird. Auch das Dimethylderivat **21** ist thermisch stabiler als **18**. Die Aktivierung für den zweiten Schritt **22** → **23** hingegen ist «normal» (etwa 33 kcal/mol).



Schema 9

Wir deuten diese Differenz durch einen Propellaneffekt, d.h. die Spannungserleichterung bei der Umwandlung **18** → **22** ist größer als bei dem folgenden Schritt **22** → **23**. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß in **18** die Propellan-Brückenkopfatome «fast invertierte» Kohlenstoffatome darstellen[11], was eine je nach System mehr oder weniger große zusätzliche Spannung zur Folge hat (etwa 5 bis 10 kcal/mol[11]). Der Unterschied in den Aktivierungsenergien für die Thermolyse von **18** und **22** von etwa 4 kcal/mol läßt sich damit gut vereinbaren. Auch die größere thermische Beständigkeit von **21** verglichen mit **18** belegt diesen Propellaneffekt. Ein Vergleich der thermischen Eigenschaften der beiden noch nicht dargestellten Verbindungen **24** und **25** mit **18** und **21** ist deshalb von Interesse.



Schema 10

Der zweite auffallende Aspekt ist der Befund, daß **22** nicht analog **13** (R = CH_3) unter Aromatisierung fragmentiert, sondern eine zweite Cyclobutenringöffnung erleidet. Dies steht im Gegensatz zum lichtinduzierten Zerfall[12]. Die Aktivierungsenergie für die Thermolyse von **13** (R = CH_3) läßt sich zu 21 kcal/mol abschätzen [von der für die Spaltung eines Dialkylcyclobutans notwendigen Energie sind die Beträge für Allyl-, Methoxy-

carbonyl- und Pentadienylresonanz abzuziehen[13]: 61 − (12 + 4,5 + 24) = 20,5 kcal/mol]. Es ist somit nicht erstaunlich, daß **13** (R = CH_3) unter den Pyrolysebedingungen für **9** nicht gefaßt werden kann. Da die Umwandlung **22** → **23** etwa 33 kcal/mol Aktivierung erfordert, muß für die Fragmentierung von **22** $E_a > 33$ kcal/mol sein. Dieser Unterschied von mehr als 11 kcal/mol kann nicht allein auf die Estergruppen in **13** (R = CH_3) zurückzuführen sein, da die Spaltung des Vierrings bei der Fragmentierung sicherlich stufenweise erfolgt und der Effekt nur einer Methoxycarbonylgruppe zum Tragen kommt (4,5 kcal/mol). Außerdem erleidet **21**, das keine ausgeprägt stabilisierenden Substituenten besitzt, bei der Pyrolyse ebenfalls teilweise Aromatisierung.

Es scheint eher so zu sein, daß der fünfgliedrige Ätherring eine volle Konjugation im Pentadienylsystem aus sterischen Gründen erschwert und dadurch die Pentadienylresonanz reduziert. Somit kann **22** → **23** zum dominierenden Reaktionsverlauf werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach für sein förderndes Interesse und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Hans-Dieter Martin* und Mirko Hekman

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau, Albertstraße 21, D-78 Freiburg im Breisgau

* 12. Mitteilung in der Reihe «Kleine Ringe», 11. Mitteilung: H.-D. Martin, *Chem. Ber.*, im Druck.

[9] E. N. Cain und R. K. Solly, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 4791; H. E. O'Neal und S. W. Benson, *J. Physic. Chem. 72* (1968) 1866.
[10] H.-D. Martin und M. Hekman, *Synthesis*, im Druck.
[11] K. B. Wiberg und G. J. Burgmaier, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 7396.
[12] S. Masamune, M. Suda, H. Ona und L. M. Leichter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972*, 1268.
[13] K. W. Egger und A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 1537.

Préparation du bis-(tribenzyltitane IV)-μ-oxo *

Summary

Bis-(tribenzyl-titanium IV)-μ-oxo has been obtained by heating with reflux tetrabenzyl-titanium in etheral solution.

Bien qu'il soit connu que la plupart des composés tétraorganiques du titane présentent une grande instabilité thermique, il a été démontré en revanche que les solutions éthérées de tétrabenzyltitane peuvent être soumises à l'ébullition sans dommage, c'est-à-dire sans réduction du titane IV en titane III ou II et couplage des restes organiques[1]. Cette stabilité remarquable a permis d'ailleurs l'étude de la structure[2] de cette molécule aux rayons X ainsi que des propriétés réactionnelles[3].

L'expérience nous a révélé qu'un chauffage prolongé du tétrabenzyltitane en solution éthérée (24 h) décomposait en réalité celui-ci, sans qu'il y ait réduction du titane IV. Il y a formation de bis-(tribenzyltitane IV)-μ-oxo dont la structure a été déterminée dans nos laboratoires[4] par analyse aux rayons X.

Les études préliminaires nous suggèrent la participation de l'éther dans ce processus de transformation:

$$2\,(C_6H_5{-}CH_2)_4Ti \xrightarrow{\text{éther}} (C_6H_5{-}CH_2)_3{-}Ti{-}O{-}Ti{-}(C_6H_5{-}CH_2)_3$$

André Jacot-Guillarmod et Daniel Roulet

Institut de chimie, Université de Neuchâtel
CH-2000 Neuchâtel

* Reçu le 27 novembre 1973.

[1] K. S. Boustany, K. Bernauer et A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1305.
[2] I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia et G. Chioccola, *J. Amer. Chem. Soc. 93* (1971) 3787.
[3] J. Causse, R. Tabacchi et A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta 55* (1972) 1561.
[4] H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta*, à paraître.

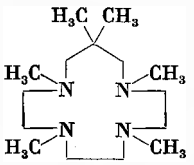
Complexes with macrocyclic ligands, III: Pentaco-ordinate metal complexes with 1,4,7,10,12,12-hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecane, 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and 1,4,5,8,11,12-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane *

Summary

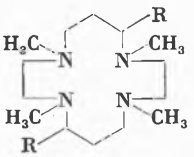
The synthesis and complexation with Co(II), Ni(II) and Cu(II) of the three title compounds is described. The complexes formed by these ligands exhibit spectral properties, which are best explained by assuming pentaco-ordination of the metal ion. Equilibrium studies with SCN^- and *p*H-titrations indicate that beside the four amino groups of the macrocycle a water molecule is also co-ordinated. The unexpected structures are kinetically determined.

* Eingegangen am 6. Dezember 1973.

During our investigations on the kinetics of complexation with macrocyclic ligands[1,2], we have synthesized several N-tetramethyl substituted tetraazacycloalkanes, i.e. 1,4,7,10,12,12-hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecane (I), 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (II) and 1,4,5,8,11,12-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (III), in order to study steric effects due to such methyl groups.



I



II R = H, III = CH_3

From the kinetics point of view the three new ligands react with Ni(II) and Cu(II) by the same mechanism, though with different rates, as the unsubstituted macrocycles 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (Cyclam 14) and 3,3-dimethyl-1,5,8,11-tetraazacyclotridecane (Cyclam 13)[3,4]. However, the metal complexes of I, II and III are different from those of Cyclam 13 and Cyclam 14.

Since BAREFIELD and WAGNER[5] have recently published the preparation and some of the properties of the Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of II, we want to report the synthesis of I, II and III, the spectral properties of their Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes and equilibrium studies in aqueous solution. We also discuss why such N-tetramethyl derivatives do not give upon complexation the expected square planar complexes as do the unsubstituted macrocycles.

The three ligands I, II and III were synthesized from their unsubstituted parent compounds by reductive methylation and isolated as salts.

10 mmoles of the unsubstituted macrocycle, 10 ml 90% formic acid and 4 ml 35% formaldehyde were slowly heated in a water bath until the CO_2 evolution stopped, then refluxed for 12 to 20 hours. After addition of 5 ml conc. HCl or 60% $HClO_4$ the solution was evaporated and the remaining solid crystallized either from $MeOH/H_2O$ or $EtOH/H_2O$.

Metal complex solutions were prepared at 50 to 60° either by reacting equimolar amount of ligand and metal ion at constant *p*H or by treating the macrocycle with a 20% excess of metal ion, which after completion of the reaction was precipitated as hydroxide.

Spectra were taken on a Cary 14 in 1 or 4 cm cuvettes. Titration curves were obtained on a Metrohm E436 potentiograph with a microelectrode under nitrogen. All measurements were done at 25° and I = 0.5 (KCl).

The absorption spectra of the Ni(II) and Cu(II) complexes with I, II and III are similar to each other, but dissimilar from those of the square planar compounds formed with the analogous unsubstituted macrocycles Cyclam 13 and Cyclam 14 (Fig. 1a,b). The spectra obtained for the Cu(II) and Ni(II) complexes with II closely resemble those published[5], although small differencies of the intensity are observed.

In the case of the Ni(II) complexes (Fig. 1a) the spectra, indicative for a pentaco-ordinate metal ion, can be interpreted either with trigonal bipyramidal or square pyramidal microsymmetry of the chromophor. Our preference goes to the trigonal bipyramidal structure, because it is difficult to understand why a metal ion in a square pyramidal environment is stable in a co-ordinating solvent and does not add a water molecule and because a trigonal bipyramidal structure has already been observed with a similar macrocycle[7]. According to the energy level diagram devised for trigonal bipyramidal symmetry[8], the three bands in the visible region can be assigned to the three transitions from $^3E(F)$ to $^3A_2(P)$, $^3E(P)$ and $^3A_2(F)$. Further evidence for a pentaco-ordinate structure, in which the four amino groups of the ligand and a water molecule are bound to the metal ion,

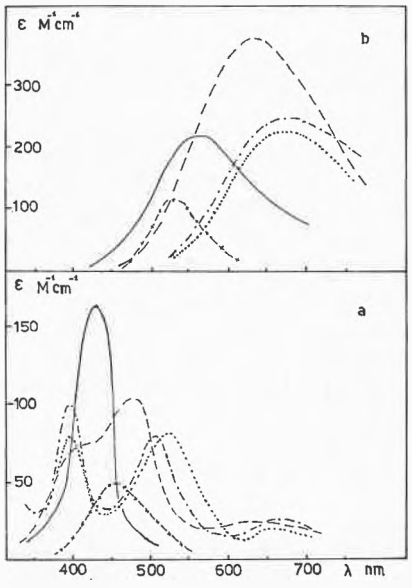


Fig. 1 a,b. Absorption spectra of Ni(II) (a) and Cu(II) (b) complexes with 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (–+–), 3,3-dimethyl-1,5,8,11-tetraazacyclotridecane (———), 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (–·–), 1,4,5,8,11,12-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (···) and 1,4,7,10,12,12-hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecane (– – –)

Compound	Yield	Mp.	Formula		C%	H%	N%	Cl%
I $(HClO_4)_3^4$	35%	–	$C_{15}H_{37}N_4Cl_3O_{12}$	Calc.	31.51	6.52	9.80	
				Found	31.80	6.49	9.86	
II $(HCl)_4^5$	40%	230° dec	$C_{14}H_{36}N_4Cl_4$	Calc.	41.80	9.02	13.93	35.25
				Found	41.57	9.09	14.01	35.11
III $(HCl)_4 \cdot H_2O^6$	45%	288°	$C_{16}H_{42}N_4Cl_4O$	Calc.	42.86	9.45	12.51	31.66
				Found	42.52	9.63	12.31	31.70

comes from equilibrium studies with unidentate ligands. For example, upon treatment of the Ni(II) complex of I with increasing amounts of SCN^- one can observe the replacement of the water molecule by SCN^- ($pK_{NiL}^{NILSCN} = -2.48$ at 25° and $I = 0.5$) (Fig. 2.)

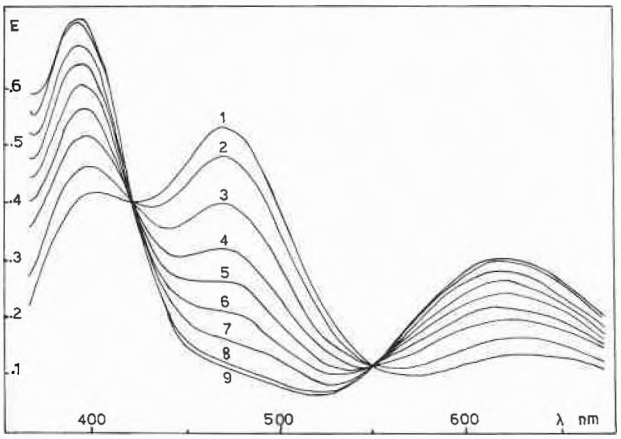


Fig. 2. Spectra of the Ni(II) complex of 1,4,7,10,12,12-hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecane (1.5×10^{-3}M) with O(1), 5×10^{-4}M (2), 1.5×10^{-3}M(4), 5×10^{-3}M(5), 7.5×10^{-3}M(6), 1.5×10^{-2}M(7), 2.5×10^{-2}M(8), 5×10^{-2}M(9) KSCN in 2,6-lutidine-buffer pH = 7, $I = 0.5$

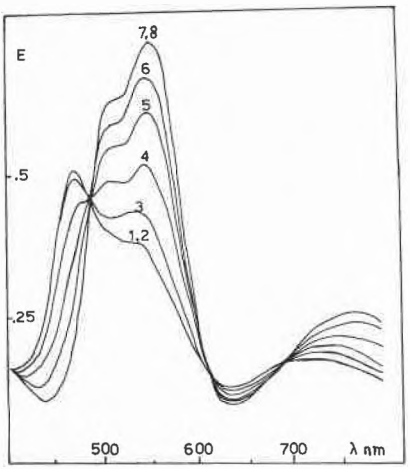


Fig. 3. Spectrophotometric titration of the Co(II) complex with 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (10^{-2}M) pH = 4.0(1), 6.05(2), 7.47(3), 8.05(4), 8.55(5), 9.04(6), 10.07(7), 10.31(8)

Although the spectra of Cu(II) complexes are not very diagnostic for their geometry, the Cu(II) N-tetramethyl derivatives are probably also pentaco-ordinate, based upon the observed high molar absorptivity of 220 to 370 $M^{-1}cm^{-1}$ and the position of the band at 640 to 660 nm which compare well with the absorption characteristics of the blue intermediate Cu(tet a)$^{2+}$ which was observed in the first step of the complexation of Cu(II) with tet a[1] and in which the Cu(II) has been shown by MARGERUM *et al.*[7] to be in a trigonal bipyramidal environment. Beside the spectra further indications for a pentaco-ordinate structure are found by studying equilibria. The Cu(II) complex of I and II release upon titration with NaOH a proton with pK_H6.6. This was also observed in the case of the blue Cu(tet a)$^{2+}$ complex[1] and rationalized by the deprotonation of a co-ordinate water molecule.

The spectrum of the Co(II) complex with II exhibiting two absorption bands at 500 nm and 710 nm (Fig. 3) is typical for pentaco-ordinate Co(II)[9]. In line with this spectrophotometric titration with NaOH reveals a new species of the same geometry, which is generated by deprotonation of the co-ordinate water molecule ($pK_{CoLH_2O}^{CoLOH} = 8.31$ at 25° and $I = 0.5$).

The observation that the Ni(II) and Cu(II) complexes with the three N-tetramethyl derivatives I, II and III exhibit pentaco-ordination, may rise the question why these macrocycles form complexes with a geometry so different from that of the unsubstituted parent compounds. BLINN's[10] suggestion that the small ring size and the bulky substituents are responsible for it may be right for 1,4,7,10-tetrabenzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane, but does not explain why the less sterically hindered methyl derivatives of the 13- and 14-membered ring system also give pentaco-ordinate metal ions.

We have previously reported that during the reaction of Cu(II) and tet a a relatively stable blue intermediate can be observed[1]. The rate of the interconversion of the blue pentaco-ordinate[7] complex into the mauve square planar end product is proportional to [OH^-]. This was explained by postulating a preequilibrium to a conjugate base in which a co-ordinate amino group is deprotonated. Thus inversion at the nitrogen followed by rearrangement of the carbon backbone of the ligand can occur, yielding the thermodynamically more stable square planar structure. To prove this hypothesis we have studied the reactivity of these N-tetramethyl derivatives and found that the complexation proceeds by the same mechanism as for the unsubstituted macrocycles. Let us assume that for these metal ions the first step in the complexation with tetraazacycloalkanes always consists in the formation of a pentaco-ordinate intermediate, as was observed in the case of Cu(II) and tet a, followed by a rearrengement through a conjugate base mechanism to the square planar structure. Then

[1] TH. KADEN, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 2307.
[2] TH. KADEN, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 617.
[3] R. BUXTORF, Dissertation Basel, 1971.
[4] W. STEINMANN, Dissertation Basel, 1973.
[5] E. BAREFIELD and F. WAGNER. *Inorg. Chem. 12* (1973) 2435.
[6] Isomer A (mp. 144 to 145°) was used as a starting material. See R. KOLINSKI and B. KORYBUT-DASZIEWICZ, *Bull. Acad. Pol. Sci. 17* (1969) 13.
[7] R. BAUER, W. ROBINSON and D. MARGERUM, *Chem. Commun. 1973*, 289.
[8] M. CIAMPOLINI, *Inorg. Chem. 5* (1966) 35.
[9] M. CIAMPOLINI and G. SPERONI, *Inorg. Chem. 5* (1966) 45.
[10] G. KALLIGEROS and E. BLINN, *Inorg. Chem. 11* (1972) 1145.

one would expect that by replacing the four aminohydrogen atoms by methyl groups and thus preventing the formation of the conjugate base the pentaco-ordinate intermediate is traped and becomes the end product of the reaction. In fact this is observed in all the examples given in this paper. Therefore, the pentaco-ordinate structures of the complexes here described are all kinetically determined, since no conjugate base and no rearrengement into the square planar complexes is possible. Until now we have not been able to produce experimentally square planar compounds from the pentaco-ordinate ones.

More details about the kinetics of complexation with the N-tetramethyl substituted macrocycles will be published elsewhere[11].

This work was supported by Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (grant N. 2.553.71) and this is gratefully acknowledged.

RUDOLF BUXTORF, WILLI STEINMANN and THOMAS A. KADEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Basel (Switzerland)

[11] R. BUXTORF and TH. KADEN, in preparation.

Vortragsreferate

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sitzung im Rahmen der 153. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft

Herbstversammlung in Lugano am 19./20. Oktober 1973

(Im Hinblick auf die von der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft offerierte Möglichkeit, Autoreferate auch von Vorträgen, die in den Sektionssitzungen gehalten wurden, in den «Verhandlungen» der SNG zu publizieren, hat die Redaktion der *Chimia* diesmal darauf verzichtet, die Referenten ihrerseits um Autoreferate anzugehen. Einige Referate sind uns aber spontan zugesandt worden. Sie kommen nachstehend zum Abdruck.)

HCH. BÜCHLER und R. E. BÜHLER (Labor für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *Transiente Ionenpaare, gebildet aus OH-Radikalreaktionen: Pulsradiolyse wäßriger Lösungen von Alkyliodiden*

Es wurde über einen in strahlenchemischem Zusammenhang bisher unbekannten ionischen Folgeprozeß von OH-Radikalen mit gelösten RI-Molekülen in Wasser berichtet. Mit RI bildet sich der äußere Charge-Transfer-Komplex $(HO^{-}\cdots IR)_{aq}$, der wegen des dissoziativen Charakters des Donors RI in einem zweiten vom Lösungsmittel unterstützten Schritt im Gleichgewicht mit dem inneren CT-Komplex $(HOI^{-}—R^{+})_{aq}$ steht. Das pulsradiolytisch erhaltene Spektrum zerfällt in eine vom Alkylrest unabhängige Bande bei 350 nm und eine vom Alkylrest abhängige Bande (310 bis 323 nm für Methyl- bis Isopropyliodid). Die 350-nm-Absorption entspricht dem komplexierten HOI^{-}-Ion, dessen Spektrum im freien hydratisierten Zustand bei 345 ± 5 nm gefunden werden konnte (Pulsradiolyse einer alkalischen Iodidlösung). Der kleine spektrale Shift von 345 zu 350 nm ist der Komplexierung zuzuschreiben. Die alkylrestabhängige Bande entspricht dem CT-Übergang entweder des inneren Komplexes (Korrelation der Absorptionsenergie mit der Elektronenaffinität von R^{+}) oder des äußeren Komplexes (Korrelation mit dem Ionisationspotential von RI). Aus der numerisch integrierten Simulation des Reaktionssystems konnten der Absorptionskoeffizient des Transienten sowie die Gleichgewichtskonstante zwischen äußerem und innerem CT-Komplex erhalten werden. Im reinen Alkyliodid wird ein analoges Gleichgewicht zwischen dem äußeren CT-Komplex $(I—IR)_{solv}$ und dem inneren CT-Komplex $(I_2^{-}—R^{+})_{solv}$ durch zwei sich entsprechend verhaltende Absorptionsbanden experimentell angedeutet. Daraus zeigt sich, daß dieser Wechsel von einem radikalischen zu einem ionischen Mechanismus in polaren Lösungsmitteln einen wichtigen Prozeß darstellt und immer dann in obiger Form erwartet werden muß, wenn ein Radikal mit einem dissoziativen Elektronendonor reagiert. Diese Reaktionen stellen somit einen generellen Typ von Mechanismen für radikalische Reaktionen in polaren Lösungsmitteln dar. Autoreferat

VO DINH TUAN und URS P. WILD (Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), *Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in Shpolskii-Matrizen*

Die Lumineszenzspektren von polyatomaren Molekülen weisen in den meisten Lösungsmitteln auch bei tiefer Temperatur Banden einer Halbwertsbreite von mehreren hundert Wellenzahlen auf. Wesentlich schärfere Banden (1 bis 10 cm^{-1}) können in isomorph substituierten Kristallen oder in den sogenannten Shpolskii-Matrizen beobachtet werden. SHPOLSKII[1] hat gezeigt, daß beim Einfrieren von Aromaten in *n*-Alkanen geeigneter Kettenlänge außerordentlich gut strukturierte Molekülspektren auftreten. Nach der Theorie von REBANE[2] entsprechen diese sogenannten Quasilinien reinen Elektronenübergängen ohne gleichzeitige Änderung der Phononenbesetzung des Kristalls. Einphononen- und Multiphononen-Übergänge erzeugen einen diffusen Untergrund. Beim Erhöhen der Temperatur nimmt die Intensität der Quasilinien zugunsten des diffusen Untergrundes ab. In Shpolskii-Matrizen tritt keine durch das Lösungsmittel verursachte inhomogene Linienverbreiterung auf, und die Quasilinienspektren können als Molekülspektren eines eingefrorenen Gases betrachtet werden.

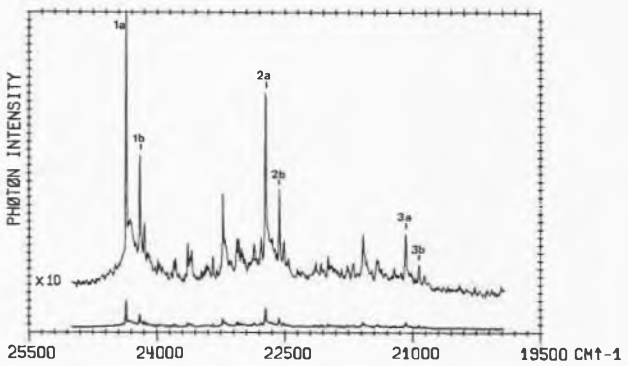


Abb. 1. Phosphoreszenzspektrum von 10^{-4}M N-Äthylcarbazol in *n*-Heptan bei 4 K

Als typisches Beispiel eines Shpolskii-Spektrums ist in Abb. 1 die Phosphoreszenz von N-Äthylcarbazol aufgezeichnet. Sie wurde mit einer 10^{-4} molaren *n*-Heptan-Lösung bei 4 K auf einem hochauflösenden Lumineszenzspektrometer[3] registriert. Eine Analyse dieses Spektrums zeigt, daß alle Quasilinien in Paaren vorkommen. So können den intensiven Banden bei 24360 cm^{-1} (1a), 22720 cm^{-1} (2a) und 21080 cm^{-1} (3a) etwas schwächere Banden bei 24200 cm^{-1} (1b), 22560 cm^{-1} (2b) und 20920 cm^{-1} (3b) zugeordnet werden. Es stellt sich die Frage, ob die beobachtete Aufspaltung auf eine Wechselwirkung des Moleküls mit der Matrix zurückzuführen ist oder ob das Gastmolekül verschiedene Lagen im Wirtkristall einnehmen kann, die sich durch leicht verschiedene Emissionsspektren unterscheiden. Ein eindeutiger Beweis[4] kann durch Beobachten der Emissionsspektren bei sehr schmalbandiger Anregung gewonnen werden. Mit der 3511-Å-Linie eines Argon-Ionen-Lasers kann eine isolierte Lage von Coronen-Gastmolekülen in einer mikrokristallinen *n*-Heptan-Matrix selektiv angeregt werden. Das entsprechende Emissionsspektrum weist keine Multiplettstruktur mehr auf, und es besteht nur aus einem einzigen Subspektrum[5]. Besonders klar läßt sich die Vereinfachung, die in den Emissionsspektren auftritt, an N-Äthylcarbazol nachweisen[6]. Dieses Molekül besitzt eine außergewöhnlich hohe Lageaufspaltung von 160 cm^{-1}. Mit monochromatischem Licht einer Bandbreite von 1 bis 5 Å können die einzelnen Lagen individuell angeregt und die entsprechenden Subspektren getrennt beobachtet werden. Diese Resultate zeigen eindeutig, daß einzelne Komponenten eines Multipletts auf Gastmoleküle zurückzuführen sind, die im Wirtkristall bestimmte diskrete Lagen einnehmen. Die Methode der selektiven Lageanregung gestattet, die Komplexität der Emissionsspektren zu vereinfachen.

Autoreferat

[1] E. V. Shpolskii, *Sov. Phys. Usp. 3* (1960) 372, *5* (1962) 522, *6* (1963) 411.
[2] Karl K. Rebane, *Impurity Spectra of Solids*, Plenum Press, New York 1970.
[3] Vo Dinh Tuan und Urs P. Wild, *Appl. Opt. 12* (1973) 1286.
[4] G. V. Svishev, *Opt. Spectr. 18* (1965) 350.
[5] Vo Dinh Tuan und Urs P. Wild, *J. Luminescence 6* (1973) 296.
[6] Vo Dinh Tuan, Ursula T. Kreibich und Urs P. Wild, *Chem. Physics Letters 1974*

E. Haselbach, Z. Lanyiova, M. Rossi und A. Schmelzer (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel),

Korrelation von Ionisationspotentialen und Anregungsenergien: Einsicht in die Form von Molekülorbitalen

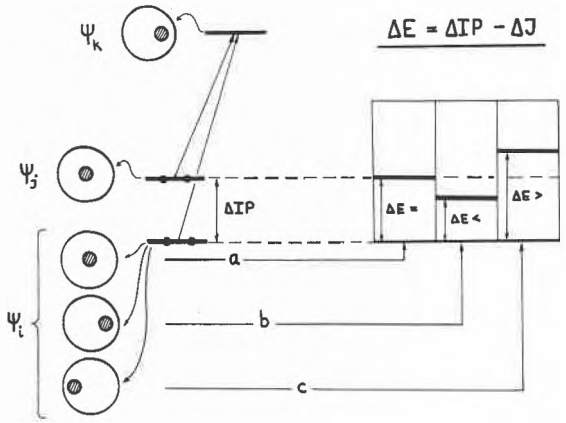
Gegeben seien zwei besetzte Orbitale ψ_i und ψ_j sowie ein unbesetztes Orbital ψ_k, das durch Elektronenübergänge von den besetzten Niveaus aus populiert werde. Die Differenz ΔE der Singulett-Anregungsenergien $E(\psi_i \rightarrow \psi_k)$ und $E(\psi_j \rightarrow \psi_k)$ ist in einem SCF-Modell gegeben durch:

$$\Delta E = E(\psi_i \rightarrow \psi_k) - E(\psi_j \rightarrow \psi_k) = \underbrace{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}_{\Delta\varepsilon} \underbrace{-(J_{ik} - J_{jk})}_{\Delta J} + 2\underbrace{(K_{ik} - K_{jk})}_{\Delta K}. \quad (1)$$

In (1) bedeuten ε_i, ε_j die Orbitalenergien von ψ_i, ψ_j. Die *J*- und *K*-Terme sind die Coulomb- und Austauschintegrale zwischen jedem der besetzten und dem unbesetzten Orbital. Koopmans' Theorem erlaubt, die theoretische Größe $\Delta\varepsilon$ durch $-\Delta IP$ zu ersetzen, wobei letzterer Term die Differenz der Ionisationspotentiale für die Ablösung eines Elektrons aus ψ_i und ψ_j darstellt. Daraus ergibt sich

$$\Delta E = \Delta IP - \Delta J + 2\Delta K. \quad (2)$$

Nach (2) ist ΔE also nicht gleich ΔIP, wie vielfach intuitiv angenommen wird und wie auch aus rein geometrischen Überlegungen anhand der untenstehenden Figur gefolgert werden könnte.



Vielmehr muß noch um ΔJ und $2\Delta K$ korrigiert werden. Vernachlässigt man den unanschaulichen Austauschterm ΔK, was beispielsweise für $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge zulässig ist, so ergeben sich prinzipiell drei Fälle:

a) $\Delta E = \Delta IP$ $\quad (\Delta J = 0)$,
b) $\Delta E < \Delta IP$ $\quad (\Delta J > 0)$,
c) $\Delta E > \Delta IP$ $\quad (\Delta J < 0)$.

Da das Vorzeichen von ΔJ vom Habitus der besetzten Orbitale ψ_i und ψ_j relativ zu dem des Zielorbitals ψ_k abhängt, ist es somit möglich, aus dem Vergleich der experimentellen Größen ΔE (aus Elektronenspektren) und ΔIP (aus Photoelektronenspektren) qualitative Aussagen über die relative Form von Orbitalen zu gewinnen.

Die oben beschriebenen Verhältnisse sind in der Figur schematisch dargestellt. Hierbei sind die schraffierten Bereiche jene Stellen, wo die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in den Orbitalen ψ_i, ψ_j, ψ_k maximal ist. Die räumliche Distanz dieser Bereiche für ψ_j und ψ_k und somit auch der Wert für J_{jk} sind als Referenzgrößen zu betrachten. Für die Distanz der schraffierten Bereiche von ψ_i und ψ_k sind drei Möglichkeiten bezüglich dieser obigen Referenzdistanz vorhanden, die zu den eingangs erwähnten drei Konsequenzen führen:

a) gleiche Distanz $(J_{ik} = J_{jk}, \Delta J = 0, \Delta E = \Delta IP)$,
b) kürzere Distanz $(J_{ik} > J_{jk}, \Delta J > 0, \Delta E < IP)$,
c) längere Distanz $(J_{ik} < J_{jk}, \Delta J < 0, \Delta E > IP)$.

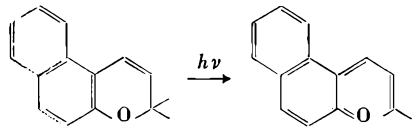
Als Beispiele für die oben angeführten Fälle b) und c) dienen die Werte für die $n \rightarrow \pi^*$-Anregungsenergien und *n*-Ionisationspotentiale des *p*-Benzochinons[1] und des Pyrazins[2] (Fälle b) sowie des *t*-Azomethans[3] (Fall c). Fall a) findet sich in dem von Heilbronner *et al.* kürzlich beschriebenen Spiro-[4,4]-nonatetraen[4], wo aus topologischen Gründen $\Delta J = \Delta K \approx 0$ vorliegt.

Autoreferat

[1] E. Haselbach und A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta 55* (1972) 1745, 3130.
[2] E. Haselbach, Z. Lanyiova und M. Rossi, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 2889; E. Heilbronner, J. P. Maier und E. Haselbach, UV-Photoelectron Spectra of Heterocyclic Compounds, in *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry* (ed. A. Katritzky), Academic Press, im Druck.
[3] E. Haselbach und A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 1575.
[4] Ch. Batich, E. Heilbronner und M. Semmelhack, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 2110.

J. FISCHER, P. GERBER und H. LABHART (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Abhängigkeit der Quantenausbeute einer Photoreaktion vom vibratorischen Anregungszustand*

BECKER *et al.*[1] stellten fest, daß die Fluoreszenzquantenausbeute von Benzochromen I mit steigender Anregungsenergie in solcher Weise abnimmt, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_{iv} für die vibratorische Einquantendesaktivierung und k_{iPC} für einen nicht zum Grundzustand des Moleküls zurückführenden Desaktivierungsweg für eine Normalschwingung i des ersten angeregten Singulettzustandes S_1 in einem von der Vibrationsquantenzahl n_i unabhängigen Verhältnis stehen. Eine von uns durchgeführte Modellbetrachtung, bei welcher die Kopplung der Normalschwingungen einerseits mit einer Bewegung in einer Reaktionsrichtung und anderseits mit den Schwingungen des Lösungsmittels in 1. Näherung berücksichtigt wurden, führt ebenfalls zu einem von n_i unabhängigen Verhältnis k_{iPC}/k_{iv}. Die erwähnte Verbindung zeigt die folgende Photoisomerisierungsreaktion.

I 

Die Quantenausbeute dieser Reaktion wurde in Abhängigkeit von der Anregungsenergie gemessen und zeigt das erwartete, zur Fluoreszenzquantenausbeute entgegengesetzte Verhalten. Dies zeigt, daß die Photochemie als Konkurrenzprozeß zur vibratorischen Desaktivierung wirkt.

Aus dem tiefsten Vibrationszustand von S_1 erfolgt die Photochemie wesentlich langsamer, was sich in einer unvollständigen Löschung der Fluoreszenz zeigt. Durch Messung der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute konnte unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeitskonstante für den Übergang aus S_1 zum Triplettzustand wenig von der Temperatur abhängt, eine Aktivierungsenergie von etwa 1 kcal/mol für die Isomerisierungsreaktion bestimmt werden. Damit wird verständlich, daß die Photoreaktion aus höheren Vibrationszuständen von S_1 nicht durch Aktivierungsschwellen gehindert wird.

Autoreferat

[1] R. S. BECKER, E. DOLAN und D. E. BALKE, *J. Chem. Physics 50* (1969) 239.

A. KRIEBEL und H. LABHART (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zur Frage der «inneren Felder» in Lösungen*

Legt man ein äußeres elektrisches Feld an eine Lösung, so wirkt auf ein gelöstes Molekül eine davon abweichende Feldstärke, weil infolge der Polarisation der anderen Moleküle ein Zusatzfeld erzeugt wird. Der exakten Bestimmung dieses Feldes mit Hilfe der Statistik steht im Wege, daß die dazu benötigten Verteilungsfunktionen nicht bekannt sind. Deshalb finden sich in der Literatur verschiedene einfache Modellansätze[1–5], welche eine möglichst gute Abschätzung des auf das gelöste Molekül wirkenden elektrischen Feldes aufgrund von Kontinuumsvorstellungen bezwecken. Das Ziel der Untersuchungen war, die verschiedenen Modelle anhand von Messungen der Elektrochromie[6] auf ihre Güte zu prüfen. Bei dieser Methode wird ein äußeres elektrisches Feld an eine Lösung absorbierender Moleküle gelegt und die die dadurch erzeugte Orientierung der gelösten Moleküle durch Messung der Abhängigkeit der Extinktion vom Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor des Meßlichtes und dem angelegten Feld bestimmt. Führt man diese Messung am selben Molekül sowohl in Gasphase als auch gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln aus, so kann daraus der Faktor bestimmt werden, mit welchem man das äußere Feld multiplizieren muß, um das innere Feld zu erhalten. Die Methode gestattet die Bestimmung von inneren Feldern auch in polaren Lösungsmitteln.

Die Messungen wurden an *p*-Nitroanisol gelöst in verschiedenen unpolaren und polaren Lösungsmitteln (bis Methylenchlorid, Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 9{,}08$) und in Gemischen von *n*-Hexan und Methylenchlorid ausgeführt.

Es zeigte sich, daß die von ONSAGER[2] und von SCHOLTE[3] angegebenen Näherungen für das innere Feld die Meßresultate über den ganzen Meßbereich am besten und in äquivalenter Weise wiederzugeben gestatten. Die Abweichungen sind auf spezifische Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und den Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen. Das Lorentz-Feld[5] kann nur bis $\varepsilon \approx 2$ sinnvoll verwendet werden, und das Modell nach BLOCK und WALKER[4] gestattet eine Annäherung bis $\varepsilon \approx 5$.

Eine ausführlichere Publikation erscheint demnächst.

Autoreferat

[1] C. F. J. BÖTTCHER, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, Amsterdam 1952.
[2] L. ONSAGER, *J. Amer. Chem. Soc. 58* (1936) 1486.
[3] TH. G. SCHOLTE, *Physica 15* (1949) 437.
[4] H. BLOCK und S. M. WALKER, *Chem. Physics Letters 19* (1973) 363.
[5] H. A. LORENTZ, *The Theory of Electrons*, Teubner, Leipzig 1909.
[6] H. LABHART, *Adv. Chem. Physics 13* (1967) 179.

E. R. PANTKE und H. LABHART (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Anisotropie der Rotationsrelaxation einiger aromatischer Moleküle in Lösung*

Wir haben die Temperaturabhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenz von Fluoren, Fluoranthen, Perylen und 9,10-Dimethylanthracen bei Konzentrationen von etwa 10^{-5} molar in sauerstofffreiem 95-%-Äthanol einerseits bei Anregung in der Nähe der 00-Bande des langwelligsten angeregten Elektronenzustandes und anderseits mit einer Überschuß-Anregungsenergie von 1 bis 2 eV gemessen. Bei Fluoren und Fluoranthen, wo das Übergangsmoment des kurzwelligen angeregten Zustandes die gleiche Richtung hat wie das Übergangsmoment des langwelligen, konnte kein Unterschied in der Temperatur T_s, bei welcher die Fluoreszenzpolarisation auftritt, gefunden werden. Dieser Befund sowie eine klassische Abschätzung der Temperaturverteilung zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung führten zum Schluß, daß die Überschußenergie so rasch vom Lösungsmittel abgeleitet wird, daß sie keine beobachtbare zusätzliche Depolarisation verursachen kann.

Bei Perylen und 9,10-Dimethylanthracen steht das Übergangsmoment des mit Überschußenergie angeregten Zustandes senkrecht zum Übergangsmoment des langwelligsten, welches auch die Fluoreszenz bedingt. Bei diesen Molekülen wurde ein Unterschied von 11 K bzw. 6 K in T_s zwischen den Experimenten mit langwelliger und kurzwelliger Anregung festgestellt. Dieser Unterschied kann gemäß den an Fluoren und Fluoranthen gewonnenen Ergebnissen nicht als eine lokale Erwärmung der Matrix durch die Überschußenergie gedeutet werden. Er ist auf anisotrope Rotationsdiffusion zurückzuführen, weil die zur Fluoreszenzdepolarisation notwendigen Rotationen um verschiedene molekulare Achsen erfolgen müssen.

Setzt man die Hauptwerte des Rotationsdiffusionstensors $D_i = d_i\, T/\eta$ ($i = x, y, z$), wo T die Temperatur und η die Viskosität des Lösungsmittels bedeuten[1], so gehen die von CHUANG und EISENTHAL[2] abgeleiteten Gleichungen für den Polarisationsgrad der Fluoreszenz in Ausdrücke über, die durch Anpassung eines Satzes von drei Parametern die Temperaturabhängigkeit des bei beiden Anregungswellenlängen ge-

messenen Polarisationsgrades sehr gut wiedergeben. Bestimmt man noch die Fluoreszenzabklingzeiten der gelösten Moleküle und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels, so ergeben sich die d_i-Werte von Tabelle 1. Als x-Achse wurde jeweils die Richtung des Übergangsmomentes der Fluoreszenz gewählt (lange Achse bei Perylen[3], kurze Achse des Anthracengerüstes[4] bei Dimethylanthracen). Die z-Achse steht senkrecht zur Molekülebene. Es zeigt sich, daß die Rotationsdiffusion um die z-Achse am schnellsten ist. Die Werte gelten für den tiefsten angeregten Singulettzustand der untersuchten Moleküle.

Tabelle 1. Rotationsdiffusionsparameter [10^6 P/sK]

	d_x	d_y	d_z
Perylen	0,89 ± 0,05	0,11 ± 0,02	1,70 ± 0,08
9,10-Dimethylanthracen	1,4 ± 0,4	0,6 ± 0,3	3,3 ± 0,3

Autoreferat

[1] L. I. Antsiferova, N. N. Korst, V. B. Stryukov, A. N. Ivanova, N. S. Nazemets und N. V. Rabin'kina, *Molec. Physics 25* (1973) 909; R. E. D. McClung und D. Kivelson, *J. Chem. Physics 49* (1968) 3380.

[2] T. J. Chuang und K. B. Eisenthal, *J. Chem. Physics 57* (1972) 5094.

[3] R. M. Hochstrasser, *Can. J. Chem. 39* (1961) 451; J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan 36* (1963) 1237.

[4] D. P. Craig und P. C. Hobbins, *J. Chem. Soc.* (London) *1955*, 2309.

J. Spichtig, P. Gerber und H. Labhart (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zum Mechanismus der T-T-Annihilation*

Durch erweiterte Messungen[1] an der Modellsubstanz 1,2-Benzanthracen in Äthanol und neu durchgeführte an Pyren in Äthanol und 2MTHF ist die Magnetfeldabhängigkeit – von 0 bis 6 kG – der verzögerten Lumineszenz in einem Temperaturintervall von −190 °C bis Raumtemperatur untersucht worden. Dabei zeigt sich, daß der Magnetfeldeffekt der verzögerten Monomerfluoreszenz (im Gegensatz zur Eximerfluoreszenz) über mehrere Zehnerpotenzen der Viskosität des Lösungsmittels praktisch konstant bleibt.

Diese experimentellen Resultate sind im Rahmen des von Merrifield[2,3] vorgeschlagenen Annihilationsschemas gedeutet worden, wonach der postulierte Paarzustand entweder in zwei Tripletts auseinanderfallen oder über den Singulett-, Triplett- oder Quintettkanal reagieren kann.

Obwohl in der Bewegungsgleichung für die Dichtematrix der Paarzustände von der Diffusion der Moleküle und der Abstandsabhängigkeit der Operatoren abgesehen wird, scheint die Gleichung die Beobachtungen im wesentlichen beschreiben zu können.

Bei der Anpassung der theoretischen Ausdrücke an die experimentellen Resultate der verzögerten Monomerfluoreszenz kommt man zum Schluß, daß ein Auseinanderdiffundieren des Paarzustandes in zwei Tripletts keine wesentliche Rolle spielt. Es scheint, daß neben Singulett- und Triplett- auch ein Quintett-Produktzustand energetisch möglich ist und daß sich der Vorgang bei relativ loser Kopplung der annihilierenden Tripletts abspielt. Eine relativ schlechte Übereinstimmung von Theorie und Experiment bei schwachen Magnetfeldern läßt vermuten, daß ionische Produktzustände in die Theorie einzubeziehen sind.

Autoreferat

[1] D. Wyrsch und H. Labhart, *Chem. Physics Letters 8* (1971) 217.

[2] R. E. Merrifield, *J. Chem. Physics 48* (1968) 4318.

[3] R. C. Johnson und R. E. Merrifield, *Physic. Rev. B1* (1970) 896.

Ludwig Maier (Monsanto Research S.A., 8050 Zürich, Eggbühlstraße 36), *Die direkte Synthese von tertiären Phosphinoxiden, Phosphon- und Phosphinsäuren*

Die Einwirkung von weißem Phosphor auf N,N-Dialkylacrylamide in Acetonitril oder Äthanol in Gegenwart einer Base liefert tertiäre Phosphinoxide der allgemeinen Formel $(R_2NCOCH_2CH_2)_3P{=}O$ in mittelmäßigen bis guten Ausbeuten entsprechend der Gleichung:

$$P_4 + 2\,KOH + 9\,CH_2{=}CHCONR_2 \rightarrow 3\,(R_2NCOCH_2CH_2)_3P{=}O + K_2HPO_3$$

Das als Nebenprodukt gebildete Kaliumphosphit wurde ebenfalls in mehreren Fällen isoliert. Wie erwartet, reagieren auch monosubstituierte N-Alkylacrylamide mit weißem Phosphor, allerdings unter etwas anderen Bedingungen, und geben Tris(N-alkylcarbamoyläthyl)phosphinoxide[1]. Keine Reaktion wurde jedoch beobachtet, wenn weißer Phosphor mit RNCS, RNCO, Azo-bis-isobutyronitril, $Ph_2N{-}NPh_2$, Vinylacetat oder Vinyläthyläther behandelt wurde.

Die Umsetzung von weißem Phosphor mit Formaldehyd in H_2O/CH_3OH in Gegenwart einer Base führte zur Bildung von $HOCH_2PO_3H_2$, $(HOCH_2)_2PO_2H$ und $CH_3(HOCH_2)PO_2H$[2].

Chlorierung der Reaktionsmischung mit $SOCl_2$ produzierte $ClCH_2P(O)Cl_2$, $(ClCH_2)_2P(O)Cl$ und $CH_3(ClCH_2)P(O)Cl$ in hoher Ausbeute. Bis zu 96 % des eingesetzten Phosphors wurden in Form von Produkten isoliert.

Autoreferat

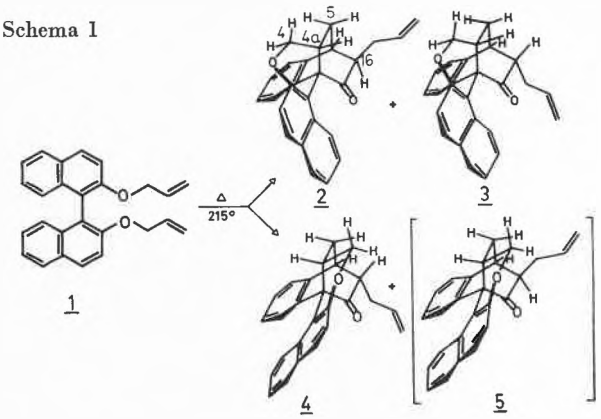
[1] L. Maier, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 1252.

[2] L. Maier, *Z. anorg. allg. Chem. 394* (1972) 117.

Y. Nakamura, J. Zsindely (Universität Zürich) und W. E. Oberhänsli (F. Hoffmann-La Roche & Cie AG, Basel), *Intramolekulare Cycloadditionen in der Reihe der Binaphthyle*

Durch Erhitzen von 2,2′-Diallyloxy-1,1′-binaphthyl (**1**) auf 215° erhält man die Tetrahydro-6,10b-äthano-dinaphtho-[2,1 : 1′,2′-b,d]-pyrane **2**, **3** und **4** in 42-, 3- bzw. 19prozentiger Ausbeute (Schema 1). Basenkatalysierte Reaktion (1N Natronlauge/Dioxan, 100°) von **2** liefert ein Gleichgewichtsgemisch von **2** und **3** (etwa 2 : 3), diejenige von **4** ein solches von **4** und **5** (etwa 2 : 1). Die Struktur und Stereochemie der Reaktionsprodukte wurde aus spektroskopischen Daten der Ketone

Schema 1



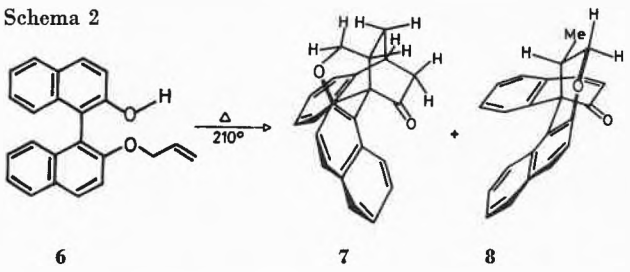
und ihrer Alkoholderivate abgeleitet und durch eine Röntgenstrukturanalyse von **3** sichergestellt.

Die Entstehung von **2**, **3** und **4** beruht auf einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion von **1**, die durch einen nachfolgenden aliphatischen Claisen-Umlagerungsschritt irreversibel wird.

Die thermische Reaktion des Monoallyläthers von 2,2′-Dihydroxy-1,1′-binaphthyl (**6**) liefert die Substanzen **7** und **8** (Schema 2) in 11- bzw. 22-prozentiger Ausbeute. **7** ist wiederum

das Produkt einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion (mit nachfolgender Ketonisierung), während **8** durch eine intramolekulare En-Reaktion gebildet wird. 6stündige Reaktion

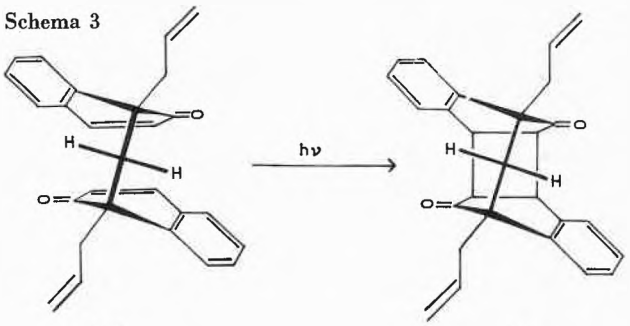
Schema 2



6 **7** **8**

von Bis-(2-allyloxy-1-naphthyl)-methan bei 160° führt zu 60% des mono-Claisen-Umlagerungsproduktes (mono-Dienon) und zu 10 bis 12% (d,l)-Bis-(benzo-cyclohexadienon) **9**. Bestrahlung von **9** in Benzollösung mit einer Hochdrucklampe liefert fast quantitativ die Käfigverbindung **10** (Schema 3), ein Derivat des bisher unbekannten Ringsystems Octahydro-5,11-methano-dibenzo[a,g]biphenylen.

Schema 3



9 **10**

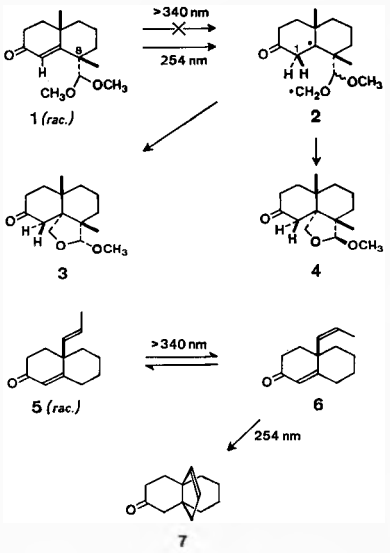
Diese Reaktion stellt die intramolekulare Variante der bereits bekannten photochemischen Dimerisierung von 4,5-Benzo-cyclohexa-2,4-dienonen dar.

Eine ausführliche Mitteilung wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

Autoreferat

JEAN GLOOR, FRÉDÉRIC NOBS und KURT SCHAFFNER (Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4), *Spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$-induzierte Reaktionen von α,β-ungesättigten Ketonen*

Die UV-Bestrahlung von **1** in Iso-octan mit Wellenlängen > 340 nm ($n \rightarrow \pi^*$-Anregung) führte zu keinen wahrnehmbaren Photoprodukten, während in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien durch Triplettenergie-Übertragung sensibilisierte Dien-Dimerisierung feststellbar war. Mit selektiver $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregung (254 nm) hingegen lieferte **1** ein etwa 2:3-Gemisch der Produkte **3** und **4** in einer Gesamtausbeute von 77% bei vollständigem photochemischem Umsatz und nach chromatographischer Auftrennung an Kieselgel[1]. Qualitativ identische Resultate wurden mit **1** und 254 nm auch in *t*-Butylalkohol erzielt. Die analoge Photolyse eines 1:1-Gemisches von **1** und dessen Di-(trideuteromethoxy)-Analogons in Iso-octan ergab einen kinetischen H/D-Isotopeneffekt von 1,7 für Produktbildung. Ferner lieferte die Hexadeutero-Verbindung in Iso-octan und *t*-Butylalkohol die entsprechenden Photoisomeren ohne Isotopenverlust und unter stereospezifischem Deuteriumeinbau in der 1α-Stellung.



7

Diese Resultate, und insbesonders die räumliche Lage der Methoxylgruppen zum Enon-Chromophor in **1**, belegen eine präzedenzlose direkte Übertragung eines Methoxyl-Wasserstoffatoms an das α-Kohlenstoffatom des Enons (C-1) im photochemischen Primärschritt unter Ausbildung des Zwischenproduktes **2**[2].

Eine offenbar analoge spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$-induzierte Reaktion wurde auch mit dem zweifach ungesättigten Keton **6** (→**7**) erzielt, welche bei Einstrahlung von 254 nm der auch bei $n \rightarrow \pi^*$-Anregung beobachtbaren *cis/trans*-Isomerisierung **5** ⇄ **6** überlagert ist[4].

Autoreferat

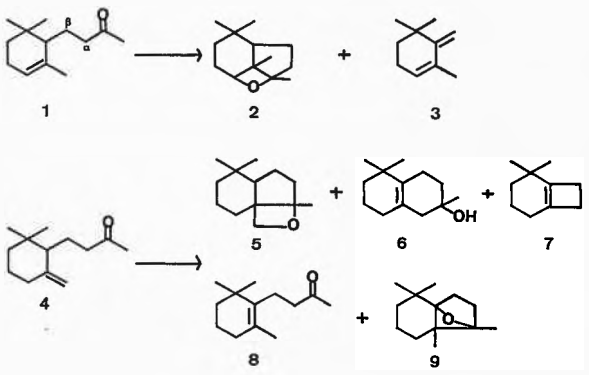
[1] Analoge Resultate wurden auch mit dem C(-8)-Epimeren von **1** erzielt.

[2] Für ähnliche spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$-induzierte Zyklisationen, die schon früher beschrieben wurden[3], erwogen wir als Primärschritt wenigstens zum Teil eine Wasserstoffabstraktion durch den Keton-Sauerstoff. Dieser Vorgang ist in den vorliegenden Fällen (**1**[1]) aus strukturellen Gründen ausgeschlossen.

[3] J. GLOOR, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 1864; K. SCHAFFNER, *Pure Appl. Chem. 33* (1973) 329.

[4] Ein Teil dieser Untersuchungen wird gleichzeitig in ausführlicherer Form publiziert: J. GLOOR, G. BERNARDINELLI, R. GERDIL und K. SCHAFFNER, *Helv. Chim. Acta 56* (1973), im Druck.

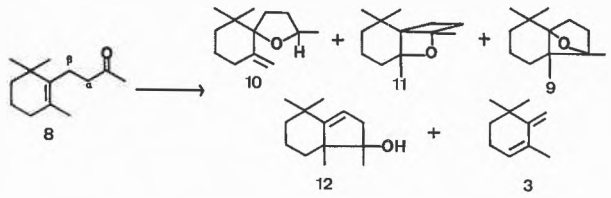
M. P. ZINK und H. R. WOLF (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Lichtinduzierte Isomerisierungen der Dihydrojonone*



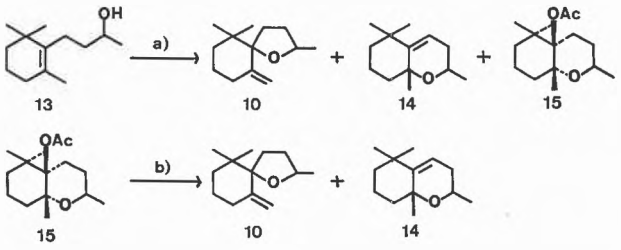
1 **2** **3** **4** **5** **6** **7** **8** **9**

Das photochemische Verhalten der Dihydrojonone **1**, **4** und **8** ist untersucht worden (Hg-Mitteldruckbrenner, Quarz;

Pentan als Lösungsmittel). Es wurden intramolekulare Additionsreaktionen der angeregten Ketone an das γ- bzw. δ-ständige Olefinsystem der Substrate unter Ringschluß zu den zyklischen Äthern **2,5,9,10** und **11** beobachtet.



In allen Fällen wurden die Ringschlußreaktionen von einer Photofragmentierung der Ketone begleitet. Führte man bei **1** und **8** am zum Carbonyl β-ständigen C-Atom eine Methylgruppe ein, so wurde die Fragmentierungsreaktion stark zurückgedrängt und die Ätherbildung begünstigt. Im Falle von **1** stieg die chemische Ausbeute an **2** von 20 auf 70%, und im Falle von **8** wurde die Ausbeute an **9** von 32 auf 63% erhöht.



a) $Pb(OAc)_4$; b) 190°/19 Std.

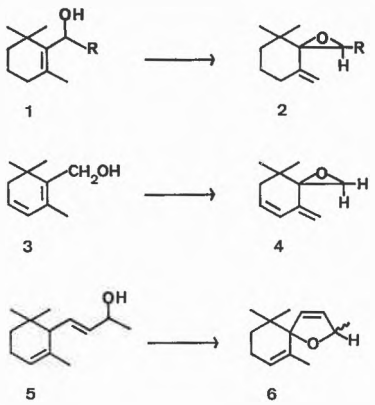
Bei der Bestrahlung von **4** konnte zudem eine Photoisomerisierung zu **8** nachgewiesen werden.

Der Spiroäther **10** wurde ferner durch Oxydation von **13** mit Blei(IV)-acetat erhalten. Weiterhin fiel der Äther **10** bei der Pyrolyse von **15** im Gemisch mit **14** an.

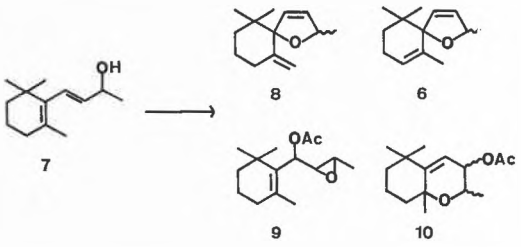
Eine ausführliche Beschreibung der Versuche erfolgt in den *Helvetica Chimica Acta*.

Autoreferat

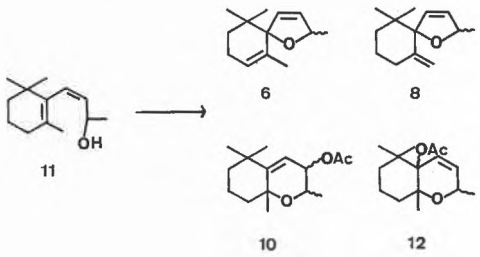
J. Ehrenfreund und H. R. Wolf (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Oxydation ausgewählter Allylalkohole mit Blei(IV)-acetat*



Die Oxydation der Allylalkohole **1,3,5,7** und **11** mit Blei(IV)-acetat in siedendem Benzol führt zu Ringschlußprodukten, deren Bildung aus dem intramolekularen Angriff des bei der Oxydation entstandenen Alkoxyradikals auf das Doppelbindungssystem resultiert. Im Falle der Alkohole vom Typ **1** und **3** darf man den Radikalangriff in α-Stellung annehmen. Ein ähnlicher Prozeß tritt vermutlich bei der Oxydation der Allylalkohole **7** und **11** auf.



Die Bildung des Schlüsselproduktes **9** macht die Annahme wahrscheinlich, daß durch den Angriff des Alkoxyradikals am α-C-Atom die *trans-cis*-Isomerisierung der Seitenkette eingeleitet wird und aus der *cis*-Konfiguration die Bildung der Äther **6**, **8** und **10** eintritt.



Oxydiert man *cis*-β-Jonol **11** mit Blei(IV)-acetat, so wird eine bevorzugte Bildung des *cis*-Produktes **6** und des Sechsringäthers **10** beobachtet.

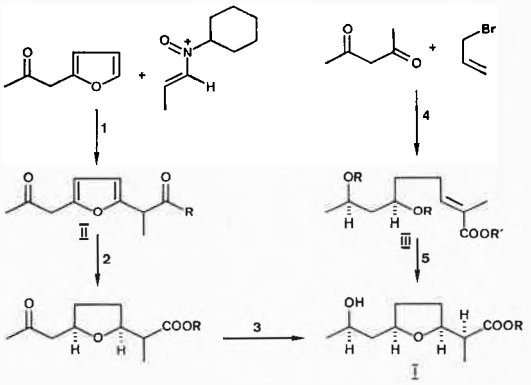
Eine ausführliche Beschreibung der Versuche erfolgt in den *Helvetica Chimica Acta*.

Autoreferat

H. Wetter und H. Gerlach (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Synthesen der Nonactinsäure*

Nonactinsäure (I, R = H) ist ein Baustein der Makrotetrolide, einer Gruppe von mikrobiellen Stoffwechselprodukten mit hoher biologischer Wirksamkeit[1]. Es wurden zwei Synthesen durchgeführt, welche stereospezifisch die Säure mit *cis*-Konfiguration der Substituenten am Tetrahydrofuranring ergeben. Die erste Synthese führt über den Ketoaldehyd II (R = H), der aus 2-Acetonylfuran durch elektrophile Substitution mit dem N-Cyclohexyl-N-propenyl-nitrosoniumion und anschließende Hydrolyse zugänglich ist. Dieses elektrophile Reagenz entsteht bei der Reaktion von α-Chlor-N-cyclohexyl-propionaldonitron[2] mit $AgBF_4$ in CH_2Cl_2 bei $-20°$. Durch Oxidation mit CrO_3 und Veresterung entsteht aus dem Aldehyd der Ketoester II ($R = OCH_3$), der nach katalytischer Hydrierung und Reduktion mit $NaBH_4$ den Nonactinsäuremethylester (I, $R = CH_3$) liefert. In der zweiten Synthese wird das Dianion des Acetylacetons mit Allylbromid in 1-Stellung zum 1-Octen-5,7-dion alkyliert[3]. Durch Reduktion entstehen daraus zwei Diole. Dasjenige mit *threo*-Konfiguration wird acetyliert und durch Ozon zum 4,6-Diacetoxy-heptanal gespalten. Dieser Aldehyd ergibt durch Wittig-Reaktion mit dem Carbanion des 1-(1-Carbomethoxyäthyl)-phosphonsäurediäthylesters den Diacetoxyester III (R = Ac) mit *threo*-Konfiguration. Dieser läßt sich durch Basenkatalyse zum Nonactinsäuremethylester (I, $R = CH_3$) zyklisieren.

Formelschema



Reagenzien: 1a) α-Chlor-N-cyclohexyl-propionaldonitron/$AgBF_4$/CH_2Cl_2, 1b) HCl/H_2O, 1c) CrO_3, 1d) CH_2N_2; 2) $H_2/Rh/CH_3OH$; 3) $NaBH_4$; 4a) 2 KNH_2, 4b) $NaBH_4$, 4c) O_3, 4d) $(C_2H_5O)_3POCH(CH_3)COOCH_3$/NaH/$(CH_2OCH_3)_2$; 5) $KOH/CH_3OH/CH_3CN$

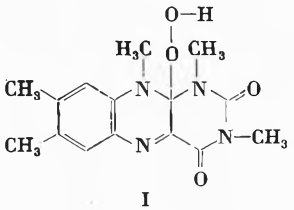
Die vorgetragenen Ergebnisse werden in den *Helv. Chim. Acta* publiziert werden.

Autoreferat

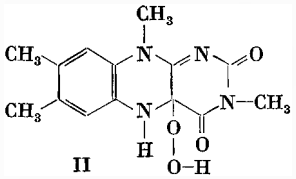
[1] W. Keller-Schierlein und H. Gerlach, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Band XXVI, Wien 1968.
[2] S. Shatzmiller, M. Petrzilka, A. Rüttimann und A. Eschenmoser, *Chimia 26* (1972) 658.
[3] R. B. Meyer und C. R. Hauser, *J. Org. Chem. 25* (1960) 158.

F. Müller (Department of Biochemistry, Agricultural University, Wageningen, The Netherlands), *Spectral Evidence for the Formation of a Flavin-Oxygen Adduct*

The reactivity of reduced flavins and flavoproteins with molecular oxygen is still an outstanding problem in the field of flavoprotein catalysis. From kinetic studies it has been concluded that a flavin-oxygen intermediate is formed during the oxidation reaction of reduced flavins with molecular oxygen. Structure I[1] and II[2] have been proposed for this intermediate. In context with other studies we have recently been

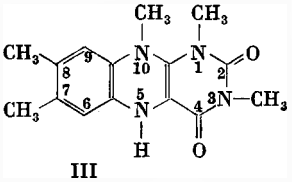


I



II

able to obtain physical evidence for the formation of such an intermediate[3]. Thus careful reoxidation of a methanolic solution of III with air yielded an intermediate exhibiting light



III

absorption maxima at about 420, 310, 260 and 240 nm, respectively. An intermediate with similar light absorption characteristics has been observed in acetonitrile solution. The absorption properties of the intermediate are strongly dependent on the polarity of the solvent, i.e. the absorption maxima are shifted to shorter wavelengths with decreasing polarity of the solvent. The intermediate is unstable in the presence of even small amounts of water, and attempts to isolate the intermediate in the crystalline state were not successful. An interesting fact is that the oxygen reactivity of III decreases dramatically in apolar solvents such as benzene or toluene. The above mentioned intermediate could not be observed under these conditions but a new species with an absorption maximum at 610 nm is formed very slowly. The final product of this reaction has been identified as the spirohydantoin derivative of III[1]. We have now found that reoxidation of III in benzene in the presence of dibenzoyl peroxide (Bz_2O_2) yields a similar intermediate as has been observed with a methanolic solution of III in the presence of O_2 and that this intermediate reacts further with O_2 to yield another intermediate showing maxima at 610 and 355 nm. The spectral changes observed after addition of Bz_2O_2 to a benzene solution of III are shown in the

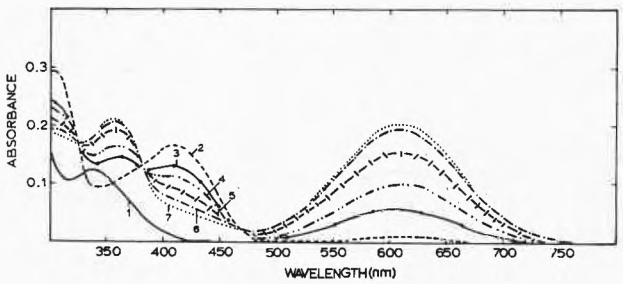
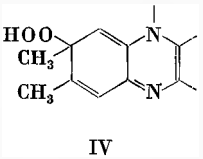
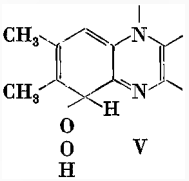


Fig. (curve 1: in the absence of Bz_2O_2; curve 2: fast formation of first intermediate after addition of Bz_2O_2; curves 3 to 7: slow transformation of first intermediate into the second intermediate). The second intermediate decomposes very slowly yielding the spirohydantoin derivative of III. Preliminary NMR measurements of the 410 nm intermediate indicate that addition occurred at position 8 or 6 of the flavin nucleus (structures IV and V). At this time we cannot state with certainty



IV



V

whether these intermediates are hydroperoxide or hydroxy derivatives of III. These intermediates are probably identical with the one observed recently by Spector and Massey[4] during the catalytic process of *p*-hydroxybenzoate hydroxylase and might represent the biological active oxygenation species. Kinetic and physical measurements on these intermediates will be published soon elsewhere.

These studies have been supported by the US PHS grants GM 11 106 and K4-GM 42 599 (Career Development Award) and the Netherlands Foundation for Chemical Research (S.O.N./Z.W.O.).

Summarized by the author

[1] H. I. X. Mager, R. Addink and W. Berends, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86* (1967) 833.
[2] P. Hemmerich, in *19th Mosbacher Colloquium*, Verlag Springer, Heidelberg 1968, p. 249.
[3] F. Müller, in *Flavins and Flavoproteins* (H. Kamin, ed.), University Park Press, Baltimore (Md.) 1971, p. 363.
[4] T. Spector and V. Massey, *J. Biol. Chem. 247* (1972) 5632.

Basler Chemische Gesellschaft

29. November 1973

Prof. Dr. J. KNABE (Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken), *Struktur-Wirkungsbeziehungen bei optisch aktiven Barbituraten*

Die therapeutisch verwendeten N-Methylbarbiturate mit zwei verschiedenen Substituenten am C-5 liegen als Racemate vor. Hexobarbital, Methylphenobarbital und einige andere N-Methylbarbiturate konnten über die N-Methylchininiumsalze in die optischen Antipoden gespalten werden. Die pharmakologische Prüfung ergab, daß (+)-Hexobarbital eine beträchtlich größere narkotische Wirksamkeit besitzt als das (−)-Enantiomer, während beim Methylphenobarbital das (−)-Enantiomer narkotisch wirksamer ist.

Die Herstellung größerer Mengen der optisch aktiven Barbiturate gelingt ausgehend von optisch aktiven disubstituierten Cyanessigestern. Dabei entsteht bei der Kondensation des gleichen Cyanessigester-Enantiomers mit Methylharnstoff der eine Barbiturat-Antipode, bei der Kondensation mit Dicyandiamid und nachfolgender Methylierung der andere. Nach diesem Verfahren wird eine Reihe von optisch aktiven N-Methylbarbituraten synthetisiert, bei denen jeweils ein C-5-Substituent variiert ist. Die Konfiguration der optisch aktiven Barbiturate sowie der Ausgangs- und Zwischenprodukte wird ermittelt durch

1. chemische Abwandlung des Barbiturates und Anwendung des Freudenbergschen Verschiebungssatzes,
2. chemische Korrelation mit Verbindungen bekannter absoluter Konfiguration,
3. Korrelation der ORD- und CD-Spektren der N-Methylbarbiturate.

Das übereinstimmende Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß alle in Äthanol rechtsdrehenden Barbiturate S-Konfiguration besitzen; die Konfiguration von Methylhexethal ist noch nicht bekannt.

Mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode wurde ermittelt, daß die optische Reinheit des chiralen Hexobarbitals und der N-Methyl-5-phenyl-5-propyl-barbitursäure nahezu 100% beträgt. Die pharmakologische Untersuchung der chiralen Barbiturate zeigte, daß bei den N-Methylbarbituraten mit einer Methylgruppe am C-Atom 5 das S(+)-Enantiomer das narkotisch wirksamere ist und daß bei Ersatz dieser Methyldurch eine Äthylgruppe das R(−)-Enantiomer die größere narkotische Wirkung besitzt. Ein aufgrund dieser Ergebnisse konstruiertes Arbeitsmodell muß noch experimentell überprüft werden.

Die optischen Antipoden der N-Methyl-5-phenyl-5-propylbarbitursäure und der entsprechenden 5-Phenyl-5-butyl-verbindung zeigen nicht eine *quantitativ*, sondern eine *qualitativ* unterschiedliche Wirkung. Hier wirkt nur das R(−)-Barbiturat narkotisch, während das S(+)-Isomer konvulsive Wirkung besitzt. Dieser Befund zeigt, welch große Bedeutung der Untersuchung der pharmakologischen Eigenschaften der Enantiomere bei racemischen Arzneimitteln zukommt.

Die pharmakologischen Untersuchungen wurden im Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Universität des Saarlandes, Direktor: Prof. Dr. W. RUMMEL, durchgeführt.

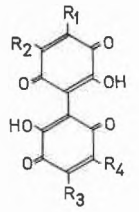
Autoreferat

Société Chimique de Genève

3 décembre 1973

ERIC STEINER et ETIENNE CHAROLLAIS (Département de Biochimie, Université de Genève), *Synthèse et biosynthèse de pigments quinoniques*

Les pigments étudiés sont: la phœnicine (I), isolée, entre autre, à partir de *Penicillium phoeniceum*, l'oosporéine (II) isolée, entre autre, à partir de *Chaetomium aureum*, la pyxiférine (III), décrite comme produit de biosynthèse d'un *lichen*, *Pyxine coccifera* et la déméthyl-pyxiférine (IV), nouveau produit, n'ayant pas été trouvé dans la nature.



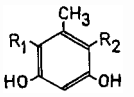
I: $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = H$
II: $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = OH$
III: $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_4 = OH$, $R_3 = H$
IV: $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = R_4 = OH$

La synthèse chimique des quatre pigments a été effectuée selon des voies de substitution aromatique ne conduisant qu'à un seul isomère; la lithiation aromatique étant un moyen particulièrement efficace. On peut résumer ces synthèses de la façon suivante:

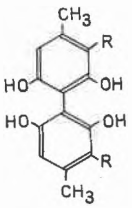
1) Lithiation spécifique d'un polyphénol méthylé dérivé du benzène ou du toluène.
2) Remplacement du lithium par de l'iode.
3) Couplage de deux dérivés iodés, convenablement choisis par la méthode d'ULLMAN (poudre de cuivre).
4) Déméthylation, à température ambiante, au moyen du tribromure de bore.
5) Oxydation du polyphénol en quinone.

Cette succession de réactions n'est pas sans évoquer le processus de biosynthèse, surtout en ce qui concerne les étapes 3) et 5).

Les biosynthèses de la phœnicine et de l'oosporéine ont été étudiées, respectivement sur *P. phoeniceum* et *Ch. aureum*. Comme la voie de l'acétate est désormais bien connue (1,2,3), nous avons synthétisé des précurseurs plus élaborés, marqués spécifiquement au ^{14}C: acétoacétate, orcine (V), acide orsellinique (VI), trihydroxytoluène (VII), acide hydroxy-orsellinique (VIII), tétrahydroxytoluène (IX), tétrahydroxy-bitolyle (X), et acide tétrahydroxy-bitolyle dicarboxylique (XI).



V: $R_1 = R_2 = H$
VI: $R_1 = H$ $R_2 = COOH$
VII: $R_1 = H$ $R_2 = OH$
VIII: $R_1 = OH$ $R_2 = COOH$
IX: $R_1 = R_2 = OH$



X: R = H
XI: R = COOH

Biosynthèse de la phœnicine

Les pourcentages d'incorporation des différents précurseurs nous laissent penser que l'orcine, l'acide hydroxy-orsellinique, le tétrahydroxy-bitolyle et le diacide correspondant, qui sont incorporés à moins de 1%, ne sont pas des intermédiaires de la biosynthèse de la phœnicine. La voie qui nous semble la plus probable est la suivante:

Acétate → Acétoacétate (9,2%)* → Acide orsellinique (11,5%) → Trihydroxytoluène (8,6%) → Leucophœnicine → Phœnicine

La transformation de l'acide orsellinique en trihydroxytoluène ne semble pas s'effectuer par l'intermédiaire de l'acide hydroxy-

orsellinique, mais procéderait en une seule étape par une «décarboxylation hydroxylante».

Biosynthèse de l'oosporéine

Parmi les précurseurs cités plus haut, on constate que ni le tétrahydroxy-bitolyle et le diacide correspondant, ni la phœnicine ne sont incorporés à plus de 0,6%. Ils ne semblent donc pas participer à la biosynthèse de l'oosporéine. Nous proposons le schéma de biosynthèse suivant:

Acétate → Acétoacétate (3,5%)* → Acide orsellinique (26,9%) → Acide hydroxy-orsellinique (20,1%) → Tétrahydroxy-toluène** (11,7%) → Leuco-oosporéine → Oosporéine

Il est difficile de placer le trihydroxytoluène (6,2% d'incorporation) dans ce schéma. Cependant, il n'est pas exclu que cette substance induise la formation d'un enzyme d'adaptation par le micro-organisme; on note, en effet, dans des conditions expérimentales favorisant l'adaptation une incorporation allant jusqu'à 21,3% (4). La transformation de l'acide hydroxy-orsellinique en tétrahydroxytoluène nous fournit un second exemple de «décarboxylation hydroxylante».

En conclusion, il semble que les biosynthèses de la phœnicine et de l'oosporéine présentent des analogies à trois niveaux:

1. passage par l'acide orsellinique,
2. couplage oxydatif entre deux molécules de tri- ou de tétraphénol,
3. oxydation en ditoluquinones.

Notons enfin que, travaillant sur des cellules intactes, la première hypothèse nous ayant permis d'aborder ce travail consiste à admettre que les précurseurs non incorporés ne font pas partie du processus de biosynthèse, alors que, peut-être, ils ne peuvent traverser la barrière cellulaire. Cette hypothèse se vérifiera en précisant la filiation des précurseurs bien incorporés, et en envisageant la possibilité d'intercaler les précurseurs peu ou pas incorporés.

Bibliographie

1. E. Charollais, S. Fliszàr et Th. Posternak, *Arch. Sci.* (Genève) *16* (1963) 474. S. Fliszàr, Thèse n° 1377, Université de Genève, 1965.
2. S. H. El Basyouni et L. C. Vining, *Can. J. Biochem. 44* (1966) 557.
3. A. J. Birch et R. I. Fryer, *Austral. J. Chem. 22* (1969) 1319.
4. E. Charollais et Th. Posternak, *C. R. Séances* S P H N *Genève*, N. S. *5* (1970) 138.

* Les chiffres ( ) indiquent le pour-cent d'incorporation du précurseur.

** Ce produit a été administré sous forme de sa *para*-quinone.

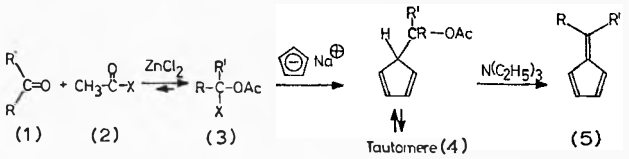
Chemische Gesellschaft Zürich

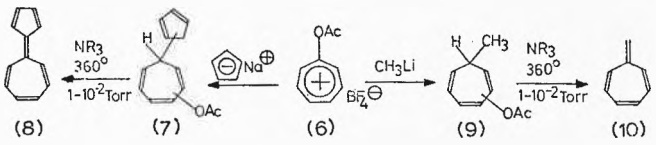
19. Dezember 1973

Markus Neuenschwander (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), *Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Fulvene und Fulvalene*

Fulven (5, R = R′ = H) und 6-Alkylfulvene (5, R = H, R′ = Alkyl) sind durch Umsatz von Natrium-cyclopentadienid mit Acetoxychlormethanen (3, X = Cl) mit guten Ausbeuten zugänglich[1,2]. Auf demselben Wege können prinzipiell auch 6,6-Polymethylenfulvene bereitet werden. Das Verfahren ist der klassischen Thiele-Synthese[3] im Falle des Grundkörpers und von in Stellung 6 substituierten Fulvenen weit überlegen; es hat sich auch zur Synthese von 6-Vinyl-, -Äthinyl-, -Aryl- und -Furyl-Fulvenen bewährt[2,4].

Die Vorteile der Methode – wenige Reaktionsschritte, tiefe Reaktionstemperaturen, aprotische Lösungsmittel und einfache Reinigung sowie die erhebliche Variationsbreite von Carbonylverbindung (1), Elektrophil (2) und Nukleophil – lassen sich zur Synthese von Siebenring- und Neunring-Fulvenen und -Fulvalenen ausnützen:

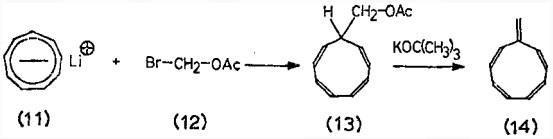




Die Reaktion von Tropon mit Acetyl-fluoroborat[5] führt zu Acetoxy-tropylium-fluoroborat (6), das sich mit Natrium-cyclopentadienid bzw. Methyllithium über die Acetoxy-alkyl-cycloheptatriene (7) und (9) zu Sesquifulvalen (8) bzw. Heptafulven (10) umsetzen läßt[6]. Allerdings ist der letzte Schritt nur über eine Gasphasen-Pyrolyse realisierbar.

Im Hinblick auf die Synthese von Nonafulven wurde eine repräsentative Reihe von 1,2-Benzo- und 1,2,3,4-Dibezofulvenen hergestellt[7]. Die im Vergleich zu Acetoxymethylcyclopentadienen (4) wesentlich kleinere Azidität der Acetoxymethyl-indene und -fluorene erfordert verschärfte Eliminierungsbedingungen: Ersetzt man Triäthylamin durch Kalium-*t*-butylat, so kann auch hier der letzte Schritt bei Temperaturen zwischen −30 und 0° durchgeführt werden.

Damit ist der Weg frei zur Synthese von Nonafulven: Der außerordentlich reaktive Grundkörper (14) kann aus Lithium-



cyclononatetraenid[8] über die einfache Reaktionsfolge (11) + (12) → (13) → (14) hergestellt und bei tiefen Temperaturen isoliert werden[9].

Die spektroskopischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen (und insbesondere der Grundkörper) zeigen, daß es sich um Nichtaromaten handelt, die sich durch das Fehlen eines diamagnetischen Ringstromes, ausgeprägte Bindungslängenalternanz und ein kleines Dipolmoment auszeichnen.

Autoreferat

1 H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche, *Helv. 48* (1965) 955.
2 R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 1037.
3 J. Thiele, *Ber. dtsch. chem. Ges. 33* (1900) 666; J. Thiele und H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem. 348* (1906) 1.
4 M. Neuenschwander, R. Iseli und R. Schmoker, *Chimia 28* (1974), im Druck.
5 F. Seel, *Z. allg. anorg. Chem. 250* (1943) 333.
6 M. Neuenschwander und W. K. Schenk, *Chimia 26* (1972) 194.
7 M. Neuenschwander, H. P. Fahrni, H. Lehmann und R. Vögeli, *Chimia 28* (1974), im Druck.
8 T. J. Katz und P. J. Garratt, *J. Amer. Soc. 85* (1963) 2852, E. A. La Lancette und R. E. Benson, *ibid. 85* (1963) 2853.
9 M. Neuenschwander und A. Frey, *Chimia 28* (1974), im Druck.

Praxis Technik Industrie

Gegenwärtig stehen die Probleme der Energieumwandlung bei Kernreaktionen mehr denn je im Vordergrund. Ohne Zweifel wirkt die Krisensituation auf dem Energiesektor beschleunigend auf ihre Lösung. Die chemische Energiegewinnung, entstamme sie Vorgängen in der Elektronenschale oder im Kern, ist zwangsläufig mit stofflicher Umwandlung verbunden. Die

stofflichen Aspekte der Kernumwandlung

bedürfen denn auch eingehender und sorgfältiger Forschung. Die Arbeiten des Eidgenössischen Institutes für Reaktorforschung bewegen sich vornehmlich in dieser Richtung. Zwei Probleme sind in den nachfolgenden Arbeiten herausgegriffen. Zwei weitere Aufsätze befassen sich mit Fragen des Umweltschutzes.

Das Februarheft der *Chimia* wird auf Fragen der Bauchemikalien im weiteren Sinne eintreten.



Die Beseitigung der abgebrannten Kernbrennstoffe

Von Jürg Peter*

1. Entstehung des nuklearen Abfalls

Bei der Energieerzeugung durch Kernreaktoren entstehen radioaktive Abfallprodukte. Diese sind zum Teil sehr langlebig und extrem toxisch. Die radioaktiven Atome können nicht durch chemische Reaktionen unschädlich gemacht werden. Dies führt dazu, daß die Menge des nuklearen Abfalls ständig zunimmt. Seine Beseitigung bildet daher ein Problem, für das in naher Zukunft eine Lösung gefunden werden muß, sollen wir und unsere Nachkommen nicht in unserer Existenz bedroht werden.

Im Kernbrennstoff werden durch den Beschuß mit Neutronen (n) zwei grundsätzlich verschiedene Arten von Kernreaktionen ausgelöst. Es sind dies die Kernspaltung und die Neutroneneinfangreaktionen. Beide führen zu radioaktiven Produkten. Bei der Kernspaltung werden zwei Spaltprodukte gebildet und zwei bis drei Neutronen freigesetzt, welche ihrerseits zu Kernreaktionen führen und damit die Kettenreaktion aufrecht erhalten:

$$^{239}\mathrm{Pu} + n \longrightarrow 2\ \text{Spaltprodukte} + 2{,}9\ n.$$

Die zweite Gruppe bilden die Neutroneneinfangreaktionen, deren wichtigste, die sogenannte (n,γ)-Reaktion, sich am Beispiel der ^{239}Pu-Brütung erläutern läßt:

$$^{238}\mathrm{U} + n \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{239}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}\mathrm{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}\mathrm{Pu}.$$

Der Ausgangskern (^{238}U) fängt ein Neutron ein und stabilisiert sich durch Ausstrahlung mehrerer Gammaquanten. Der so entstandene neue Kern (^{239}U) ist ein Isotop des Ausgangselementes. Durch β- oder α-Zerfall kann er sich in andere Elemente umwandeln (^{239}Np, ^{239}Pu).

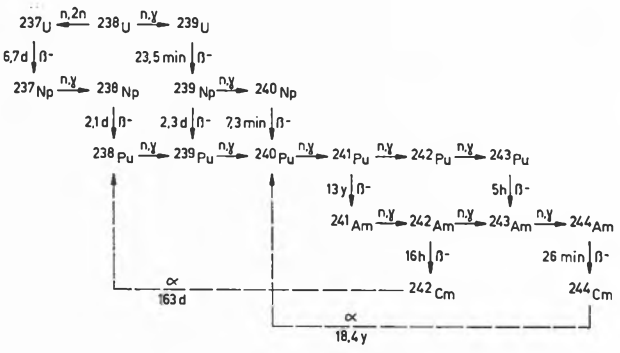


Abb. 1

Die so gebildeten neuen Elemente werden durch Neutroneneinfang weiter umgewandelt, und es entsteht eine ganze

* Dr. Jürg Peter
Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung
CH-5303 Würenlingen

Palette von Transuranen. Abb. 1 zeigt die Reaktionskette mit ^{238}U als Ausgangskern in etwas vereinfachter Form. Sie könnte noch weiter geführt werden bis zum Einsteinium. Bei diesem Element bricht sie ab, da die α-Zerfälle, wie z. B. beim ^{242}Cm, Schleifen in der Kette bilden. Einige dieser künstlich gebildeten Atome sind spaltbar und erhöhen damit den Wert des Brennstoffes. Insbesondere sind hier das ^{239}Pu und ^{241}Pu zu nennen. Theoretisch wäre es möglich, einen Brennstoff so lange im Reaktor zu belassen, bis alles Uran aufgebraucht und das dabei entstandene Plutonium gespalten wäre. In der gegenwärtigen Generation von Reaktoren ist dies jedoch nicht möglich, da sich der feste Brennstoff von einem gewissen Abbrand an als mechanisch zu unstabil erweist. Man muß dann das Uran und das Plutonium zur Weiterverwertung aus dem unvollständig abgebrannten Brennstoff isolieren.

2. Die heutige Wiederaufarbeitung des Brennstoffs

Fast alle Kernenergie ist bisher in Leichtwasser- und Magnox-Reaktoren erzeugt worden. In diesen Reaktoren liegt der Brennstoff als Uranoxid bzw. Uranmetall vor. Die heute bestehenden Wiederaufarbeitungsanlagen sind denn auch auf diese Brennstofftypen ausgerichtet. In diesen Anlagen wird das Uran und das Plutonium abgetrennt und in den Brennstoffzyklus zurückgeführt. Die Spaltprodukte und die Transplutoniumelemente fallen als nuklearer Abfall an (Abb. 2).

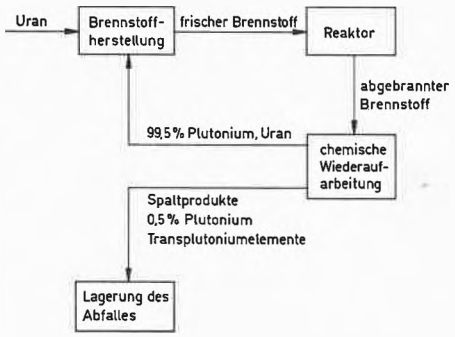


Abb. 2

Tabelle 1. Wiederaufbereitungsanlagen in der westlichen Welt

Anlage	Standort	Brennstoff-Durchsatz t/Jahr	Verfahren
HAPO	USA	–	Redox, Purex
Savannah River	USA	–	Purex
ICPP	USA	–	Purex
EBR-II-FCF	USA	–	Schmelzreinigung
NFS	USA	300	Purex
MFRP	USA	300	Aquafluor
Barnwell	USA	1500	Purex
Windscale	England	1500	Butex, Purex
Dounreay	England	–	Purex
Marcoule	Frankreich	–	Purex
Cap de la Hague	Frankreich	600	Purex
Eurochemic	Belgien	80	Purex
Kjeller	Norwegen	3	Purex
EUREX I	Italien	10	Purex
ITREC	Italien	–	Thorex
WAK	Deutschland	40	Purex
JEN	Spanien	10	Purex
Trombay	Indien	80	Purex
Tokai Mura	Japan	200	Purex

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß praktisch alle diese Trennverfahren auf Flüssig-Flüssig-Extraktionen beruhen (Purex, Butex, Thorex, Redox), wobei der Purex-Prozeß die größte Verbreitung gefunden hat. Bei diesem Verfahren wird der Brennstoff in Salpetersäure gelöst und hierauf sechswertiges Uran und vierwertiges Plutonium in eine Tributylphosphat-haltige organische Phase extrahiert. Das Plutonium läßt sich, nach Reduktion in den dreiwertigen Zustand, selektiv aus der organischen Phase auswaschen. Der wässerige Rückstand enthält die Spaltprodukte und die Transplutoniumelemente. Er wird aufkonzentriert und gelagert, bis die kurzlebigen Spaltprodukte vollständig zerfallen sind.

Einige der Spaltprodukte emittieren, im Gegensatz zu Uran und Plutonium, harte Gammastrahlung. Ihre Handhabung erfordert umfangreiche Abschirmungen gegen diese Strahlung. Wird das spaltbare Material nicht vollständig von den Spaltprodukten befreit, so ist seine Wiederverwendung in den normalen Anlagen für die Brennstoffherstellung nicht möglich, da diese ohne Gammaabschirmung arbeiten. Man ist daher bestrebt, bei der Wiederaufarbeitung absolut spaltproduktfreies Uran und Plutonium zu erhalten. Dies geht auf Kosten der Spaltstoffausbeute; es gelangen bei den genannten Extraktionsprozessen rund 0,5% des Urans und Plutoniums mit den Transplutoniumelementen in den Abfall.

Der Abfall aus den Wiederaufarbeitungsanlagen wird heute in flüssiger Form in Behältern aus Stahl eingelagert. Zur Abführung der Zerfallswärme werden die Lösungen durch wasserdurchströmte Kühlschlangen gekühlt. Diese Lagerung in flüssiger Form ist von der Erfüllung der Sicherheitsanforderungen weit entfernt. Dies geht allein daraus hervor, daß schon bei mehreren dieser Behälter Lecks aufgetreten sind, wobei zum Teil erhebliche Mengen der radioaktiven Lösung im Untergrund versickert sind. Diese Unfälle ereigneten sich trotz sorgfältiger Überwachung. Nimmt die Menge der gelagerten Aktivität noch zu, so steigt naturgemäß auch die Wahrscheinlichkeit von schwerwiegenden Unfällen.

Die Lagerung in flüssiger Form läßt sich nur solange als Endlagerung verantworten, als die angesammelte Aktivität verglichen mit der natürlichen Aktivität klein ist. Die Ozeane z. B. weisen diesbezüglich eine recht ansehnliche Kapazität auf, enthalten sie doch 500 Milliarden Ci*, wovon rund eine Milliarde auf das Radium entfällt, welches zu den toxischsten Radionukliden gehört. Daß diese Größenordnungen aber bereits in nächster Zukunft durch den nuklearen Abfall erreicht werden, zeigt die Tabelle 2. Diese enthält die wichtigsten langlebigen Spaltprodukte und Transurane, welche schätzungsweise in den Vereinigten Staaten anfallen werden.

3. Varianten der Endlagerung

Der einfachste Weg, diese Abfälle endgültig zu beseitigen, liegt wohl darin, daß man die radioaktiven Stoffe in eine feste Form überführt und diese dann an einem möglichst sicheren Ort einlagert. Nach dem heutigen Stand der Technik ist diese Endlagerung in fester Form der allein gangbare Weg zur Verringerung des Raumbedarfs und zur Erhöhung der Sicherheit der Lagerstätten. Für die Verfestigung stehen zwei Verfahren im Vordergrund, nämlich die Calcinierung unter Zusatz eines Inertstoffes (z. B. Aluminiumnitrat) und das Einschmelzen in Phosphatgläser.

Bezüglich der Sicherheit der Lagerstätten müssen ungeheuer strenge Forderungen gestellt werden. Will man den Abfall so lange lagern, bis die Aktivität auf ein harmloses Maß abgesunken ist, so dauert dies, wegen der großen Halbwertszeiten einiger Transurane, rund eine Million Jahre.

Während dieser Zeit darf, aus naheliegenden Gründen, keine Aktivität in die Biosphäre gelangen. Bei der Auswahl der Lagerstätten muß man daher alle langfristig in Frage kommenden Einwirkungen in Betracht ziehen, welche zu einer Zerstörung des eingelagerten Materials führen könnten. Es sind dies z. B. Kriegshandlungen, Sabotage, Erdbeben, vulkanische Eruptionen, Grundwasserströme. Als besonders sicher gelten diesbezüglich die Salzlager, welche nach ihrer Ausbeutung ver-

* 1 Ci = 1 Curie = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Zerfälle pro Sekunde.

wendet werden könnten. Diese Salzlager sind mehrere Millionen Jahre alte fehlerfreie geologische Strukturen. Bilden sich aus irgendeinem Grund Risse, so verschließen sich diese dank der Plastizität des Salzes von selbst wieder. Da das Salz sehr gut wasserlöslich ist, darf man annehmen, daß diese Salzablagerungen über Jahrmillionen nicht durch zirkulierendes Grundwasser berührt worden sind. Das Salz weist eine gute Wärmeleitfähigkeit auf, so daß sich eine künstliche Kühlung erübrigt. Man hat im Gegenteil vorgeschlagen, die Zerfallswärme des Abfalls für die Selbstversenkung auszunützen. Diese unter der Bezeichnung «Operation heißer Maulwurf» bekanntgewordene Methode sieht vor, die Abfälle kurz nach der Entnahme aus dem Reaktor so stark zu konzentrieren, daß die Strahlungswärme genügen würde, um Abfallkapseln durch das Salz hindurchzuschmelzen. Die Sinkgeschwindigkeit nimmt bei diesem Prozeß mit zunehmender Abklingzeit ab, und die Kapseln kämen in Tiefen von einigen hundert Metern zum Stillstand. Diese Methode würde die Kapazität einer solchen Salzmine gewaltig erhöhen, und dank der Abschirmwirkung der über dem Abfall liegenden Salzschichten könnten die Stollen gefahrlos betreten werden.

Es ist auch vorgeschlagen worden, die Abfälle durch eine analoge Selbstversenkungsmethode unter der Eiskappe der Antarktis zu lagern. Die in Frage kommenden Stellen sind weit von bewohnten Gebieten entfernt und praktisch frei von Erdbeben und Vulkanausbrüchen. Zudem weiß man, daß hier die Temperatur über eine Million Jahre unter dem Gefrierpunkt lag. Die tatsächliche Demonstration der Sicherheit eines solchen Lagers erfordert jedoch noch umfangreiche Forschungsarbeiten. So weiß man noch wenig über den möglichen Transport des Abfalls in oder unter dem Eis in horizontaler Richtung. Dies ist besonders wichtig im Hinblick auf eine Verwendung des Polareises als Trinkwasserreservoir.

Für den Einbau in geologische Formationen kommen bergmännische Methoden in Frage oder man könnte auch versuchen, den Abfall an Stellen im Ozean zu versenken, wo die Sedimentation besonders rasch verläuft. Falls es gelingt, Behälter zu entwickeln, die dem korrosiven Angriff des Salzwassers bis zum vollständigen Einbau in die neugebildeten Gesteinschichten standhalten, so ist dies wohl eine der elegantesten Methoden, die radioaktiven Stoffe von der Biosphäre fernzuhalten.

Schließlich verdient noch die Möglichkeit Erwähnung, die radioaktiven Lösungen direkt in Höhlen einzuleiten, welche durch unterirdische Atomexplosionen geschaffen worden sind. Wegen der Zerfallswärme verdampfen die Lösungen, während die radioaktiven Stoffe auf der Innenfläche der Höhle zurückbleiben. Der austretende Dampf muß kondensiert und zur Kühlung der Abfälle wieder in die Höhle eingeleitet werden. Sobald die Lagerstätte genügend Abfall enthält, wird die Kühlung abgebrochen. Dies hat zur Folge, daß das Gestein zusammenschmilzt und so der Abfall in unlöslicher Form fixiert wird. Die größte Gefahr dieser Methode liegt wohl in einem unkontrollierten Versickern der Lösungen durch Risse im Gestein.

Mit Ausnahme der Einlagerung in Bergwerken ist all diesen Methoden gemeinsam, daß wir die Kontrolle über die Abfälle verlieren und der Zugriff in einem späteren Zeitpunkt fast unmöglich wird. Dies sollte wenn immer möglich vermieden werden, da in nicht allzu ferner Zukunft die Möglichkeit bestehen wird, die langlebigen Radionuklide auf physikalischem Weg in stabile Atome umzuwandeln. Erst wenn dies gelingt, darf behauptet werden, das Problem der Abfallbeseitigung sei endgültig gelöst. Man sollte darum die jetzt gebildeten und eingelagerten Abfälle für solche Vernichtungsmethoden bereithalten. Diese Einsicht scheint sich bei den verantwortlichen Stellen allmählich durchzusetzen. So plant man jetzt in den USA, alle radioaktiven Abfälle zu verfestigen und bis zu 100 Jahren in massiven Betonbunkern zu lagern. Erst dann werden sie der inzwischen entwickelten Endlagerung oder Umwandlung zugeführt.

Tabelle 2. Geschätzter radioaktiver Abfall in den USA

		1980	1990	2000
Installierte Kapazität 10^3 MW(e)		180	370	760
Nuklid	Halbwertszeit (Jahre)	Akkumulierte Aktivität in MCi		
^{90}Sr	28	990	4600	9 600
^{137}Cs	30	1360	6500	15 600
^{238}Pu *	86	1,4	8	21
^{239}Pu *	$2{,}4 \cdot 10^4$	0,035	0,24	1,3
^{240}Pu *	6600	0,05	0,4	1,9
^{241}Pu *	14	9	47	190
^{241}Am	433	3	23	121
^{243}Am	7950	0,26	1,5	5,2
^{244}Cm	18	31	137	255

* Unter der Annahme, daß 0,5% des Plutoniums in den Abfall gelangen.

4. Verbesserung der Wiederaufarbeitungsmethoden, Transmutation

Die Gefährlichkeit der Abfälle ist hauptsächlich durch die in Tabelle 2 aufgeführten langlebigen Nuklide gegeben. Die wichtigsten Spaltprodukte (^{90}Sr und ^{137}Cs) stellen zwar die Hauptaktivität dar, wegen der viel größeren Halbwertszeit bedingen die Aktiniden jedoch eine Lagerung über rund eine Million Jahre, falls man die Aktivität bis auf unschädliche Reste abklingen lassen will. Würde es gelingen, die Spaltprodukte von den Aktiniden zu befreien, so würde eine Lagerung während 1000 Jahren bereits genügen. Daß eine solche Lagerung technisch möglich ist, leuchtet ein, kennen wir doch von Menschen geschaffene Bauten, die weit größere Zeitspannen schadlos überstanden haben.

Eine leicht zu realisierende Verbesserung der heute praktizierten Wiederaufbereitung besteht darin, daß man alle Aktiniden, d.h. auch die Transplutoniumelemente, in die Brennstoffabrikation zurückführt (Abb. 3). Die in Abb. 1 dargestellte Reaktionskette wird damit endlos weitergeführt. Gewisse Nuklide dieser Kette sind spaltbar. So z.B. ^{239}Pu, ^{241}Pu und ^{242}Am. Durch die Spaltung werden laufend Aktinidenatome in die harmloseren Spaltprodukte umgewandelt, und es bildet sich nach einer gewissen Zeit ein stationärer Zustand, bei welchem die Bildungsrate und die Umwandlungsrate der Aktiniden gleich groß sind. Die Menge der Aktiniden im Reaktor nimmt dann nicht mehr zu. Man wird also die Aktiniden auf elegante Art los, muß dafür aber eine gewisse Verteuerung des Brennstoffkreislaufes in Kauf nehmen. Diese Verteuerung rührt einmal davon her, daß die Aktiniden der Kettenreaktion einen gewissen Anteil der Neutronen entziehen. Man rechnet aber, daß dieser Reaktivitätsverlust in Leichtwasserreaktoren weniger als 1% beträgt. Man kann ihn dadurch wettmachen, daß man etwa 2% mehr Brennstoff in den Reaktor einsetzt. Zum andern muß man bei der Brennstoffherstellung Abschirmungen gegen Neutronen anbringen, da sich einige der Transplutoniumelemente spontan spalten.

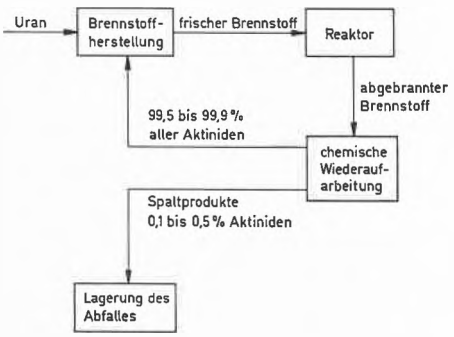


Abb. 3

Mit der in Abb. 3 dargestellten Wiederaufbereitung, die mit Flüssig-Flüssig-Extraktionen arbeitet, könnte die Aktinidenaktivität im Abfall um einen Faktor 200 bis 1000 erniedrigt werden. Bessere Dekontaminationsfaktoren sind kaum zu erreichen, da die Lösungen durch die Strahlungswärme der Radioisotope erhitzt und durch die Radiolyse ständig in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert werden. Bei Brennstoffen aus den für die Zukunft geplanten Brutreaktoren rechnet man mit einem rund fünfmal höheren Abbrand als bei den heutigen Brennstofftypen. Die Strahlungsintensität pro Kilogramm Brennstoff wird damit ebenfalls um etwa einen Faktor 5 höher sein. Wegen der dadurch bedingten starken Radiolyse dürfte die Aufarbeitung mit den heutigen Extraktionsmethoden dannzumal auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen. Es wird daher eine interessante Aufgabe für die Chemiker sein, Reaktionen zu finden, welche durch die intensive Strahlung nicht beeinflußt werden. Am meisten verspricht man sich diesbezüglich von Extraktionen aus Metallschmelzen und geschmolzenen Salzen.

Die Strahlungsleistung der Abfallprodukte nimmt während der Lagerung ab. Ein Jahr nach der Entnahme aus dem Reaktor muß man mit einer Leistung von 200 Watt pro Kilogramm Spaltprodukte rechnen. In zehn Jahren reduziert sich dieser Wert auf 10 Watt pro Kilogramm. Eine weitere Möglichkeit, die Aktiniden quantitativ aus dem Abfall zu eliminieren, besteht daher darin, daß man die Spaltprodukte zunächst nur grob abtrennt und eine gewisse Verunreinigung durch Aktiniden in Kauf nimmt. Hierauf läßt man den Abfall während einiger Jahre oder Jahrzehnte abklingen und arbeitet ihn anschließend nochmals auf.

Zu diesem Zeitpunkt können die Aktiniden sauber abgetrennt werden, da dann die viel schwächere Strahlung die chemischen Reaktionen kaum mehr beeinflußt. Die erste Grobtrennung ist notwendig, da das spaltbare Material einen Kapitalwert repräsentiert, für welchen bei langfristiger Lagerung prohibitive Zinsen entrichtet werden müßten.

Durch die getrennte Behandlung der Spaltprodukte und der Aktiniden ist man einer endgültigen, gefahrlosen Abfallbeseitigung bereits recht nahe gerückt. Die Aktiniden können dann in den bestehenden Reaktoren «verbrannt», d.h. in harmlosere Spaltprodukte umgewandelt werden. Die wichtigsten Spaltprodukte ihrerseits zerfallen bei der Lagerung in relativ kurzen Zeitspannen. Betrachtet man eine Aufstellung der langlebigen Spaltprodukte, so sieht man, daß diese Aussage nur für die wichtigsten zwei, nämlich ^{137}Cs und ^{90}SR

Tabelle 3. Spaltprodukte aus einem Druckwasserreaktor (nach zehn Jahren Lagerung)

Nuklid	Halbwertszeit (Jahre)	Aktivität (Curies)
^{137}Cs	30	$7{,}7 \cdot 10^{4}$
^{90}Sr	28	$5{,}3 \cdot 10^{4}$
^{99}Tc	$2{,}1 \cdot 10^{5}$	$1{,}33 \cdot 10^{1}$
^{93}Zr	$1{,}5 \cdot 10^{6}$	2,69
^{135}Cs	$2 \cdot 10^{6}$	$7{,}4 \cdot 10^{-1}$
^{126}Sn	10^{5}	$6{,}7 \cdot 10^{-1}$
^{79}Se	$6{,}5 \cdot 10^{4}$	$3{,}0 \cdot 10^{-1}$
^{107}Pd	$7 \cdot 10^{6}$	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$
^{129}J	$1{,}7 \cdot 10^{7}$	$3{,}5 \cdot 10^{-2}$

zutrifft. In Tabelle 3 sind die in einem typischen Druckwasserreaktor anfallenden Spaltprodukte aufgeführt. In dieser Zusammenstellung sind nur die Nuklide mit einer Halbwertszeit von mehr als 20 Jahren berücksichtigt. Ebenfalls weggelassen sind diejenigen mit einer Halbwertszeit von mehr als 10^9 Jahren. Bei diesen Nukliden ist die spezifische Halbwertszeit sehr klein und vergleichbar mit derjenigen des in der Natur vorkommenden Kaliums und Urans. Diese Produkte stellen daher kaum eine Gefahr dar. Hingegen zerfallen die Spaltprodukte mit 10^4 bis 10^7 Jahren Halbwertszeit während der Lagerung in keinem nennenswerten Ausmaß. Sie fallen zwar, verglichen mit Strontium und Caesium, in kleinen Mengen an; ihre Aktivitäten sind 10^3 bis 10^6 mal geringer. Sie treten jedoch in Erscheinung, sobald das ^{90}Sr und ^{137}Cs abgeklungen ist.

Für die Beseitigung dieser sehr langlebigen Spaltprodukte stehen zwei Möglichkeiten offen. Entweder man deponiert den Abfall in einer endgültigen Lagerstätte, oder man wandelt ihn durch Neutroneneinfangreaktionen in stabile Nuklide um. Da es sich nur um relativ kleine Mengen handelt, kann die Gefährlichkeit der Lagerung dadurch vermindert werden, daß man jedes Spaltprodukt mit stabilen Isotopen desselben Elementes so stark verdünnt, daß die spezifische Aktivität auf ein harmloses Maß reduziert ist. Eine Entmischung dieser Isotope braucht nicht befürchtet zu werden, da Reaktionen, die zu Isotopenseparationen führen, in der Natur kaum vorkommen. Diese Isotopenverdünnung läßt sich auf alle Spaltprodukte anwenden mit der einzigen Ausnahme des Technetiums, von welchem keine stabilen Isotope existieren.

5. Transmutation der Spaltprodukte

Die radioaktiven Spaltprodukte lassen sich im Prinzip in einem Neutronenfluß in stabile Nuklide umwandeln. So erhält man aus dem ^{129}J durch eine (n, γ)-Reaktion das ^{130}J, welches mit einer Halbwertszeit von 30 Stunden zum stabilen ^{130}Xe zerfällt:

$$^{129}J \xrightarrow{n,\gamma} {}^{130}J \xrightarrow[30\ h]{\beta^-} {}^{130}Xe.$$

Wenn man alle anfallenden Spaltprodukte, nach einer gewissen Lagerzeit, in einen Kernreaktor zurückführen würde, dann würde sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht einstellen, bei welchem gleich viele Spaltprodukte gebildet bzw. in den Reaktor zurückgeführt wie umgewandelt würden, d.h. die Menge der Spaltprodukte würde konstant bleiben. In den heutigen Reaktoren ist dies für die Aktiniden möglich, nicht aber für die Spaltprodukte, da die letzteren sehr kleine Neutronen-Einfangsquerschnitte aufweisen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist proportional zum Einfangsquerschnitt, zum Neutronenfluß und zur Menge Spaltprodukte. Bei den heute realisierbaren Neutronenflüssen von maximal $5 \cdot 10^{15}\ n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ würden im Gleichgewichtszustand so große Mengen von Spaltprodukten im Reaktor vorliegen, daß er ein kaum zu verantwortendes Sicherheitsrisiko darstellen würde. Günstige Verhältnisse treten erst bei Neutronenflüssen von $10^{17}\ n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ oder mehr auf. Solche Flüsse sind im Fusionsreaktor zu erwarten, womit die Umwandlung der Spaltprodukte möglich sein wird, sobald der Fusionsreaktor die technische Reife erreicht hat.

Bei der Verschmelzung von Deuterium mit Tritium oder Deuterium werden Neutronen frei, welche für die Umwandlung der Spaltprodukte verwendet werden könnten:

$$^2H + {}^2H \longrightarrow {}^3He + n,$$
$$^2H + {}^3H \longrightarrow {}^4He + n.$$

Theoretisch gesehen ist die Umwandlung der Spaltprodukte an der Oberfläche eines Fusionsreaktors eine ausgezeichnete Methode, weil keine neuen Spaltprodukte gebildet werden. Da diese Reaktoren noch weit von ihrer Verwirklichung entfernt sind, drängt sich aber die Frage nach anderen Möglichkeiten auf, die Spaltprodukte zu «verbrennen». Hier stößt man auf den sogenannten Spallationsreaktor: Beschießt man ein schweres Element mit hochenergetischen Protonen, so werden Neutronen gleichsam aus dem Target verdampft. Da pro Proton mehrere Neutronen austreten, lassen sich so sehr hohe Neutronenflüsse erreichen. In einem typischen Spallationsreaktor würde z.B. ein 500-MW-Strahl von 10 BeV Protonen einen thermischen Neutronenfluß von $2 \cdot 10^{17}\ n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ erzeugen, was für die Umwandlung von Spaltprodukten bei weitem ausreicht.

Obschon ein solcher Spallationsreaktor technisch leichter zu realisieren sein dürfte als ein Fusionsreaktor, werden wir in der nahen Zukunft nicht in der Lage sein, die Spaltprodukte auf diesem Wege zu «verbrennen». Als letzte Möglichkeit verbleibt uns noch ein außerordentlich leistungsfähiger «Brenner» in Form der Sonne. In ihr würden unsere Abfälle endgültig versinken und umgewandelt werden. Die Sonne steht uns auch völlig kostenlos zur Verfügung. Leider scheitert diese Methode am Problem des Transportes. Beim heutigen Stand der Raketentechnik muß man, früher oder später, mit einem Fehlstart rechnen. Da die Abfälle, wegen der hohen Transportkosten, in sehr konzentrierter Form verpackt sein müßten, würde ein einziger solcher Fehlstart, verbunden mit einer Zerstörung des Transportbehälters, zu einer radioaktiven Verseuchung unserer Umwelt von katastrophalem Ausmaß führen.

Wie man sieht, ist das Problem der restlosen Beseitigung des radiaktiven Abfalls noch nicht gelöst. Es zeichnen sich jedoch bereits Möglichkeiten ab, dank der Technologie der Zukunft die radioaktiven Abfälle in eine harmlose Form umwandeln zu können. Nicht nur die technische Durchführbarkeit, sondern auch die Kosten für die Beseitigung der abgebrannten Kernbrennstoffe werden den einzuschlagenden Weg entscheidend beeinflussen. Die bisherigen Schätzungen besagen übereinstimmend, daß die Beseitigung der bei der Stromerzeugung anfallenden Abfälle mit keiner der obigen Methoden den Strompreis um mehr als 10% erhöhen werde. Bei den heute üblichen Schwankungen auf den Energie- und Rohstoffpreisen und angesichts des erreichten Nutzens ist dieser Mehrpreis verschwindend klein. Es ist allerdings zu bedenken, daß diese Werte nur für den Gleichgewichtszustand zutreffen, in welchem die erzeugten Abfälle laufend beseitigt werden.

Im Moment ist dies absolut nicht der Fall; wir leben auf diesem Gebiet nach dem Motto: «Konsumiere heute, zahle morgen.» Dies zeigt sich besonders deutlich bei den flüssig gelagerten Abfällen in den Aufarbeitungsanlagen. So rechnet man bei der Eurochemic in Belgien, daß die endgültige Beseitigung der heute dort gelagerten Abfälle die Aufbaukosten der gesamten Wiederaufarbeitungsanlage übersteigen wird.

Es ist daher unsere vordringliche Aufgabe, die Methoden zur Auftrennung und Lagerung möglichst rasch und effektiv zu verbessern, damit der Berg an unverarbeiteten Abfällen nicht ins Unermeßliche schwillt, bevor die Verfahren zur endgültigen Beseitigung bereitstehen.

Literatur

1. H.C. Claiborne, *ORNL-TM-3964* (1972), Neutron-Induced Transmutation of High-Level Radioactive Waste.
2. J. Donea, *Euro-Spectra 11* (1972) 4, 102, Operation «Heißer Maulwurf».
3. F. Gera und D.G. Jacobs, *ORNL-4762* (1972), Considerations in the Long-Term Management of High-Level Radioactive Wastes.
4. A.F. Rupp, *ORNL-4776* (1972), A Radioisotope-Oriented View of Nuclear Waste Management.
5. W.C. Wolkenhauer, *BNWL-SA 4232* (1972), The Controlled Thermonuclear Reactor as a Fission Product Burner.
6. E.J. Zeller und D.F. Saunders, *COO-1057-59* (1972), Radioactive Waste Disposal. A Suggestion for a Permanent International Polar High-Level Radioactive Waste Repository.
7. J.O. Blomeke und J.P. Nichols, *ORNL-TM-4224* (1973), Commercial High Level Waste Projections.



Chemische Probleme bei der Herstellung von Radioisotopen

Von E. Loepfe*

1. Einleitung

Der Einsatz von radioaktiven Isotopen in Medizin, Wissenschaft und Technik erlebt seit einigen Jahren eine Breitenentwicklung, deren weiterer Verlauf kaum abzusehen ist. Die Erfahrung mehrerer Wissenschafter-Generationen und eine nicht mehr überschaubare Literatur machen deutlich, daß der Beizug eines Radioisotops in irgendeiner wissenschaftlichen Verhaltensstudie seit langem nicht mehr als eine mit dem Fluidum des Magischen umgebene Exklusivität angesehen werden darf, mit der sich an Fachtagungen Furore machen ließe. Vernünftige gesetzliche Grundlagen – in unserem Fall die eidgenössische Verordnung über den Strahlenschutz vom 19. April 1963 – haben zudem im Umgang mit diesen Substanzen eine Sicherheit gebracht, welche ihre Gefährlichkeit kaum höher einstufen läßt als die eines organischen Lösungsmittels, sofern sie in zweckentsprechenden Installationen und durch zuverlässiges und geschultes Personal zum Einsatz kommen.

* Dr. Edmund Loepfe
Produktionsleiter der Abteilung Isotopenproduktion
Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung
5303 Würenlingen

Im folgenden Beitrag wird versucht, aufzuzeigen, wie mannigfaltig die Probleme sind, denen der Chemiker bei der Herstellung von Radioisotopen und markierten Verbindungen begegnet. Ein interessantes Tätigkeitsfeld öffnet sich hier jenem Wissenschafter, der weniger auf einem engen Spezialgebiet in die letzten Tiefen vordringen als vielmehr sein chemisches Allgemeinverständnis auf den verschiedensten Gebieten der allgemeinen, präparativen und analytischen Chemie einsetzen möchte. Deshalb sei im folgenden aus dem Alltag eines Chemikers, der sich mit der Herstellung von Radioisotopen und radioaktiv markierten Verbindungen befaßt, etwas «aus der Schule geplaudert».

2. Chemische Probleme bei der Herstellung von Radioisotopen und markierten Verbindungen

Ein radioaktives Präparat wird im allgemeinen stets nach dem gleichen Grundschema hergestellt:

a) Ein geeignetes inaktives Material, ein sogenanntes «Target», wird in einem Kernreaktor oder im ausgelenkten Strahl eines Zyklotrons mit jener Teilchensorte bestrahlt, die auf

Grund einer Kernreaktion ein bestimmtes inaktives Nuklid dieses Targets in das gewünschte Radioisotop überführt. Es entsteht dabei ein Gemisch von radioaktiven und inaktiven Nukliden gleicher oder verschiedener chemischer Elemente.

b) Das interessierende Radionuklid wird zusammen mit den inaktiven Isotopen des gleichen Elementes mit Hilfe von klassischen chemischen Methoden aus dem Gemisch abgetrennt.

c) Das abgetrennte Element, das das gewünschte Radioisotop in einer bestimmten Anreicherung enthält, wird in einen chemisch definierten und für die Weiterverarbeitung geeigneten Zustand übergeführt. Es liegt dann meist in wäßriger Lösung vor, wobei Oxidationsstufe, *p*H, spezifische Aktivität (= Curie/g Element) und Konzentration bekannt sein müssen.

d) Das radioisotophaltige Element wird bei genau eingehaltenen chemischen Bedingungen in ein inaktives Molekül eingebaut. Dies kann durch Voll- oder Teilsynthese, Isotopenaustausch oder Komplexbildung erfolgen.

Der Werdegang eines radioaktiven Präparates läßt sich demnach mit dem folgenden Schema darstellen:



Jeder dieser Schritte schließt chemische Vorgänge in sich, die durch den Tatbestand der Radioaktivität ihre Besonderheiten aufweisen. Von diesen soll nachfolgend die Rede sein.

2.1 Bestrahlung

Es herrscht die weitverbreitete Meinung vor, daß sich eine einfache Substanz chemisch nicht verändert, wenn sie einem Teilchenstrom ausgesetzt wird, da ja dabei «nur» Kernreaktionen stattfinden. Im Zusammenhang mit der Neutronenaktivierungsanalyse spricht man denn auch von einer zerstörungsfreien Analysenmethode. Nun muß man aber wissen, daß sowohl in den Bestrahlungskanälen eines Reaktors, vor allem aber im bestrahlten Gut selber durch den schon während der Bestrahlung einsetzenden radioaktiven Zerfall Temperaturen von weit über 100 °C auftreten können. Um eine Verunreinigung der Bestrahlungskanäle mit radioaktivem Material zu vermeiden, wird das Bestrahlungsgut zudem in Quarzampullen oder Aluminiumhülsen gasdicht eingeschlossen. Damit dürfen aber im Innern dieser Kapseln keine hohen Drücke auftreten, was der Fall wäre, wenn das Target-Material bei diesen erhöhten Temperaturen Gase freisetzen würde. Die genaue Kenntnis über das thermochemische Verhalten der Substanzen, die bestrahlt werden sollen, ist demnach unumgänglich. Es wäre z. B. ideal, zur Herstellung von Br-82 Ammoniumbromid zu bestrahlen, da sich in dieser Verbindung bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen nur das Bromatom aktivieren läßt. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß sich diese Verbindung bei höheren Temperaturen zersetzt, was ihre Einsetzbarkeit bezüglich Menge und Bestrahlungsdauer stark einschränkt. Eine weitere einschränkende Erscheinung ist die sogenannte Radiolyse, d. h. das Phänomen, daß die beim radioaktiven Zerfall auftretende Energiestrahlung zur Spaltung von Elektronenpaarbindungen und damit zur Bildung von Radikalen und neuartigen Verbindungen führt, die mit dem ursprünglichen Target-Material chemisch reagieren und so ebenfalls zu Temperatursteigerungen und Gasbildungen führen können. So erklärt es sich, daß sich eine radioaktiv markierte Verbindung nur in den seltensten Fällen durch bloßes Bestrahlen der entsprechenden inaktiven Substanz gewinnen läßt, sondern daß sich als Ausgangsmaterialien für diese Verbindungen nur eine kleine Gruppe von thermisch sehr stabilen Substanzen eignet.

2.2 Isolierung

Der chemischen Natur des Bestrahlungsgutes (Metalle, einfache mineralische Stoffe wie Oxide und Carbonate) entsprechen die Aufarbeitungsmethoden: es handelt sich meistens um Löse- oder Aufschlußoperationen, gefolgt von einfachen Trennvorgängen wie Destillieren, Extrahieren, Ionenaustausch, Fällen und Rekristallisieren. Dabei sieht sich der Chemiker oft vor das Problem gestellt, daß neben dem gewünschten Radioisotop eine ganze Reihe von radioaktiven Verunreinigungen entstehen. Diese Tatsache hat drei Gründe:

a) Viele natürliche Elemente stellen ein Gemisch von stabilen Isotopen dar. Wenn in der Massenreihe eines Elementes zwischen den stabilen Kernen instabile Isotope auftreten, so fallen bei der Bestrahlung des natürlichen Isotopengemischs mehrere Radioisotope dieses Elementes an. So bilden sich beispielsweise bei der Bestrahlung von natürlichem Zinn vier verschiedene radioaktive Zinnisotope. Mit dem Einsatz von sogenannten angereicherten stabilen Isotopen, die fast von allen Elementen auf dem Markt erhältlich sind, läßt sich der Anteil am gewünschten Radioisotop entscheidend erhöhen. Da diese Substanzen bei hoher Anreicherung oft extrem teuer sind, ist die Lösung dieses Problems oft in erster Linie von finanzieller Art.

b) Jedes noch so reine Handelsprodukt weist Verunreinigungen in Form von Fremdelementen auf. Ein solches Fremdelement kann für eine bestimmte Teilchensorte einen viel größeren Einfangsquerschnitt, d. h. eine viel größere Aktivierungswahrscheinlichkeit haben, was einen verunreinigenden Einfluß potenziert. Enthält z. B. eine Nickelverbindung, die zur Herstellung von Ni-65 dienen soll, 10^{-2}% Mangan, so würde im bestrahlten Produkt die radioaktive Verunreinigung in Form des radioaktiven Mn-56 rund 10% betragen.

Wenn in den Fällen a) und b) die Halbwertszeiten der sich störenden Radioisotope stark verschieden sind, so läßt sich durch vernünftige Wahl von Bestrahlungs- und Abklingdauer die Bildung des einen Radionuklids günstig beeinflussen, da sich ein kurzlebiges Radioisotop einesteils rasch bildet und rasch wieder abklingt, anderseits während der Bestrahlung rasch einen Sättigungszustand erreicht, während sich ein langlebiges langsam und während langer Zeit mit linearer Wachstumsrate bildet und entsprechend langsam abklingt.

c) Je nach der Energieverteilung des Teilchenflusses, dem der Target ausgesetzt wird, können andersartige Kernreaktionen auftreten, die ebenfalls zu unerwünschten Radionukliden führen. In Zusammenarbeit mit dem Reaktorfachmann kann hier durch eine optimale Positionierung des Targets bisweilen Abhilfe geschaffen werden.

Diese Aufzählung mag zeigen, daß es zur Herstellung eines bestimmten Radioisotops nicht genügt, das entsprechende Element in den Reaktor zu stecken, sondern daß vorgängig eine ganze Reihe von kernphysikalischen und chemischen Überlegungen und Berechnungen notwendig sind.

2.3 Konditionierung

Unter diesem Begriff faßt man die chemischen Operationen zusammen, die das Radioisotop in die gewünschte konventionell-chemische Form überführen. Eine in vielen Fällen noch nicht geklärte Frage ist dabei jene nach dem Oxidationszustand des bei der Bestrahlung primär erhaltenen Radionuklids. Während der Bestrahlung und durch den radioaktiven Zerfall der Reaktionsprodukte kommt es zu mannigfaltigen Wechselwirkungen mit der Elektronenhülle der betroffenen Atome. Des weitern entsteht das gesuchte Radionuklid bisweilen aus einem kurzlebigen Mutternuklid durch einen sogenannten β-Zerfall, d. h. durch die Umwandlung eines Neutrons in ein Proton oder umgekehrt. Dabei wird ein positives oder negatives Elektron abgestrahlt, wobei dieses als Ladung der Elektronenhülle verlorengeht. So wird z. B. das vielverwendete Radioisotop J-131 durch Bestrahlung von Tellur nach folgendem Schema gewonnen:

$$\text{Te-130}\,(n,\gamma)\,\text{Te-131} \xrightarrow{\beta^-} \text{J-131}$$
$$\text{HWZ} = 25\ \text{min} \qquad\qquad \text{HWZ} = 8{,}04\ \text{Tage}$$

(HWZ = Halbwertszeit)

Tellur wird in Form von TeO_2 (Te^{IV}) bestrahlt. Durch den β-Zerfall des primär entstandenen Te-131 müßte theoretisch ein J^V entstehen. In der Praxis findet man aber im Rohprodukt vom Iodid bis zum Periodat alle denkbaren Oxidationsstufen, insbesondere elementares Iod. Dazu kann allgemein festgehalten werden, daß primär gebildete Oxidationszustände disproportionieren, wenn sie wenig stabil sind. Ferner führt der Kernzerfall zur bereits erwähnten radiolytischen Spaltung von Elektronenpaarbindungen, der eine rein statistisch verlaufende Regruppierung der Fragmente folgt.

Ein definierter Oxidationszustand wird meist nach folgendem Schema erreicht: Das Rohmaterial wird bis zur höchstmöglichen Stufe oxidiert; der Überschuß des Oxidationsmittels wird zerstört; anschließend wird selektiv auf die gewünschte Oxidationsstufe reduziert. Bisweilen wird auch der umgekehrte Weg beschritten.

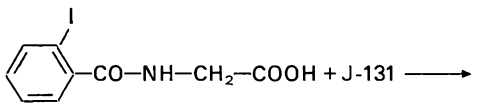
Je nach der weiteren Verwendung eines derart erhaltenen Zwischenprodukts sind noch folgende Operationen nötig: Einstellen eines bestimmten *p*H, Zugabe eines Komplexbildners oder einer Trägersubstanz, d.h. einer bestimmten Konzentration des gleichen inaktiven Elementes in derselben chemischen Form. Die Arbeit in einem solchen Konditionslabor setzt gründliche Kenntnisse der Chemie der wäßrigen Lösungen (Löslichkeiten und deren *p*H-Abhängigkeiten, Redoxverhalten usw.) voraus.

2.4 Markierung

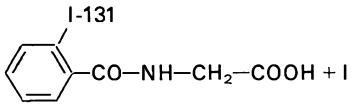
Der Einbau eines radioaktiven Isotops in eine Wirksubstanz kann auf drei Arten erfolgen:

a) Durch Voll- oder Teilsynthese (Additions- und Substitutionsreaktionen). Sie ist beim Einbau von H-3- und C-14-Atomen in organische Moleküle unumgänglich und eher Domäne einer spezialisierten organisch-chemischen Industrie als eines Isotopenlabors.

b) Durch Isotopenaustausch, d.h. durch Ersatz eines bereits in ein Molekül eingebautes inaktives Atom durch ein Radionuklid des gleichen Elementes, z.B.



inaktive *o*-Iod-Hippursäure



radioaktiv markierte *o*-Iod-131-Hippursäure

Obwohl es sich hier nicht um eine eigentliche organische Synthese handelt, ist die Kenntnis der Chemie der Basissubstanz, an der der Isotopenaustausch vorgenommen wird, unumgänglich, da nur so die chemisch optimalen Bedingungen für einen raschen, schonenden und quantitativen Isotopenaustausch gefunden werden können. Informationen über den Mechanismus des Isotopenaustauschs vermögen hier weitere Fortschritte zu bringen.

c) Durch Komplexbildung, insbesondere durch Einbau eines Radionuklids in einen Chelatring: neben bekannten Chelatbildnern wie EDTA und DTPA zeigen auch Polyphosphate und Eiweißstoffe in ihren mannigfaltigen Erscheinungsformen chelatbildende Eigenschaften und sind dadurch im Hinblick auf die medizinische Diagnostik von besonderem Interesse. Hier öffnet sich dem Radiochemiker das weite Gebiet der Chemie der Komplexe, wobei in vielen Fällen rasch Neuland betreten wird, da es sich oft um ungewöhnliche Zentralatome handelt. So spielt hier das Element Technetium, in der konventionellen Chemie kaum beachtet, eine überragende Rolle. Das Radionuklid Tc-99m ist nämlich wegen seiner günstigen Strahlungseigenschaften und der praktischen Halbwertszeit (6 Stunden) zu einem Starisotop in der nuklearmedizinischen Diagnostik geworden. Zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten versuchen in jüngster Zeit aus naheliegenden Gründen, mehr Klarheit in die Chemie dieses Elementes zu bringen, besonders hinsichtlich seiner Oxidationsstufen und seines koordinativen Verhaltens.

Der Vollständigkeit halber sei in diesem Abschnitt noch erwähnt, daß vereinzelte Präparate als Kolloide definierter Teilchengröße zum Einsatz kommen, womit auch die Kolloidchemie Eingang in die Herstellung von radioaktiven Präparaten findet.

2.5 Radioaktive Gase

Der Umgang mit trägerfreien, d.h. praktisch nur aus radioaktiven Partikeln bestehenden Gasen soll hier gesondert erwähnt werden.

Einmal benötigt der Umgang mit dieser Stoffgruppe Installationen, die von den bei der Herstellung üblicher radioaktiver Präparate wesentlich verschieden sind, und die Tatsache, mit wenigen Kubikzentimetern Gas Hunderte von Curies Radioaktivität zu manipulieren, ist auch für den Fachmann ein prikkelndes Gefühl. Hauptvertreter dieser Gruppe sind das Tritium, das durch seinen Einsatz in der Leuchtfarbenindustrie wertmäßig zu einem technischen Großprodukt geworden ist, sowie verschiedene radioaktive Isotope der Edelgase Argon, Krypton und Xenon. Hier geht es vor allem um die apparative und speziell die meßtechnische Beherrschung dieser kleinen Gasmengen sowie um die Lösung von Adsorptions- und Desorptionsproblemen in verschiedenen Lösungsmitteln und Trägermaterialien.

2.6 Spezifische Probleme

Es seien hier noch einige chemische Besonderheiten erwähnt, die mit dem Wesen der Radioaktivität zusammenhängen und die sich von der konventionellen Chemie unterscheiden:

a) Bereits angedeutet wurde die Erscheinung der Radiolyse. Diese kann auch bei den Fertigprodukten zur Folge haben, daß aufgebaute chemische Bindungen allmählich wieder gespalten werden. So kann sich beispielsweise in einem markierten organischen Molekül das chemisch gebundene Radioiod langsam wieder radiolytisch abspalten. Die Verbindung ist daher weniger stabil als ihr inaktives Analogon. Dabei sind solche Phänomene stark konzentrationsabhängig. Der Radiochemiker ist daher oft bezüglich spezifischer Aktivität (mCi/g) und radioaktiver Konzentration (mCi/ml) in seinen Möglichkeiten eingeschränkt, und er muß im Interesse der Stabilität der Produkte gegenüber Kundenwünschen, die oft auf eine hohe spezifische Aktivität hinzielen, einen Kompromiß suchen.

b) Die Forderung nach hoher spezifischer Aktivität führt zum Einsatz von trägerfreien Substanzen, wie sie vor allem bei der Spaltung schwerer Kerne anfallen. Damit ist man bei der Chemie der Submikrogramm-Mengen angelangt, einem bezüglich den chemischen Gleichgewichten äußerst labilen Milieu. Kleinste Mengen von Fremdionen, Oxidations- oder Reduktionsmitteln können angestrebte Reaktionen völlig überdecken, und selbst ein falsch gewähltes Behältermaterial führt zu sonderbaren Ergebnissen: So enthält z.B. eine trägerfreie Sr-90-Lösung, die quantitativ aus einem Glasbehälter auspipettiert wurde, nur noch etwa ⅔ der ursprünglichen Radioaktivität, da der Rest infolge der minimen Ionentauschereigenschaften des Glases im Austausch mit Ca in die Glaswand eingebaut wurde.

c) Eine Dimension, die dem konventionellen Chemiker in diesem Ausmaß nicht bekannt ist, ist der Faktor Zeit. Um beim

Einsatz von Radioisotopen unnötige Strahlenbelastungen zu vermeiden, spielen insbesondere in der medizinischen Diagnostik kurzlebige Radioisotope mit Halbwertszeiten von einigen Stunden eine überragende Rolle. Um in der Zeit nach Bestrahlungsende nicht zu viel Radioaktivität, die schließlich den Wert des Präparates ausmacht, zu verlieren, muß für die Isolierungs- und Konditionierungsphase nach raschen Arbeitstechniken gesucht werden. So gelingt es z. B., F-18 (HWZ = 110 min) innerhalb von 1,5 Stunden durch Auflösen des Targets und anschließende Destillation in einer geeigneten Apparatur in die endgültige Form, eine wäßrige Lösung von Natriumfluorid, überzuführen. Innerhalb von zwei weiteren Stunden gelangt das Produkt zum Verbraucher, so daß nach diesen rund 2 verstrichenen Halbwertszeiten noch rund 25% der ursprünglichen Radioaktivität zur Verfügung stehen. Letztere kann durch den Einsatz einer genügend großen Target-Menge so gewählt werden, daß dem Kunden die von ihm gewünschte Radioaktivität zu einem vereinbarten Zeitpunkt zur Verfügung steht.

3. Die Analytik der Endproduktkontrolle

Da ein großer Teil der radioaktiven Präparate pharmazeutisch eingesetzt wird, unterliegen diese einer strengen Endkontrolle. Neben der pharmakologischen und biologischen Prüfung, auf die hier nicht näher eingegangen wird, kann diese an physikalisch-chemischen Prüfungen umfassen:

a) Die Kontrolle der Nuklidreinheit, d.h. die quantitative Erfassung anderer Radionuklide. Diese Nachweise werden durch physikalische Messung mit Hilfe von Zählrohren und γ-Spektrometern erbracht.
b) Die Kontrolle der radiochemischen Reinheit, d.h. die Prüfung, ob das Radionuklid ausschließlich in der gewünschten chemischen Form vorliegt (mit einem bestimmten Gegenion, in ein organisches Molekül an definierter Stelle eingebaut, in einer bestimmten Oxidationsstufe vorliegend, usw.).
c) Die Kontrolle der chemischen Reinheit, d.h. der Nachweis von irgendwelchen inaktiven Fremdsubstanzen, wie organischen Nebenprodukten, Lösungsmittelresten, usw.

Für die Bewältigung der Kontrollen unter b) und c) haben die mannigfaltigsten analytisch-chemischen Arbeitstechniken Eingang gefunden, unter welchen als wichtigste erwähnt seien: Dünnschicht- und Papierchromatographie, Dünnschichtelektrophorese, Polarographie, Ionenfokussierung und Kolorimetrie.

4. Schlußbemerkung

In diesem Beitrag wurde versucht, die Natur der chemischen Probleme aufzuzeigen, denen sich der Hersteller von radioaktiven Präparaten täglich gegenübersieht. Es mag daraus erhellen, daß diesem Spezialgebiet eine vielseitige Chemie zugrunde liegt, nicht zuletzt infolge der Tatsache, daß die zum Einsatz gelangenden Radioisotope über das gesamte periodische System gestreut sind. Eine solide chemische Grundausbildung, intensives Literaturstudium und die Zusammenarbeit mit konventionellen chemischen Forschungsstätten sind daher für den Radiochemiker von vitaler Bedeutung.

Stabile Isotopenindikatoren

Als Folge der verbesserten Lieferbarkeit und besserer Nachweismethoden ergeben sich zahlreiche neue Anwendungen für Verbindungen, die mit C-13, N-15 und O-18 markiert sind: in der organischen Chemie und der Biochemie, bei Untersuchungen der Umweltverschmutzung sowie in der medizinischen und landwirtschaftlichen Forschung.

Mehr als 100 handelsübliche chemische Verbindungen, die mit Atomen der natürlich vorkommenden, nicht-radioaktiven Isotopen C-13, N-15 und O-18 markiert sind, werden nun von einer britischen Firma geliefert. Viele andere markierte Verbindungen werden auf Bestellung hergestellt. Es werden Anteile von bis zu 90% bei C-13, 99,9% bei N-15 und 20% bei O-18 erreicht.

Die Probleme bei der Hochleistungsdestillation winziger Mengen von verflüssigten Gasen konnten erst in den letzten Jahren gelöst werden. Erst dadurch wurde es möglich, diese stabilen Isotope kommerziell herzustellen. Von gleicher Bedeutung sind hochentwickelte Verfahren zum instrumentellen Nachweis und zur Bestimmung der Isotope, nachdem diese eine oder mehrere Reaktionen durchlaufen haben. Die heute zur Verfügung stehenden Methoden umfassen die Massenspektrometrie zur absoluten Konzentrationsbestimmung, die Impuls-Kernresonanzspektroskopie zur Gewinnung von Informationen über die Molekularstruktur und – als jüngste – ein hochempfindliches Verfahren, das auf dem optischen Emissionsspektrum von gasförmigem Stickstoff beruht und zur Bestimmung der Verhältnisse N-14 : N-15 dient.

Anwendungen in der Forschung

In der organischen Chemie und besonders in der Biochemie verwendet man stabile Isotopenindikatoren, um Aufschluß über eine Vielzahl komplexer Reaktionsabläufe und Molekularstrukturen zu gewinnen. Typische Beispiele sind Lipoidstrukturen in Zellmembranen und das Verhalten von Insulin in Lösung. Bei klinischen Arbeiten hat C-13 den offensichtlichen Vorteil der Unschädlichkeit gegenüber dem radioaktiven Isotop C-14.

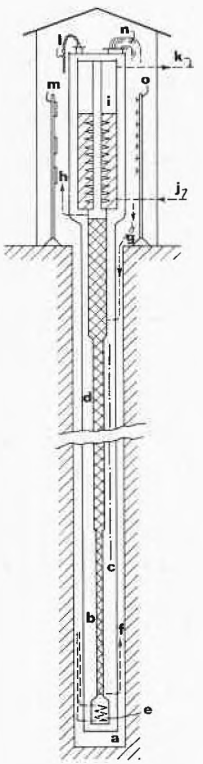


Abb. 1. Vereinfachtes schematisches Diagramm einer typischen Destillationssäule (in der Praxis werden zwei oder drei solcher Säulen in einer Vakuumkammer gruppiert und in Serien geschaltet)

a) Bohrloch, 20 m tief
b) Vakuumkammer, Betriebsvakuum 10^{-6} Torr
c) Mehrfacher Wärmestrahlungs-Schutzmantel
d) Stufenförmige, mit Destillationsfüllkörpern versehene Trennungssäulen, mit Wiedererhitzern (nicht eingetragen); jede Säule gibt mehr als 1000 theoretische Platten
e) Erhitzer – elektrisch, automatisch gesteuert. Arbeitet in nahezu trockenen Bedingungen
f) Produktentnahme (CO), ergibt einige Gramm C-13 pro Tag
g) Eingang des hochgereinigten CO
h) Ausgang und Ableitung des erschöpften CO
i) Groß-Oberflächen-Kondensator
j) Eingang des flüssigen Stickstoffs (Kühlung)
k) Ausgang des Stickstoffgases
l) Elektrischer Stecker, 40polig, vakuumdicht, zur Verbindung mit:
m) Instrument und automatisches Steuerungs-Schaltpult
n) 50rohrige Durchführung, vakuumdicht, zur Zuführung und Entnahme der Gase und zu den Druckmeßstellen. Steht in Verbindung mit:
o) Ventilschalttafel, mit Zuführungspunkten und Entnahmeanlagen

N-15 wird in der landwirtschaftlichen Forschung zur Untersuchung aller Phasen des Stickstoffzyklus verwendet – der Wanderungen des Stickstoffs zwischen Boden, Wasser, Luft, Pflanzen und Tieren. Bei Untersuchungen im Rahmen des Umweltschutzes kann man durch Markieren von Düngemitteln mit N-15 die Quellen übermäßiger Nitratbelastung des Oberflächenwassers verfolgen. Die Markierung von Brennstoffen mit C-13 bestimmt die Umgebungsbelastung durch Emissionen aus Schornsteinen. Ein anderer Anwendungsvorschlag betrifft die Markierung der Raketenabgase in der amerikanischen Marssonde, um die Verbrennungsprodukte vom natürlich vorkommenden Kohlenstoff auf diesem Planeten unterscheiden zu können.

Fraktionierende Destillation

Die nichtradioaktiven Isotope C-13, N-15 und O-18 sind in natürlich vorkommendem Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Anteilen von 1,1%, 0,4% bzw. 0,2% vorhanden.

C-13 und O-18 werden durch fraktionierende Tieftemperaturdestillation vom Kohlenmonoxid bzw. Sauerstoff abgetrennt, wobei flüssiger Stickstoff als Kühlmittel dient. Die bis zu 21 m langen Kupfersäulen haben einen Vakuummantel und sind mit nichtrostendem Stahldrahtgeflecht gefüllt. Da die schwere kryogenische Ausrüstung oben angebracht sein muß, sind die Säulen in tiefe Löcher im Boden eingelassen (Abb.1). N-15 wird durch einen chemischen Austauschprozeß bei Umgebungstemperatur abgetrennt.

Die Synthese der markierten Verbindungen aus dem gewonnenen CO, HNO_3 und O_2 wird in einem Labaratorium neben der Destillationsanlage ausgeführt. Viele Verbindungen können mit unterschiedlicher Markierung geliefert werden (z.B. $^*NH_2CH_2COOH$ und $NH_2{}^*CH_2COOH$ und $NH_2CH_2{}^*COOH$, wobei * die Markierung anzeigt) sowie solche mit mehreren unterschiedlichen Isotopenanteilen. Biosynthetische Verfahren – so die Verwendung von Hefen und Algen zur Darstellung biochemischer Verbindungen in der richtigen optischen Isometrie – werden wahrscheinlich bald die bisherigen rein chemischen Verfahren ergänzen.

Die englische Firma vertreibt außerdem mehr als 400 Deuteriumverbindungen (H-2) mit Isotopenanteilen bis zu 99,8%. Hierunter befinden sich verschiedene voll deuterierte Lösungsmittel zur Verwendung in der Kernresonanzspektrometrie.

Weitere Informationen durch: Prochem BOC Ltd., Deer Park Road, London SW19 3UF (England)



Recycling

Von F. Kutter*

Das Wort «Recycling» ist weder in der Brockhaus-Enzyklopädie (1972) noch im Großen Duden (1973) aufgenommen; doch dürfte dieses englische Wort bald auch in der deutschen Sprache seinen Platz haben. Jedenfalls wurde vom 28. bis 30. November 1973 im Gottlieb-Duttweiler-Institut in Zusammenarbeit mit verschiedenen Ämtern, Hochschulen und Organisationen (1) unter der Leitung von R. Braun (4) ein internationales Recycling Symposium mit über 200 Teilnehmern aus 17 Nationen durchgeführt. Das englische Wort dürfte in der deutschen Sprache «wieder zurückführen in den Zyklus oder Kreislauf» bedeuten; im Symposium verstand man in erster Linie die Beseitigung der Abfälle, die man zwar nicht zum Verschwinden bringen, sondern nur umwandeln kann. Die Erdbevölkerung wächst jährlich um 2%, die industrielle Produktion dagegen um 6%, wobei zu beachten ist, daß bei dieser Produktion rund ein Drittel Verkaufsprodukte und zwei Drittel Abfallprodukte entstehen. Auch dürfen wir nicht vergessen, daß unsere Rohstoffvorräte nicht unerschöpflich sind, und wir benötigen schon zur Rohstoffgewinnung Energie, und es entstehen auch meistens Abfallprodukte; man spricht von Emissionen (Abgabe von festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen in die Atmosphäre) und Immissionen (Eigentumsverletzung am Nachbargrundstück durch Zuführung von Gasen, Gerüchen, Rauch, Wärme, Geräusch, Erschütterungen usw.). Diese unerwünschten Begleiterscheinungen bilden zusammen mit dem Energieaufwand ein Lastpaket, ein zweites Lastpaket entsteht bei der Umwandlung der Rohstoffe in gebrauchsfähige Produkte, und ein drittes Lastpaket ist mit der Abfallbeseitigung bzw. -umwandlung verbunden, gleichgültig ob der Abfall lediglich deponiert, kompostiert oder verbrannt wird. Bis in die jüngste Zeit hat die Industrie lediglich die Energiekosten berücksichtigt; in Zukunft wird sie sich auch mit den Abfällen und allfällig weiteren Immissionen beschäftigen müssen, deren Beseitigung ebenfalls – allerdings schwer zu schätzende – Kosten verursacht.

* Dr. Fritz Kutter, Mythenquai 22, 8002 Zürich

Natürlicher Kreislauf

Mit Hilfe der Sonnenenergie assimilieren die Pflanzen das Kohlendioxid und bauen mit Wasser $(CHO)_n$-Verbindungen auf. Diese sind Nährstoffe für Menschen und Tiere, indem sie durch Sauerstoffverbrauch oxidiert werden. Bei diesem mit der Energie verbundenen Kreislauf spielen auch noch andere Elemente, wie beispielsweise der Stickstoffkreislauf und Mineralstoffe, eine Rolle. Zwei Erkenntnisse dürfen wir nicht vergessen: Der Stoffkreislauf hat während Jahrtausenden funktioniert, ohne daß das Gleichgewicht merklich gestört wurde. Bei der Energieumwandlung gibt es kein Recycling, sondern die Entropie nimmt zu. Mit der Bevölkerungsexplosion und dem Wachstum der Industrie nehmen nicht nur die Abfälle zu, sondern auch das Meer und die Atmosphäre werden immer noch mit unerwünschten Elementen und Stoffen belastet. Bedauerlicherweise fördert die Wirtschaft zudem noch die Produktion,

indem sie mit Hilfe der Reklame neue Bedürfnisse schafft. Mit der steigenden Produktion parallel steigt der Energieverbrauch, und die Atmosphäre wird immer mehr mit Schwefel- und Kohlendioxid angereichert. Mit der Bleizugabe zum Benzin wird dieses Element derart fein verteilt, daß es nicht mehr zurückgewonnen werden kann. Auch unabbaubare Stoffe, wie beispielsweise DDT und Quecksilberverbindungen, gelangen ins Meer und gefährden die Lebewesen.

Die Rohstoffe stehen uns nicht unbegrenzt zur Verfügung, und auch ein natürlicher Kreislauf wird durch seine Kapazität begrenzt. Das natürliche Ökosystem dauerte Jahrtausende, während unser durch die Technik beherrschtes System im Vergleich zum natürlichen nur kurzlebig sein kann.

Mit dem raschen Bevölkerungswachstum und dem Wohlstand hat das Umweltproblem begonnen. Bei einer Temperaturerhöhung von einem Grad ist die Zeit maßgebend, welche die Natur benötigt, um sich den neuen Verhältnissen anzupassen. Auch dürfen wir nicht übersehen, daß übermäßiger Rohstoff- und Energieverbrauch mit dem parallel verlaufenden Abfall- und Abwärmeanfall regional auf Industriezentren mit Verstädterung beschränkt ist. Ein Teilnehmer am Panel-Gespräch (3) war der Meinung, daß man für 15 Milliarden Einwohner die Energie zur Verfügung stellen könnte, selbst wenn jeder viermal so viel verbrauchen würde, wie dies heute in Amerika der Fall sei. Voraussetzung für diese These ist voller Einsatz der Kernenergie. Es ist richtig, daß wir die Plutonium-Abfälle noch nicht beherrschen. Wir müssen aber auch mit Risiken zu leben verstehen (7). Die Entwicklung der Aviatik und der Raumfahrt war und ist ebenfalls mit Risiken verbunden. Auch bei der psychologischen Motivation gibt es Schlagzeilen, die zum «psychologischen Abfall» gehören. Wenn wir glauben, der Lebensstandard hänge vom Materialverbrauch ab, dann werden wir auch die Folgen dieses unsinnigen Glaubenssatzes erleben müssen. Wir produzieren Wegwerfartikel, anstatt daß wir uns bemühen, die Qualität der Produkte zu erhöhen, damit wir sie lange Zeit gebrauchen können. Mein Kühlschrank läuft seit 1947 ununterbrochen, ohne jegliche maschinelle Wartung oder Revision; das periodische Abtauen und Reinigen war alles, was man tun mußte. Saurer hat Lastwagen produziert, mit denen man während zwanzig Jahren mehrere hunderttausend Kilometer zurücklegen konnte. Auch Haushaltapparate wurden reparaturfähig konstruiert und hatten früher eine wesentlich längere Lebensdauer als die heutigen. Qualitätssteigerung bedeutet eine Einsparung an Rohstoffen und Energie (6).

Die Kreisläufe werden in der Natur durch stabilisierende Eigenschaften reguliert. Im Gegensatz zur natürlichen Ökostruktur macht die Zivilisation, welche in einem vermehrten Maß produziert und verbraucht, den Kreislauf instabil. Die Zivilisation entwickelt zuviele Einwegprozesse. Es geht um eine Optimierung in der Erhaltung der Ressourcen (Rohstoffe und Energie) und des Gleichgewichts des Ökosystems. Im weiteren ist eine Minimierung der Wärmeabgabe sowie des Verdünnens und des Auflösens von Stoffen anzustreben. Man muß eine Grenze setzen, weil zuviel Abwärme zu Klimaänderungen führt. In Amerika werden 6000 t Cadmium im Jahr verbraucht; davon können nur 15% wiedergewonnen werden. Auch beim Kupfer können – trotzdem die Kupferlager in absehbarer Zeit zu Ende gehen – nur 60% wiedergewonnen werden; wollte man weitergehen, dann wird der Energieverbrauch zu stark ansteigen. Im Meer sind 70 Millionen Tonnen Gold verteilt, das man nicht gewinnen kann (10).

Unsere Ressourcen

Dieses französische Wort wurde gebraucht, um die Quellen für Rohstoffe, Energie und Geld zusammenzufassen. Man versteht somit darunter alle notwendigen Mittel für die wirtschaftliche Tätigkeit des Menschen. Beim Recycling geht es nun darum, auch die Abfallstoffe als Ressourcen zu betrachten, d.h. sie nutzbar zu verwenden. Bei den Industrieabfällen sind die zurückzugewinnenden Stoffe meist konzentriert vorhanden. Wir denken dabei an den Schrott der Metallindustrie, welcher in Eisen und Nichteisenmetalle (Buntmetalle und Aluminium) unterteilt wird. Altpapier ist ein wertvoller Rohstoff für die Kartonherstellung. Die pflanzlichen Abfälle und tierischen Exkremente werden in der Landwirtschaft als Dünger verwendet. In der chemischen Industrie muß man nach einer Faustregel je Tonne Erzeugnis mit etwa 160 kg Problemmüll rechnen. Der Hausmüll, welcher in Amerika keine 10% der gesamten Abfälle ausmacht, ist sehr heterogen. Den größten Anteil macht das Papier aus. Im weiteren enthält er nicht unbedeutende Mengen Metalle (Blechdosen), Glas (Flaschen) und in neuerer Zeit auch Kunststoffe. Der Rest besteht vorwiegend aus Speiseabfällen und anderen Materialien organischer Natur. Da man pro Kopf der Bevölkerung mit einem jährlichen Müllanfall von über 200 kg (Hamburg 1971: 328 kg, New York: über 700 kg) rechnen muß, ist es sicherlich nicht abwegig, die brauchbaren Stoffe im Müll zurückzugewinnen.

Recycling

Mit mechanischen Verfahren versucht man, durch Sortieren des Mülls größere Abfallstücke zu eliminieren. Normalerweise wird jedoch der Müll grob zerkleinert, und mittels Luft werden die leichten Bestandteile von den schweren abgeschieden. Aus den letzteren holt man die Eisenmetalle magnetisch heraus. Durch Sortierschmelzen oder Elektroflotation versucht man, die schweren Bestandteile weiter zu sortieren. Da Glas nur wiederum eingeschmolzen werden kann, wenn es nach der Farbe weiß, grün oder braun unterteilt ist, hat man sogar Sortieranlagen erstellt, welche eine derartige Glasklassierung ermöglichen. Für die Papierrückgewinnung wird nach dem Black-Clawson-Verfahren der zerkleinerte Müll in Wasser aufgeschwemmt, und die schweren Komponenten werden ausgesiebt bzw. die Eisenteile werden magnetisch ausgesondert. Mit einem geringeren Energieaufwand arbeitet das Franklin-Institute-Verfahren, welches den zerkleinerten Müll soweit als möglich trocken aussortiert. Erst am Schluß werden die Papierfasern von den Kunststoffen mit einer wesentlich geringeren Menge Wasser abgetrennt. Neben den biologischen Abbauverfahren mit gleichzeitiger Methangewinnung bekommt die Pyrolyse immer mehr Bedeutung. Nach diesem Verfahren wird der vorgetrocknete Müll unter Luftabschluß auf 450 bis 650°C erhitzt; es entstehen etwa 5 bis 10% Gase und je etwa 15 bis 25% Öle einerseits und Koks anderseits. Die Kompostierung gehört zu den biologischen Abbauverfahren; je nach der Führung der Verrottung kann das gewonnene Produkt als Düngerersatz oder zum Pressen von Bauplatten verwendet werden. In einer sehr interessanten Studie (2) sind die verschiedenen Verfahren beschrieben, und es wurde darin auch die Kostenseite berücksichtigt. Als biologische Verfahren wurden auch Ratten- und Wurmzucht erwähnt; erstere dienen verarbeitet als Viehfutter und letztere unverarbeitet zur Aufzucht von Hühnern (8). Einmal werden jedoch die von uns verwendeten Stoffe erschöpft sein, und es gibt auch keinen Abfall aus ihnen (9).

In Amerika haben verschiedene Städte Recycling-Betriebe aufgebaut, so daß man Investitions- und Betriebskosten kennt. Die Alternative Verminderung der Abfallmenge wurde gerade noch am Rande erwähnt, jedoch nicht diskutiert. Ich gestatte mir deshalb einige persönliche Bemerkungen: Es werden Tausende von Tonnen Papier bedruckt und durch die Post nicht kostendeckend allen Haushaltungen gratis zugestellt. Selbst in größeren Wohnblöcken gibt es kaum einen Raum, wo man das Altpapier bis zur Einsammlung deponieren könnte. Die mit der Post zusammenhängende Telefonverwaltung läßt jedoch trotz dem offenen Widerspruch ihrer Abonennten auch weiterhin die Branchenausgabe der Telefonbücher drucken und verteilen. – In der Schweiz werden im Jahr 1,8 Milliarden Flaschen

Getränke konsumiert. Vor wenigen Jahren existierten noch über 100 verschiedene Flaschenformen für Bier, Wein und alkoholfreie Getränke; die Flaschenvielfalt bei den Spirituosen ist dabei noch nicht berücksichtigt. Die Rückgabe der brauchbaren Flasche wird dann problematisch, wenn man die leeren Flaschen nach Getränkelieferant aussortieren muß, um sie geordnet zurückzuführen. Man beginnt, in den einzelnen Sektoren die Flaschen durch eine Normung austauschbar zu gestalten. Rationell wird die Rückführung jedoch erst dann, wenn alle Getränkeflaschen unter sich nur noch nach ihrer Größe sortiert werden müssen und sonst beliebig austauschbar sind. Einige Reklameberater behaupten zwar, es wären die Konsumenten, welche die Flaschenvielfalt wünschten; offenbar glauben die Verkaufsbeflissenen, ihre Meinung sei die von der Mehrzahl der Konsumenten. Aber selbst Staaten, darunter auch die Schweiz, haben neue Gesetze erlassen, welche weder die Markttransparenz noch die Austauschbarkeit der Flaschen fördern.

Es wurde auch gewünscht, daß die Wirtschaft nicht nur ökonomisch, sondern auch ökologisch denken soll. Mit diesem Appell wird man wahrscheinlich nicht viel erreichen; man muß entsprechende Gesetze erlassen und das Verursacherprinzip konsequent beachten (5). Die chemische Industrie und alle Gewerbebetriebe, welche Chemikalien verwenden, müssen aufgefordert werden, ihre Abfälle nach Art und Quantum zu melden. Die offiziellen Stellen befassen sich in erster Linie mit dem Haushaltmüll, den Abwasserschlämmen und den unproblematischen Industrieabfällen. Die Beseitigung von Abfallchemikalien und radioaktiven Stoffen muß mit Spezialisten besprochen werden, die zweckentsprechende regionale Lösungen nur treffen können, wenn sie eine Übersicht (die bis heute fehlt) über den Abfall gewinnen.

In dem bereits erwähnten Recycling-Bericht (2) wird ebenfalls der Meinung Ausdruck gegeben, daß Recycling allein keine Lösung darstellt. Der Trend zu abbaubaren Kunststoffen oder zu eßbaren Verpackungsmaterialien dürfte ebenfalls nicht der richtige Weg sein. Wir sind leider zu einer Konsum- und Wegwerfgesellschaft erzogen worden, und dieser Prozeß dürfte in unserem freiheitlichen Gesellschaftssystem ziemlich irreversibel sein. Die enormen Investitionen der heutigen Industrie sind bereits Basis für eine erhebliche Resistenz gegenüber Änderungen. Die wünschenswerte Reduktion des Rohstoffverbrauchs pro Produkt hat sich auf deren Lebensdauer negativ ausgewirkt; Produkte sollten langlebiger und leicht reparierbar hergestellt werden. Der amerikanische Hausmüll soll zu rund 70% aus Verpackungen bestehen; muß ein solcher Wert überhaupt noch kommentiert werden?

Wir werden wohl genötigt sein, sowohl unseren Stoff- und Energiehaushalt als auch unseren Lebensstandard neu zu überdenken und in Zukunft nur das produzieren, was unseren wahren Bedürfnissen entspricht. Recycling ist eine Aufgabe; der Weg, wie man sich die Lösung vorstellt, dürfte jedoch bereits fragwürdig sein, da man Recycling als die Wachstumsbranche unseres Jahrhunderts proklamiert und schlüsselfertige Anlagen zum Verkauf anbietet.

PS. Eine Dokumentation (deutsch, französisch, englisch) über Recycling-Anlagen, -Verfahren und dazu gehörige Maschinen (mit Funktionsschemas) sowie der Versuchs- und Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Abfallrückgewinnung ist bei der Geschäftsstelle der «Aktion saubere Schweiz», 8031 Zürich (Limmatstraße 111), erhältlich.

Anmerkungen

1. Internationale Vereinigung für Abfallbeseitigung und Städtereinigung (ISWA); Internationale Arbeitsgruppe «Haltet Europa sauber»; WHO – International Reference Center for Wastes Management, EAWAG, Dübendorf; Progrès et Environnement, Paris; Eidgenössisches Amt für Umweltschutz, Bern; EAWAG – Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH Zürich; Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne; Schweizerische Vereinigung für Gewässerschutz und Lufthygiene, Zürich; Aktion Saubere Schweiz, Zürich.
2. Brigitte Zogg-Walz und Peter Wachtl, *Kostenprobleme bei Recycling-Verfahren; Sozialkosten bei Non-Recycling.* Eine Untersuchung und Literaturübersicht (etwas einseitig), erstellt im Auftrag des Gottlieb-Duttweiler-Instituts, mit Beratung von Professor K.W. Kapp vom Institut für Sozialwissenschaften der Universität Basel.
3. Von den 41 Referenten an den Panel-Gesprächen sind nur diejenigen genannt, deren Voten in dem vorstehenden Übersichtsbericht speziell erwähnt wurden. Alle Referate und Diskussionsgespräche sind auf Tonband aufgenommen; Kopien davon sind beim Gottlieb-Duttweiler-Institut erhältlich, dem das Urheberrecht für alle Äußerungen zusteht. Im Frühjahr 1974 sind Vorträge und Diskussionen auch gedruckt erhältlich.
4. Dr. Rudolf Braun, Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich und der EAWAG Dübendorf sowie Leiter des wissenschaftlichen Sekretariates der ISWA.
5. Wolfgang Burhenne, Geschäftsführer der Interparlamentarischen Arbeitsgemeinschaft, Bonn.
6. Director Dr. John Davoll, The Conservation Society, Walton-on-Thames (Surrey).
7. Alexis Déjou, Délégué Général de l'Electricité de France, Paris.
8. Clive E. Jones, Industrial Liaison Officer, Wolfson Laboratory, University College, Cardiff.
9. Dr. Richard L. Lesher, President of the National Center for Resource Recovery Inc., Washington.
10. Dr. Werner Stumm, Professor an der ETH und Direktor der EAWAG, Dübendorf.

Ausbau des «Hydrobiologischen Laboratoriums Kastanienbaum» zum Seenforschungsinstitut der EAWAG-ETH

Historisches

1916 gründete der Luzerner Kantonsschulprofessor und bekannte Erforscher der Algenflora des Süßwassers, Hans Bachmann, mit Hilfe der Naturforschenden Gesellschaft Luzern in Kastanienbaum am Vierwaldstättersee eine kleine Forschungsstätte, welche in den folgenden Jahren durch grundlegende wissenschaftliche Arbeiten über die pflanzlichen Kleinstlebewesen des Süßwassers (Phytoplankton) zu internationalem Ansehen gelangte. 1938 konnte das zu klein gewordene Laboratorium durch einen bescheidenen Neubau ersetzt werden. Der im Besitze der Naturforschenden Gesellschaft Luzern befindliche Betrieb wurde nach Bachmanns Tod (1940) in dessen Geist weitergeführt; die Aktivität ging aber allmählich verloren, und schließlich, gegen Ende der fünfziger Jahre, war das Laboratorium in der wissenschaftlichen Welt kaum mehr beachtet. Damit hatte das Forschungs- und Lehrgebiet der Hydrobiologie und Limnologie in der Schweiz einen bedenklichen Tiefstand erreicht. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts vom Lausanner Professor F.A. Forel begründet und durch mehrere grundlegende Werke in kurzer Zeit zu höchstem wissenschaftlichem Ansehen gebracht, wurde dieses Gebiet, nach einer bemerkenswerten Blüte an verschiedenen Schweizer Universitäten, zuletzt nur noch in Kastanienbaum intensiv gepflegt und drohte nach dem Hinschied Bachmanns ganz zu verschwinden. Einzig an der ETH wurde Hydrobiologie nach 1945 noch als Lehrfach geführt, und dies zu einer Zeit, da in allen Nachbarstaaten altrenommierte hydrobiologische, limnologische und Seenforschungsinstitute sogar trotz Kriegswirren und Nachkriegsschwierigkeiten ihre Tätigkeit nie eingestellt hatten.



Das «Hydrobiologische Laboratorium der ETH Kastanienbaum», Zustand 1973. Von links nach rechts: Pavillon, ursprüngliches Seelabor, «Seeheim»

1952 übernahm der damalige Dozent für Hydrobiologie an der ETH, Prof. Dr. O. Jaag, das Amt des Direktors der EAWAG. Er gründete eine Sektion für Hydrobiologie, wodurch dieses Fach eine tragfähige Grundlage für moderne und der drängenden Praxis genügende Forschungsmöglichkeit erhalten hatte, allerdings unter beschränkten räumlichen Verhältnissen. Vor allem fehlten Räume und Einrichtungen zur experimentellen Seenforschung, d. h. ein Seelabor.

Dank der Initiative des damaligen Luzerner Kantonschemikers Dr. Fritz Adam bot die Naturforschende Gesellschaft Luzern ihr Laboratorium 1958 der ETH an, welche es nach einem befriedigend verlaufenen Probejahr 1960 als Schenkung entgegennahm unter der vertraglichen Bedingung, es der hydrobiologischen Forschung zu erhalten und den Namen «Hydrobiologisches Laboratorium Kastanienbaum» weiterzuführen.

Das veraltete Gebäude wurde 1963/64 vollständig renoviert, modernisiert und neu ausgestattet. Die «Stiftung der Wirtschaft zur Förderung des Gewässerschutzes in der Schweiz» schenkte dem Laboratorium eine moderne, großzügig bemessene optische Ausrüstung, mehrere Meßgeräte für das wasserchemische Laboratorium und zwei bemerkenswerte Arbeitsboote. Diese Ausstattung erlaubte einen Kursbetrieb mit maximal 20 Teilnehmern oder einen bescheidenen Forschungsbetrieb, nicht aber beides gleichzeitig. 1967 konnte eine benachbarte Liegenschaft erworden und teilweise in Laboratorien und einige Unterkünfte umgestaltet werden. Ein weiterer Ausbau dieser Gebäude ist in absehbarer Zeit aus rechtlichen Gründen nicht möglich. Mit der durch die erwähnte Stiftung kurzfristig finanzierten Aufstellung eines Laborpavillons in nächster Nähe des Laboratoriums konnten weitere dringliche Bedürfnisse noch befriedigt werden. Die Standortbewilligung dieses Provisoriums ist aber auf wenige Jahre befristet.

Begründung des Bedarfs

Trotz ihrer bemerkenswerten Vergangenheit auf diesem Gebiet besitzt die gewässerreiche Schweiz heute außer der EAWAG kein einziges seenkundliches Forschungs- und Lehrinstitut. Demgegenüber sind in den insgesamt 6 deutschen, französischen und italienischen limnologischen Forschungsinstituten allein der schweizerischen Grenzseen (Bodensee, Léman, Lago Maggiore) rund 50 ausgebildete Akademiker tätig. In der Schweiz, und zwar auf deren gesamtem Gebiet, nicht nur an den Grenzseen, befassen sich auf Bundesebene 5 Akademiker mit Fragen der Seenforschung, vermehrt um einige spezialisierte Mitarbeiter kantonaler Laboratorien. Während die seenkundliche Forschung ursprünglich darin bestand, den Zustand eines Sees und seine Veränderungen zu beschreiben, steht heute die Aufgabe im Vordergrund, die physikalischen, chemischen und biologischen Vorgänge des komplizierten Seesystems als Folge der Zufuhr von Fremdstoffen und deren Elimination und Wegtransport quantitativ zu erfassen. Solche Untersuchungen ermöglichen, die Reaktion eines Sees auf die Zufuhr von Fremdstoffen vorauszusehen und geeignete Gewässerschutzmaßnahmen zu quantifizieren. Um diese Reaktion über das heutige Wissen hinaus zu erfassen, benötigt man vermehrte Basiskenntnisse über die biologischen und chemischen Prozesse und Regelmechanismen im See, über seine physikalischen Besonderheiten und über die zahlreichen, schwierig zu überblickenden Stoffkreisläufe im Wasserkörper und im Sediment. Aus diesem Grunde kann moderne Seenforschung nicht mehr von einer einzelnen wissenschaftlichen Disziplin betrieben werden; sie ist eine Aufgabe für Ingenieure, Physiker, Chemiker, Biologen und Geologen. Diese befassen sich gleichzeitig mit dem Objekt See in einer multidisziplinären Zusammenarbeit.

Das Fachgebiet Seenforschung sowie die ihm nahestehende Fischerei gewinnen für die Wissenschaft und für die Praxis des Umweltschutzes zusehends an Bedeutung. Ihre Aufgaben wachsen sprunghaft an, und damit auch ihre Bedürfnisse. Eine solche Tätigkeit in diesem Ausmaß ist in den vorhandenen Räumen der EAWAG schon aus Platzgründen nicht möglich, dann aber auch deshalb nicht, weil die spezifisch limnologische Fragestellung verlangt, daß die Arbeitsstätte unmittelbaren Kontakt mit dem See hat.

In Erfüllung eines jahrzehntealten Wunsches aus Fischereikreisen wurde 1970 an der EAWAG eine Abteilung für Fischereiwissenschaft geschaffen. Diese ist gegenwärtig im Neubau Dübendorf provisorisch untergebracht; sie leidet schon unter Platznot. Ihre räumlichen Ansprüche wurden, da in Dübendorf die diesbezüglichen Möglichkeiten ausgeschöpft sind und insbesondere für die notwendigen Aufzuchtanlagen für Fische nicht genügend Frischwasser zur Verfügung steht, in das Erweiterungsprojekt Kastanienbaum einbezogen. Die Fischerei besitzt in unserem Lande eine nicht zu unterschätzende soziale und politische Bedeutung. Trotzdem besteht im Gegensatz zum Ausland außer der 1972 ins Leben gerufenen «Eidgenössischen Untersuchungsstelle für Fischkrankheiten» kein einziges fischereiwissenschaftliches Institut in unserem Lande.

Seit 1960 werden in Kastanienbaum ferner in einem regelmäßigen Turnus Einführungskurse für Lehrer verschiedener

Schulstufen durchgeführt, Fachkurse für Mitarbeiter kantonaler Gewässerschutzfachstellen, Übungen und Praktika der ETH und einiger Universitäten sowie wissenschaftliche Veranstaltungen. Die wachsende Aufmerksamkeit der Bevölkerung gegenüber den Fragen der Umweltverderbnis hat zu einem deutlichen Informationsbedürfnis geführt. Es ist eine dringliche Aufgabe des Betriebes Kastanienbaum, den Kursbetrieb zu intensivieren und auf weitere Gebiete (Fischerei, Spezialgebiete der Gewässerkunde) auszudehnen.

Angesichts des peripheren Standortes und der schlechten öffentlichen Verbindungen mit Luzern erforderte der Kurs-, aber auch der Forschungsbetrieb eigene Unterkünfte. Diese sind heute vorhanden, aber nur in ungenügender Anzahl und äußerst bescheiden ausgestattet.

Die projektierten Erweiterungsbauten und die Ziele des neuen Laboratoriums

Das heute vorliegende Projekt berücksichtigt die erwähnten Bedürfnisse für den Forschungsbetrieb, nämlich Erweiterung der Eutrophieforschung, der experimentellen Limno-Mikrobiologie, Aufbau eines limno- und geohydrochemischen und physikalischen Laborkomplexes sowie einer fischereiwissenschaftlichen Abteilung inklusive internen Diensten und Freilandanlagen.

Mit dem Seenforschungsinstitut will sich die EAWAG Grundlagen entwickeln, um die Nutzung und den Schutz der schweizerischen Seen zu verbessern.

Das Laboratorium wird ein multidisziplinäres Institut sein, an dem verschiedene Wissenschafter (Physiker, Chemiker, Biologen, Geologen, Ingenieure) zusammenarbeiten, um gemeinsame Aufgaben zu lösen. Das Laboratorium wird Arbeitsplätze auch an Wissenschafter anderer in- und ausländischer Hochschulen zur Verfügung stellen; außerdem werden in Kastanienbaum wissenschaftliche Arbeitskonferenzen, Kurse und andere Lehrveranstaltungen abgehalten. Dementsprechend wird das Laboratorium in Kastanienbaum zu einem ökologischen Zentrum.

Im Vordergrund steht die

Forschung und Lehre

über das Verhalten von Seen-Ökosystemen, insbesondere die Erfassung deren physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse. Ferner werden hier fischereiwissenschaftliche Arbeiten (Physiologie der Fische, Fischkrankheiten, Populationsdynamik, fischereiliche Nutzung und Bewirtschaftung von Seen) durchgeführt. Einige Räumlichkeiten des Laboratoriums werden der Fischereiverwaltung des Kantons Luzern zur Mitbenutzung zur Verfügung gestellt.

Die Erarbeitung der naturwissenschaftlichen Gesetzmäßigkeiten ist eine wichtige Voraussetzung für die Ausarbeitung und die Planung von Gewässerschutzmaßnahmen. Die Resultate der Entwicklungs- und Forschungsarbeiten stehen der Praxis zur Verfügung. Die EAWAG besorgt die Beratung öffentlicher und privater Stellen.

Der Ausbau des Laboratoriums ermöglicht in vermehrtem Maße in Kastanienbaum Ausbildungskurse durchzuführen. Wie bis anhin wird besondere Sorgfalt der Weiterbildung der Lehrerschaft auf sämtlichen Schulstufen und der Ausbildung von Mittel- und Hochschulstudenten gewidmet, um die ökologische Basis der zum Schutze unserer Gewässer notwendigen Maßnahmen darzulegen. Hier bietet sich auch die Möglichkeit zur fruchtbaren Zusammenarbeit zwischen der geplanten Hochschule Luzern mit dem Laboratorium in Kastanienbaum, das für limnologische Kurse und ökologische Feldversuche zur Verfügung steht.

Der vorgesehene Standort liegt inmittelbar beim alten Laboratorium; dadurch können die alten Gebäude und der Bootshafen unverändert weiterbenützt werden. Dieser Standort ist fachlich ideal.

Das benötigte Land für die Erweiterung des hydrobiologischen Laboratoriums Kastanienbaum (1. und 2. Etappe) ist vom Kanton Luzern im Jahre 1968 auf Grund eines Großratsbeschlusses eigens für diesen Zweck angekauft worden und soll der ETH bzw. dem Bund für den Bau zur Verfügung gestellt werden.

Es sind zwei Gebäude vorgesehen: Das eine, dem Seeufer nähere, enthält die Laboratorien und Büros, Sammlungs- sowie technische Spezialräume. Das zweite, obere Gebäude wird die Unterrichts- und Kurssäle, Kantine und Unterkünfte enthalten. Die Gebäude sind auf einem einheitlichen Grundraster von 3,6 × 3,6 m aufgebaut. Im Endausbau werden die beiden Gebäude durch einen unterirdischen Installationsgang miteinander verbunden sein.

Vorerst soll in einer ersten Bauetappe nur das untere Gebäude mit den Laboratorien erstellt werden. Voll ausgebaut wird die Seewasserfassung, die sich in einem unterirdischen Raum am Ufer befindet. In einer späteren zweiten Etappe sollen das obere Gebäude sowie der Rest der Außenanlagen erstellt werden.

Die Angaben über die Zielsetzung des neuen Institutes sind Ausführungen von Prof. Dr. W. Stumm, Direktor der EAWAG, entnommen.

Wirtschaft

Die Erdölprodukte liefern 90% der Rohstoffe für die chemische Industrie

Ursprünglicher Grundstein der chemischen Industrie war die Kohle, die zugleich Rohstoff und Energie lieferte; dies, bis man 1930 in den Vereinigten Staaten die Möglichkeiten entdeckte, die die flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen diesbezüglich bieten. In Europa begann diese «Revolution» nach dem Zweiten Weltkrieg; seither spielen die Erdölprodukte auch in der chemischen Industrie eine äußerst wichtige Rolle.

Die Erdölkrise beeinträchtigt also die Weltchemie in doppelter Hinsicht: einmal, weil diese Industrie beträchtliche Mengen Energie – namentlich thermische – verbraucht, die aus flüssigen Brennstoffen gewonnen wird, und anderseits, weil das Erdöl die Mehrheit der von ihr benötigten Grundstoffe «liefert» – dank der Petrochemie.

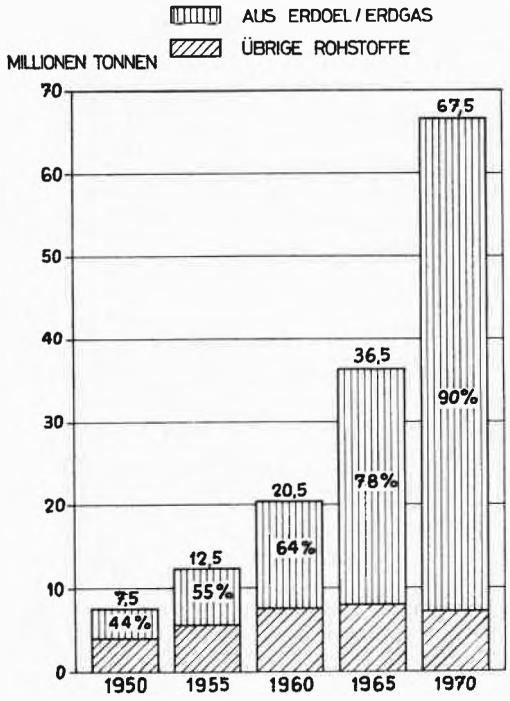
6% der Erdölproduktion für die Petrochemie

Das Rohöl ist ein Gemisch der verschiedenartigsten Produkte und besteht zur Hauptsache aus den beiden Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff, die – in Verbindung mit anderen Elementen – die Grundlage der organischen Chemie bilden.

Der weitaus größte Anteil des geförderten Rohöls wird heute raffiniert und einer ganzen Reihe von Prozessen unterzogen,

in deren Verlauf die verschiedenen Anteile des Erdöls durch fraktionierte Destillation, also stufenweise, voneinander getrennt werden. Das Erdöl wird auf 420° erhitzt; die Kondensationsprodukte werden bei verschiedenen Temperaturen gewonnen: 370° für Bitumen, 300° für Heizöle, 60° für Treibstoffe, usw.

Bei diesen Fraktionen beginnt die Funktion der Petrochemie: Auf verschiedenen Wegen (Crackverfahren, Katalyse, Vakuumdestillation usw.) hilft sie eine ganze Reihe Grundsubstanzen für die eigentliche Chemie zu gewinnen, die ihrerseits diese Substanzen in Verbindung mit anderen chemischen Elementen zum breiten Fächer der organischen Produkte verarbeitet: von den Medikamenten über Farben und Farbstoffe, Reinigungs- und Düngemittel, Pestizide, Vitamine usw. bis zu den Kunststoffen ...



Produktion organischer Chemikalien
Welt (ohne UdSSR, Osteuropa, China)
(Grafik Shell)

Aus einer kürzlich erschienenen Studie geht hervor, daß über 6% der Weltrohölproduktion – das sind jährlich 115 Millionen Tonnen – für chemische Zwecke verwendet werden; bis 1980 sollte der Jahresbedarf gar 250 Millionen Tonnen betragen!

Keine große Petrochemie in der Schweiz

Bereits vor der neuerlichen Nahostkrise sah sich die chemische Industrie auf Weltebene mit Versorgungsproblemen konfrontiert. Die Ausrüstungen der Raffinerien und Industrien der «schweren Chemie» genügen der Nachfrage nicht mehr. Die Anpassung der Produktionskapazität wird Zeit beanspruchen – und das arabische Erdölembargo hat die Lage noch verschärft. Deshalb wird nach Möglichkeiten gesucht, das Rohöl teilweise durch andere Rohstoffe zu ersetzen oder auf die Kohle zurückzugreifen – doch sind diese Lösungen ebenso schwierig wie kostspielig.

Seit 1964 stehen zwei Erdölraffinerien auf Schweizer Boden; seither hat auch die Petrochemie in unserem Land Fuß gefaßt, wobei namentlich Leichtbenzin verarbeitet wird (jährlich 59 000 Tonnen in Visp). Zur Herstellung ihrer Spezialitäten benötigt unsere chemische Industrie jedoch große Mengen petrochemischer Produkte; und für einen wesentlichen Teil dieser Grundstoffe sind wir vom Ausland abhängig und werden es weiterhin bleiben.

In der Tat ist der Schweizer Inlandmarkt zu klein, als daß der Bau von Produktionsanlagen – die notwendigerweise sehr groß dimensioniert sein müßten, um rentabel zu sein – verantwortet werden könnte. Die Fachleute sind denn auch der Ansicht, daß Lösungen auf europäischer Ebene gesucht werden müssen, damit die Produktionskapazität der Petrochemie dem Bedarf unseres Kontinentes angepaßt werden kann.

So kennt die Schweiz dieselben Versorgungsprobleme wie die gesamte chemische Industrie im Westen. Die Chemieunternehmen haben allerdings bedeutende Rohstofflager angelegt und verfügen über weitere Rohmaterialbeschaffungsmöglichkeiten, so daß die Tätigkeit unserer chemischen Industrie in naher Zukunft nicht ernsthaft beeinträchtigt werden dürfte.

Man rechnet aber in verschiedenen Sektoren mit etlichen Schwierigkeiten – eine weitere Herausforderung an die Chemie, sowohl in wissenschaftlicher wie auch in technischer Hinsicht! Die Chemie wird diese Herausforderung annehmen und die Schwierigkeiten zu überwinden wissen. Auch wenn es Zeit braucht.

Infochemie

Notizen

Brent Field, das wahrscheinlich reichste Erdölvorkommen der Nordsee

Wie aus dem gemeinschaftlichen Explorationsunternehmen von Shell und Esso verlautet, spricht manches dafür, daß man auf dem Brent-Feld in der Nordsee auf die bisher reichhaltigsten Ölvorkommen gestoßen ist.

Schon nach früheren Schätzungen hatte man mit Ölreserven von etwa einer Milliarde Barrels gerechnet; weitere Bohrungen haben jedoch ergeben, daß das Feld – das sich etwa 100 Meilen nordöstlich der Shetland-Inseln befindet – bis zu 1,5 Milliarden Barrels Öl liefern könnte.

Das Konsortium, das auch auf dem benachbarten Dunlin-Feld fündig geworden ist, hofft, die Ölförderung im Jahr 1976 mit rund 300 000 Barrels pro Tag aufnehmen zu können.

B.I.

Rätselhafte Quecksilbervorkommen

Das Grönlandeis brachte es an den Tag: der Quecksilbergehalt der Niederschläge ist in diesem Jahrhundert höher als in der Vergangenheit. Auch die in Fischen aus Gewässern fernab jeglicher Industrie und u. U. fahrlässig abgeleiteten Abwässern gefundenen Quecksilberkonzentrationen deuten darauf hin, daß die Höhe der Quecksilbergehalte in unserer Nahrung nicht allein in Menschenhand liegt. Viel hängt von der Tätigkeit der Vulkane ab, die erhebliche Mengen von Quecksilber in die Atmosphäre entlassen. Befunde aus Hawaii bestätigen das. Ein erstaunliches Untersuchungsergebnis stammt aus Detroit, wo man aus vergangenen Jahrzehnten erhalten gebliebene menschliche Gewebe analysierte. Die festgestellten Quecksilberkonzentrationen verliefen seit 60 Jahren konstant rückläufig. Nun vermutet man, daß diese Entwicklung mit der Koh-

lenheizung zusammenhängt, von der die Menschen früher weitgehend abhängig waren. Bei der Verbrennung von Kohle werden deren Quecksilberspuren frei. Schließlich brachte eine Studie einen völlig unerwarteten Aspekt ins Spiel. Sie weist nach, daß in manchen Fischen mit der allmählichen Anhäufung von Quecksilber in bestimmten Organen die Tendenz zur Anreicherung von Selen parallel geht, einem Element, das offenbar die Toxizität des Quecksilbers reduziert. ips

Neue Erdgasfunde

Bereits vor einigen Monaten ist dem Konsortium BEB / Mobil Oil ein offensichtlich recht bedeutender Erdgasfund am Fuße des Weserberglandes, etwa 25 km südlich von Hannover, geglückt. Es handelt sich um den ersten Fund in diesem Gebiet, was zu weiteren Aufschlußarbeiten ermutigt.

Aus der Nordsee werden wieder eine ganze Reihe von Bohrerfolgen gemeldet: In deren holländischem Teil hat eine Tochtergesellschaft der französischen Elf-Erap, die Firma Petroland N.V., 10 km von einem im April entdeckten Vorkommen entfernt, weitere Erdgasmengen gefunden. Deren Ausmaß kann erst durch weitere Bohrarbeiten bestimmt werden.

Eine weitere neue Lagerstätte im niederländischen Küstenschelf wurde etwa 25 km vor der Küste bei Zandvoort vom Holland-Sea-Search-Konsortium erschlossen. Dessen kommerzielle Ausbeutbarkeit ist Gegenstand weiterer Testarbeiten.

Östlich der Shetland-Inseln ist der Total Oil ein vielversprechender Erdgasfund gelungen. Obschon dessen Dimensionen ebenfalls noch evaluiert werden müssen, rechnet man mit rund 2,7 Milliarden Kubikmetern. Schon jetzt plant man eine Leitung nach Nordostschottland.

Ein weiteres Gaslager im Nordosten der Shetland-Inseln, in der Nähe des bekannten Brent-Feldes, wurde von der Texaco angebohrt. Die Bestimmung des Volumens erfolgt durch weitere Aufschlußarbeiten.

Vor der englischen Ostküste, im Gebiet des Viking-Gasfeldes, wurde durch gemeinsame Bohrungen des National Coal Board und der Conoco ein neues Gaslager entdeckt. Testbohrungen ergaben Ausbeuten bis zu 1 Million Kubikmetern pro Tag. Das Vorkommen soll so günstig liegen, daß es schon bald ans britische Gasversorgungsnetz angeschlossen werden kann.

In Westösterreich konnte die Rohöl-Gewinnungs-AG weitere Erfolge erzielen. Zwei Bohrungen bei Offenhausen und Puchkirchen stießen bei 970 sowie bei 1200 m Tiefe auf Erdgas. Usogas

Verbot von PVC-Flaschen für alkoholische Getränke in den USA?

Vor vier Jahren begannen in den Vereinigten Staaten die Versuche, Wein und Spritgetränke in PVC-Flaschen abzufüllen und sie in dieser Verpackung auf den Markt zu bringen. Damals konnte man nicht wissen, daß bei längerer Lagerung die Möglichkeit besteht, daß winzige Mengen des Vinylmonomers aus der Verpackung in den Inhalt wandern. Das hat die Food and Drug Administration in Washington bei PVC-Flaschen mit alkoholhaltigen Getränken nach einer Lagerzeit von einem Jahr festgestellt. Deshalb ist damit zu rechnen, daß die FDA demnächst im Federal Register ein Verbot in diesem Sinne veröffentlichen wird. Es bedeutet für die rund zwanzig oder mehr Hersteller in den Vereinigten Staaten, die Anlagen mit voller Ausnutzung der Kapazitäten betreiben, einen schweren Schlag.

Allerdings werden sie sich nicht ohne Gegenwehr damit abfinden. Abgesehen davon, daß niemand bisher wußte, daß Bruchteile des Verpackungsmaterials in den Füllinhalt übergehen können, ist bis heute noch nicht geklärt, ob damit eine gesundheitliche Schädigung der Verbraucher verbunden ist.

Zunächst ist es Sache der Hersteller, der FDA den Nachweis zu erbringen, daß dieser chemische Vorgang keine gesundheitlichen Schäden verursacht. Gleichzeitig bedeutet das drohende Verbot, daß die chemische Forschung neue Stabilisiermittel für PVC und andere Zuschläge entwickeln muß, um solche Nachteile zu vermeiden, die sich bisher nur bei Hohlkörpern mit alkoholhaltigem Füllinhalt bemerkbar gemacht haben.

In diesem Zusammenhang interessiert, daß von 1965 bis 1973 folgende Firmen in den Vereinigten Staaten als Hersteller oder Verarbeiter von PVC ausgeschieden sind: Airco, Allied Chemical, Atlantic Tubing, Dow Chemical, Escambia, Monsanto und Rubber Corporation.

Neu aufgenommen haben in der gleichen Zeit die Verarbeitung von PVC: Air Products, Ethyl, Hooker Chemical, Olin und Robintech. Bi

Wird der Rhein im deutschen Bereich wieder rein?

Die Ufer großer Flüsse bilden (von der Gefahr der Überschwemmung abgesehen) ideale Siedlungsgebiete, denn Trink- und Brauchwasser sind in ausreichender Menge vorhanden. Das gilt in besonderem Maße für den Rhein der dank der Schneeschmelze in den Alpen auch im Sommer verhältnismäßig viel Wasser führt. Überschreitet die Besiedelungsdichte (und die heutzutage zwangsläufig damit verbundene Industrialisierung) aber eine obere Grenze, dann ist der Fluß nicht mehr in der Lage, sich selbst zu reinigen. Es spricht für die enorme Leistungsfähigkeit des Rheins, daß Probleme in dieser Hinsicht erst vor etwa fünfundzwanzig Jahren spürbar wurden. Heute allerdings liegt, wie Professor *Heinrich Sontheimer* von der Universität Karlsruhe in einem Aufsatz in der von der Gesellschaft Deutscher Chemiker herausgegebenen Zeitschrift *Chemie-Ingenieur-Technik* ausführt, die Belastung des Flusses mit unerwünschten, weil giftigen oder schädlichen Schmutzstoffen in allen Fällen über den als höchstzulässig angesehenen Werten oder doch bedenklich nah daran. Eine Nutzung des Rheinwassers als Trinkwasser ist ohne kostspielige Aufbereitungsverfahren überhaupt nicht mehr möglich, und stellenweise versagen selbst diese Methoden.

Dabei funktioniert die Selbstreinigung des Flusses, d.h. die Beseitigung von Schmutzstoffen durch im Wasser schwimmende Mikroorganismen, auch heute noch erstaunlich gut. Auf einer Strecke von nur etwas mehr als sechzig Kilometer (zwischen Mannheim und Mainz) geht die Verschmutzung auf die Hälfte zurück. Aber zum einen reicht das nicht aus, und zum anderen enthält der Schmutz auch Stoffe, mit denen die Mikroorganismen im Wasser überhaupt nicht fertig zu werden vermögen, und diese Stoffe machen den Wasserwerken das größte Kopfzerbrechen. Man hat nämlich ausgerechnet, daß selbst unter günstigen Bedingungen, d.h. wenn alle Gemeinden und Unternehmen, die Schmutzwasser an den Rhein abgeben, mit Kläranlagen herkömmlicher Bauart ausgerüstet wären, die Menge der biologisch nicht abbaubaren Schmutzstoffe sich bis zum Jahr 2000 verdoppeln würde. Das aber wäre für die Trinkwassergewinnung vollends untragbar. Erst wenn die heute gebräuchliche Kläranlage durch zusätzliche Reinigungsstufen ergänzt oder durch andersartige Reinigungsanlagen ersetzt wird, besteht für den Rhein die Hoffnung, allmählich wieder ein reiner Fluß zu werden. Die dazu benötigten Verfahren sind alle bekannt und technisch möglich. Es ist eine Frage des Geldes, wie rasch sie zu installieren sind. GDCh

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1973

Die Zielsetzung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, die wissenschaftlichen Belange der technischen und industriellen Chemie und die Vermittlung von Erfahrungen und Fortschritten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie zu pflegen und die persönlichen Kontakte unter Chemikern zu fördern, müßten eigentlich Grund genug sein, daß sich auch die zweite Hälfte des Bestandes schweizerischer Chemiker unserer Vereinigung anschließen würde. Daß durch die Erhöhung des Mitgliederbestandes und daraus resultierenden Mitteln die Aufgabe noch besser gelöst werden könnte, dürfte unbestritten sein. Wir müssen unsere Mitglieder immer wieder bitten, sich diese Gesichtspunkte zu Herzen zu nehmen und für die Mitgliederwerbung tätig zu sein. Die leitenden Organe sind aber auch immer wieder für Initiativen, Anregungen und Wünsche aus den Mitgliederreihen dankbar.

Wintertagung 1973

Das Thema «Die Aufgaben des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH-Z in Unterricht und Forschung» vermochte am 3. Februar 1973 eine große Zahl von Interessenten in dieses Institut zu bringen. Den 8 Übersichtsreferaten (siehe *Chimia 27* [1973] 44) der Dozenten der Abteilung folgten am Nachmittag Führungen durch die Laboratorien der einzelnen Fachgruppen. Die einzelnen Referate sind in *Chimia 27* (1973) 182 und 232 wiedergegeben.

54. Generalversammlung

Die mit der Wintertagung verbundene Generalversammlung (Protokoll siehe *Chimia 28* [1974] 44) erledigte unter der Leitung von Vizepräsident Dr. Max Rutishauser die üblichen statutarischen Geschäfte. Es darf hervorgehoben werden, daß der Verband für 1973 und 1974 eine rege Tätigkeit entwickeln wird.

Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Während des Säulen-Flüssigchromatographie-Symposiums in Interlaken wurde am 2. Mai 1973 an einer schlichten Feier zum dritten Mal der mit Fr. 5000.– und einer Urkunde dotierte Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, der dem Wilhelm-Buser-Fonds entstammt, verliehen. Preisträger ist Dr. Kurt Grob, Zürich, mit der Laudatio «für seine hervorragenden experimentellen Beiträge zum Einsatz von Glas-Dünnfilmkapillarsäulen in der Gas-Chromatographie organischer Verbindungen». Kurt Grob wurde übrigens am *Dies academicus* der Universität Bern am 1. Dezember 1973 die Würde eines Ehrendoktors verliehen, diesmal mit der Laudatio (in deutscher Übersetzung): «Kurt Grob, dem begeisternden Gymnasiallehrer, der in fünfzehn Jahren durch unermüdlichen Einsatz eine beispielhafte Weiterbildung für die Chemielehrer der schweizerischen Mittelschulen aufgebaut hat; dem feinsinnigen Pädagogen, dem die Vermittlung des Bildungswertes der Chemie an Schüler und Lehrer vornehmste Sendung ist; dem einfallsreichen Forscher, der durch seine hervorragenden gas-chromatographischen Arbeiten lebendige Entdeckerfreude in den Unterricht trägt; dem verantwortungsbewußten Menschen unserer Zeit, der die Wunder dieser Welt aus ihrem Spiegelbild in der Chemie als ein wesentliches Stück heutiger Kultur darzustellen versteht.»

Die Ausschreibung des Preises 1973 erfolgte in der *Chimia 27* (1973) 355. Die Arbeit soll aus dem Gebiet der makromolekularen Chemie stammen.

Die Symposien des Jahres 1973

Der Schweizerische Chemiker-Verband hat sich den sich abzeichnenden Tendenzen für diesmal angepaßt und das

I. International Symposium on Column Liquid Chromatography

ausschließlich in englischer Sprache durchgeführt (Programm siehe *Chimia 27* [1973] 195). Über 400 Teilnehmer aus 22 Ländern folgten an den 3 strahlenden Maientagen (2. bis 4.) gegen 60 Referenten. Mit der wissenschaftlichen Ausbeute dürfen wir sehr zufrieden sein. Die *Chimia 27* (1973) 391 berichtete zusammenfassend über die Veranstaltung. Das *Journal of Chromatography* der Elsevier Scientific Company, Amsterdam (Vol. 83, August 29, 1973), edited by J. F. K. Huber, veröffentlichte schon im August 1973 in einer 488 Seiten umfassenden Ausgabe sämtliche Vorträge des Symposiums. «The main argument for holding a scientific meeting is to bring together many experts in a field, allowing intensive communication between them, both inside and outside the framework of the lectures» schreiben die drei wissenschaftlichen Bearbeiter des Symposiums, Guiochon (Paris), Huber (Amsterdam) und Simon (Zürich) im Vorwort zum Heft des Elsevier-Verlages.

Die gesellschaftliche (offizielle) Seite des Treffens kam ebenfalls keineswegs zu kurz, besammelten sich doch die Teilnehmer zu einem Empfangsapéritif, einem Bankett und einer von der Industrie offerierten Cocktailparty. Die Behörden von Interlaken übergaben dem Präsidenten des Verbandes und dem Vorsitzenden der wissenschaftlichen Kommission den goldenen Schlüssel ihrer Ortschaft.

Der äußere Rahmen, den Interlaken zu bieten vermag, ist derart ansprechend, daß der S Ch V anfangs Juni 1974 dort ein Makromolekulares Symposium durchführen wird.

Es ist zu hoffen, daß der Schweizerische Chemiker-Verband die Internationalen Symposien über Säulen-Flüssigchromatographie weiterführen wird. Der Erfolg des ersten dürfte dafür Veranlassung und Legitimation sein.

Vom 24. bis 28. September 1973 folgte sodann in Basel das

5. Internationale Farbensymposium

(Programm siehe *Chimia 27* [1973] 299) als Nachfolger des ersten Symposiums über Farbenchemie 1960 in Basel, einem weiteren Symposium in Interlaken und zweier in

ilmac
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

Deutschland (Elmau und Lindau). Das Programm umfaßte 9 Hauptvorträge und 36 Originalmitteilungen. Gegen 500 Fachleute aus dem In- und Auslande folgten den Vorträgen. *Chimia 27* (1973) 604 berichtete zusammenfassend über das unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. H. Balli, Basel, gestandene Symposium; *ibidem* 640 sind die Autoreferate der Originalmitteilungen wiedergegeben. Der Text einiger Hauptvorträge folgt im Jahrgang 1974.

Auf der gesellschaftlichen Seite beschränkte man sich auf einen Empfang der Referenten und Organisatoren im Wildtschen Haus durch die Basler Regierung und eine Einladung der Industrie des gleichen Kreises zu einem Nachtessen im «Café Spitz».

Das Basler Symposium war durch die Schweizerische Chemische Gesellschaft und die Basler Farbenfabriken patroniert. Es darf wohl hervorgehoben werden, daß die beiden Veranstaltungen in Interlaken und in Basel selbsttragend waren, also von keiner Seite finanzieller Unterstützung bedurften.

Befreundete Institutionen

Daß der Schweizerische Chemiker-Verband an der Aktivität internationaler Organisationen teilhat, ist vielleicht unseren Mitgliedern gelegentlich zu wenig bewußt. Erwähnt seien die IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, mit der wir über das Schweizerische Komitee für Chemie Verbindung haben und die Europäischen Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und Korrosion. Alle drei Institutionen vermitteln wertvolle Informationen, und in den mannigfachen Arbeitsgruppen herrscht lebhafter Erfahrungsaustausch, an dem unsere Mitglieder teilhaben können *.

Freundschaftliche Beziehungen verbinden uns nach wie vor mit schweizerischen Gesellschaften, vorab der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, deren Pressedienst zum ständigen Mitarbeiter der *Chimia* gehört.

Messen

Die Schweizer Mustermesse (7. bis 17. 4. 73) vertritt nur in geringem Maße spezifisch chemische Interessen. Ein ganz besonderer Anziehungspunkt bildete der Sandoz-Pavillon «Gesundheit», in dem sich gegen 20 000 Besucher auf ihre körperliche Leistungsfähigkeit *(fitness)* prüfen (testen) ließen.

Unser Interesse wandte sich auch der INEL-MEDEX (6. bis 10. 3. 73) in Basel und ganz besonders der 17. ACHEMA in Frankfurt (20. bis 27. 6. 73) zu. Anläßlich dieser überragenden Veranstaltung konnte die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, zu deren Gründungsmitgliedern auch der S Ch V gehört, ihren 20jährigen Bestand feiern.

Chimia

Wir glauben feststellen zu dürfen, daß auch der 2. Jahrgang der *Chimia* in neuer Aufmachung bei den Lesern Beifall gefunden und daß sich der Platz unserer Monatsschrift im Kreise ernsthafter und gepflegter Fachpublikationen gefestigt hat. Das Redaktionssekretariat stellt uns über den 27. Jahrgang die folgenden Zahlen zur Verfügung:

Seitenzahl	692	(1972: 684)
Wissenschaft/Forschung		
Artikel total	58	(72)
Übersichtsartikel	31	(24)
Kurze Mitteilungen	27	(48)
Beiträge in deutscher Sprache	39	(43)
Beiträge in französischer Sprache	5	(5)
Beiträge in englischer Sprache	14	(24)
Im Ausland wohnende Autoren	17	(38)
Autoreferate von Einzelvorträgen	37	(37)
Tagungsberichte mit Autoreferaten	6	(3)
Praxis/Technik/Industrie		
Beiträge total	57	(37)
Deutsch	49	(33)
Französisch	3	(3)
Englisch	5	(1)
Im Ausland wohnende Autoren	14	(–)
Buchbesprechungen	144	(137)

* Verbindungen: IUPAC, Secretariat: Bank Court Chambres, 2-3-Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF (England). – Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen und Europäische Föderation Korrosion, Sekretariate, DECHEMA, Theodor-Heuss-Allee 25, D-6 Frankfurt am Main.

Es darf besonders auf das Heft 2/73 hingewiesen werden, das Professor Signer zum 70. Geburtstag gewidmet ist. Das 17 Arbeiten enthaltende Heft wurde dem Gefeierten in festlichem Einband anläßlich seiner Abschiedsvorlesung am 24. Februar 1973 in Bern übergeben.

Unser Sekretariat

Am 1. Oktober 1948 hat Herr Rechtsanwalt Dünkelberg die Geschäftsstelle des S Ch V eröffnet. Die Stelle wurde in der Folge in Sekretariat umgetauft. Herr Dünkelberg hat die ihm übertragenen Aufgaben mit Geschick und großer Gewissenhaftigkeit gelöst. Der Dank des Verbandes wurde ihm an der Vorstandssitzung vom 23. November 1973 in gebührender Form ausgesprochen. Unsere Mitglieder wissen, daß ihnen der Sekretär mit Rat und Hinweisen für alle einschlägigen Probleme zur Verfügung steht. Diese Möglichkeit wird auch fleißig benutzt, so daß sich ein nicht unwesentlicher Teil der Tätigkeit Herrn Dünkelbergs mehr im stillen abspielt. Wenn er auch vornehmlich unser juristisches Gewissen darstellt, hat er sich in den langen Jahren auch in die Belange der Chemie, nicht zuletzt in ihre Industrie, einen Einblick erworben, der seinem Amte in bester Form zugute kommt. Wir hoffen und wünschen, daß uns der ruhende Pol noch recht lange zur Verfügung steht.

Über die

Arbeitsmarktlage und Nachwuchsfragen

berichtet unser Sekretariat:

Die Übernachfrage nach Chemikern hat sich in der Schweiz im Berichtsjahr offenbar abgeschwächt. Diese Beobachtung muß im Zusammenhang mit der allgemeinen Entwicklung des Personalbestandes in der chemischen Industrie der Schweiz gesehen werden, welcher laut Merkblatt 1973 der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (S. 16) nach einer Wachstumsperiode, die über dem Durchschnitt der Schweizer Industrie lag, eher zu einer Stabilisierung neigt oder sogar einen leichten Rückgang aufweist, während die Produktivität dieses Industriezweiges dank zahlreicher Rationalisierungsmaßnahmen gleichzeitig weiter zugenommen hat.

An den guten Beschäftigungsaussichten für Schweizer Chemiker hat sich damit jedoch wenig geändert, konnte doch die Gesamtnachfrage nach Chemikern in der Schweiz in den vergangenen 10 Jahren bekanntlich nur durch zusätzliche Einstellung nicht unbeträchtlicher Kontingente von Chemikern aus dem Auslande einigermaßen gedeckt werden.

Auffallend rückläufige Tendenzen haben sich andererseits im Wintersemester 1972/73 bei den Neueintritten in die Studiengebiete der Ingenieurwissenschaften an der ETH Zürich, worunter auch beim Chemiestudium, gezeigt. Beobachter führen diese Erscheinung weniger auf Faktoren des Arbeitsmarktes als auf ein eher negatives Bild vom

Studium und Beruf des Ingenieurs bei den heutigen Maturanden zurück sowie auf ein steigendes «Bedürfnis nach Selbstrealisierung, nach Berücksichtigung eigener Interessen und Fähigkeiten und nach möglichst viel persönlicher Freiheit», wofür die «Humanwissenschaften» an den Universitäten den Studienanwärtern gegenwärtig bessere Aussichten zu bieten scheinen.

Analoge Beobachtungen von Chemie-Mittelschullehrern bei Gesprächen mit ihren Maturanden weisen zudem darauf hin, daß die Gründe für eine Nichtwahl des Chemiestudiums vielfach weniger im mangelnden Interesse für die Chemie als in falsch bewerteten Vorstellungen von den Umständen liegen, unter denen sich die Arbeit des Chemikers abspielt und mit deren Folgen sie verknüpft ist. Der sich hieraus ergebenden Fehlbewertung des Chemikerberufes bei den Maturanden durch sachliche Aufklärung vorzubeugen oder entgegenzutreten ist heute ein besonderes Anliegen der Chemie-Mittelschullehrer, welches in verdankenswerter Weise durch die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie unterstützt wird.

Mitgliederstatistik 1973 (15. 12. 72 bis 14. 12. 73)

Mitgliederbestand am 1. 1. 73			1086
Eintritte	44		
Austritte		30	
Todesfälle		5	
Abgereist		2	
		37	
Zunahme			7
Bestand am 1. 1. 74			1093

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

(1) Dr. H. R. Engler, Goldbach-Küsnacht
(2) Dr. F. Moser, Brugg
(3) H. Müller, dipl. Chem., Binningen
(4) U. Studach, dipl. Chem., Ollon
(5) Prof. Dr. R. Wizinger, Basel

Schluß

Es sei mir zum Schluß gestattet, noch einige Worte in eigener Sache anzufügen: Meine Wahl zum Präsidenten an der Generalversammlung 1956 war ausdrücklich als Übergangslösung gedacht. Die Schuld, daß das Provisorium so sehr lange gedauert hat, liegt wohl zum Teil darin, daß ich mit der Einarbeitung am Amte Freude bekam und daß sich ein Nachfolger scheinbar nicht finden ließ. Diese Freude, ein gewisser Drang zur Tat und die freundschaftliche Unterstützung der Kollegen im Vorstand, des Sekretariates und weiterer Institutionen, die alle mit Langmut meine gelegentliche Härte ertrugen, dürften in den 18 Jahren zu einem Resultat geführt haben, das nicht frei von Mängeln ist, das sich aber sehen läßt. Mit herzlichem Dank an alle Mitarbeiter scheide ich aus dem Amt, überzeugt, daß Blutauffrischung und ein fortschrittlicher Führungsstil den Schweizerischen Chemiker-Verband zu neuen Taten und neuer Blüte führen wird. Ich wünsche es ihm von Herzen.

Der abtretende Präsident:
Dr. Max Lüthi

Protokoll der 54. Generalversammlung

Samstag, 3. Februar 1973, 16.15 Uhr, im Chemiegebäude der ETH, Universitätstraße 6, Zürich.

Vorsitz: Dr. Max Rutishauser, Vizepräsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Anwesend (laut Präsenzliste): 46 Mitglieder.

Entschuldigt: die Herren Dr. M. Lüthi und L. Scheck, dipl. Chem.

Einleitend übermittelt der Vorsitzende die Grüße von Präsident Dr. M. Lüthi, welcher durch einen kürzlich erlittenen Unfall leider verhindert ist, die GV 1973 persönlich zu leiten, und entbietet ihm im Namen der Versammlung die besten Wünsche für baldige Genesung.

Im weiteren hält der Vorsitzende fest, daß wir am Abschluß einer eindrücklichen Tagung stehen, an welcher die über 170 Teilnehmer über die «Aufgaben des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH Zürich in Unterricht und Forschung» umfassend orientiert wurden, und spricht den Veranstaltern und Referenten den besten Dank des Schweizerischen Chemiker-Verbandes aus.

Schließlich gedenkt der Vorsitzende noch der im vergangenen Jahre verstorbenen Mitglieder des Verbandes (Prof. Dr. Eugen Grob, Bern; Karl Grob, dipl. Ing. ETH, Zürich; Dr. Heinrich Kubli, Riehen; Dr. Christian Neuweiler, Biel, und Walter Kühn, Ing. Chem. ETH, Spiegel-Bern) und erinnert insbesondere an die langjährige Mitarbeit von Prof. Dr. Eugen Grob im Vorstande des S Ch V und als Organisator zahlreicher wissenschaftlicher Symposien des Verbandes, wofür wir ihm zu großem Danke verpflichtet sind. Die Versammlung ehrt daraufhin das Andenken an die verstorbenen Mitglieder in der üblichen Weise.

Traktanden

1. Das Protokoll der 53. Generalversammlung vom 5. Februar 1972 (siehe *Chimia 26* [1972] 273) wird unter Verdankung an den Verfasser, P. Koller, dipl. Chem., genehmigt.
2. Der von Präsident Dr. M. Lüthi verfaßte Tätigkeitsbericht über das Jahr 1972 (siehe *Chimia 27* [1973] 45) wird unter Verdankung an den Verfasser genehmigt.
3. Rechnungsablage: Die von Quästor W. Burri, Ing. Chem., vorgelegte Jahresrechnung 1972 wird an die anwesenden Mitglieder wiederum vervielfältigt verteilt und nach Erstattung des Revisorenberichtes durch Dr. H. Zwicky unter Verdankung an den Rechnungsführer genehmigt.
4. Budget und Jahresbeitrag 1973: Zu dem mit der Jahresrechnung 1972 verteilten Budget 1973 weist Quästor W. Burri, Ing. Chem., daraufhin, daß für das Mitgliederabonnement (der an den Verlag abzuliefernde Betrag) der *Chimia* gegenüber dem Vorjahre Fr. 5.– mehr budgetiert werden muß. Der Vorsitzende ergänzt diese Mitteilung dahin, daß der Vorstand wegen des zunehmenden Aufwands der Verbandsrechnung die Frage einer Erhöhung der Mitgliederbeiträge geprüft hat, jedoch zum Schlusse gelangt ist, es sollten die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1973 wie bisher belassen werden (Fr. 15.– für studierende Mitglieder, Fr. 40.– für ordentliche Mitglieder, Fr. 100.– für Firmenmitglieder, jeweils das *Chimia*-Abonnement inbegriffen), wobei der durch die Mitgliederbeiträge nicht gedeckte Teil des Aufwandes durch Entnahmen aus dem Dispositionsfonds und dem Zeitschriftenfonds gemäß Budgetvorschlag zu decken wäre. Gemäß diesem Antrage des Vorstandes wird hierauf das Budget genehmigt, und es werden damit für das Jahr 1973 die Mitgliederbeiträge in der vorerwähnten Weise festgesetzt.
5. Ausblick auf das Tätigkeitsprogramm 1973/74: Prof. Dr. W. Simon, Vorsitzender der wissenschaftlichen Kommission des S Ch V, weist auf folgende kommende Tagungen und Veranstaltungen des S Ch V hin:

5.1. Das I. Internationale Symposium über Säulen-Flüssigchromatographie, 2. bis 4. Mai 1973 in Interlaken, an welchem sozusagen alle kompetenten Wissenschafter von Rang und Namen zugegen sein werden.

5.2. Das 5. Internationale Farbensymposium, 24. bis 28. September 1973, in Basel.
5.3. Der im Zusammenhang mit der Wintertagung 1974 geplante Besuch bei einer namhaften Schweizer Firma für Laboratoriumstechnik.
5.4. Die ILMAC 6 sowie das 4. Schweizerische Treffen für Chemie, 10. bis 14. September 1974, in Basel. Der Vorsitzende verdankt diese Orientierung und weist daraufhin, daß auch aus dem Mitgliederkreise Anregungen für andere Symposien gerne zur Prüfung entgegengenommen werden.
6. Verschiedenes:
Der Vorsitzende teilt mit, daß den Vorstand folgende weitere Probleme beschäftigen:
6.1. Dr. M. Lüthi lehnt eine Wiederwahl als Präsident an der GV 1974 ab, so daß wir einen neuen Präsidenten suchen müssen.
6.2. An der nächsten GV muß auch für den verstorbenen Prof. Dr. E. Grob ein Nachfolger in den Vorstand gewählt werden.
6.3. Der Ausbau der *Chimia,* welche seit 1972 in neuer Form erscheint, worüber uns seither von verschiedener Seite sehr positive Urteile zugegangen sind. Eines der Ziele hierbei war, mit dem neu geschaffenen Teil «Praxis – Technik – Industrie» die Praktiker unter den Lesern der *Chimia* in vermehrtem Maße anzusprechen. Die Aufforderung des Vorsitzenden, sich hierzu zu äußern, veranlaßt Prof. Dr. K. Tanner (Rüschlikon) zur Erklärung, daß er die gegenwärtige Gestaltung der *Chimia* sehr gut findet, daß Theorie und Praxis darin ausgewogen sind und es weiter so bleiben sollte. Der Vorsitzende verdankt dieses Votum, welches offensichtlich allgemeine Zustimmung findet, und kann die Versammlung mangels weiterer Wortmeldungen um 16.45 Uhr schließen.

Der Protokollführer:
E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Dr. Hans Brüschweiler, Dipl. Ing. Chem. ETH, c/o EMPA, Unterstraße 11, 9001 St. Gallen

Johannes Gauglhofer, Chemiker, Dr. phil., Dietlistraße 35, 9000 St. Gallen

Erich Weiß, Dipl. Chem. HTL, Ruhsitzstraße 32, 9013 St. Gallen

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

Chronik

Ehrungen

Die Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Bern verlieh an ihrem Dies Academicus die Würde eines Ehrendoktors den Herren Dr. sc. nat. *Kurt Grob* (geb. 1920), Gymnasiallehrer in Zürich, und Prof. Dr. phil. *Heinz Holter* (geb. 1904), Carlsberg Laboratorium, Kopenhagen. Die Laudatio für Dr. Grob siehe Seite 42. – Professor Holter erhielt die Ehrung für seine Entwicklung neuer, origineller mikroanalytischer Methoden in der biochemischen Zellforschung und für seine Arbeiten an Einzellern, die Wesentliches zum Verständnis der Zellfunktionen beigetragen haben.

Ernennungen

Universität Genf. Dr. *Wolfgang Oppolzer* wurde zum außerordentlichen Professor für organische Chemie ernannt.

Universität Lausanne. Dr. *Dieter Schwarzenbach* wurde zum außerordentlichen Professor für Kristallographie und zum Direktor des kristallographischen Instituts gewählt. – Dr. *Pierre Jollès* wurde zum assoziierten Professor für Biochemie und Dr. *Jean-Pierre Kintzinger* zum assoziierten Professor für organische Chemie ernannt.

Universität Zürich. Dr. *Herbert Jucker* wurde als Extraordinarius für Ernährungsphysiologie der Tiere gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Die folgenden Herren wurden zu ordentlichen Professoren gewählt: Dr. sc. nat. *Rudolf Braun,* ETH Zürich, für Abfallbeseitigung; Dr. med. *Theodor Koller,* ETH Zürich, für Zellbiologie; Dr. *Rudolf Emil Kalman,* Universität von Florida (USA), für mathematische Systemtheorie.

Eidgenössische Kommission für Strahlenschutz. Für den Rest der bis zum 31. Dezember 1976 laufenden Amtsdauer hat der Bundesrat als Mitglieder der Eidgenössischen Kommission für Strahlenschutz gewählt: Prof. Dr. med. *R. Fridrich,* Basel, Dr. med. vet. *Urs Jenny,* Zürich, Dr. rer. nat. *Franz Kalberer,* Sandoz AG, Basel, Dr. med. *Eduard Stephan,* Bern. Dem Rücktrittsgesuch von Dr. *Fritz Münzel,* Schwerzenbach, wurde unter Verdankung der geleisteten Dienste entsprochen.

Institut Battelle. Der bisherige Leiter der Chemie- und Biologieabteilung am Genfer Forschungszentrum Battelle, *Helmut Högl,* ist zum Generaldirektor dieser Institution gewählt worden.

Sandoz AG, Basel. Auf den 1. Januar 1974 wurden ernannt: zu stellvertretenten Mitgliedern des Direktionskomitees: die Herren Dr. *Jakob Benz,* Dr. *Botond Berde,* Dr. *Hansrudolf Gygax,* Dr. *Adoph A. Kaufmann,* Dr. *Marc Moret* und Dr. *Hans Winkler;* zu Abteilungsdirektoren: *Pierre Biedermann,* Dr. *Heinrich Glättli,* Dr. *Ulrich Oppikofer,* Dr. *Hans-Peter Sigg* und Dr. *Rolf W. Schwelzer.*

Rücktritt

Auf den 31. Dezember 1973 legte Direktor Dr. h. c. *Maurice Jacottet* sein Amt als Delegierter des Verwaltungsrates der Firma Sandoz AG, Basel, nieder und schied damit aus dem Direktionskomitee aus. Er bleibt Präsident des Verwaltungsrates und behält den Vorsitz des Präsidiums. Neuer Vorsitzender des Direktionskomitees wurde Dr. *Yves Dunant.* Anläßlich seines Rücktritts wandte sich Dr. Jaccottet in einer Präsidialadresse an die Aktionäre und Mitarbeiter. Die Schrift umfaßt eine Rückschau auf das Geschehen im Sandoz-Konzern während des Jahres 1973.

Gestorben

† *Prof. Dr. med. Roland Richterich*

Am 25. Dezember 1973 verstarb plötzlich und unerwartet im Alter von 46 Jahren Roland Richterich, a. o. Professor für

klinische Chemie an der medizinischen Fakultät der Universität Bern und Leiter des Zentrallaboratoriums des Kantonalen Inselspitals in Bern.

Der Vorstorbene hatte in Basel Medizin studiert, hierauf 4 Jahre am Massachusetts Memorial Hospital der Boston University gearbeitet und war dann als Assistent an die Medizinische Klinik des Bürgerspitals nach Basel zurückgekehrt. Hier brachte er sein vielbeachtetes Buch über Enzympathologie heraus. 1959 übernahm er eine Oberassistentenstelle am medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern. Nach der Habilitation 1963 wurde er 1966 zum a. o. Professor ernannt. Sein Hauptinteresse galt der klinischen Analytik und der Enzymdiagnostik. So war er 1965 der richtige Mann, um Aufbau und Leitung des neugeschaffenen Zentrallaboratoriums des Inselspitals in Bern zu übernehmen. Dieser Aufgabe hat er sich mit großer Tatkraft und Sachkenntnis gewidmet. Automatisierung der lawinenartig anwachsenden Analytik und Einführung der elektronischen Datenverarbeitung aller durchgeführten Analysen waren seine Hauptanliegen. Roland Richterich war ein Forscher und Organisator von brillanter Intelligenz, ein faszinierender Dozent mit erstaunlich breitem Wissen und ein scharfer Diskussionsredner. Er hinterläßt eine große Lücke.

In Fachkreisen wird vor allem sein schon in der dritten Auflage und in mehreren Übersetzungen erschienenes Standardwerk *Klinische Chemie, Theorie und Praxis* noch lange an ihn erinnern.

Berichte Informationen

Metallgewinnung aus Manganknollen durch Ionenaustausch

Anläßlich der Interocean '73, dem 2. Kongreß mit Ausstellung für Meeresforschung und Meeresnutzung vom 13. bis 18. November 1973 in Düsseldorf, berichtet die Bayer AG, Leverkusen, über ein neues Verfahren der naßmetallurgischen Aufbereitung des Manganknollenaufschlusses, das in Zusammenarbeit mit der Duisburger Kupferhütte AG entwickelt wurde. Manganknollen gehören zu den wichtigsten Mineralrohstoffen des Meeresbodens. Ihre Bedeutung dürfte mit dem Bedarf für die in ihnen enthaltenen Wertmetalle wie Kupfer, Kobalt, Nickel und Zink weiter steigen.

Im ersten Verfahrensschritt nimmt der selektiv wirkende Ionenaustauscher ®Lewatit TP 207, ein Spezialharz von Bayer, diese Wertmetalle auf, während der Hauptbestandteil Mangan die Austauscheranlage passiert. Bei der anschließenden Behandlung mit Säure werden die Wertmetalle konzentriert herausgelöst. Sie lassen sich dann leicht einzeln gewinnen, u. a. durch Solventextraktion und Fällung. Dieses gesamte Verfahren hat den Vorteil, daß die Gewinnung der Wertmetalle aus einer Flüssigkeitsmenge erfolgt, die nur etwa 12 % des Volumens der ursprünglichen Aufschlußlösung ausmacht und nicht durch große Mengen Mangan gestört wird.

Die sinnvolle neuartige Kopplung von Selektivionenaustausch und Solventextraktion läßt sich darüber hinaus für andere Aufgaben in der Hydrometallurgie einsetzen.

Bayer

Kunststoffindustrie und Unweltschutzprobleme

Ernste Sorgen um die Zukunft eines Wirtschaftszweiges in den USA

So erfreulich die von Fachleuten errechnete Prognose lautet, daß sich der Verbrauch der Vereinigten Staaten an Kunststoffen von heute 24 Milliarden Pfund in einem Jahr auf mehr als das Doppelte, 50 Milliarden Pfund im Jahr, bis 1980 erhöhen wird, hat diese Aussicht starke Schattenseiten, stellte *Irenee du Pont,* Mitglied des Aufsichtsrats der Du Pont Co., in einem kürzlich in Parkersburg (Westvirginia) gehaltenen Vortrag fest:

Den größten heute vorhandenen Unsicherheitsfaktor stellt die Gesetzgebung der einzelnen Bundesstaaten und der Bundesregierung dar, bei denen sich gegenwärtig schätzungsweise 600 die Kunststoffindustrie und ihre Erzeugnisse betreffende Vorschriften, Erlasse, Anordnungen und Gesetze in Vorbereitung befinden. Sie beziehen sich in der Hauptsache auf Abfälle in fester Form und betreffen damit praktisch alle Kunststofferzeugnisse und Verpackungen. Damit aber hängt die heutige und künftige Entwicklung der Kunststoffindustrie davon ab, wie die Verbraucher auf ihre Erzeugnisse reagieren. Der heutige Stand der Kunststoffindustrie, insbesondere der von ihr stammenden Verpackungen, hat das Zeitalter der Kunststoffe eingeleitet. Man kann auf sie einfach nicht mehr verzichten.

Dessenungeachtet zeigt die Verkehrsampel für Kunststoffe jetzt Gelb anstatt Grün. Es ist eine Warnung vor der starken Zunahme des Verbrauches in Verbindung mit dem Umweltschutz.

Zwar hat die Industrie bedeutende Beträge aufgewandt, um ihre Arbeitnehmer und die Verbraucher vor Schäden zu schützen, doch wehrt sie sich gegen Gesetze, deren Folgen nicht zu übersehen sind und die nur bedingte Besserungen nach sich ziehen würden.

Hier wandte sich der Vortragende gegen die Bestrebungen des von Senator *Muskie* eingebrachten Gesetzes, das der Bundesbehörde für Umweltschutz (Environmental Protection Agency) Vollmachten verleihen soll, darüber zu entscheiden, welche Kunststoffe chemisch abgebaut und welche wiederaufbereitet werden können oder nicht. Daraus ergäbe sich die Folge, daß nicht wieder aufzubereitende Kunststoffe, die nicht nach einiger Zeit zerfallen, für Verpackungen nicht mehr zugelassen würden und daß für Verpackungen aus Kunststoffen, die man wiederaufbereiten kann, eine Art Pfandprogramm eingeführt würde. Wenn dieses Gesetz in Kraft treten sollte, würde es unabsehbare Folgen insbesondere auf elastische Verpackungen in Supermärkten auslösen und dazu zwingen, daß die Waren so wie einst in kleinen Geschäften mit der Hand verpackt werden müßten.

Daher drückte Irenee du Pont die Hoffnung aus, daß sich die Vertreter der Kunststoffindustrie und des Wirtschaftslebens überhaupt zusammentun, um eine «ausgeglichene Gesetzgebung für den Umweltschutz auszuarbeiten, die allen daran beteiligten Interessen Rechnung trägt».

Bi

Recommandation de l'OCDE visant a refréner la pollution par le mercure

Le Conseil de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques a adopté une recommandation invitant les pays membres de l'OCDE à entreprendre une action concertée en vue de réduire les rejets de composés de mercure dans l'environnement. Les mesures envisagées dans l'immédiat visent les objectifs suivants: mettre fin à l'utilisation des composés d'alkyl-mercure dans l'agriculture, exclure l'utilisation de tout composé du mercure dans

l'industrie des pâtes et papiers et enfin, réduire autant que possible les rejets de mercure provenant des cellules électrolytiques au mercure utilisées dans l'industrie des chlorures alcalins*.

La recommandation de l'OCDE porte également sur les échanges d'informations relatives à l'utilisation du mercure et aux mesures prises par les gouvernements.

Cette action résulte d'une étude menée depuis deux ans par le Comité de l'Environnement de l'OCDE et son Groupe Sectoriel sur la Présence non délibérée de Substances Chimiques dans l'Environnement. Elle entre dans le cadre des efforts déployés par l'Organisation pour promouvoir entre les pays membres une coordination portant sur des problèmes d'environnement ayant des incidences économiques et commerciales. La possibilité d'atteindre un accord quant aux niveaux maximum de mercure qu'il conviendrait de tolérer dans les effluents industriels et dans les produits manufacturés fera partie d'une nouvelle étude de l'OCDE sur les moyens supplémentaires pour harmoniser les mesures de contrôle de la pollution.

En février 1973, les pays membres, dans une décision du Conseil, ont pris une autre mesure en vue de réduire l'usage des diphényles polychlorés (PCB). Ces deux actes du Conseil de l'OCDE sont conformes à la recommandation adoptée en juin 1972 par la Conférence des Nations-Unies sur l'environnement humain en vue de réduire au minimum le rejet de substances dangereuses ou toxiques, en particulier lorsqu'il s'agit de substances non dégradables dans l'environnement.

En 1969, la production mondiale de mercure s'est élevée à plus de 10 000 tonnes métriques, dont environ 66 % ont été produits par les pays de l'OCDE. Selon certaines estimations, ce total s'est accru de 2000 tonnes l'année dernière. Environ 20 % de la production annuelle sont recyclés. La majeure partie du mercure produit alimente les cellules électrolytiques de l'industrie des chlorures alcalins, où s'élaborent deux substances chimiques d'une grande importance pour l'industrie: le chlore et la soude caustique. Le mercure entre aussi dans la fabrication d'appareils électriques tels que les piles au mercure ou certains types de lampes et de redresseurs; dans celle d'instruments de mesure ou de contrôle tels que les baromètres, les thermomètres médicaux et les joints d'étanchéité de pompes; il est utilisé comme fongicide dans les peintures, il entre dans la composition des amalgames servant à obturer les cavités dentaires; il sert de catalyseur dans certains processus industriels produisant des matières plastiques à partir de l'acétylène et il est utilisé en agriculture comme bactéricide et fongicide pour le traitement des semences de graines. Le mercure est utilisé également, mais à degré moindre, dans les laboratoires de recherche, l'industrie pharmaceutique, l'industrie des pâtes et papiers et la tannerie.

Au cours des dernières années, les principaux cas de décès ou d'invalidité résultant d'un empoisonnement au mercure ont été observés à la suite de la consommation de poissons pêchés dans des zones côtières contaminées, de celle de viande d'animaux nourris de graines traitées au mercure ou encore à la suite de l'ingestion directe de ces graines utilisées comme denrées alimentaires par les populations rurales des pays en voie de développement. OCDE

* Le texte de la recommandation, accompagné d'une note technique, est disponible au secrétariat de l'O.C.D.E., 2, rue André-Pascal, F-75 775 Paris.

Entwicklung eines Hochtemperaturreaktors mit Heliumturbine in schweizerisch-deutscher Zusammenarbeit

Am 10. Dezember 1973 haben die Kernforschungsanlage Jülich GmbH (KFA) und das Eidgenössische Institut für Reaktorforschung (EIR), Würenlingen (Schweiz), eine Vereinbarung über die Beteiligung des EIR sowie der Schweizer Unternehmen Brown Boveri – Sulzer Turbomaschinen AG, Zürich, und Gebrüder Sulzer AG, Winterthur, an dem Entwicklungsprogramm für ein Kernenergiewerk mit Hochtemperaturreaktor und Heliumturbine (HHT-Projekt) unterzeichnet. Die Mitarbeit weiterer schweizerischer Unternehmen ist vorgesehen. Diese Vereinbarung ergänzt die bereits bestehende Zusammenarbeit am HHT-Projekt zwischen der Brown Boveri & Cie AG (BBC), Mannheim, der Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH (HRB), Köln, der KFA und der Nukem GmbH, Hanau.

Ziel des HHT-Projektes ist der Bau eines Prototyp-Kernenergiewerkes mit Hochtemperaturreaktor und Heliumturbine großer Leistung. Mit dem Bau der Anlage soll 1978 begonnen werden. Dieser Kernenergiewerkstyp bietet die ideale Voraussetzung, die bei allen thermischen Energiewerken entstehende Abwärme entweder in angeschlossenen Prozessen oder für Heizzwecke wirtschaftlich zu nutzen oder kostengünstig über Trockenkühltürme zu beseitigen. Dabei kann auf das sonst für Wärmeenergiewerke benötigte Kühl- und Zusatzwasser verzichtet werden. Das HHT-Kernenergiewerk gilt deshalb als besonders *umweltfreundlich,* was angesichts des steigenden Energiebedarfs bei gleichzeitiger Verknappung des Ölangebotes für wärmetechnische Prozesse und zur Heizung von großer Bedeutung ist.

Die von BBC, HRB, KFA und Nukem schon vor Jahren aufgenommenen und seit 1972 vertraglich fundierten Entwicklungsarbeiten zum HHT-Projekt erfahren durch die schweizerische Beteiligung eine wertvolle Unterstützung und Erweiterung, indem die bedeutenden Kenntnisse und die Erfahrungen, die auf dem Gebiet des geschlossenen Gasturbinenkreislaufs bei schweizerischen Unternehmen bestehen, sowie die in mehrjähriger Arbeit über gasgekühlte Reaktorsysteme vom EIR erzielten Forschungsergebnisse in das HHT-Projekt eingebracht werden. Zur Zeit ist auf dem Gelände der KFA in Jülich eine Hochtemperatur-Helium-Versuchsanlage im Bau, die ab Ende 1975 wichtige Bauteile des HHT-Kernenergiewerkes unter Originalbetriebsbedingungen testen soll.

Die Entwicklungsarbeiten werden von der Bundesrepublik Deutschland und der Schweizerischen Eidgenossenschaft unter finanzieller Beteiligung der an diesem Projekt arbeitenden deutschen und schweizerischen Firmen gefördert. PLK

Weitere Auskünfte: Dr. K. H. Buob, Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, Tel. 056 98 17 41 (int. 221).

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 24. Januar: PD Dr. *P. Schieß* (Institut für Organische Chemie, Universität Basel), Bildung ungesättigter Carbonylverbindungen durch perizyklische Reaktionen. – 7. Februar: Prof. Dr. *M. Burger* (Biozentrum, Universität Basel), Neuland für die Biochemie: Zellstrukturen und Wachstumskontrolle (jeweils im Institut für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft, 18. Januar: Dr. *T. Clerc* (Institut für organische Chemie der ETH Zürich), Der Com-

puter als Hilfsmittel für die Strukturanalyse organischer Verbindungen. – 1. Februar: Dr. *W. Oppolzer* (Sandoz AG, Basel), Stereoselektive Synthesen von Heterozyklen. – 15. Februar: Dr. *G. Ohloff* (Firmenich S.A., Genf), Zur Stereochemie der Geruchswahrnehmung (jeweils 17.15 Uhr im mittleren Hörsaal des Neubaus des Anorganisch-Chemischen Instituts).

Biochemische Vereinigung Bern. 18. Januar: Professor *Carl Brändén* (Uppsala), Liver Alcohol Dehydrogenase: Structure, Function and Evolutionary Relation to other Dehydrogenases (17.15 Uhr im Hörsaal des Medizinisch-Chemischen Instituts).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 22. Januar: Prof. Dr. *F. Gerson* (Universität Basel), Spindelokalisierung in Radikalanionen der *para*-Cyclophane und spirokonjugierter Verbindungen. – 5. Februar: Prof. Dr. *M. Schlosser* (Universität Lausanne), Bemerkungen über Organometalle. – 19. Februar: Dr. *C. Gosteli* (Woodward-Institut Ciba-Geigy AG, Basel), Prostaglandin $F_2\alpha$-Synthese (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal der Chemieinstitute der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 23. Januar: Prof. Dr. *W. Jenny* (Ciba-Geigy AG, Basel), Neuere Untersuchungen in der Cyclophanreihe. – 30. Januar: Prof. Dr. *A. von Zelewski* (Universität Fribourg), Metallkomplexe mit freien Radikalen. – 13. Februar: Dr. *J. R. Knowles* (University of Oxford), Evulotionary perfection: the energetics of triose phosphate isomerase. – 20. Februar: Prof. Dr. *A. Weller* (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen), Spektroskopische Untersuchungen von Elektron-Übertragungsprozessen in Lösung (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal D 2 des Chemiegebäudes der ETH Zürich).

Société chimique de Genève. 21 janvier: Dr. *A. Ferrero* (Secrétaire Général de la Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et Industries annexes), Les Associations de cadres de la Chimie en Europe. – 11/15 ou 18/22 février: Prof. Dr. *W. Simon* (ETH Zürich), Prof. Dr. *U. Hopf* (EPF Lausanne), Prof. Dr. *P. Länger* (Université de Constance), Cours de perfectionnement sur «La Chimie des Interfaces» (à 17.50 h. à la salle 440, Sciences II, Université de Genève).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 16 janvier: Professeur *J. Chopin* (Laboratoire de chimie biologique, Université Claude Bernard, Lyon), Les C-glycosylflavanoides naturels: structure et synthèse (17.30 h. dans l'auditoire B 100 de l'Ecole polytechnique fédérale à Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 24. Januar: Dr. *J. Dürst* (Sternwarte der ETH Zürich), Photographische Probleme in der Astronomie. – 7. Februar: Dipl.-Phys. *A. Jacobsen* (Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Mainz), Herstellung und Anwendungen faseroptischer Lichtleiter (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

Bücher

Säuren und Basen. Ein Lehrprogramm. Von *F. Dietze, E. Hoyer, F. Lorenz, W. Seifert* und *D. Wagler*. 107 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Broschiert DM 13,80.

Das voliegende Lehrprogramm wurde geschaffen, um Chemiestudenten im Laufe der Grundausbildung ein Eindringen in die verschiedenen Säure-Base-Theorien zu erleichtern. Ausgehend von der Arrhenius-Ostwaldschen Auffassung führt es über die Solvenstheorien und die Vorschläge von Ebert und Konopik bzw. Ussanowitsch zu den heute hauptsächlich angewendeten Konzepten der Brönsted- sowie der Lewis-Säuren und Basen. Der Aufbau ist folgerichtig und zeigt dem aufmerksamen Leser, wie die wesentlichen Definitionen der einzelnen Theorien anzuwenden sind, um chemische Vorgänge zu verstehen. Das Lehrprogramm *Säuren und Basen* ist als eine Ergänzung zu Vorlesungen und Lehrbüchern anzusehen und dürfte sich gut als Leitfaden für Repetitorien eignen. Ähnliche Programme für andere Teilgebiete der Chemie wurden angekündigt und werden sicher zur Rationalisierung des Anfängerunterrichts beitragen. Ob mit dieser Methode selbständiges wissenschaftliches Denken auf einem fortgeschrittenen Niveau gefördert werden kann, bleibt abzuwarten, doch sollte man sich nach Ansicht des Rezensenten in dieser Hinsicht keine allzu großen Hoffnungen machen.

H. Gamsjäger

Inorganic Reaction Mechanisms. Von *M. L. Tobe*. IX + 192 Seiten. Thomas Nelson, London/Melbourne/Ontario/Lagos/Johannesburg 1972. Gebunden £ 4.50, broschiert £ 2.25.

Dieses Buch richtet sich an Studenten höherer Semester (Diplomstufe). Nach 20 S. allgemeiner Einführung werden Substitutionsmechanismen an tetraedrischen (27 S.), quadratisch planaren (26 S.), pentakoordinierten (7 S.) und oktaedrischen (31 S.) Systemen behandelt. Ein Kapitel über Stereochemie (15 S.) schließt sich daran an. Die Besprechung von Redoxmechanismen nimmt 26 S. ein. Den Schluß bilden Abschnitte über oxidative Addition – reduktive Elimination (16 S.) und homogene Katalyse (19 S.). Am Ende jedes Kapitels stehen Übungsbeispiele (ohne Lösungen, aber zum Teil mit Referenzen). Der Text ist sehr lebendig geschrieben, und im Aufbau und in der Stoffauswahl kommt die persönliche Erfahrung und das Engagement des Forschers Professor Tobe gut zum Ausdruck. Alle Kapitel sind auf einem sehr modernen Stand; so werden z. B. Substitutionen am tetraedrischen Phosphor im Zusammenhang mit Permutationsisomerisierungen behandelt. Im Kapitel über Substitution vermißt der Rezensent einen direkten Hinweis auf induzierte Ligandaustauschreaktionen (außerhalb alkalischer Medien), von denen einige erwähnt werden, z. B. die Zweielektronen-Oxidation von Oxalatopentammin-Co(III) (S. 146) und «nicht solvolytische Reaktionen» (S. 103). Derartige Reaktionen an koordinierten Liganden in inerten Systemen sind präparativ sehr wertvoll. Im Falle von Co(III) gesellen sie sich gleichwertig neben die alkalische Hydrolyse. So kann man z. B. $(H_3N)_5CoSCN^{2+}$ (S. 96) ebensogut durch Nitrosierung von $(H_3N)_5CoN_3^{2+}$ in $NaNCS/H_2O$ erhalten. Die Behauptung (S. 96), daß der Anteil des Konkurrenzproduktes in solchen Konkurrenzexperimenten unabhängig von der Konzentration des Konkurrenzliganden sei, widerspricht den experimentellen Befunden. Ligandaustauschreaktionen in labilen Systemen werden sehr knapp behandelt; auf Redoxreaktionen an nichtmetallischen Zentren und photochemische Prozesse wird kaum oder nicht eingegangen. Diese am Detail ansetzende Kritik darf aber nicht davon ablenken, daß es sich bei diesem Buch um eines der besten Lehrmittel für dieses Gebiet handelt, die uns heute zur Verfügung stehen. Wenige offensichtliche Druckfehler ändern nichts am hervorragenden Eindruck, den der Band hinterläßt.

W. Marty

Angewandte Strahlenchemie. Von *H. Drawe*. 144 Seiten. Hüthig-Verlag, Heidelberg 1973. Gebunden DM 38,–.

Der Autor des Büchleins gibt in einer sehr kurzen Einleitung die Definitionen und Grundbegriffe der Strahlenchemie wieder. Die Einleitung (7 Textseiten) ist unseres Erachtens etwas zu knapp gehalten; ein Leser ohne Vorkenntnisse wird zusätzlich weitere Lehrbücher konsultieren müssen, um die nachfolgend beschriebenen Verfahren restlos zu verstehen. Ausführlicher wird dann über mögliche Strahlenquellen berichtet, wobei auch Gesichtspunkte für die richtige Auswahl dieser Bestrahlungseinrichtungen erörtert werden. – In den folgenden Kapiteln des Buches werden mannigfache Anwendungen der Strahlenchemie für chemische Synthesen, Lackhärtung, Kunststoffverbesserung und Textilveredelung dargestellt. Ein spezielles Kapitel behandelt biologische und medizinische Anwendungen von Strahlung, wobei der Wasserradiolyse, entsprechend ihrer großen Bedeutung, besondere Beachtung geschenkt wird. Schließlich wird auch die Wirtschaftlichkeit strahlenchemischer Verfahren gestreift, und es wird an einem Beispiel gezeigt, wie Wirtschaftlichkeitsberechnungen durchgeführt werden müssen. – Das Buch gibt zweifellos einen recht vollständigen Überblick über strahlenchemische Anwendungen und ist sehr geeignet, um den Leser rasch über den derzeitigen Stand der Technologie aufzuklären. Der kleine Umfang des Buches gestattet natürlich nicht, daß auf Details der beschriebenen Anwendungen eingetreten werden kann. Ein ausführliches Literaturverzeichnis ermöglicht es jedoch dem Leser, die fehlenden Informationen rasch in der Originalliteratur zu finden.

H. R. von Gunten

Weitere eingegangene Bücher

Grundzüge der Physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen, Band III: Transportvorgänge. Von R. Haase. VIII + 96 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1973. Kunststoff DM 12,–

Die Zusammensetzung der Lebensmittel. Herausgegeben von S. W. Souci, W. Fachmann und H. Kraut, bearbeitet von H. Bosch. Nährwerttabellen, 1. Ergänzungslieferung zu Band I/II. 30 Blatt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1973. DM 30,–

Magnetism and Transition Metal Complexes. Von F. E. Mabbs und D. J. Machin. XVIII + 206 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1973. Gebunden £ 3.60

An Introduction to Process Dynamics and Control. Von T. W. Weber. XII + 434 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 10.00

Biochemie antimikrobieller Wirkstoffe. Von J. T. Franklin und G. A. Snow. Übersetzt von W. Goebel. XII +183 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Geheftet DM 16,80

Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe. Von H. Rickert. XV + 223 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Gebunden DM 46,–

Wechselwirkung von π-Elektronensystemen mit Metallhalogeniden. Von H.-H. Perkampus. Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen. XI + 215 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Gebunden DM 68,–

Electrons in Fluids. The Nature of Metal-Ammonia Solutions. Herausgegeben von J. Jortner und N. R. Kestner. XII + 493 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Gebunden DM 107,50

Alkali Metal Complexes with Organic Ligands. Structure and Bonding, Vol. 16. Herausgegeben von J. D. Dunitz, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen und R. J. P. Williams. IIII + 189 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Weich geheftet DM 56,–

Coordinative Interactions. Structure and Bonding, Vol. 15. III + 189 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Weich geheftet DM 56,–

Transport Mechanisms in Epithelia. Proceedings of the Alfred Benzon Symposium V, Kopenhagen 1972. Herausgegeben von H. H. Ussing und N. A. Thorn. 625 Seiten. Verlag Munksgaard, Copenhagen 1973. Gebunden D. Kr. 220.00

Basic Physical Chemistry for the Life Sciences. 2nd Edition. Von V. R. Williams und H. B. Williams. XIV + 524 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1973. Gebunden £ 6.50

Interfinish Kongress, Basel 1972. Berichtsband. Herausgegeben von N. Ibl, K. M. Oesterle, J. P. Renaud und A. L. Saboz. 460 Seiten. Forster Verlag, Zürich 1973. Gebunden SFr. 90.–

Thermodynamik. Methode zur Beschreibung stofflicher Systeme (uni-text). Von D. Schuller. Lehrbuch für Naturwissenschaftler. X + 325 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1973. Paperback DM 36,–

IR – Theory and Practice of Infrared Spectroscopy. Von N. L. Alpert, W. E. Keiser, H. A. Szymanski. XIV + 380 Seiten. Plenum Press, New York 1973. Paperback $ 9.14

Practical Liquid Chromatography. Von S. G. Perry, R. Amos und P. I. Brewer. XIV + 230 Seiten. Plenum Press, New York 1973. Paperback $ 9.14

Modern Electrochemistry. Von J. O'M. Bockris und A. K. N. Reddy. Plenum Press, New York 1973. Vol. 1: XXXIV + 622 + LX Seiten. Paperback $ 10.29. – Vol. 2: XXVIII + 1432 + LVI Seiten. Paperback $ 10.29.

Organic Quantum Chemistry Problems. Von R. Zahradnik und P. Čársky. X + 222 Seiten. Plenum Press, New York 1973. Paperback $ 6.84

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. 22, 85. Jahrgang, Zweites November-Heft 1973: Oxathiazinondioxide, eine neue Gruppe von Süßstoffen, K. Clauß und H. Jensen. – Methylchlorphosphane und Folgeprodukte, H. Staendeke und H.-J. Kleiner. – Möglichkeiten und Grenzen der delegierten maschinellen Literaturrecherche, R. Fugmann und G. Ploß.

Nr. 23, 85. Jahrgang, Erstes Dezember-Heft 1973: Zum «Nikkel-Effekt», K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba und G. Wilke. – Asymmetrische Synthesen mit homogenen Übergangsmetallkatalysatoren, B. Bogdanovic und Mitarbeiter. – Allylkobalt-Systeme, H. Bönnemann und Mitarbeiter. – Cyclooligomerisationen an Übergangsmetall-Katalysatoren, P. Heimbach.

Nr. 24, 85. Jahrgang, Zweites Dezember-Heft 1973: Untersuchungen über die Ursachen der Faltung von Proteinketten (Nobel-Vortrag), Ch. B. Anfinsen. – Die chemische Struk-

tur der Pankreas-Ribonuclease und -Desoxyribonuclease (Nobel-Vortrag), St. Moore und W. H. Stein. – Antikörperstruktur und molekulare Immunologie (Nobel-Vortrag), G. M. Edelmann. – Strukturuntersuchungen an Immunglobulinen (Nobel-Vortrag), R. R. Porter.

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. 22, 45. Jahrgang, November 1973: Konstruktive Probleme von Lufterhitzern und Rekuperatoren, E. Klapp. – Die Entgiftung und Aufarbeitung aller in Salzhärtereien anfallenden festen Abfälle, W. Müller und L. Witzke. – Ein mit Heizpulsen gesteuertes isothermes Kalorimeter. Teil II: Anwendungsbeispiele für kalorische und kalorisch-kinetische Messungen, W. Köhler, O. Riedel und H. Scherer. – Inhibierende Wirkung einiger Metalle auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Natriumamalgans, I. Paseka, M. Kaderavek und J. Balej. – Die Rohstoffalternative Benzol/C_4-Schnitt bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid, G. Wurzbacher. – Reaktionslenkung bei Organoelektrosynthesen. Teil I: Zusammenhang zwischen äußeren Prozeßvariablen und inneren Reaktionsvariablen am Beispiel der direkten anodischen Olefin-Oxidation, H. Wendt. – Über die Berechnung von autothermen Reaktoren, J. Caha, V. Hlavacek und M. Kubicek. – Untersuchungen des Gas/Flüssigkeits-Stofftransportes im Dünnschichtfermenter, A. Moser.

Nr. 23, 45. Jahrgang, Dezember 1973: Achema 1973: Trockner, H. Roeder. – Apparate für die Kristallisation und Schmelzverfahren, G. Matz. – Apparate für die Rektifikation, Sorption und Extraktion, R. Schmidt und E. Bender. – Apparate für die Vakuumtechnik, W. Kuhl. – Kessel und Apparate für die Beheizung, B. Braun. – Apparate für die Hochtemperaturtechnik, G. Janisch. – Apparate für die Kältetechnik, D. Gorenflo. – Zerkleinerungsmaschinen, K. Leschonski und S. Roethele. – Sichter und Siebvorrichtungen, G. Giersiepen. – Kneter, Mischer, Rührer und Dosiergeräte, J. Scholderer. – Fermentersysteme und Zubehör, A. Einsele. – Apparate zur Formgebung durch Agglomerieren, G. Schulz. – Zentrifugen und Hydrozyklone, H. Trawinski. – Filterapparate, H. Trawinski. – Entstauber, E. U. Himmen und K. Holzer. – Kerntechnik, E. Löhr. – Apparate und Maschinen für die Hochdrucktechnik, H. Wendt. – Pumpen, Verdichter, Armaturen, W. Altstaedt. – Wägeanlagen und Transporteinrichtungen, R. Schwindt. – Verpackungsmittel und -maschinen, G. Gräff. – Umweltschutz auf der Achema, K. Steffes.

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. 11, 97. Jahrgang, November 1973: Konformationsstudien an cyclischen Verbindungen im 19. und frühen 20. Jahrhundert, O. B. Ramsay. – Konformationsanalyse während der letzten 25 Jahre, E. L. Eliel. – Enantioselektive Synthesen in chiralen Medien, H. E. Radunz. – Stereochemie im Innern cyclischer Verbindungen: Kronenäther, Katapinate und Kryptate, F. Vögtle und P. Neumann. – Trägergebundene Enzyme und ihre Anwendung in der Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie, H. H. Weetall.

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. 11, 2. Jahrgang, November 1973: Thermische Behandlung von Schüttgütern auf Schwingmaschinen, H. Sättler. – Der AP-Trockner-Reaktor – ein neues Arbeitsprinzip für thermische Prozesse in flüssiger, viskoser und trockener Phase, H. List und W. Schwenk. – Großtechnische Verfahren aus dem Bereich der Mikrobiologie, W. Dimmling. – Belebtschlamm – eine potentielle Proteinquelle für die Tierernährung, E. Meizer. – Ein Überblick über mikrobiologische Probleme und ihre Lösungen in der Industrie, G. A. Thomas. – Zur Siebfiltration mit Membranfiltern, M. E. A. Fuchs und W. H. Fischer. – Anwendung einer Stroboskopblitzeinrichtung für den Betrieb eines Vielzellenrotors in einer analytischen Zentrifuge, R. Kuhnert, E. Rödel, H. Stegemann und G. Wasti.

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. 11, 60. Jahrgang, November 1973: Kugelblitz und Blitzforschung, K. Berger. – Structure Analysis of Macromolecules by Means of Anomalous Dispersion Methods, R. L. Mössbauer. – Nuclear Energy the Source for the Future, W. Bennett Lewis. – Die Zelle – Elementarorganismus oder Symbiose? H. Metzner.

verfahrens-technik. 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. 11, 7. Jahrgang, November 1973: Jahrestreffen der Verfahrensingenieure 1973, Dr.-Ing. H. Kraussold. – Schwefelsäure und Zement aus Gips, H. W. Gosch. – Neue Bauart für Wärmetauscher und Dampferzeuger, G. Beckmann, K. Fritz und J. Lippitsch. – Lebensdauer dünnschichtiger Duromerüberzüge auf metallischem Untergrund bei starker Chemikalienbeanspruchung, W. Schneider. – Neue Meßwertgeber für die Betriebsmeßtechnik und Prozeßautomatisierung, R. Ehret. – Behälter und Rohre aus glasfaserverstärkten Kunststoffen, H. Pfeiffer und G. Niederstadt. – Reverse Osmose als verfahrenstechnische Grundoperation, R. Steiner und E. Zibinski. – Email-Druckvorspannung und deren Beeinflussung beim Heizen und Kühlen als Kriterium für die Auslegung emaillierter Apparate, B. Sauckel.

FACHGERECHTE ÜBERSETZUNGEN

in allen Kultursprachen,
auf allen Gebieten der
CHEMIE · MEDIZIN · PHARMAZIE
in sachlich und stilistisch einwandfreier, druckreifer Ausführung

BUE

Technisch-wissenschaftliches Übersetzungsbüro
BEINROTH & ECKSTEIN
Florastrasse 28 8008 Zürich
Tel. 01 32 7142

Forschung Wissenschaft

Application d'une sonde radicalaire aux études des macromolécules, des cristaux plastiques et des cristaux liquides *

Par RUDOLF LENK

Département de chimie physique, Université de Genève, CH-1211 Genève 4

Summary

The piperidin free radicals, detected by means of E.S.R. spectroscopy or Electron-Nuclear Double Resonance seem to be quite adequate as a free radical probe for the investigation of modern organic systems such as macromolecules, plastic crystals and liquid crystals:

a) The solid solution of piperidin free radical in the elastomers has shown the large translational mobility of small molecules.
b) Some new details concerning the plastic phase in cyclohexane can be found.
c) The free radical probe can be used to determine the degree of order in liquid crystals.

Introduction

Les radicaux libres stables pipéridiniques[1], qui ont été tout d'abord appliqués comme une sonde radicalaire pour étudier le mouvement moléculaire dans les liquides[2], se révèlent être adéquats pour étudier les divers paramètres des systèmes organiques modernes comme les polymères, les cristaux plastiques ou les cristaux liquides.

Le comportement du radical libre stable dissous dans le système organique étudié est sensible au mouvement et à la structure de son environnement moléculaire. Celui-ci peut être détecté par Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) ou éventuellement par la Double Résonance Electronique-Nucléaire (D.R.E.N.). L'interprétation des résultats des méthodes mentionnées peut donner des informations diverses sur les échantillons étudiés.

Pour remplir son rôle, la sonde radicalaire nécessite les conditions suivantes :

a) le radical est stable et soluble dans toutes les phases des corps étudiés,
b) le radical ne forme pas de composés ni de complexes avec les molécules d'environnement,
c) le radical est dispersé de façon homogène pour que l'environnement moléculaire soit partout le même,
d) la structure hyperfine du radical est simple et facilement interprétable.

* Reçu le 22 novembre 1973.

Les radicaux libres stables qui satisferont très bien aux conditions énoncées précédement a–d sont les radicaux pipéridiniques[1].

La description détaillée de ceux-ci, leur préparation et les caractéristiques chimiques générales, a été présentée par BRIERE, LEMAIRE et RASSAT[1] (voir aussi les autres citations dans ce travail). Ces radicaux sont généralement caractérisés par le groupement N—O, où l'atome d'oxygène n'est relié que par une liaison covalente au lieu de deux habituellement. Ils sont fortement stabilisés par les groupements méthyles.

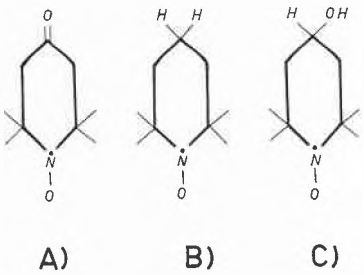


Fig. 1. Les radicaux libres pipéridiniques, utilisés comme une sonde radicalaire : A) Tanone, B) Tanane, C) Tanol

Les radicaux pipéridiniques les plus importants, employés comme sonde radicalaire, sont les suivants (figure 1) :

A) Tetraméthyl 2, 2, 6, 6 pipéridone-4, oxyle-1 *(Tanone)*
B) Tetraméthyl 2, 2, 6, 6 pipéridine, oxyle-1 *(Tanane)*
C) Tetraméthyl 2, 2, 6, 6 pipéridinol-4, oxyle-1 *(Tanol)*

Spectres de résonance paramagnétique électronique

R.P.E. est alors la première méthode pour détecter la sonde radicalaire, parce qu'elle est sensible au mouve-

[1] R. BRIERE, H. LEMAIRE et A. RASSAT, *Bull. Soc. Chim. France 1965*, 3273.
[2] R. LENK, J.G. THEOBALD et J. UEBERSFELD, *C.R. Acad. Sci.* (Paris) *261* (1965) 4071.

ment du radical induit par les petites molécules ou par les segments voisins des polymères.

La description des aspects théoriques et expérimentals de R.P.E. est présentée dans plusieurs ouvrages, comme par exemple celui d'INGRAM[3] ou ERBEIA[4]. Les spectres R.P.E. des radicaux pipéridiniques sont caractérisés par la structure hyperfine qui reflète l'interaction *intra*moléculaire de l'électron célibataire avec les noyaux des atomes voisins possèdant un spin nucléaire non-nul.

Dans le cas des radicaux pipéridiniques la structure hyperfine dominante est définie par l'interaction entre l'électron célibataire avec un noyau d'azote du groupement N–O qui caractérise les radicaux pipéridiniques. Le spin nucléaire de l'azote (^{14}N) $I_N = 1$ détermine le nombre des composantes hyperfines. Dans le cas de mouvement important, l'interaction hyperfine est isotrope et le spectre R.P.E. est défini par un triplet[1,2]. Les trois composantes hyperfines correspondent à trois orientations du spin nucléaire dans le champ magnétique extérieur, $m = +1,0,-1$. Les écarts entre les composantes hyperfines varient selon les solvants entre 14 et 16 Gauss.

Une interaction hyperfine avec un noyau d'azote devrait donner trois raies spectrales d'égale amplitude et largeur, mais en réalité les largeurs relatives des trois raies sont différentes. Cette différence permet de déterminer la mobilité de la sonde dans un milieu étudié.

En absence de mouvement, la structure hyperfine du spectre R.P.E. de radicaux pipéridiniques est anisotrope et elle comprend :

a) une raie centrale, correspondant au nombre quantique de spin nucléaire $m_I = 0$.

b) les enveloppes des raies, correspondant à $m_I = \pm 1$.

Dans notre cas particulier où $I = 1$, le spectre hyperfin est schématiquement représenté sur la figure 2. La constante a est l'écart hyperfin isotrope, b est un paramètre qui dépend du tenseur de la structure hyperfine anisotrope.

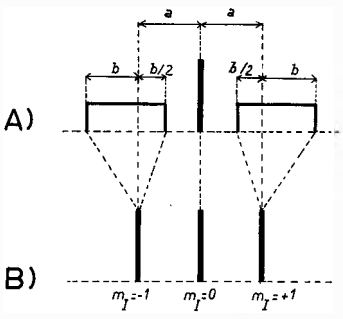


Fig. 2. La représentation schématique du spectre R.P.E., déterminé par l'interaction hyperfine avec un noyau de l'azote ($I = 1$): $a = 1/3(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$, $b = 2/3(A_{\parallel} - A_{\perp})$. A) La structure hyperfine anisotrope. B) La structure hyperfine isotrope

Temps de corrélation et l'énergie d'activation

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que les trois composantes de la structure hyperfine des radicaux pipéridiniques ne possèdent pas les amplitudes et les largeurs de raie égales. Ces différences ont été expliquées par KIVELSON[5], en admettant que les molécules du solvant forment un microcristal autour du radical, produisant une anisotropie du facteur de LANDÉ g.*

Celui-ci[5] a aussi élaboré une théorie quantitative pour déterminer les largeurs de raie en fonction du mouvement.

L'interprétation des spectres R.P.E. des radicaux pipéridiniques peut donner tout d'abord la valeur du temps de corrélation τ_c. Ce paramètre représente une grandeur statistique, parce que le mouvement de la sonde radicalaire est une rotation brownienne qui module d'une façon aléatoire l'interaction hyperfine (les détails sur la rotation brownienne ont été discutés récemment[6]).

Le temps de corrélation τ_c (en secondes) peut être calculé[7] selon la formule suivante :

$$\tau_c = 8{,}4 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta H \, ([I_+/I_-]^{1/2} - 1) \qquad (1)$$

où :

ΔH = largeur de raie de la composante hyperfine pour $m_I = +1$ (en Gauss),
I_+, I_- = intensités des dérivés des composantes pour $m_I = +1, -1$ (voir figure 3).

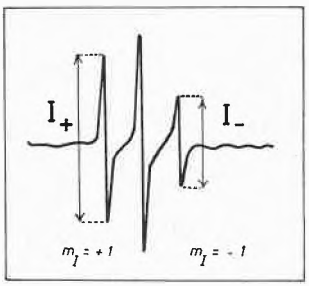


Fig. 3. Le spectre R.P.E. d'un radical pipéridinique à trois composantes. I_+, I_- sont les intensités des dérivés des composantes pour $m_I = +1, -1$

Le spectre typique d'un radical pipéridinique à trois composantes hyperfines est présenté sur la figure 3. Avec ΔH de l'ordre du Gauss dans notre cas on peut atteindre des temps de corrélation de l'ordre de 10^{-10} sec. Le temps de corrélation τ_c dépend de la température selon la formule suivante :

$$\tau_c = \tau_0 \exp(-E_a/kT). \qquad (2)$$

Dans cette formule se trouve un autre paramètre statistique très important : l'énergie d'activation E_a. Cette grandeur, déjà utilisée dans la théorie de la réactivité

* Le lecteur non familiarisé avec R.P.E. va trouver l'explication concernant le facteur de LANDÉ, qui est le paramètre principal pour cette méthode, dans les monographies citées[3,4].

chimique, signifie une énergie moyenne, nécessaire pour passer une particule par une barrière du potentiel. Les variations de τ_c avec la température T, portées sur une échelle semi-logarithmique, donnent une droite (loi d'ARRHÉNIUS). La pente de cette droite détermine l'énergie d'activation E_a. Le temps τ_0 est le temps de corrélation, lorsque la température T tend vers infini.

Double Résonance Electronique-Nucléaire

Dans les paragraphes précédents, nous avons présenté R.P.E. comme la première méthode pour la détection de la sonde radicalaire. Le spectre R.P.E. est sensible au mouvement rotationnel (rotation brownienne) du radical induit par les molécules voisines, mais il n'y a aucune liaison magnétique entre les électrons célibataires du radical et des protons du système organique étudié. Pour cette raison R.P.E., comme la méthode de détection n'est pas toujours suffisante, il faut la compléter par les autres méthodes expérimentales. Parmi ces méthodes adéquates se trouve la Double Résonance Electronique-Nucléaire (D.R.E.N.), appelée aussi la Polarisation Dynamique des Noyaux. Dans cet article, on va donner seulement une brève description qualitative de cette méthode ; les autres détails sont présentés dans l'excellent article-revue de HAUSSER et STEHLIK[8] ou dans le livre de JEFFRIES[9].

Le principe de D.R.E.N. est basé sur l'interaction mutuelle des spins électroniques et nucléaires (protons). Cette interaction peut être aussi *inter*moléculaire et on a la possibilité de détecter le mouvement *relatif* entre les radicaux libres et les protons appartenant au système organique étudié. L'analyse simultanée des résultats expérimentaux obtenus par R.P.E. et D.R.E.N. peut fournir des interprétations nouvelles.

Le fonctionnement de D.R.E.N. est le suivant : L'échantillon étudié, qui se trouve dans le champ magnétique statique extérieur, est soumis à la double irradiation des radiofréquences f_E et f_P. La fréquence électronique f_E provoque les transitions de R.P.E. et la fréquence f_P les transitions protoniques de R.M.N. (transitions nucléaires). Dans ces expériences, on varie la puissance de R.P.E. et on observe la variation de l'intensité de R.M.N. Cette double irradiation cause ainsi le «pompage de spin».

Selon la nature de l'interaction dipolaire électron–proton, on peut avoir deux types de double résonance :

a) Le mouvement relatif entre les protons et les électrons est rapide. L'interaction dipolaire est moyennée et on obtient l'effet OVERHAUSER inverse[8,9]. Il était observé surtout dans les liquides.

b) Dans le cas du mouvement lent ou d'absence du mouvement on peut obtenir le deuxième type de D.R.E.N. qui s'appelle «l'effet solide». Cet effet donne deux amplifications de R.M.N., une positive et une négative, correspondant aux transitions électroniques réalisées aux fréquences $(f_E \pm f_P)$.

L'amplification du signal nucléaire (protonique) A par l'effet OVERHAUSER inverse est donnée par la formule suivante :

$$A = f \cdot \varrho \cdot \gamma_e/\gamma_p \cdot 1/(1+k/N), \qquad (3)$$

où :

f = facteur de fuite,
ϱ = paramètre du couplage entre l'électron et le proton,
γ_e/γ_p = 660,
N = puissance de l'irradiation par R.P.E.,
k = constante.

L'interprétation des résultats obtenus par D.R.E.N. à l'aide de l'expression (3) donne des informations sur le caractère du mouvement relatif entre les radicaux libres et les molécules du solvant.

Polymères

Généralement on peut appliquer la sonde radicalaire pour l'investigation de toutes sortes de polymères : des biopolymères, des polymères solides et vitreux, des élastomères ou des polymères en solution.

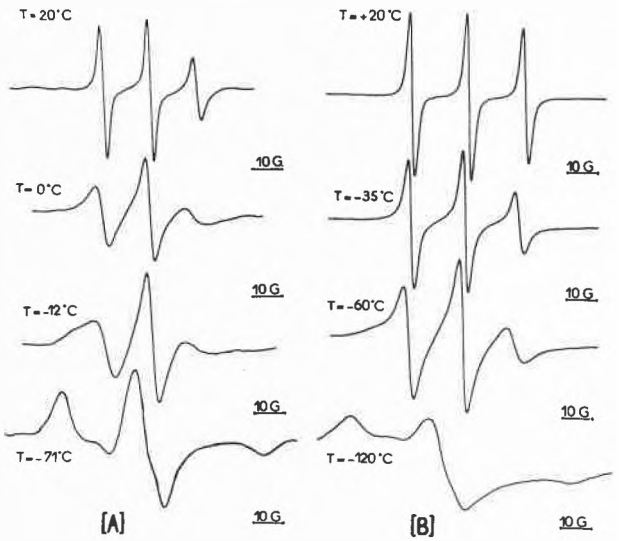


Fig. 4. L'évolution des spectres R.P.E. du radical *Tanol* en fonction de la température dans les élastomères. A) Polyisoprène, B) Polybutadiène

[3] D.J.E. INGRAM, *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*, Butterworths Scientific Publications, London 1958.
[4] A. ERBEIA, *Résonance magnétique*, Masson, Paris 1969.
[5] D. KIVELSON, *J. Chem. Physics 33* (1960) 1094.
[6] R. LENK, *Chimia 27* (1973) 363.
[7] A.M. WASSERMAN, A.L. BUCHACHENKO, A.L. KOVARSKII et M.B. NEIMAN, *Vysokomol. Soed.* (Moscou) *10* (1968) 1930.
[8] K.H. HAUSER et D. STEHLIK, *Adv. Magnetic Resonance 3* (1968) 79.
[9] C.D. JEFFRIES, *Dynamic Nuclear Orientation*, Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1963.

Nous rapportons ici seulement les résultats obtenus sur deux élastomères : le polybutadiène et le polyisoprène[10, 11, 12].

La sonde radicalaire (le radical libre *Tanol)* a été dispersée dans les polymères étudiés d'une façon homogène (la solution solide). Les spectres R.P.E. du radical *Tanol* en solution solide dans les deux élastomères sont réproduits à la figure 4.

A la température ambiante, les deux polymères sont amorphes et élastiques. La phase amorphe-élastique est caractérisée, comme on le sait, par un mouvement complexe et rapide des segments et même des grandes parties des chaînes macromoléculaires. A plus basse température, ce mouvement est considérablement ralenti et enfin au-dessous de la température de transition vitreuse T_g il est bloqué. Les élastomères se trouvent alors à l'état vitreux. Pour le polyisoprène $T_g = -55\,°C$ et pour le polybutadiène, où le mouvement est plus rapide, T_g est plus basse, $-110\,°C$. Les spectres R.P.E. du radical *Tanol,* en solution solide dans les élastomères, sont présentés sur la figure 4. On voit qu'à la température ambiante, le spectre R.P.E. pour les deux polymères manifeste seulement la structure hyperfine isotrope, comme dans les liquides[1, 2]. Ces résultats prouvent aussi que le mouvement dans le polybutadiène est plus rapide que dans le polyisoprène.

La variation de temps de corrélation [calculé à l'aide de l'expression (1)], en fonction de la température T, a déterminé l'énergie d'activation E_a qui vaut pour le polyisoprène 5,35 kcal/Mol et pour le polybutadiène 4,17 kcal/Mol[11].

En abaissant la température de l'élastomère, la mobilité des chaînes et en même temps la mobilité de la sonde radicalaire diminue. L'évolution des spectres R.P.E. aux basses températures (figure 4) montre que la composante anisotrope de la structure hyperfine commence à intervenir. Au-dessous de la température de transition T_g, le spectre R.P.E. est entièrement déterminé par la structure hyperfine anisotrope.

La méthode de D.R.E.N. a été aussi appliquée aux études des élastomères. Ces expériences ont manifesté autour des températures ambiantes l'effet OVERHAUSER inverse, qui a été, jusqu'à présent, détecté seulement dans les liquides[10, 12]. Ce résultat est aussi une preuve de grande mobilité translationnelle des petites molécules entre les chaînes de l'élastomère, qui se déplacent si facilement comme dans les liquides. La mobilité des radicaux est bien entendu plus importante dans le polybutadiène que dans le polyisoprène.

Cristaux plastiques

Les cristaux *plastiques,* décrits par TIMMERMANS[13], étaient plus tard le sujet de recherches nombreuses par les méthodes diverses. Parmi ces méthodes la sonde radicalaire joue un rôle important, parce que les radicaux pipéridiniques, décrits dans cet article (voir la figure 1), sont de taille et de forme voisine de celle de cyclohexane qui a été étudié dans la phase *plastique*[14, 15].

Le cas de cyclohexane a été choisi pour sa haute symétrie, le grand nombre des protons et la facilité des calculs théoriques.

La phase *plastique* de cyclohexane existe à partir de $+6{,}5\,°C$ jusqu'à la transition de premier ordre à $-87\,°C$. Elle est caractérisée par une structure cristalline définie et par un mouvement important (auto-diffusion).

L'analyse des résultats de R.P.E. et D.R.E.N., appliquée à la détection de la sonde radicalaire dans le cyclohexane, a donné les interprétations suivantes[14] :

Dans la phase *plastique,* limité par les températures $+6{,}5\,°C$ et $-87\,°C$, la sonde radicalaire *(Tanone)* se trouve dans plusieurs phases différentes (α, β, γ). La phase α est une phase désorganisée, avec un mouvement rapide, analogue à un liquide.

La phase β est probablement une phase organisée avec une grande mobilité des molécules de cyclohexane et de radical. Elle correspond à la phase plastique proprement dite de cyclohexane. L'existence de «l'effet solide» qui a été détecté dans cette phase montre que les molécules du radical sont probablement «collées» aux molécules de cyclohexane. Le temps de corrélation de réorientation du radical est égal à $\tau_c \propto 10^{-10}$ sec et l'énergie d'activation $E_a \propto 2{,}1$ kcal/Mol. Remarquons que cette énergie est plus petite dans la phase plastique que dans les élastomères, discutés dans le paragraphe précédent. Enfin, la phase γ se distingue de la phase β par la plus grande anisotropie dans le spectre R.P.E. Le mouvement du radical y est plus bloqué que dans la phase β.

Cristaux liquides

Les cristaux liquides[16] constituent un cas intermédiaire entre un cristal orienté et périodique en trois dimensions d'une part, et un liquide isotrope complètement désorienté d'autre part. Ils présentent un grand intérêt pour la recherche scientifique et pour ses applications techniques.

Les radicaux libres en solution dans les cristaux liquides ont été souvent étudiés, surtout dans la mésophase nématique. Un radical libre dissous dans une mésophase (nématique, smectique ou éventuellement cholestérique) devient partiellement orienté et son spectre R.P.E. est modifié. Cette modification peut apporter les informations supplémentaires sur les paramètres divers *inter-* et *intra*moléculaires. La première étude à ce sujet, réalisée par CARRINGTON et LUCKHURST[17] a été suivie par les recherches nombreuses des radicaux dissous dans les mésophases nématiques[18–21] ou smectiques[22, 23].

Les cristaux liquides servent comme un solvant à orientation des radicaux libres et on peut aussi, à partir de leurs spectres R.P.E., déterminer le *degré d'ordre* (l'alignement moléculaire) dans les cristaux liquides.

Le degré d'ordre σ a été défini par SAUPE[24,25] par une moyenne temporelle suivante :

$$\sigma = \tfrac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle , \qquad (4)$$

θ = l'angle entre l'axe d'une molécule individuelle et l'axe de l'agrégat (l'essaim) moléculaire[26,27].

Dans le champ magnétique fort H_0 les agrégats moléculaires sont orientés dans sa direction et θ représente l'angle entre la direction de H_0 et l'axe d'une molécule individuelle.

Le radical libre *Tanone* en solution dans le cristal liquide *p*-azoxyanisole donne en mésophase nématique (à partir de 118 °C à 132 °C) un spectre à trois raies étroites, comme dans les liquides isotropes[19]. L'analyse détaillée a pourtant montré que l'écart hyperfin dans la mésophase nématique : $\langle a \rangle = 13{,}5$ G (à la température $T = 118$ °C) est inférieur à celui mesuré à la phase liquide isotrope : $a = 14{,}7$ G. Le changement de l'écart hyperfin autour de la température de transition $T = 132$ °C est rapide.

Le degré d'ordre σ_z dans la phase nématique peut être déterminé à partir de changement de l'écart hyperfin par l'expression suivante :

$$\sigma_z = (\langle a \rangle - a)/2\,(a - A_\perp) , \qquad (5)$$

$A_\perp$ = composante du tenseur de l'interaction hyperfine, perpendiculaire à l'axe moléculaire principale.

$A_\perp$ peut être déterminé à partir du spectre R.P.E. anisotrope à basse température (voir figure 2). Pour le radical *Tanone* $A_\perp$ est égal [2] à 5 G. Avec $\langle a \rangle = 13{,}5$ G et $a = 14{,}7$ G, σ_z est égal à $-0{,}062$. (σ_z est le degré de l'ordre de l'axe moléculaire par rapport au champ magnétique extérieur H_0). L'alignement du plan de la molécule par rapport à H_0 est donné : $\sigma = \frac{1}{2}(1 - 2\sigma_z)$. Pour notre cas $\sigma = 0{,}55$.

Le cristal liquide MBBA (N-*p* méthoxy-benzylidène-*p*-*n*-butylaniline) existe dans la mésophase nématique déjà à la température ambiante. La température de transition entre l'état solide et la phase nématique est de 20 °C, l'état liquide isotrope commence à partir de 40 °C. L'application de la sonde radicalaire *(Tanol)* à MBBA a montré que la rotation de la sonde radicalaire dans la mésophase nématique est ralentie par rapport à la rotation dans le liquide isotrope. L'énergie d'activation de la rotation dans la mésophase a été déterminé $E_a = 6{,}2$ kcal/Mol, dans le liquide isotrope E_a vaut 3,6 kcal/Mol seulement.

Conclusion

La méthode de la sonde radicalaire a déjà trouvé beaucoup d'applications dans les investigations des systèmes organiques divers.

Généralement, la sonde radicalaire donne les informations concernant la mobilité des petites molécules. Elle est alors applicable tout d'abord aux études des liquides isotropes ou de la phase plastique dans le cyclohexane par exemple. Pour les cristaux liquides et surtout pour les macromolécules, la sonde radicalaire donne une autre sorte d'informations. L'interprétation des résultats concernant les élastomères a montré, par exemple, que la présence de CH_3 groupe dans le polyisoprène empêche partiellement le mouvement moléculaire. Les expériences de D.R.E.N. ont mis en évidence la grande mobilité translationnelle des radicaux libres entre les chaînes des élastomères. Les petites molécules se déplacent dans un élastomère solide presque comme dans une phase liquide. Ce phénomène a été expliqué[10,12] par la «continuité» du volume libre entre les chaînes des élastomères. Celle-ci facilite l'élongation des chaînes du polymère et elle paraît être l'une des raisons de l'élasticité du caoutchouc.

[10] R. LENK, Thèse, Grenoble 1970.
[11] A. ROUSSEAU et R. LENK, *Molec. Physics 15* (1968) 425.
[12] R. LENK, *Molec. Physics 21* (1971) 57.
[13] J. TIMMERMANS, *J. Physic. Chem. Solids 18* (1961) 1.
[14] F. VOLINO et A. ROUSSEAU, *Molecular Cryst. & Liquid Cryst. 16* (1972) 247.
[15] H. VERDUN, B. MEEROVICI et F. VOLINO, *J. Chem. Physics 57* (1972) 2414, *58* (1973) 5769.
[16] G. W. GRAY, *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London/New York 1962.
[17] A. CARINGTON et G. R. LUCKHURST, *Molec. Physics 8* (1964) 401.
[18] S. H. GLARUM et J. H. MARSHALL, *J. Chem. Physics 44* (1966) 2884, *46* (1967) 55.
[19] H. LEMAIRE, Thèse, Grenoble 1966.
[20] K. MÖBIUS, H. HAUSTEIN et M. PLATO, *Z. Naturforsch. 23a* (1968) 1626.
[21] G. C. FRYBURG et E. GELERINTER, *J. Chem. Physics 52* (1970) 3378.
[22] G. R. LUCKHURST et F. SUNDHOLM, *Molec. Physics 21* (1971) 349.
[23] G. C. FRYBURG et E. GELERINTER et D. L. FISHEL, *Molecular Cryst. & Liquid Cryst. 16* (1972) 39.
[24] A. SAUPE, *Z. Naturforsch. 19a* (1964) 161.
[25] A. SAUPE, *Angew. Chem. 7* (1968) 97.
[26] G. R. LUCKHURST, *Molec. Crystals 2* (1967) 363.
[27] G. R. LUCKHURST, *Quat. Rev.* (London) *22* (1968) 179.

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)

Chelatometrische Titration von komplexbildenden Azofarbstoffen mit Cu^{II}-, Co^{II}- und Ni^{II}-Ionen *

Professor G. SCHWARZENBACH zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

The complex formation of azo dyes with Cu^{II}-, Co^{II}- or Ni^{II}-ions can be carried out as a titration, preferably with Cu^{II} and voltametric endpoint indication. It is also possible to determine the above ions with a suitable azo dye. Further analytical possibilities, e.g. the determination of Cr^{III}, are outlined.

Azofarbstoffe werden üblicherweise durch Reduktion mit Ti-III-sulfat titriert[1]. Diese Methode ist ziemlich aufwendig, und je nach Farbstoff können bekannte und unbekannte Fehlerquellen die Genauigkeit der Resultate in Frage stellen. So können z.B. weitere reduzierbare funktionelle Gruppen oder Verunreinigungen durch Nitroverbindungen, die wie die Azogruppe durch Ti-III-sulfat bzw. -chlorid reduziert werden, das Resultat der Titration verfälschen.

Diese Titration läßt sich im allgemeinen umgehen bei der Reihe der Azofarbstoffe, die eine Aminogruppe enthalten, da hier eine Nitrittitration ausgeführt werden kann. Dies betrifft in erster Linie Zwischenstufen der Polyazo- und Reaktivfarbstoffe.

Auf dem Gebiet der Metallkomplexfarbstoffe dagegen war man bisher auf die Titantitration allein angewiesen, wenn man von der allzu aufwendigen Cr^{II}-Reduktion absieht.

Wir haben deshalb vor einiger Zeit[2] begonnen, die Komplexbildung selbst als Bestimmungsmethode auszuwerten.

Als Komplexbildner kommen Cu^{II}-, Co^{II}- und Ni^{II}-Salze in Betracht. Die Metallisierungsbedingungen lehnen sich an die aus der präparativen Komplexchemie bekannten Methoden an. Mit Kupfer und Nickel erhält man die 1:1-Komplexe, mit Kobalt den 1:2-Komplex.

Im Prinzip wird der Farbstoff in wäßrig alkalischem Milieu durch Zugabe von Metallsalzlösung in den Komplex übergeführt. Zur Beschleunigung der Reaktion sowie zur Verbesserung der Löslichkeit wird wenn nötig bei erhöhter Temperatur titriert. Für sulfongruppenfreie in Wasser schwerlösliche Farbstoffe sind Zusätze von Lösungsmitteln wie Dimethylformamid geeignet.

Die Metallisierung bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Es ist aber entscheidend, daß der Endpunkt deutlich und genau indiziert wird. Hier haben sich drei Wege als geeignet erwiesen:

1. Der Nachweis überschüssiger Metallionen mit Metallindikatoren
2. Kupfertitration mit voltametrischer Indikation[3]
3. Chromatographische Schnellmethoden[4]

Prinzipiell läßt sich mit allen 3 Indikationsmethoden wie mit allen 3 Metallionen die gleiche Genauigkeit erreichen. Für die praktische Auswertung der Titration muß von Fall zu Fall entschieden werden, welche Methode am einfachsten anzuwenden ist.

Die *Kupfertitration* läßt sich am vielseitigsten indizieren. Weil hier die voltametrische Endpunktanzeige benutzt werden kann und das Aussalzen des Farbstoffs entfällt, dürfte diese meistens die Methode der Wahl darstellen.

Der Zeitbedarf einer Titration richtet sich nach der Geschwindigkeit der Komplexbildung. Üblicherweise kann man die Bedingungen so anpassen, daß sich die eigentliche Titration in etwa 15 Minuten durchführen läßt.

Es drängt sich die Frage auf, warum diese sehr einfache und nützliche Methode erst in letzter Zeit entwickelt wurde. Dazu ist zu sagen, daß die Vorstellungen über die Komplexbildungsreaktionen einer gewissen Klärung bedurften. Es mag nicht immer als gesichert gegolten haben, daß die Metallisierungsreaktion wirklich meist in genau quantitativen Verhältnissen abläuft[5]. Es existieren bekanntlich auch Fälle, bei denen die Komplexstöchiometrie schwierig einzusehen ist (Cr-III-Co-III-Komplexe)[6]. Im weiteren hat man die Geschwindigkeit der Komplexbildung nicht gekannt und wohl als ungenügend eingeschätzt. Die zur Titration eingesetzten Metallionen scheinen durchaus zur raschen Substitution von H_2O durch neue Liganden befähigt zu sein[7]. Betrachten wir schließlich noch die Stabilität der Metallkomplexe von Azofarbstoffen. Es wurde ermittelt, daß die Stabilitätskonstanten von Azokomplexen mit zweiwertigen Kationen ein deutliches Maximum für das (für chelatometrische Titrationen meistens eingesetzte) Cupri-Ion aufweisen[8].

Ein zusätzlicher Grund dafür, daß diese Methode noch nicht weiter verbreitet ist, besteht sicher darin, daß die Endpunktindikation gewisse spezielle Anforderungen stellt.

* Eingegangen am 7. November 1973.

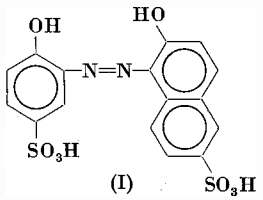
Die Vorteile der beschriebenen Methode liegen aber klar auf der Hand:

1. Sie ist in jedem Labor ausführbar, ohne aufwendige Spezialeinrichtungen.
2. Die Interpretation der Resultate ist trivial.
3. Die Resultate sind so rasch verfügbar, daß auch eine Fabrikationskontrolle durchführbar ist.
4. Sie ist genau und selektiv.

Damit steht die beschriebene Methode im Gegensatz zu den bisher angewendeten oder vorgeschlagenen. So erfordert z. B. eine polarographische Erfassung von Metallkomplexen[9], metallkomplexbildenden Azofarbstoffen[10] oder nicht komplexgebundenen Metallionen[11] ein aufwendiges, wartungsintensives Instrumentarium, und die Interpretation von Polarogrammen sowie die Erarbeitung von Eichkurven verlangt ausgedehnte Spezialkenntnisse[12].

Die *voltametrische Titration,* die in unseren Laboratorien bevorzugt zur Anwendung kommt, ist eine Abwandlung der «Polarographie bei konstanter Stromstärke». Man mißt die Änderung der Spannung mit fortschreitendem Verbrauch des zu titrierenden Stoffes durch das Reagens. Für unsere Zwecke erwies sich die Verwendung zweier polarisierbarer Elektroden als geeignet, da bei dieser Methode charakteristische Kurven mit scharfem Endpunkt, die keine Fehldeutung zulassen, erhalten werden. Die voltametrische Titration verlangt nur einfache Geräte, die zum Teil ohnehin in chemischen Laboratorien vorhanden sind, und die Auswertung der Titrationskurven ist trivial. Die Aufzeichnung der Titrationskurven kann von Hand oder mit automatischen Registriervorrichtungen erfolgen. Da die Stromstärke bzw. das Potential nur als Indikator dient und die verbrauchte Maßlösung genauer und einfacher bestimmt werden kann als die Stufenhöhe, sind die Resultate genauer als jene der Polarographie.

Am Beispiel der chelatometrischen Titration von



(I)

mit Cu^{II} soll Prinzipielles kurz gezeigt werden.

(I) ist wasserlöslich und bildet mit Cu^{II}-Ion rasch und quantitativ den 1:1-Komplex.

Die Titration erfolgt in gepuffertem Medium. Es ergeben sich bei polarovoltrischer Endpunktanzeige folgende Titrationskurven:

Der Endpunkt der Titration (Kupferüberschuß) wird angezeigt durch einen deutlichen Potentialabfall.

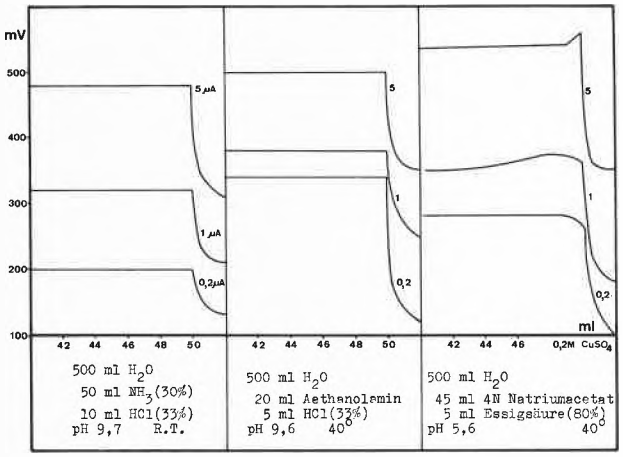


Abb. 1. Titration von 0,01 Mol (I) in 3 verschiedenen Pufferlösungen. Die Kurven wurden bei 0,2, 1 und 5 µA Stromstärke von Hand aufgenommen. Pro Meßpunkt 1 Minute Einstellzeit. Im Umschlagsbereich wurde pro 0,1 ml Maßlösung ein Meßpunkt gewählt. Platin-Doppelstiftelektroden (Details vgl. experimentellen Teil)

Bei der Rücktitration des der Titrationslösung überschüssig zugesetzten Kupfers mit (I) oder mit Äthylendiamin-tetraessigsäure (Komplexon III) durchläuft die Titration einen umgekehrten Kurvenzug.

Welches sind nun die Probleme, die sich mit Hilfe dieser neuen Analysenmethode bearbeiten lassen? Wie oben ausgeführt, haben wir die Metalltitrationen entwickelt, um die umständliche Titantitration zu umgehen. Unsere Methode läßt sich deshalb überall dort mit Erfolg einsetzen, wo man bei komplexbildenden Azofarbstoffen bisher die Ti^{III}-Reduktion angewendet hat. Das Einsatzgebiet ist daher sehr weit und reicht von der Grundlagenforschung bis zur Produktionskontrolle.

Anwendungssystematik

1. *Azofarbstoff-Titration*

   1.1. Sulfogruppenhaltige Azofarbstoffe
   1.2. Wasserunlösliche Azofarbstoffe

   Prinzip: Komplexbildender Azofarbstoff wird in schwach alkalisch gepufferter Lösung mit $CuSO_4$-Maßlösung titriert.

2. *1:1-Cr-Komplexe*

   Prinzip: Man stellt dem 1:1-Cr-Komplex einen Überschuß an reaktivem Azofarbstoff (z. B. I) zur Verfügung und titriert den nicht komplex gebundenen Azofarbstoff mit Cu^{II} zurück.

3. *Titration von Cu^{II}, Co^{II} und Ni^{II}*

   Prinzip: Man titriert mit geeignetem Chelatbildner (z. B. I) als Maßlösung (und umgekehrt).

4. *Bestimmungsmethode für Diazoxydsäuren* (z. B. 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure)

   Prinzip: Diazoxydsäure wird vorerst auf Resorcin gekuppelt, dann wird chelatometrisch titriert mit Cu^{II}.

5. *Bestimmungsmethode für Cr^{III}*

Prinzip: Bildung des 1:2-Azokomplexes und voltametrisch-chelatometrische Titration des überschüssigen Dioxyazofarbstoffes mit Cu^{2+}. Die langsame Komplexbildung des Chroms erlaubt eine Bestimmung neben schnell reagierenden Ionen wie Kupfer, Kobalt und Nickel.

Experimentelles

1. *Produkte*

Die Azofarbstoffe und Azofarbstoffkomplexe wurden nach den üblichen Methoden hergestellt.
Zur Herstellung von Pufferlösungen und Maßlösungen wurden Chemikalien von analytischer Reinheit eingesetzt.

2. *Indikation*

2.1. *Metallindikatoren*

Prinzip: Eine Probe der Titrationslösung (5 Tropfen) wird, falls notwendig unter gleichzeitigem Ansäuren mit einem Tropfen 5N Essigsäure, ausgesalzen. Die farblose Lösung wird auf Filterpapier aufgesogen. Im farblosen Auslauf kann das Metallion mit geeigneten Indikatoren nachgewiesen werden.

Man verwendet für:

$Kupfer^{II}$: Diäthyldithiocarbamat, mit welchem Cu^{II}-Ion eine Gelbfärbung erzeugt. Für eine sichere Bestimmung des Gelbumschlages ist die Verwendung von besonders reinem Filterpapier ausschlaggebend, da die meisten Filterpapiere beim Auftupfen der Reagenslösung auch ohne Kupfer oder Indikatorlösung schmutziggelbe Blindanzeigen ergeben. Wir verwendeten durchwegs Whatman-Papier Nr. 41.
$Cobalt^{II}$: läßt sich ohne Schwierigkeiten mit Sulfid nachweisen.

$Nickel^{II}$: mit Dimethylglyoxim.

2.2. *Voltametrische Endpunktanzeige für Kupfertitration*

Prinzip: Die Titrationen werden in der Regel in alkalisch gepufferten Lösungen durchgeführt. Man arbeitet mit einem Polarisationsstrom von 0,2 bis 5 μA und einer Platinstabdoppelelektrode. Der Endpunkt zeigt sich durch einen ausgeprägten Potentialabfall an. Die Qualität der Anzeige wird vom Zustand dieser Elektrodenkombination bestimmt. Einwandfrei arbeiten die Elektroden des unten genannten Lieferanten. Die Potentialänderung wird bei Verwendung von Kupferionen als Reagens zuverlässig reproduziert. Bei umgekehrter Ausführung der Titration bleibt mitunter ein Potentialsprung aus.

Apparatives:

Platinelektrode: Pt-Stift-Doppelelektrode Typ Pt 140 von Schott, Mainz.
mV-Meter: z.B. *p*H-Meter Polymetron Typ 55B, mV-Bereich.
Konstantstrom-Gerät: für Polarovoltrie nach Dr.W.Büchler, Typ BOVO, 0,2 bis 5μA, Rotax, Albert Balzer AG, Basel (Schweiz).

2.3. *Dünnschichtchromatographische «Schnellmethode»*

Der nicht metallisierte Azofarbstoff wird vom Metallkomplex getrennt. Diese Endpunktindikation kann bei allen 3 Metalltitrationen angewendet werden. Man verwendet z.B. ein Eluiermittel aus 3 Volumenteilen Pyridin, 2 Volumenteilen Isoamylalkohol, 4 Volumenteilen Diaethylamin und 3 Volumenteilen Ammoniak (30%). Als Trägermaterial können DC-Karten von Riedel de Haën benutzt werden.

3. *Titrationsbeispiele*

3.1. *Wasserlöslicher Azofarbstoff*

Prinzip: etwa 0,01 Mol Azofarbstoff wird unter Zusatz von 0,01 Mol Weinsäure in 300 bis 500 ml Wasser bei 20 bis 90°C mit Na_2CO_3 auf *p*H 10 bis 10,5 gebracht. Man titriert mit 0,2M Kupfersulfat und voltametrischer Endpunktanzeige.

3.2. *Schwerlösliche sulfogruppenfreie Azofarbstoffe*

Etwa 0,01 Mol Azofarbstoff wird unter Rühren in 300 ml DMF gelöst. Man versetzt mit 30 ml Monoäthanolamin und 10 ml 10N Salzsäure. Es wird bei 50°C mit 0,2M Kupfersulfat mittels voltametrischer Endpunktindikation titriert.
Oder etwa 0,01 Mol Azofarbstoff wird unter Rühren in 300 ml DMF gelöst und mit 3 ml 80prozentiger Essigsäure und 50 ml 4N Natriumacetat versetzt. Titration bei 60°C mit 0,2M Kupfersulfat und voltametrischer Endpunktindikation.

3.3. *1:1-Cr-Komplexe*

Angenähert 0,01 Mol 1:1-Cr-Komplex und genau 0,01 Mol 2-Aminophenol-4-sulfosäure →2-Naphthol-6-sulfosäure (I) werden in 400 ml ionenfreiem Wasser aufgerührt. Man versetzt mit 5 g Natriumhydrogencarbonat und rührt während 30 Minuten bei 70 bis 100°C. Anschließend werden 5 ml 80prozentige Essigsäure und 50 ml 4M Natriumacetat zugegeben. Titration des nicht zum 1:2-Cr-Komplex umgesetzten Azofarbstoffs (I) mit 0,2M Kupfersulfat bei 60°C mit voltametrischer Endpunktanzeige.

3.4. *Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}*

3.4.1. Cu^{II}

Cu^{II} wird mit einer 0,01M Lösung von Chelatbildner (z.B. I) in geeigneter Verdünnung titriert. Vgl. 3.1.

3.4.2 Co^{II}

Co^{II}-Ion wird mit einer 0,01M Lösung von Chelatbildner (z.B. I) bei 60 bis 80°C in geeigneter starker Verdünnung titriert. Die Titrationslösung wird mit 50 ml 0,2M Weinsäure und 25 g Borax gepuffert.
Indikation: 5 Tropfen Titrationslösung werden auf einem Uhrglas mit 1 Tropfen 5N Essigsäure versetzt. Es wird Kochsalz zugefügt, und man läßt auf Filterpapier auslaufen. Der Auslauf ergibt mit 2N Natriumsulfid bei Anwesenheit von Co^{II} eine schwach graue Färbung. 1 Mol Chelatbildner entspricht 0,5 Mol Kobalt.

3.4.3 Ni^{II}

Wie 3.4.1. Cu^{II}.

Indikation wie unter 3.4.2. beschrieben, Indikator = Dimethylglyoxim.

3.5. *Diazoxydsäuren*

Etwa 0,02 Mol Diazoxydsäure werden mit 200 ml Eiswasser verrührt. Man versetzt mit einer Lösung von 0,045 Mol Resorcin in 50 ml Wasser. Es werden 10 ml 10N Natronlauge zugegeben. Man rührt 15 Minuten bei RT. Danach wird mit 40 ml 12N Ammoniak und 20 ml 10N Salzsäure versetzt und mit Wasser ein Volumen von 400 ml eingestellt. Es wird mit 0,2M Kupfersulfatlösung titriert. Die Endpunktanzeige erfolgt voltametrisch mit Doppel-PT-Elektroden bei 5 μA Polarisationsstrom.

3.6. Cr^{III}

Etwa 0,01 Mol Chrom-III (Acetat, Chlorid oder Oxalat) als Lösung wird mit genau 0,022 Mol 2-Aminophenol-4-sulfosäure →2-Naphthol-6-sulfosäure (I) und mit 50 ml Triäthanolamin versetzt und mit 300 ml Wasser verdünnt.

Es wird während 1 Stunde unter Rückfluß gerührt. Es stellt sich ein *p*H von 7,5 ein. Anschließend wird bei 20 °C mit Wasser auf 500 ml Volumen eingestellt. 250 ml dieser Lösung werden bei 60 °C mit 20 ml 10 N Salzsäure und 50 ml Äthanolamin versetzt und mit 0,2 M Kupfersulfat titriert. Voltametrische Endpunktanzeige.

Dres. B. Bruttel, E. Ruhlmann und C. Wittwer
ciba-geiga ag, Basel

Literaturverzeichnis

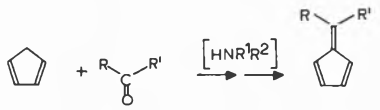
1 K. Holzach, *Die aromatischen Diazoverbindungen*, Verlag Enke, Stuttgart 1947, S. 196.
E. Knecht und E. Hibbert, *New Reduction Methods in Volumetric Analysis*, Longmans, Green & Co., London, 2. Auflage 1925.
2 C. Wittwer, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 1691.
3 G. Kraft und H. Dosch, *Z. anal. Chem. 260* (1972) 261–7.
E. R. Nightingale, *Anal. Chim. Acta 19* (1958) 587.
4 J. Jarkovsky und Z. J. Allan, *Coll. Czech. Chem. Commun. 30* (1965) 1178.
5 G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, Stuttgart 1955.
6 H. Zollinger, *Chemie der Azofarbstoffe*, Birkhäuser, Basel 1958, S. 186 ff.
K. Holzach, *l.c.* S. 194.
7 G. Schwarzenbach, *Chimia 27* (1973) 1.
8 H. Zollinger, *l.c.* S. 240 ff.
G. Schwarzenbach, *l.c.* [5].
9 F. Wolf, U. Koch und S. Keil, *Melliand Textilber. 1* (1973) 61.
10 H. H. Willard und J. A. Dean, *Anal. Chem. 22* (1950) 1264.
11 G. W. Latimer jr., *Talanta 55* (1968) 1.
12 G. H. Aylward und N. Tanaka, *Rev. Polarogr.* (Kyoto) *11* (1963) 204.

Notiz zur Synthese von Fulvenen nach Freiesleben* [1]

Summary

Attempts to reproduce the synthesis of fulvenes claimed by Freiesleben (condensation of cyclopentadiene and carbonyl compounds in the presence of primary and secundary amines) are not successful, as far as the yields are concerned. The best yields (25% instead of 99,8%) are obtained with 6,6-dimethylfulvene, while in other cases the yields are often lower than 10%.

Fulvene sind nach J. Thiele durch Kondensation von Cyclopentadien[2], Inden und Fluoren[3] mit Carbonylverbindungen zugänglich. Als Katalysatoren finden vor allem Natrium-äthanolat und Natrium-methanolat, aber auch Kalium-hydroxid und Kalium-*t*-butylat Verwendung. Die Ausbeuten sind meist gut bei aliphatischen und alizyklischen Ketonen[4], mittelmäßig bis schlecht bei sterisch gehinderten Diarylketonen[5], dagegen sehr schlecht ausgehend von aliphatischen Aldehyden: So läßt sich der Grundkörper nur mit Ausbeuten von etwa 0,6% spektroskopisch rein erhalten[6], und von den Homologen waren bis vor kurzem nur 6-Methylfulven (Ausbeute 3,5%[7]) und 6-Äthylfulven (Ausbeute klein[8]) bekannt.



Nachdem einige Autoren bei der Verwendung von alkoholischem Ammoniak oder Piperidin in Einzelfällen Verbesserungen erzielt hatten[9], schlug W. Freiesleben[10] 1963 anstelle von Alkoholat primäre und sekundäre Amine als Katalysatoren vor; zudem verzichtete er auf Alkohol als Lösungsmittel. Nach der Patent-Auslegeschrift[11] erzielt man hervorragende Ausbeuten (vgl. Tabelle), doch fällt auf, daß die Verbindungen nur destillativ gereinigt und keiner spektroskopischen Reinheitsprüfung unterzogen werden.

Trotz seiner Eleganz fand das Verfahren in den vergangenen zehn Jahren nur wenig Beachtung: In allen bekannten Fällen kamen außer der Thiele-Synthese vor allem neuere Methoden zur Anwendung[12, 13]. Eigene Versuche zur Verbesserung der Synthese von 6-(1-Me-

* Eingegangen am 7. Dezember 1973.

1 8. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 7. Mitteilung: R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 847.
2 J. Thiele, *Ber. dtsch. chem. Ges. 33* (1900) 666; J. Thiele und H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem. 348* (1906) 1.
3 J. Thiele, *Ber. dtsch. chem. Ges. 33* (1900) 851; *ibid. 33* (1900) 3395; J. Thiele und A. Bühner, *Liebigs Ann. Chem. 347* (1906) 249; J. Thiele und M. Rüdiger, *ibid. 347* (1906) 275; J. Thiele und F. Henle, *ibid. 347* (1906) 290; J. Thiele und K. Merck, *ibid. 415* (1918) 257; W. Bernthsen, *ibid. 415* (1918) 274.
4 E. P. Kohler und J. Kable, *J. Amer. Chem. Soc. 57* (1935) 917; J. H. Day und J. C. Lukman, *Ohio J. Sci. 52* (1952) 335; S. I. Khromov, E. S. Balenkova und E. G. Treshchova, *Vestnik Moskov. Univ., Ser. Mat., Mekh., Astron., Fiz. i Khim 14* (1959) 143; *Chem. Abstr. 54* (1960) 9798e; D. Meuche, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 1278.
5 G. Kresze und H. Goetz, *Chem. Ber. 90* (1957) 2161; G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus und H. Goetz, *Liebigs Ann. Chem. 648* (1961) 51.
6 D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schaltegger und U. P. Schlunegger, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 1211.
7 J. Thiec und J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. France 1957*, 366.
8 G. Albers-Schönberg, W. von Philipsborn, L. M. Jackman und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 1406.
9 C. Candea und E. Macovski, *Bull. Soc. Chim. France 1935*, 1703; *ibid. 1936*, 1761; G. Crane, C. E. Boord und A. L. Henne, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 1237.
10 W. Freiesleben, *Angew. Chem. 75* (1963) 576.
11 D. B. Pat. 1146050 (Erfinder: W. Freiesleben).
12 E. Sturm und K. Hafner, *Angew. Chem. 76* (1964) 862; K. Hafner, W. Bauer und G. Schulz, *Angew. Chem. 80* (1968) 800.
13 H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 955; H. Schaltegger, H. Brändli und M. Neuenschwander, *Chimia 20* (1966) 246; M. Neuenschwander, R. Kyburz und R. Iseli, *Chimia 24* (1970) 342; R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 1037.

Tabelle 1. Fulvenausbeuten nach W. FREIESLEBEN[11] sowie nach eigenen Kontrollexperimenten

R	R'	Ausbeuten nach FREIESLEBEN[11]	Ausbeuten Kontrollexperimente	Reaktionsbedingungen Katalysator-konzentration*	Reaktionszeit/ Reaktions-temperatur
CH_3	CH_3	99,8	20 bis 25	1,6	0,5 Std./20°
CH_3	C_2H_5	97,8	20	1,6	0,75 Std./20°
CH_3	i-C_3H_7	97,1	2	1,2	1,25 Std./20°
CH_3	i-C_4H_9	98,5	Spuren	1,6	1,0 Std./20°
CH_3	H	95,6	etwa 10	1,6	2,0 Std./20°
C_2H_5	H	96,3	< 5	1,6	2,1 Std./20°
C_6H_5	H	62,4	5	1,0**	5,0 Std./55°
	H	87,4	etwa 1	1,4***	5 bis 10 min/110°

* Mol Katalysator pro Mol Edukt.

** Versuche mit Phenylhydrazin waren nicht erfolgreich. In Abweichung von[11] wurde *n*-Butylamin verwendet, wobei man 5 Std. auf 55° erhitzte. Das nach mehrfacher Chromatographie anfallende Produkt war noch unrein.

*** Das von W. FREIESLEBEN beschriebene Reaktionsrohr wurde in den Semimikromaßstab übertragen. Die Reaktionszeit entspricht der Kontaktzeit im Reaktionsrohr ([11], Beispiel 2).

thyl-vinyl)-fulven führten zu Zweifeln an der Reproduzierbarkeit der Fulvensynthese nach FREIESLEBEN und veranlaßten uns, das Verfahren in einigen ausgewählten Fällen zu überprüfen. Dabei zeigte sich, daß die Rohausbeute an fulvenhaltigem Destillat wohl oft annähernd quantitativ ist – was bei leichtflüchtigen Edukten und Produkten nicht weiter verwundert –, daß aber der Fulvengehalt der Lösungen meist recht klein ist.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Kontrollversuche, wobei die anfallenden Fulvene durch Tieftemperatur-Chromatographie und Kugelrohrdestillation oder Tieftemperatur-Kristallisation gereinigt und spektroskopisch kontrolliert wurden: Trotz Variation der Katalysatorkonzentration und Erhöhung der Reaktionszeiten konnten die von FREIESLEBEN angegebenen Ausbeuten auch nicht annähernd erreicht werden. Das Verfahren ist der Thiele-Synthese im Falle von Aldehyden einigermaßen ebenbürtig, ausgehend von Ketonen dagegen weit unterlegen.

Zusammenfassend war es uns nicht möglich, die Synthese-Variante von FREIESLEBEN nach den in der Patent-Auslegeschrift[11] angegebenen Vorschriften zu reproduzieren.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2 611 72) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER und B. GRANWEHR*

Institut für Organische Chemie
der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

* Teil der Lizentiatsarbeit, Bern 1973.

Synthese von Fulvenen über Acetoxychloralkane* [1]

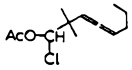
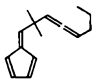
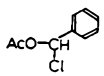
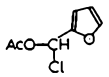
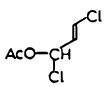
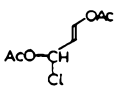
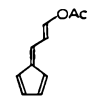
Summary

A series of fulvenes is prepared by reaction of sodium cyclopentadienide with acetoxychloromethanes, followed by elimination of acetic acid with triethylamine. The reaction is carried out at low temperatures and under water-free conditions. The purification of the reaction products is simple.

Acetoxychlormethane (3) können aus Carbonylverbindungen und Acetylchlorid unter Einwirkung von Lewis-Säuren bereitet werden[2,3]. Sie lassen sich mit Natrium-cyclopentadienid unter schonenden Bedingungen zu Acetoxy-alkyl-cyclopentadienen (4) umsetzen. Bei rascher 1,5-H-Verschiebung erhält man Tautomerengemische, die meist nicht isoliert, sondern mit Triäthylamin zum Fulven weiterverarbeitet werden[3]. Die Methode ist dem klassischen Verfahren von J. THIELE[4] bei der Synthese von 6-Alkyl-, Vinyl- und -Äthinylfulvenen weit überlegen, indem Ausbeuteverbesserungen um Faktor 10 bis 50 erzielt werden[3]. Ebenso ist der Grundkörper (R = R' = H) in reiner Form zugänglich[5]. Für die Synthese von 6,6-Dialkylfulvenen eignet sich jedoch die basenkatalysierte Kondensation von Carbonylverbindungen mit Cyclopentadien besser: Einmal liegt das

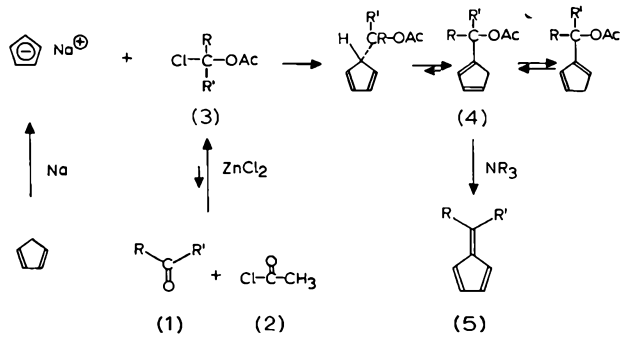
* Eingegangen am 7. Dezember 1973.

Tabelle 1. Daten der Acetoxychlormethane (3) und Fulvene (5)

Acetoxychlor-methan		NMR (ppm)		Ausbeute %	Fulven		NMR (ppm)		Ausbeute* %
	(3a)	6,28/D (J = 4,7)/1 H ca. 2,1/M/total 4 H, darin 2,12/S 1,06/D (J = 6,8)/6 H	$CDCl_3$	88		(5a)	6,6 bis 6,05/M/5 H 3,0/M/1 H 1,10/D (J = 6,6)/6 H	$CDCl_3$	45
	(3b)	6,47/T (J = 6,4)/1 H 2,10/S/3 H ca. 1,9/M/3 H ca. 0,95/M/6 H	$CDCl_3$	94		(5b)	6,6 bis 6,05/M/5 H 2,40/M/2 H ca. 1,75/M/1 H 0,95/D (J = 7,4)/6 H	$CDCl_3$	48
	(3c)	6,20/S/1 H 2,12/S/3 H 1,05/S/9 H	$CDCl_3$	86		(5c)	vgl.[6]		31
	(3d)	6,17/S/1 H 5,4 bis 5,0/M/2 H 2,3 bis 0,6/M/16 H, darin 2,06/S/3 H 1,13/S/6 H	CCl_4	90		(5d)	6,7 bis 6,15/M/4 H ca. 6,0/M/1 H 5,4 bis 5,0/M/2 H 2,3 bis 0,8/M/13 H, darin 1,33/S/6 H	CCl_4	36
	(3e)	ca. 7,45/M/6 H 2,15/S/3 H	$CDCl_3$	90		(5e)	7,7 bis 7,0/M/7 H 6,8 bis 6,1/M/4 H	$CDCl_3$	65
	(3f)	7,47/2 D (J = 1,8; 0,9)/1 H 7,36/bS/1 H 6,55/D von M (J = 3,4)/1 H 6,38/2 D (J = 3,4; 1,8)/1 H 2,14/S/3 H	$CDCl_3$	75		(5f)	7,43/bD/1 H 6,87/M/1 H 6,75 bis 6,0/M/6 H	CCl_4	49
	(3g)	6,88/2 D (J = 6,5; 0,45)/1 H 6,61/2 D (J = 13,3; 0,45)/1 H 6,2/2 D (J = 13,3; 6,5)/1 H 2,14/S/3 H	CCl_4	80		(5g)	7,05/M/1 H 6,8 bis 6,0/M/6 H	CCl_4	32
	(3h)	E: 7,56/2 D (J = 12,5; 1) 6,88/2 D (J = 7; 1) 5,70/2 D (J = 12,5; 7) Z: 7,28/2 D (J = 9; 1) 7,17/2 D (J = 6; 1) 5,30/2 D (J = 9; 6) Z/E 2,20/S 2,15/S 2,12/S	$CDCl_3$	80		(5h)	vgl.[6]		20

* Ausbeuten über alle Stufen, bezogen auf die eingesetzte Carbonylverbindung

Gleichgewicht (1) + (2) ⇄ (3) in diesem Falle meist auf der Seite der Edukte**, zum andern bereitet die Eliminierung von Essigsäure aus den entsprechenden Acetoxy - alkyl - cyclopentadienen (4) (R = R′ = Alkyl) Schwierigkeiten.



** Ausnahmen sind in der Reihe der Cycloalkanone bei gespannten Ringketonen zu beobachten. So kann 1-Acetoxy-1-chlor-cyclobutan mit 93% Ausbeute isoliert werden.

Im Rahmen von spektroskopischen Untersuchungen[6,7] waren einige 6-Alkyl-, Aryl- und Vinylfulvene von Interesse, die nach unserem Verfahren bereitet wurden.

Die erzielten Ergebnisse bestätigen die früheren Erfahrungen[3]: Acetoxychloralkane sind aus aliphatischen

[1] 9. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 8. Mitteilung: M. Neuenschwander und B. Granwehr, *Chimia 28* (1974) 59, voranstehend.

[2] M. Descudé, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 132* (1901) 1567; *Bull. Soc. Chim. France 1902*, 867. E. K. Euranto, A. Noponen und T. Kujanpää, *Acta Chem. Scand. 20* (1966) 1273; E. K. Euranto und O. Leppänen, *ibid. 17* (1963) 2765.

[3] M. Neuenschwander, R. Kyburz und R. Iseli, *Chimia 24* (1970) 342; R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 1037.

[4] J. Thiele, *Ber. dtsch. chem. Ges. 33* (1900) 666; J. Thiele und H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem. 348* (1906) 1.

[5] H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 955.

[6] R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 847.

[7] F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenschwander, *Angew. Chem. 85* (1973) 414.

und aromatischen Aldehyden mit sehr guten Ausbeuten zugänglich; bei geeigneter Arbeitsweise (allmähliche Zugabe des Aldehyds zu vorgelegtem Acetylchlorid und $ZnCl_2$ bei -15 bis $+10°$) können sogar die reaktiven Aldehyde Furfurol und 3-Chlor- bzw. 3-Acetoxy-acrolein mit nur geringen Verlusten zu den bifunktionellen Carbonylderivaten (3f, g, h) umgesetzt werden.

Die Umsetzung der Verbindungen (3) mit Natrium-cyclopentadienid bereitet keine Schwierigkeiten und erfolgt in abs. Tetrahydrofuran bei Temperaturen von -20 bis $-5°$ (3a, b, f bis h) bzw. $+20°$ (3c, d, e). Da Natrium-cyclopentadienid nicht nur als Nukleophil, sondern auch als Base fungiert, empfiehlt es sich, nach Zugabe eines Äquivalents Cyclopentadienid eine Probe zu entnehmen und den Restgehalt an (3) zu bestimmen. Auf diese Weise kann ein vollständiger Umsatz des Acetoxychloralkans (3) erreicht werden.

Die reaktiven Acetoxy-alkyl-cyclopentadiene (4) werden nicht isoliert, sondern sogleich bei -15 bis $-5°$ (4a, b, f bis h) bzw. $+20°$ (4c, d, e) mit Triäthylamin zu den Fulvenen (5) umgesetzt, die sich durch Tieftemperatur-Chromatographie und Kugelrohrdestillation oder Tieftemperatur-Kristallisation reinigen lassen.

Die Ausbeuten an 6-Isopropylfulven (5a), 6-Isobutylfulven (5b), 6-Phenylfulven (5e) und 6-Furylfulven (5f) sind – bezogen auf die eingesetzte Carbonylverbindung – gut und liegen mit 45 bis 65% in dem früher[3] für 6-Alkylfulvene gefundenen Bereich. Bei (5c) und (5d) werden dagegen mittlere Ausbeuten erzielt, vermutlich deshalb, weil die Geschwindigkeit der Substitution (3)→(4) sowie der Eliminierung (4)→(5) auf Grund sterischer Effekte erheblich herabgesetzt ist. Wie Tabelle 1 zeigt, sind auch die bisher in der Literatur nicht beschriebenen reaktiven ω-Chlor-vinylfulven (5g) und ω-Acetoxyvinylfulven (5h) zugänglich.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2 611 72) für die Unterstützung der Arbeit.

M. Neuenschwander, R. Iseli* und P. Schmoker**

Institut für Organische Chemie
der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

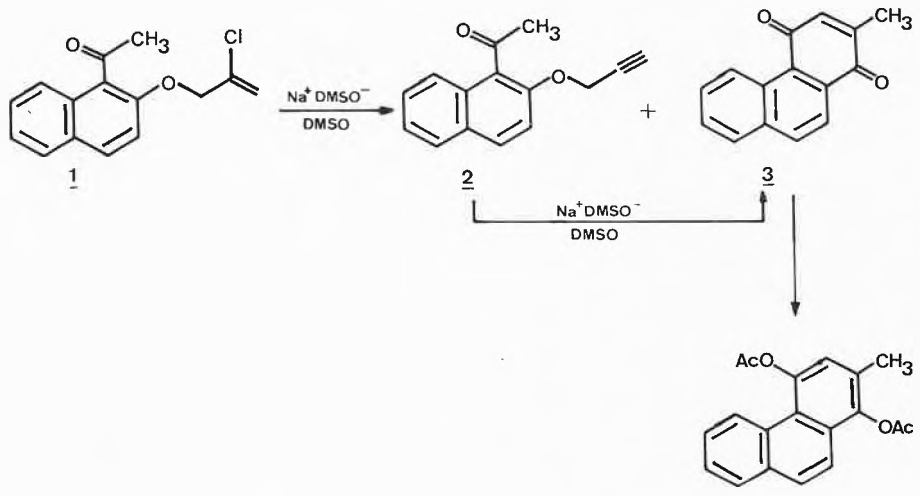
* Teil der Dissertation, Bern 1972.
** Lizentiatsarbeit, Bern 1971.

Eine neue Synthese von 2-Methyl-1,4-phenanthrenchinon *

Summary

2-Methyl-1,4-phenanthrenequinone (**3**) is formed by treatment of (1-acetylnaphth-2-yl)-2′-chloro-allylether (**1**) or better (in about 60% yield) (1-acetylnaphth-2-yl)-propargylether (**2**) with sodium methylsulfinylmethide in dimethyl sulfoxide. 3-Methyl-2,5-dihydro-naphth[2,1-b] oxepin-5-one (**5**) is proposed as an intermediate in this multistep reaction.

Beim Behandeln von (1-Acetylnaphth-2-yl)-2′-chlorallyläther (**1**) mit Natrium-methylsulfinylmethid in Dimethylsulfoxid unter Stickstoff bei 20° resultierten in je etwa 30% Ausbeute (1-Acetylnaphth-2-yl)-propargyläther (**2**) (Smp. 65,3 bis 65,8°) und 2-Methyl-1,4-phen-



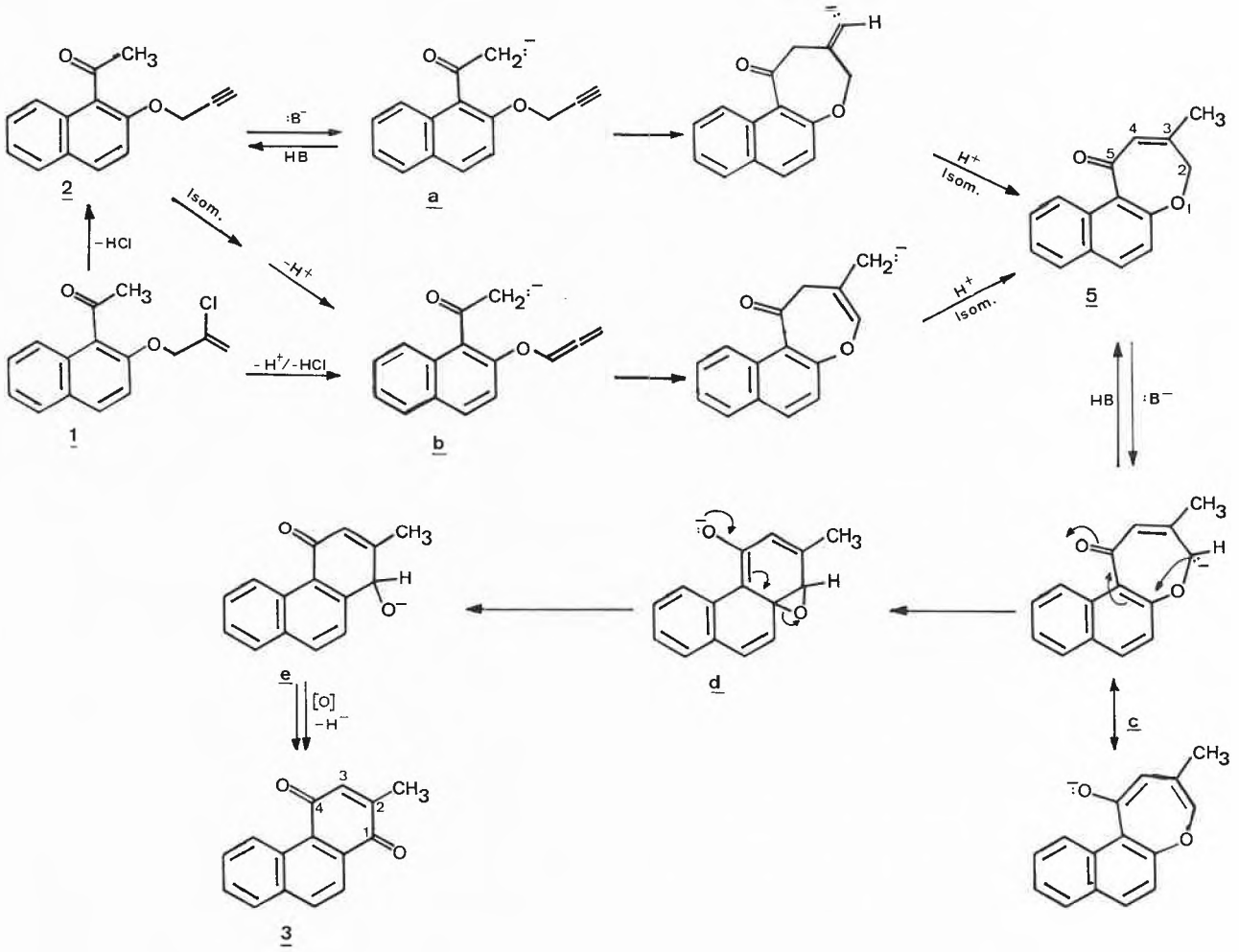
Eingegangen am 17. Dezember 1973.

anthrenchinon (**3**) (gelbe Nadeln vom Smp. 153,5 bis 154,3°).

Die Konstitution von **3** folgt aus der Bruttoformel $C_{15}H_{10}O_2$ (Analysen, osmometrische Molekulargewichtsbestimmung) und dem M^+-Pik bei *m/e* 222 (100%) mit den Fragmentionenpiken *m/e* 207 ($M^+ - CH_3$) und *m/e* 194 ($M^+ - CO$). Im IR-Spektrum (CCl_4) werden intensive «Chinon»-Banden bei 1663 und 1260 cm^{-1} festgestellt. Im NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$) beobachtet man folgende Signale: 9,55 ppm [*dxd*, $J_{5,6} \approx 7$ Hz, $J_{5,7} \approx 3$ Hz, H(5)], 8,10 ppm [*s* für H(9) und H(10)], 7,95 bis 7,50 ppm [*m*, H(6), H(7) und H(8)], 6,78 ppm [*q*, $J_{3,CH_3} = 2$ Hz, H(3)] und 2,17 ppm [*d*, $J_{CH_3,3} = 2$ Hz, CH_3 an C(2)]. Diese Daten stehen mit der Lage der Methylgruppe an C(2) *oder* an C(3) im Einklang. Da das von uns gewonnene Chinon **3** ebenso wie dessen Hydrochinondiacetat **4** dieselben Schmelzpunkte aufweisen wie die in der Literatur angegebenen Präparate[1], ist die alternative Formel für das Phenanthrenchinon mit der Methylgruppe an C(3) auszuschließen.

Es konnte vermutet werden, daß der Propargyläther **2** ein Vorläufer für das Chinon **3** darstellt. Tatsächlich gab dieser sehr leicht herstellbare Äther (vgl. experimenteller Teil) mit Natrium-methylsulfinylmethid in Dimethylsulfoxid bei 20° das Chinon **3** in 55 bis 60% präparativer Ausbeute.

Der wahrscheinliche Bildungsmechanismus für das Chinon **3** ist nachstehend wiedergegeben:



Wichtigstes Zwischenprodukt ist das Dihydro-oxepinonderivat **5**, das durch basenkatalysierten Ringschluß aus **2** bzw. **1** *via a* oder *b* entsteht. Deprotonierung an C(2) führt zu *c*, das Ringverengung zu *d* eingeht, welches schließlich *via e*, gefolgt von Dehydrierung mittels Luftsauerstoff, 2-Methyl-1,4-phenanthrenchinon (**3**) liefert. Eine dem Übergang **5** → **3** entsprechende Reaktionsfolge wurde kürzlich von H. HOFMANN und P. HOFMANN[2] beschrieben.

[1] P. HILL und W. F. SHORT, *J. Chem. Soc. 1937*, 260.
[2] H. HOFMANN und P. HOFMANN, *Chem. Ber. 106* (1973) 3571 und dort zitierte Literatur.

Versuche, das als Zwischenprodukt postulierte Dihydro-oxepinonderivat **5** oder dessen Analoga zu isolieren, sind im Gange. Ebenfalls wird die mögliche Ausdehnung der oben angeführten Chinonsynthese auf andere Systeme studiert.

Experimenteller Teil

Smp. auf Mettler FP-2. UV-Spektren in Äthanol, Angaben der Extremwerte in nm (log ε). IR-Spektren in $CHCl_3$ oder CCl_4, Angaben in cm^{-1}. NMR-Spektren bei 100 MHz in $CDCl_3$ oder CCl_4, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem TMS. Angaben der Massenspektren in *m*/e (%). DC = Dünnschichtchromatographie.

(1-Acetylnaphth-2-yl)-2'-chlorallyläther (**1**)*;* 6,4 g (35 mmol) 1-Acetyl-2-naphthol[3], 4,0 g (40 mmol) 2,3-Dichlorpropen und 4,6 g (40 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat wurden in 100 ml trockenem Aceton 5 Tage unter Rückfluß gekocht. Danach wurde von Unlöslichem abgenutscht, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Man erhielt 5,8 g (68%) **1** als farblose Kristalle vom Smp. 100,7 bis 101,6°, nach weiterer Umkristallisation Smp. 101,5 bis 102,6°. UV λ_{max}: 225 (4,74), 279 (3,62), 289 (3,62), 330,5 (3,43); λ_{min}: 263,5 (3,53), 283,5 (3,61), 312 (3,36); $\lambda_{Schulter}$: 317,5 (3,39). IR (CCl_4): 1708, 1515, 1285, 1220, 1080. NMR (60 MHz, CCl_4): 7,85 bis 6,95 [*m*; 6 aromatische H], 5,60 bis 5,30 [*m*; 2H(3')], 4,65 [*t*; $J_{1',3'} = 1$ Hz, 2H(1')], 2,55 (*s*; CH_3CO). MS: 262 (M^+, 20), 260 (M^+, 56), 245 (36), 225 (22), 218 (16), 185 (37), 171 (51), 157 (33), 129 (56), 43 (100).

$C_{15}H_{13}O_2Cl$ (260,72) Ber. C 69,10 H 5,02 Cl 13,59%
Gef. C 69,28 H 5,10 Cl 13,82%

(1-Acetylnaphth-2-yl)-propargyläther (**2**)*:* Der Äther **2** wurde wie voranstehend beschrieben hergestellt. Umkristallisation aus Hexan lieferte 92% **2** als farblose Kristalle vom Smp. 65,3 bis 65,8°. IR (CCl_4): 3320, 2125, 1708, 1517, 1280, 1220, 1070. NMR (100 MHz, CCl_4): 7,75 bis 7,05 [*m*; 6 aromatische H], 4,65 [*d*; $J_{1',3'} = 2$ Hz, 2H(1')], 2,50 [*s*; CH_3CO], 2,40 [*t*; $J_{3',1'} = 2$ Hz, H(3')]. MS: 224 (M^+, 74), 209 (35), 195 (4), 181 (100), 171 (14), 152 (15), 142 (8), 129 (34), 114 (33), 43 (61).

$C_{15}H_{12}O_2$ (224, 25) Ber. C 80,33 H 5,39%
Gef. C 80,52 H 5,79%

*Äther-***2** *und 2-Methyl-1,4-phenanthrenchinon* (**3**) *aus* **1***:* Etwa 25 mg (1 mmol) NaH wurden bei 60 bis 70° unter Stickstoff in 5 ml wasserfreiem DMSO aufgelöst. Nach dem Abkühlen wurden 75 mg (0,3 mmol) **1** zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung tief dunkelrot färbte. Anschließend wurde bei 20° gerührt. Nach dem Verschwinden des Edukts (DC) wurde mit Pentan überschichtet, mit Wasser unter Kühlung verdünnt und mehrmals mit Pentan extrahiert. Bei Luftzutritt trat ein Farbumschlag von Dunkelrot über Graublau nach Braun auf. Der Rückstand der eingedampften Pentanphase wurde aus Äthanol umkristallisiert und lieferte **3** als gelb gefärbte Kristalle vom Smp. 153,5 bis 154,3°. Die Mutterlauge wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand durch präparative DC (Kieselgel, Pentan/10% Äther) weiter aufgetrennt. Als rascher wandernde Verbindung erhielt man etwa 3 mg des Chinons **3**; Gesamtausbeute etwa 30%. Die langsamer wandernde Komponente gab aus Hexan den Äther **2** als farblose Kristalle vom Smp. 65,7 bis 65,9°; Ausbeute etwa 30%. Das erhaltene 2-Methyl-1,4-phenanthrenchinon **3** zeigte folgende Daten: Smp. 153,5 bis 154,3° (Lit.: 153 bis 154°[1]). UV λ_{max}: 221,5 (4,67), 274 (4,27), 356 (3,45); λ_{min}: 241 (3,95), 313 (2,47); $\lambda_{Schulter}$: 283,5 (4,16), 400 (3,24). IR (CCl_4): 1663, 1640, 1260. NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 9,55 [*dxd*; $J_{5,6} \approx 7$ Hz, $J_{5,7} \approx 3$ Hz, H(5)], 8,10 [*s*; H(9) und H(10)], 7,95 bis 7,50 [*m*: H(6), H(7) und H(8)], 6,78 [*q*; $J_{3,CH_3} = 2$ Hz, H(3)], 2,17 [*d*; $J_{CH_3,3} = 2$ Hz, CH_3(2)]. MS: 222 (M^+, 100), 207 (27), 194 (25), 165 (37), 155 (13), 139 (4), 126 (46), 111 (5), 82,5 (8), 82 (7), 69,5 (3), 63 (11).

$C_{15}H_{10}O_2$ (222, 24) Ber. C 81,06 H 4,53%
Gef. C 80,87 H 4,80%

Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: 246.

Reduzierende Acetylierung von **3** *zu 1,4-Diacetoxy-2-methylphenanthren* (**4**)*:* Das Chinon **3** wurde nach [4] mit Essigsäure/Zinkstaub reduziert und mit Essigsäureanhydrid in **4** übergeführt. Umkristallisation aus Äthanol ergab in 81% Ausbeute farblose Nadeln vom Smp. 166,4 bis 166,7° (Lit.: 165 bis 165,5°, Benzol/Petroläther)[1]. UV λ_{max}: 252,5 (5,87), 277,5 (4,05), 288,5 (4,07), 300,5 (4,14), 334 (2,81), 349,5 (2,69); λ_{min}: 228 (4,08), 274 (4,02), 283,5 (3,92), 294,5 (3,89), 325 (2,55), 340 (2,55); $\lambda_{Schulter}$: 220,5 (5,23), 263 (5,39), 319 (2,69). IR ($CHCl_3$): 1770, 1370, 1190, 1165, 1145. NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 9,15 bis 9,00 [*m* mit *dxd*-Struktur; H(5)], 7,95 bis 7,50 [*m*; 5 aromatische H], 7,22 [br. *s*; H(3)], 2,53, 2,50 und 2,37 [je br. *s*; 2 CH_3CO und CH_3(2)]. MS: 308 (M^+, 15), 266 (16), 224 (100), 165 (9), 155 (5), 126 (7), 43 (25).

$C_{19}H_{16}O_4$ (308, 33) Ber. C 74,01 H 5,23%
Gef. C 74,05 H 4,93%

Umwandlung von **2** *in* **3***:* 89,2 mg (0,4 mmol) des Propargyläthers **2** wurden mit 2,5 Moläquivalenten Natrium-methylsulfinylmethid (aus 25 mg [1 mmol] NaH) in derselben Weise wie **1** umgesetzt und der Ansatz aufgearbeitet. Man erhielt nach Umkristallisation aus Äthanol 52,5 mg (58%) des Chinons **3**, das wie üblich mit dem früher erhaltenen Präparat identifiziert wurde. Die Gesamtausbeute ist reproduzierbar und beträgt 55 bis 60%.

M.M. dankt dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium. Die vorliegende Arbeit wurde ferner in großzügiger Weise vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Martha Müller, Janos Zsindely und Hans Schmid

Organisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich

[3] K. Fries, *Ber. dtsch. chem. Ges. 54* (1921) 711.
[4] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.

Elimination of the Anion Interference in Neutral Carrier Cation-Selective Membrane Electrodes *

Summary

On the basis of a theoretical treatment, methods are described for eliminating the interference in carrier-based, cation-selective electrodes by lipid-soluble anions originating from the sample.

Electrically neutral organic ligands are attractive components for highly cation-selective liquid-membrane electrodes[1,2]. Although these sensors have become widely accepted in routine analysis[3,4], their potential applications have not yet been fully exploited. It has been pointed out repeatedly[5,6,7] that the interference in the cation response by lipid-soluble sample anions is still a severe limitation of the membrane type in question. A theoretical treatment[8,9] shows, however, that there are means to eliminate or at least reduce such an anion interference by influencing the extraction equilibrium involved:

$$I^{z+}(\text{sample}) + z\ X^-(\text{sample}) + n\ S\ (\text{membrane}) \underset{K_{ex}}{\rightleftarrows} IS_n^{z+}(\text{membrane}) + z\ X^-(\text{membrane}) \qquad (1)$$

Thus, the permanent incorporation of lipophilic anions R^-, e.g. tetraphenylborate, into the membrane prevents to a large extent the uptake of anions from the sample solution and therefore drastically reduces their interference[8]. Results of earlier calculations are schematically presented in fig. 1[8]. Accordingly, the slope of the EMF-response in the analytically useful range (at small sample activities) becomes close to Nernstian if the component R^- is added to conventional membrane systems. Depending on the stoichiometry and charge of the complex between the ion to be measured and the ion-selective ligand, this linear range of the sensor is extended ($n > z$), remains nearly unchanged ($n = z$), or is reduced ($n < z$) relative to the case without R^-. Obviously, the addition of R^- is attractive for membrane systems with $n = z$ [8] and especially for $n > z$, where the anion interference can be eliminated completely.

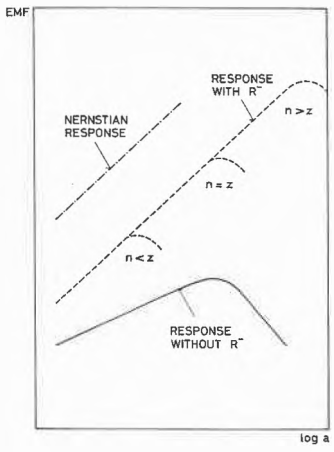


Fig. 1. Theoretically predicted effects of the membrane component R^- on the EMF-response of neutral carrier liquid-membrane electrodes. For a given combination of cation, I^{z+}, and interfering anion, X^-, the complex-stoichiometry (number n of ligand molecules per complex) is varied

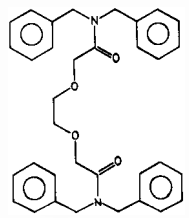


Fig. 2. Synthetic carrier for Na^+ and Ca^{2+}, used as component for liquid-membrane electrodes[10]

The predicted effects have been verified quantitatively for a K^+-selective[8] as well as a Ca^{2+}-selective liquid-membrane electrode[8], both based on carrier complexes with $n = z$. Here we report on an extraction system with $n > z$ using the ligand shown in fig. 2[10]. Evidence from ^{13}C-NMR spectroscopy indicates that this ligand forms 1:2 complexes with Na^+ [11], i.e. $z = 1$ and $n = 2$. The theoretical treatment[8,9] of such a system leads to the following expression for the EMF of the membrane electrode assembly:

* Received December 20, 1973.

[1] W. E. Morf, D. Ammann, E. Pretsch and W. Simon, *Pure Appl. Chem. 36* (1973), in press.
[2] W. Simon, W. E. Morf and P. Ch. Meier, *Structure and Bonding*, Vol. 16, Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1973.
[3] K. Cammann, *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1973.
[4] G. J. Moody and J. D. R. Thomas, *Selective Ion Sensitive Electrodes*, Merrow Publ. Co., Watford (Herts., England) 1971.
[5] S. Lal and G. D. Christian, *Anal. Letters 3* (1970) 11.
[6] R. Scholer, Dissertation ETH-Z Nr. 4940, Zürich 1972.
[7] J. H. Boles and R. P. Buck, *Anal. Chem. 45* (1973) 2057.
[8] W. E. Morf, G. Kahr and W. Simon, *Anal. Letters*, in press.
[9] W. Simon and W. E. Morf, *Ion-Selective Electrodes* (M. S. Frant and J. W. Ross, eds.), in preparation.
[10] D. Ammann, E. Pretsch and W. Simon, *Anal. Letters*, in press.
[11] E. Pretsch and R. Büchi, private communication.

$$\text{EMF} = \text{const} + \frac{u_{is} - u_x}{u_{is} + u_x} \frac{RT}{F} \ln \frac{a^2}{\sqrt{K_{ex} a^2 c_s^{tot} (c_s^{tot} - 2\bar{c}_r) + \frac{1}{4}\bar{c}_r^2} - \frac{1}{2}\bar{c}_r + 2K_{ex} a^2 c_s^{tot}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a}{\sqrt{K_{ex} a^2 c_s^{tot} (c_s^{tot} - 2\bar{c}_r) + \frac{1}{4}\bar{c}_r^2} + \frac{1}{2}\bar{c}_r + 2K_{ex} a^2 (c_s^{tot} - 2\bar{c}_r)} \quad (2)$$

where a = sample activity
c_s^{tot} = total concentration of all forms of ligand S within the membrane
$\bar{c}_r$ = mean concentration of lipophilic anions R^- (averaged over membrane)
K_{ex} = equilibrium constant for the extraction reaction (1)
u_{is}, u_x = mobility of cationic complexes respectively sample anions within the membrane
RT/F = NERNST factor

For the limiting case $\bar{c}_r \to 0$ we obtain in similarity to BOLES and BUCK[7]:

$$\text{EMF} = \text{const} + \frac{u_{is} - u_x}{u_{is} + u_x} \frac{RT}{F} \ln a - \frac{2u_{is}}{u_{is} + u_x} \frac{RT}{F} \ln \left[1 + \sqrt{4K_{ex} a^2}\right]. \quad (3)$$

It is evident from eq. (3) that conventional membrane electrodes without the component R^- are of analytical significance only if $u_{is} \gg u_x$. In this case the upper limit of the useful range (maximum in EMF-response) is located at the sample activity

$$a_{max} \approx 1/\sqrt{4K_{ex}}. \quad (4)$$

For the other limiting case as given by $\bar{c}_r \to \frac{1}{2} c_s^{tot}$ (highest concentration of R^- consistent with nearly complete complexation of the cations), the general EMF expression (2) clearly reduces to a Nernstian function:

$$\text{EMF} = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a \quad (5)$$

with

$$a_{max} \to \infty, \quad (6)$$

which is in agreement with the trend schematically shown in fig. 1. The experimental results in fig. 3, obtained by using the ligand presented above, confirm these expectations entirely. On the other hand, the observed behaviour may be used as a rigorous check for the stoichiometry of the complexes within the membrane.

In contrast to the sensor systems investigated earlier[8], here the preference of divalent relative to monovalent cations of the same size (and same complex-stoichiometry) is highly influenced by the addition of R^- (see fig. 4). Thus, if it is the aim to preserve the highest pos-

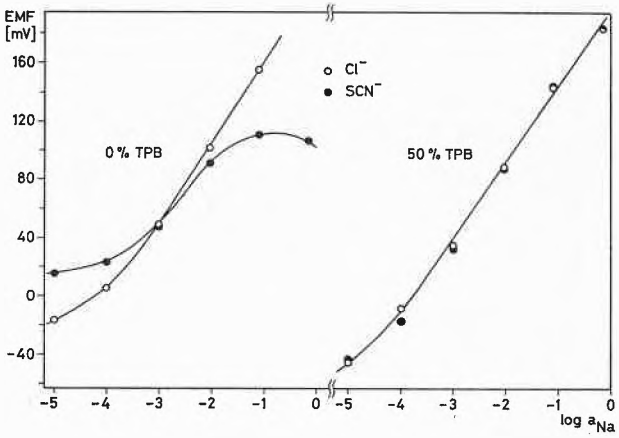


Fig. 3. Response of PVC-membrane electrodes, incorporating a solution of the ligand (fig. 2) in *o*-nitrophenyl octyl ether, to Na^+ in samples with different anions (25 °C). Left: conventionally prepared membrane. Right: membrane with tetraphenylborate added

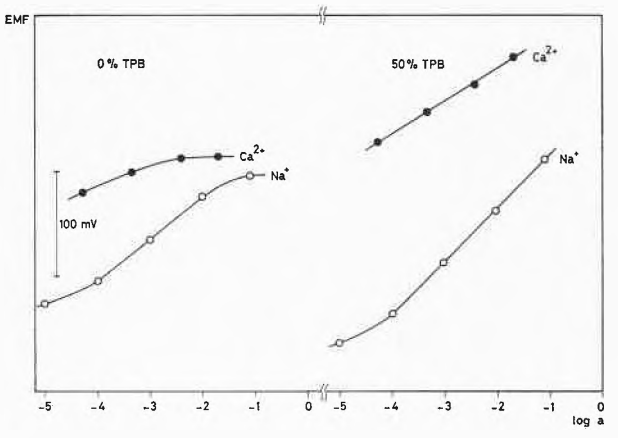


Fig. 4. Response of PVC-membrane electrodes (ligand [fig. 2] in *o*-nitrophenyl octyl ether) to Na^+ and Ca^{2+} in thiocyanate solutions (25 °C). Left: conventional membrane. Right: membrane with tetraphenylborate

sible selectivity for monovalent relative to divalent cations[10], such a treatment of the membrane is not adequate. Equation (4), however, leads to an additional method for eliminating the interference by lipid-soluble sample anions. Through the use of membrane media of low dielectric constant, the parameter K_{ex} in (4) can be reduced and therefore the analytically useful range of the sensor is drastically extended (see experimental evidence in fig. 5). This is one of the reasons why K^+-selective silicone-rubber membrane electrodes[12] are found to have practically no anion interference, whereas polar membrane solvents, such as nitrobenzene and the higher homologues, which are used in some commercially available electrodes[13], are a rather poor choice in this respect[7].

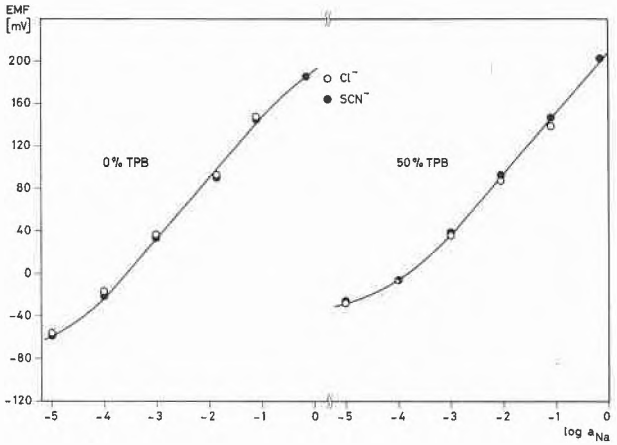


Fig. 5. Response of PVC-membrane electrodes (ligand [fig. 2] in dibenzyl ether) to Na^+ in samples containing different anions (25 °C). Left: conventional membrane. Right: membrane with tetraphenylborate

Since the selectivity for monovalent cations (relative to divalent cations of the same size) is also improved with decreasing dielectric constant of the membrane phase[2], the anion interference in sensors for monovalent cations is preferably eliminated by the proper choice of a nonpolar membrane solvent. In sensors for polyvalent cations, however, such an interference can be eliminated or reduced only by the permanent incorporation of negative charges such as lipophilic anions into the membrane phase.

Acknowledgment

The present work was partly supported by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

W. E. Morf, D. Ammann and W. Simon

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
CH-8006 Zürich

[12] J. Pick, K. Tóth, E. Pungor, M. Vašák and W. Simon, *Anal. Chim. Acta 64* (1973) 477.
[13] M. S. Frant and J. W. Ross, *Science 167* (1970) 987.

Autoxidation von Cu^I-Komplexen, VI[1]: Kinetischer Nachweis instabiler Sauerstoffaddukte bei der Oxidation von solvatisiertem Cu^+ in Dimethylsulfoxid*

Summary

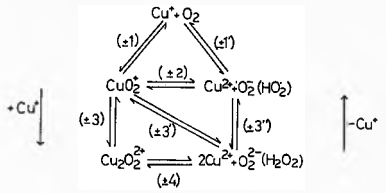
The interaction between Cu^+ and O_2 has been studied in DMSO. The experimental rate law is given by $-d[O_2]/dt = k_{ter}[Cu^+]^2[O_2](1+k_H[H^+])$ with $k_{ter} = (7.1 \pm 0.4) \cdot 10^3 M^{-2}\,s^{-1}$ and $k_H = 190 \pm 12\,M^{-1}$ at 25° and $I = 0.1$. The redox-stoichiometry $O_2 : Cu^+$ is strictly 1:2 but less than one third of the metal ion was present as ESR active Cu^{2+} in fully reacted aprotic mixtures. Neither H_2O_2 nor $\cdot O_2^-$ could be identified in such solutions. Full amounts of Cu^{2+} and H_2O_2 are found in DMSO acidified by H_2SO_4 or $HClO_4$, however. The results have to be explained by the formation of at least two different unstable dioxygen adducts, one probably being binuclear $Cu_2O_2^{2+}$, and spin coupled Cu^{2+} dimers or polymers with the reaction product of O_2^{2-} and DMSO as ligand.

Studien in wäßrigem Milieu zeigten, daß leichtes Erreichen eines «Cu^{II}-ähnlichen», vierfach koordinierten Übergangszustandes und ein niedriges Redoxpotential Cu^{II}/Cu^I gleichermaßen für eine rasche Autoxidation einfacher Cu^I-Komplexe wichtig sind[2, 3, 4]. Instabile 1:1-O_2-Addukte wurden für das Aquoion Cu_{aq}^{+}[2] und den 1:2-Komplex mit N-Methylimidazol[3] kinetisch belegt. Direkt faßbare Reaktionsprodukte waren jedoch stets nur die normalen Cu^{II}-Komplexe und H_2O_2 oder H_2O. Ferner war die Autoxidationsgeschwindigkeit bei allen Arbeiten in Wasser strikt proportional zu den Konzentrationen an Cu^I und O_2. Die experimentellen Daten ließen sich mit der stufenweisen Einelektronenreduktion der O_2-Molekel und dem Zerfall eines 1:1-O_2-Adduktes als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt erklären.

Die verschiedenen Elementarschritte der O_2-Reduktion zur Oxidationsstufe von H_2O_2 sind im folgenden Schema dargestellt.

* Eingegangen am 22. Dezember 1973.

[1] V: A. Günter und A. Zuberbühler, *Chimia 24* (1970) 340.
[2] A. Zuberbühler, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 473.
[3] A. Zuberbühler, *Chimia 23* (1969) 416.
[4] A. Zuberbühler, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 466, *53* (1970) 669.



Aprotische organische Lösungsmittel scheinen weit eher als Wasser zur Stabilisierung der im Schema aufgeführten Zwischenprodukte CuO_2^+ und $Cu_2O_2^{2+}$ geeignet. Die Bildung von HO_2^- und H_2O_2 kann weitgehend unterdrückt werden, und auch die mit Ladungstrennung verbundenen Schritte (+2), (+3') und (+4) werden durch Erniedrigung der DK ungünstiger. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Kinetik der Autoxidation von $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ in DMSO.

Experimentelles

Temperatur: 25 ± 0,2 °C. Ionenstärke 0,1 (L $iClO_4$). $Cu(CH_3CN)ClO_4$ wurde nach HEMMERICH[5] hergestellt und wahlweise als Festkörper oder als Lösung in CH_3CN eingesetzt. Auf eine Synthese des wasserfreien $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6$ DMSO nach COTTON[6] wurde verzichtet, nachdem ein Ansatz von etwa 3 g während der Kristallisation ohne erkennbaren Anlaß äußerst heftig explodiert war. DMSO und CH_3CN wurden nach PRICE und CARMELITE[7] bzw. nach WALTER und RAMALEY[8] gereinigt. Die übrigen Reagenzien (Qualität puriss. oder besser) wurden direkt verwendet.

Zur Bestimmung der Stabilitäten der Cu^I-Komplexe mit CH_3CN diente ein Potentiometer E 510 (Methrom) mit einer Kupfer-, Kupferamalgam- oder Pt-Elektrode und einer Ag/AgCl-Elektrode, gefüllt mit 0,1 M $LiClO_4$ in DMSO, als Referenz. Die Kinetik der O_2-Reduktion wurde mit einem Sauerstoffsensor (Beckman, Nr. 39 065) gemessen. Der polarographische Strom des Sensors wurde über einen einfachen Spannungsteiler direkt auf einen Millivolt-Schreiber (W + W 2102) gegeben. Die Löslichkeit von O_2 in DMSO wurde durch Einspritzen von wenig luftgesättigtem DMSO in O_2-freies Wasser und Messen der Partialdruckzunahme sowie mit einem Polarographen E354 bestimmt. H_2O_2 wurde mit Titanylsulfat in 1,5 M H_2SO_4 gemessen ($\varepsilon_{410} = 730\,M^{-1}\,cm^{-1}$). Die Methode war in Lösungen mit bis zu 10% DMSO brauchbar.

Optische und ESR-Spektren wurden an einem Cary 14 bzw. Varian E9 aufgenommen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen wurden mit Hilfe eines Digitalcomputers PDP9 und des Programmes Variat[9], die kinetischen Reaktionskurven nach der Methode der Anfangssteigungen ausgewertet.

Resultate

Die Löslichkeit von O_2 in DMSO wurde zu $(4{,}2 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-4}$ M bei Luftsättigung bestimmt.

Die Stabilitätskonstanten der CH_3CN-Komplexe erhielten wir durch Titration von 10^{-3} M $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ (Cu- oder Cu/Hg-Elektrode) bzw. eines Gemisches von $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ und $Cu(ClO_4)_2$ (beide 10^{-3} M, Pt-Elektrode) mit CH_3CN. Die Messung war unter N_2 einfach durchzuführen, da Cu^+ in DMSO praktisch nicht disproportioniert[10]: $[Cu^+]^2/[Cu^{2+}] = 0{,}5$. Die mit Cu^+ alleine bzw. einem Gemisch Cu^{2+}/Cu^+ erhaltenen Kurven waren exakt spiegelbildlich zueinander, Cu^{2+} wird also in DMSO durch CH_3CN nicht komplexiert. Die Komplexbildung zwischen Cu^+ und CH_3CN ist in DMSO wesentlich schwächer als in H_2O; die Logarithmen der nach[11] definierten Stabilitätskonstanten K_1 und β_2 betragen −0,08 und −0,54 gegenüber 3,28 und 4,35 in H_2O[1,2]. Ein 1:3-Komplex wurde selbst in 3 M CH_3CN nicht beobachtet. Die Autoxidationsgeschwindigkeit wurde in Abhängigkeit folgender Parameter studiert: $[Cu^+]$, $[O_2]$, $[H^+]$, $[CH_3CN]$, $[Cu^{2+}]$ und $[H_2O]$. In Abb. 1 ist die Geschwindigkeit der O_2-Reduktion $-d[O_2]/dt$ gegen $[CH_3CN]$ doppelt logarithmisch aufgetragen. Im Gegensatz zur Situation in H_2O hängt sie nicht linear, sondern quadratisch von der potentiometrisch bestimmten Konzentration an solvatisiertem Cu^+ ab. Die CH_3CN-Komplexe sind gegen O_2 nicht reaktiv.

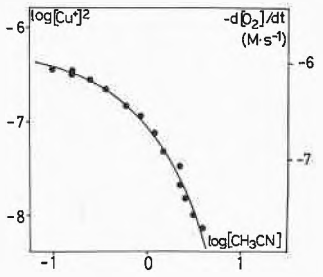


Abb. 1. Änderung der Cu^+-Konzentration und der Autoxidationsgeschwindigkeit mit $[CH_3CN]$. —— Potentiometrische Titrationskurve $[Cu^+]_{tot} = 10^{-3}$; ● kinetische Messungen, $[Cu^+]_{tot} = 6{,}61 \cdot 10^{-4}$, $[O_2]_{tot} = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$

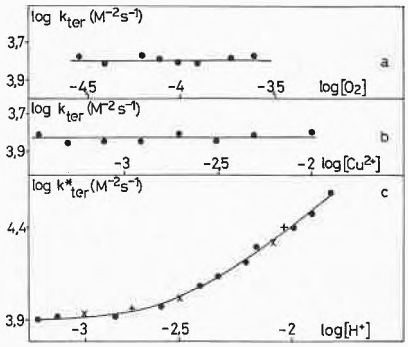


Abb. 2. Abhängigkeit der O_2-Reduktion von $[O_2]$ (a), $[Cu^{2+}]$ (b) bzw. $[H^+]$ (c). 2a: $[Cu^+]_{tot} = 5{,}43 \cdot 10^{-4}$, $[CH_3CN] = 0{,}032$, —— k_{ter} $6{,}55 \cdot 10^3\ M^{-2}\,s^{-1}$, ● exp. Punkte; 2b: $[Cu^+]_{tot} = 3{,}69 \cdot 10^{-4}$, $[CH_3CN] = 0{,}032$, $[O_2] = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$, —— $k_{ter} = 6{,}85 \cdot 10^3\ M^{-2}\,s^{-1}$, ● exp. Punkte; 2c: $[Cu^+]_{tot} = 6{,}39 \cdot 10^{-4}$, $[CH_3CN] = 0{,}032$, $[O_2] = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$, ● *p*-Toluolsulfosäure, X $HClO_4$, + H_2SO_4, —— $k_{ter} = 7{,}1 \cdot 10^3\ M^{-2}\,s^{-1}$ und $k_H = 190\ M^{-1}$, $k^*_{ter} = \dfrac{-d[O_2]/dt}{[O_2][Cu^+]^2}$

In Abb. 2 sind die Abhängigkeiten von $[O_2]$ (2a), $[Cu^{2+}]$ (2b) und $[H^+]$ (2c) dargestellt. Die Autoxidationsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur Sauerstoffkonzentration, wird durch $> 2 \cdot 10^{-2}$ M $[H^+]$ beschleunigt und durch Cu^{2+} sowie $< 0{,}1$ M $[H_2O]$ nicht beeinflußt. $HClO_4$, H_2SO_4 und *p*-Toluolsulfosäure haben auf molarer Basis dieselbe Wirkung. Die Bedingungen und Resultate der einzelnen Versuchsreihen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

$$-d[O_2]/dt = k_{ter}[Cu^+]^2[O_2](1 + k_H[H^+]) \qquad (5)$$

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten und Resultate der kinetischen Messungen

Komplexbildungskonstanten: $\log K_1 - 0{,}08$, $\log \beta_2 - 0{,}54$
Kinetische Messungen:

Parameter	Variationsbereich	$[Cu^+]_{tot}$	$[CH_3CN]$	$[H^+]^a$	k_{ter} ($M^{-2}\,s^{-1}$)
$[CH_3CN]^d$	0–4 M	$6{,}39\cdot10^{-4}$	var.	—	$(7{,}0\pm0{,}4)\cdot10^3$
$[Cu^+]_{tot}{}^c$	0,12– 0,96 mM	var.	0,032	—	$(7{,}2\pm0{,}3)\cdot10^3$
$[Cu^+]_{tot}{}^c$	0,12– 0,96 mM	var.	0,96	—	$(7{,}2\pm0{,}5)\cdot10^3$
$[Cu^+]_{tot}{}^c$	0,12– 0,96 mM	var.	1,90	—	$(7{,}5\pm0{,}5)\cdot10^3$
$[Cu^+]_{tot}{}^c$	0,12– 0,80 mM	var.	0,032	0,003	$(7{,}2\pm0{,}5)\cdot10^{3b}$
$[Cu^+]_{tot}{}^d$	0,12– 0,76 mM	var.	0,032	0,01	$(7{,}0\pm0{,}5)\cdot10^{3b}$
$[Cu^{2+}]_{tot}{}^c$	0,30–10,0 mM	$3{,}69\cdot10^{-4}$	0,032	—	$(6{,}8\pm0{,}4)\cdot10^3$
$[O_2]_{tot}$	0,03– 0,42 mM	$5{,}43\cdot10^{-4}$	0,032	—	$(6{,}6\pm0{,}6)\cdot10^3$
$[H^+]_{tot}{}^d$	0,10–50,0 mM	$6{,}39\cdot10^{-4}$	0,032	var.	$(7{,}1\pm0{,}4)\cdot10^{3b}$

a: zugegeben als $HClO_4$, H_2SO_4 oder *p*-Toluolsulfosäure; b: mit $k_H = 190\ M^{-1}$; c: $[O_2] = 4{,}2\cdot10^{-4}$ (Luftsättigung); d: $[O_2]$ variabel (1,0 bis $4{,}2)\cdot10^{-4}$

Das gesamte Datenmaterial läßt sich nach (5) durch eine Geschwindigkeitskonstante 3. Ordnung $k_{ter} = (7{,}1 \pm 0{,}4)\,10^3\,M^{-2}s^{-1}$ und einen protonenabhängigen Term $k_H = 190 \pm 12\,M^{-1}$ darstellen.

Die Redoxstöchiometrie wurde aufgrund des Sauerstoffverbrauchs in Lösungen mit O_2-Überschuß bestimmt. Aus Messungen mit und ohne H^+-Zusatz ergab sich ein Mittelwert von $2{,}08 \pm 0{,}2$ Cu^+/O_2, was bedeutet, daß O_2 durch Cu^+ jeweils nur bis zur Stufe von H_2O_2 bzw. O_2^{2-} reduziert wird. In sauren Reaktionsgemischen konnten wir nach Verdünnen mit H_2O quantitative Bildung von H_2O_2 nachweisen (0,94 H_2O_2/O_2).

Ohne H^+-Zusatz entstehen bei der Autoxidation intensiv gelbe Lösungen, deren Absorption bis zum Extinktionsmaximum von DMSO kontinuierlich zunimmt. Die gelbe Farbe ist säurelabil, doch gelang es weder in solchen Lösungen H_2O_2 nachzuweisen noch mit Hilfe Cu^+-stabilisierender Reagenzien wie CN^- oder Bathocuproindisulfonat wieder Sauerstoff freizusetzen. Das im aprotischen Milieu gebildete O_2^{2-}-Ion muß mit DMSO oder CH_3CN eine irreversible Sekundärreaktion eingehen.

Höchstens ein Drittel des oxidierten Kupfers erscheint in ESR-aktiver Form. Die Hauptmenge bildet einen di- oder polynuklearen Komplex, wahrscheinlich mit dem aus O_2^{2-} entstandenen Folgeprodukt als Ligand. Dieser noch nicht näher charakterisierten Partikel ist wohl auch die gelbe Farbe zuzuordnen.

Diskussion

Das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz (5) verlangt die Bildung eines 1:1-O_2-Adduktes nach (±1). Ein über $\cdot O_2^-$ führender Weg (±1′, vgl. Reaktionsschema) würde Hemmung durch Cu^{2+} oder dann lineare Abhängigkeit von der $[Cu^+]$ bedingen. Am einfachsten wird die Gesamtreaktion durch die weiteren Schritte (±3), (+4) und (+6) beschrieben. Durch Steady-State-Näherung für CuO_2^+ und $Cu_2O_2^{2+}$ erhält man das theoretische Geschwindigkeitsgesetz (7), welches für $(k_4 + k_6[H^+])(k_{-1} + k_3[Cu^+]) \ll k_{-1}k_{-3}$ in den experimentellen Ausdruck (5) übergeht.

$$Cu^+ + O_2 \rightleftarrows CuO_2^+ \qquad (\pm1)$$

$$CuO_2^+ + Cu^+ \rightleftarrows Cu_2O_2^{2+} \qquad (\pm3)$$

$$Cu_2O_2^{2+} \rightarrow \text{Produkte} \qquad (+4)$$

$$Cu_2O_2^{2+} + H^+ \rightarrow \text{Produkte} \qquad (+6)$$

$$-d[O_2]/dt = \frac{k_1k_3[Cu^+]^2[O_2](k_4 + k_6[H^+])}{k_{-1}k_{-3} + (k_4 + k_6[H^+])(k_{-1} + k_3[Cu^+])}. \qquad (7)$$

Theoretisch kann man auf das binukleare Sauerstoffaddukt $Cu_2O_2^{2+}$ verzichten und die direkte bimolekulare Umsetzung von CuO_2^+ mit Cu^+ postulieren (+3′). Der protonenabhängige Schritt (+6) müßte dann aber durch (±8) und (+9) sowie ein zumindest ebenso hypothetisches Addukt CuO_2H^{2+} ersetzt werden.

$$CuO_2^+ + Cu^+ \rightarrow \text{Produkte} \qquad (+3')$$

$$CuO_2^+ + H^+ \rightleftarrows CuO_2H^{2+} \qquad (\pm8)$$

$$CuO_2H^{2+} \rightarrow \text{Produkte} \qquad (+9)$$

Nach beiden Reaktionsschemata verläuft die Autoxidation des solvatisierten Cu^+-Ions in DMSO über mindestens zwei Addukte, die allerdings nur in Steady-State-Konzentrationen auftreten.

In Analogie zur sehr viel genauer untersuchten Situation mit Co^{2+} [12,13] und zum Hämocyanin, welches rever-

[5] P. HEMMERICH und C. SIGWART, *Experientia 19* (1963) 488.
[6] F. A. COTTON und R. FRANCIS, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 2986.
[7] C. C. PRICE und D. D. CARMELITE, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 4039.
[8] M. WALTER und L. RAMALEY, *Anal. Chem. 45* (1973) 165.
[9] TH. KADEN und A. ZUBERBÜHLER, *Talanta 18* (1971) 61.
[10] A. FOLL und M. DEMEZET, *J. Electroanal. Chem. 35* (1972) 41.
[11] *Stability Constants*, The Chemical Society, London 1964.
[12] S. FALLAB, *Angew. Chem.* (Internat. Ed.) *6* (1967) 496.
[13] R. C. WILKINS, *Adv. Chem. Ser. 100*, «Bioinorganic Chemistry», Amer. Chem. Soc., Washington (1971) 111.

sibel $1\,O_2$ pro $2\,Cu^I$ bindet[14], geben wir der binuklearen Partikel $Cu_2O_2^{2+}$ gegenüber CuO_2H^{2+} den Vorzug. Durch weitere Experimente soll versucht werden, die hier nur kinetisch belegten Addukte auch direkt nachzuweisen.

Wir danken Herrn Professor R. HEILBRONNER und Herrn Professor F. GERSON (beide Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel) für Computerzeit an einer PDP 9 bzw. das Zur-Verfügung-Stellen der ESR-Apparatur sowie Herrn Dr. J. FÜNFSCHILLING für den Bau des Spannungsteilers für die O_2-Messungen. Diese Arbeit ist Teil des Projektes Nr. 2.253.71 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

G. RAINONI und A. D. ZUBERBÜHLER

Institut für anorganische Chemie
der Universität Basel

[14] R. LONTIE und R. WITTERS, in *Inorganic Biochemistry* (ed. G. L. EICHHORN), Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, Vol. 1 (1973) 344.

Complexes of Aluminium Hydride-Triethylamine with Alkyl Lithium in Benzene*

An aluminum hydride triethylamine complex[1] in hydrocarbon solution recently has become available in commerce[2]. A forthcoming publication will deal with its reactivity in reductions[3]. The present note describes its interaction with *n*-butyl, *sec*-butyl and *tert*-butyllithium in benzene solutions as well as with a difunctional lithium compound formed from *meta*-diisopropenyl benzene with *sec*-butyllithium[4].

When *n*-butyllithium is added to the aluminum hydride triethylamine solution in benzene a white precipitate appears only after a 1:1 ratio has been surpassed. Up to the 1:1 ratio at room temperature the solution remains clear for several hours.

Conductivity measurements with a platinized platinum electrode at 1 Kc (General Radio Co. Impedence Bridge Type 1650-A) show a steady decrease in conductivity up to a ratio of 1:1 and then a sudden increase in conductivity with the appearance of a precipitate. The minimum of conductivity is very sharp and can be used as an endpoint for a conductimetric titration of either the carbon-lithium bond with an aluminum hydride solution of known titer or, in reverse, of the aluminum hydride solution with a butyllithium solution of known titer. The endpoint is preferably obtained by adding the alkyllithium solution to the aluminum hydride and not in the reverse order.

The conductimetric titration curve with alkyllithium solutions shows further abrupt discontinuities at ratios of 1.5:1 and 2:1. The precipitate formed was analyzed and corresponded very closely to the formula Li_3AlH_6. We attribute the minimum of conductivity at the 1:1 composition to the formation of the $LiRAlH_3$ complex, according to

$$(1) \qquad BuLi + AlH_3 \cdot NEt_3 \rightarrow BuLi \cdot AlH_3$$

The precise role of the triethylamine in this reaction has not been determined as yet.

The discontinuity at the 1.5:1 ratio can be explained by the following mechanism which is supported by the observation of precipitation:

$$(2) \qquad 3\,BuLi + 2\,AlH_3 \rightarrow Li_3AlH_6 + AlBu_3$$

and at the 2:1 ratio equation (3) will account for another discontinuity in conductivity:

$$(3) \qquad 4\,BuLi + 2\,AlH_3 \rightarrow Li_3AlH_6 + LiBu.\ AlH_3$$

The conductivity observed at that latter point ($\pm 10^{-5}$ reciprocal Ohm) has been reproduced by adding BuLi to $AlBu_3$ in a benzene solution in the presence of an equimolar amount of NEt_3, thus giving added weight to the likelihood of reaction (3).

The conductivities of the $RLi \cdot AlH_3 \cdot NEt_3$ complexes in benzene show a difference between *n*-butyl and *sec*-butyl on the one hand and *tert*-butyl on the other. The *n*-butyl complex at .93 molarity shows 2.5×10^{-7} reciprocal Ohm, *sec*-butyl at .56 molarity shows 1×10^{-7}, whereas *tert*-butyl at .50 molarity shows an estimated conductivity of 10^{-8} reciprocal Ohm. The endpoint could not be ascertained with our instrument. Thus, the tertiary butyl group confers more hydrocarbon character to the complex.

The difunctional compound obtained from *meta*-diisopropenyl benzene also exhibits a strong minimum at a ratio of 1:1 between C-Li bond and AlH_3 and discontinuites are observed at 1.5:1 and at 2:1 thus proving that the two C-Li bonds in the molecule have equal tendencies of complexation.

RICARDO O. BACH* and DOYT K. HOFFMAN

Lithium Corporation of America
Bessemer City, N.C. 28016 (U.S.A.)

* Received January 11, 1974

* The senior author (RICARDO O. BACH) dedicates this note to Professor GEROLD SCHWARZENBACH on the occasion of his 70th birthday.

[1] J. K. RUFF and M. F. HAWTHORNE, *J. Amer. Chem. Soc. 83* (1961) 535.
[2] R. O. BACH, in *Annual Reports in Inorganic and General Syntheses, 1972* (ed. K. NIEDENZU and H. ZIMMER), Academic Press, New York, p. 280.
[3] R. O. BACH, D. K. HOFFMAN, C. W. KAMIENSKI, K. SHAW and H. ZIMMER, paper presented at the 25th Southeastern Regional ACS Meeting on November 7, 1973, publication forthcoming.
[4] R. C. MORRISON and C. W. KAMIENSKI, U.S. Patent Application S.N. 361, 462, May 18, 1973.

Vortragsreferate

Société Chimique de Genève

Séance de communications, 3 décembre 1973

F. Celardin and M. Marcantonatos (Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Geneva),
Study of the Mechanism of the Chemiluminescent Rhodamine-B–Ozone Reaction

Analytical methods based on the chemiluminescent (CL) reaction between ozone and rhodamine-B have been developed in view of the determination of traces of ozone in the atmosphere[1]. Nevertheless, due to lack of information on the reaction mechanism, the analytical correlations remain purely phenomenological. Recently, we proposed a probable reaction sequence for this system in acetic acid solution on the basis of some preliminary observations[2]. Since then, some additional data have allowed us to propose a somewhat more complete reaction mechanism.

We observed that the total CL emission goes through a maximum following an induction period and then decreases exponentially to zero. The height and duration of this maximum is dependent upon the initial ozone and rhodamine concentrations and the ozone rate of flow. The induction period which is no longer present in a partially reacted solution, indicated that the light emission is not due directly to the reaction of ozone with rhodamine-B, but rather to the reaction of an intermediate compound with ozone. Evidence for the existence of this intermediate was obtained by the fluorescence (excitation 350 nm) and absorption spectra of the reaction mixture. As the reaction proceeds, the single initial fluorescence emission peak of rhodamine-B at 586 nm decreases and there is appearance of a second peak at 540 nm followed shortly after by a third peak at 440 nm. The rhodamine fluorescence decreases steadily, while the intermediary peak goes through a maximum amplitude and then decreases gradually. At the end of the reaction there remains only the emission at 440 nm which has increased throughout the reaction. A similar behaviour is observed when the reaction is monitored by absorption spectroscopy. Long wave-length absorption maxima are 558 nm for rhodamine-B, 510 nm for the intermediate species and 350 nm for the final compound.

Thin layer chromatography of the reaction mixture revealed by UV light allows to distinguish a red spot for rhodamine-B, a yellow green spot for the intermediary species and a blue-violet spot for the final compound.

On the other hand, the chemiluminescence spectra during the reaction exhibit first of all a maximum at 586 nm which increases as the reaction goes on. After a stationary period at this wave-length, the peak shifts gradually towards the shorter wave-lengths with decreasing intensity. The shift stops at 535–540 nm and the intensity falls to zero at this wave-length. This behaviour is suggestive of an energy transfer process. It appears that there is energy transfer to thodamine-B from a species emitting at 540 nm. The overlap of the rhodamine absorption band with the CL emission at 540 nm is in favour of such a process. The coincidence of CL emission at 586 nm with the fluorescence emission of rhodamine-B at the same wave-length is indicative of the excitation of the dye to its S_1 state. It should also be noticed that the CL emission at 540 nm coincides with the fluorescence emission of the intermediary compound; it is then quite probable that energy transfer from the chemically excited moiety to this latter species also occurs. The gradual shift of the CL emission can then be explained by the decrease of the efficiency of energy transfer due to the lowering of the rhodamine-B concentration.

Since there is no CL emission corresponding to the fluorescence of the final compound, the chemically excited species must have an energy somewhere around 450 to 500 nm corresponding to a reaction enthalpy of approximately 60 kcal $mole^{-1}$.

On the basis of these observations we proposed the following reaction sequence for the rhodamine-B–ozone system in solution in acetic acid (100%):

$$R + O_3 \xrightarrow{k_1} A \quad (1)$$

$$A + O_3 \xrightarrow{k_2} X^* \quad (2)$$

$$X^* + R \xrightarrow{k_3} B + R^* \quad (3)$$

$$R^* \xrightarrow{k_4} R + h\nu\ (586\ nm) \quad (4)$$

$$X^* \xrightarrow{k_5} B \quad (5)$$

$$X^* + A \xrightarrow{k_6} B + A^* \quad (6)$$

$$A^* + R \xrightarrow{k_7} A + R^* \quad (7)$$

$$A^* \xrightarrow{k_8} A + h\nu\ (540\ nm) \quad (8)$$

Thus, rhodamine reacts with ozone to give an intermediate A which reacts with ozone to form an excited species X*. There is energy transfer from X* to rhodamine and to A with formation of their respective excited forms and a final compound B. R* and A* emit at their respective wave-lengths. When the concentration of rhodamine is high in the initial stages, the emission from A* at 540 nm is reabsorbed by the dye and all the emission observed is at 586 nm. As the rhodamine concentration decreases the relative efficiency of this emission-reabsorption process decreases and there is simultaneous emission at both wave-lengths and their sum is the observed total emission.

In this representation we have omitted all the other possible radiationless deactivation paths since rhodamine-B has a high fluorescence efficiency; morover, all radiationless deactivations of X* besides reactions (3) and (6) are summed up by reaction (5).

By choosing to study the kinetics of this reactions at the 586 nm CL emission we have limited our observations to reactions (1) to (5) in the above scheme. The rate expressions for the particles involved are as follows:

$$I = \frac{d(h\nu)}{dt} = k_4\,[R^*]$$

$$\frac{d[R^*]}{dt} = k_3[X^*][R] - k_4[R^*]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3[X^*][R] + k_5[X^*]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[R][O_3] - k_2[A][O_3]$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_4[R^*] - k_3[X^*][R] - k_1[R][O_3]$$

$$\frac{d[X^*]}{dt} = k_2[A][O_3] - k_3[X^*][R] - k_5[X^*]$$

$$u([O_3]_i - [O_3]_f) = VC\,k_1[R][O_3] + k_2[A][O_3])$$

where u: ozone flow rate ($ml \cdot sec^{-1}$)
V: volume of reaction mixture (ml)
$[O_3]_{i,f}$: ozone concentrations in the gas entering and leaving the reaction mixture

At the maximum CL intensity ($dI/dt = 0$) the following integrated relations are obtained:

$$\ln[R] = -k_1[O_3]t + \ln[R]_p \quad (9)$$

$$[B] = It + \frac{Ik_5 \exp(k_1[O_3]t)}{k_1 k_3[R]_p[O_3]} + [B]_p \quad (10)$$

$$I_{max} = \frac{uV^{-1}k_3[O_3][R] - k_1 k_3[R]^2[O_3]}{k_1[O_3] + k_3[R] + k_5} \quad (11)$$

Working at the appropriate experimental conditions the maximum CL emission *versus* time reaches a plateau which has a duration permitting the required kinetic measurements. The subscript (p) in the expressions above refer to the concentrations at the time corresponding to the beginning of the plateau.

Equation (9) was tested by following the variation of rhodamine concentration by absorption spectroscopy. Linearity, within the time lapse corresponding to the CL plateau, was verified. Moreover, the slope for each run divided by the corresponding ozone concentration yielded constant values.

Equation (10) was tested by following the fluorescence of the final compound B in the time limits of the CL plateau. Here also a linear relation was found. This could be the case when the exponential term of (I) is negligible compared to (It) and this suggests that $k_5 \ll k_3$, that is the rate of energy transfer is much larger than the rate of other deactivations of X*. This can be possible if X* is a species at its triplet exitation state. On the other hand, the slopes multiplied by a constant conversion factor gave values very close to or identical to the experimental CL intensity for each run.

Equation (11) was rearranged to give:

$$\frac{I}{[R]^2} + \frac{k_3 I}{C[R]} = \frac{D}{C} \cdot \frac{1}{[R]} - \frac{E}{C} \quad (12)$$

where: $C = k_1[O_3] + k_5$; $D = uV^{-1}k_3[O_3]$; $E = k_1 k_3[O_3]$

It is seen in equation (12) that for very low concentrations of rhodamine the second term on the left becomes negligible compared to the first and the relation becomes linear. Moreover, the ratio of the slope to the intersection at the origin is equal to $(u/V)/k_1$. Experimental data for low concentrations of rhodamine verified this expression and the k_1 values obtained for different runs were satisfactory within experimental error.

We would like to add that the approximate linearity of the intensity for very low ozone concentrations and excess of rhodamine as expressed by equation (11) is in accord with the observations of other workers[1].

Preliminary results of Monte Carlo simulation of the proposed mechanism are in good accord with experimental data.

Summarized by the authors

[1] D. Bersis and E. Vassiliou, *Analyst 91* (1966) 499; J. A. Hodgeson, K. J. Krost, A. E. O'Keefe and R. K. Stevens, *Anal. Chem. 42* (1970) 1795; R. Guicherit, *Z. anal. Chem. 256* (1971) 177.

[2] F. Celardin and M. Marcantonatos, *Anal. Chim. Acta 67* (1973) 225.

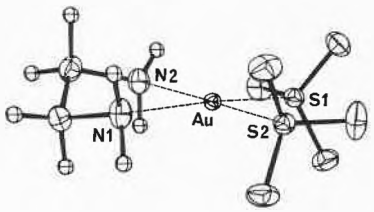
A. Dunand et R. Gerdil (Département de Chimie Organique de l'Université de Genève, 30, quai de l'Ecole-de-Médecine, 1211-Genève 4), *Structure cristalline d'un complexe de l'or (III) sulfito-coordonné*

Le complexe cristallin $[Au(en)(SO_3)_2]_2^-[C_2H_{10}N_2]^{2+}$ forme de gros prismes incolores qui se décomposent plus ou moins rapidement à l'air libre en abandonnant de l'or métallique. Les données cristallographiques sont: système triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$; $a = 7{,}975$, $b = 7{,}872$, $c = 9{,}198$ Å; $\alpha = 93{,}88°$, $\beta = 94{,}90°$, $\gamma = 100{,}07°$, $Z = 1$. La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd à partir de 3609 réflexions mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW 1100. L'affinement anisotropique par moindres carrés (matrice complète) a amené l'indice résiduel R à 0,047.

Le complexe est centro-symétrique et contient deux atomes d'or. Chaque atome Au(III) est entouré de quatre ligands selon un arrangement approximativement plan-carré, soit: deux atomes N de la molécule d'éthylène diamine, et deux atomes S des groupes sulfites (voir Figure 1). Les deux anions $[Au(en)(SO_3)_2]^-$ sont disposés symétriquement de part et d'autre de la molécule d'éthylène diammonium dont le centre coïncide avec un centre d'inversion de la maille. Les distances et angles mesurés dans la sphère de coordination de l'or sont:

Au–S(1)	2,301 Å	N(1)–Au–N(2)	81,9°
Au–S(2)	2,308	N(2)–Au–S(1)	92,8
Au–N(1)	2,119	S(1)–Au–S(2)	95,6
Au–N(2)	2,133	S(2)–Au–N(1)	89,8

L'écart-type moyen est de 0,3%



En comparant la géométrie des groupes SO_3 avec celles d'autres groupes SO_3 dans des composés apparentés[1] on doit conclure à une *coordination soufre–or (III)* plutôt qu'à une interaction ionique. La projection des groupes SO_3 sur un plan perpendiculaire à la ligne fictive joignant les deux atomes de soufre montre une configuration *décalée*. Cet arrangement et la proximité de Au(III) fait perdre aux groupes sulfites la symétrie idéale C_{3v} au profit de la symétrie C_s. En retenant arbitrairement la symétrie C_{3v} on calcule les dimensions suivantes, dont les moyennes sont prises sur les deux groupes SO_3: distance S–O = 1,467 ± 0,013 Å, angle O–S–O = 112,0 ± 1,6°.

L'édifice cristallin est caractérisé par l'empilement des anions plans-carrés dans la direction de l'axe a, chaque plan faisant un petit angle avec a et étant symétriquement lié au suivant par un centre d'inversion. Les deux énantiomères sont donc présents dans la maille. Dans la direction de l'axe a les atomes d'or sont alternativement séparés par des distances de 3,846 Å et 4,254 Å, ce qui indique une absence d'interaction métal–métal. La position de tous les atomes d'hydrogène ayant été déterminée expérimentalement par une sommation différentielle de Fourier, toutes les liaisons hydrogène ont été identifiées. On remarque que tous les atomes d'oxygène présents sont impliqués dans les liaisons hydrogène qui, apparemment, assurent la cohésion cristalline. Autoréféré

[1] S. Baggio et L. N. Becka, *Acta Crystallogr. B25* (1969) 1155.

Praxis Technik Industrie

Die nachfolgenden Ausführungen dürften eindrücklich belegen, wie weit chemische Belange für den

Bausektor

von Bedeutung sind. Sie gehen weit über die stoffliche Zusammensetzung der eigentlichen Grundstoffe hinaus. Durch den Fortschritt der chemischen Forschung und damit Entfernung von der Empirie sind Einflüsse und Zusammenhänge erkannt worden, die namentlich auf dem Gebiet der Bauchemikalien hervortreten. Dazu kommt der Einsatz von Produkten aus dem Gebiet der Hochpolymeren. Auch die Prüfung bedient sich neuester Methoden.

Unser Märzheft wird Hinweise auf die Schweizer Mustermesse (30. März bis 8. April 1974), einen Bericht über die Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Greifensee (9. Februar 1974) und Ausführungen über moderne Methoden des Laboratoriums enthalten.



Bauchemikalien

Von J. H. Meyer *

Bauchemikalien finden in der Zementindustrie, der Betonindustrie und in der Bauindustrie Anwendung. Die Anwendungsmöglichkeiten, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, lassen sich etwa folgendermaßen einteilen:

1. Zementindustrie: Mahlhilfen
   Hydrophobiermittel
2. Betonindustrie: Zusatzmittel zur Verbesserung der Eigenschaften von Frischbeton und Festbeton
3. Bauindustrie: Beton- und Mörtelzusatzmittel
   Kunststoffdispersionen für Mörtel aus hydraulischen Bindemitteln
   Anstrichstoffe
   Imprägniermittel
   Beschichtungsmittel
   Zementfarben
   Hartbetonstoffe
   Gas- und Schaumbildner
   Entschalungsmittel
   Fugenbänder und Fugenmassen
   Kunstharzbinder anstelle von hydraulischem Mörtel
   Korrosionsinhibitoren
   Bodenverfestigungs- und Bodenabdichtungsmittel
   Injektionsmittel u. a. m.

Fachausdrücke **

Zement

Zement ist ein hydraulisches Bindemittel. Es kann nicht nur an der Luft, sondern auch unter Wasser (ohne vorherige Luftlagerung) erstarren und erhärten und bleibt hart. Diese Eigenschaft erhält der Zement durch das Brennen seiner Ausgangsstoffe bis zur Sinterung. Der dabei entstehende Zementklinker wird zu Portland-Zement vermahlen. Die anderen Zementarten (Hüttenzement und Traßzement) entstehen durch gemeinsames Vermahlen hydraulischer Stoffe mit dem Zementklinker oder einem sulfatischen Erreger. Die Zementarten unterscheiden sich in der Zusammensetzung und ihren Eigenschaften. In der Schweiz wird zwischen normalen Portland-Zementen (PC), hochwertigen Portland-Zementen (HPC) und Zementen für Spezialzwecke unterschieden.

Portland-Zemente sind die am meisten verwendeten Zemente. Sie werden hergestellt durch Feinmahlen von Portland-Zementklinker unter ausschließlichem Zusatz einer begrenzten Menge Gipsstein.

Der Klinker seinerseits wird gewonnen durch Brennen bestimmt zusammengesetzter, homogener Mischungen aus Kalkstein (oder anderen kalkhaltigen Materialien) und Ton (oder auch tonartiger Rohstoffe) bis zur Erweichung. Bei den dabei erreichten Temperaturen (bis gegen 1450 °C) unterliegen die Silicate einer bloßen Sinterung, während die anderen Klinkerbestandteile in den schmelzflüssigen Zustand übergeführt werden. Portland-Zementklinker bestehen zu überwiegenden Teilen aus Tricalciumsilicat ($3\,CaO \cdot SiO_2$) und Dicalciumsilicat (α- bzw. β-$2\,CaO \cdot SiO_2$), enthalten daneben Tricalciumaluminat ($3\,CaO \cdot Al_2O_3$) und Mischkristalle der ungefähren Zusammensetzung «$4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$» oder anstelle

* J. H. Meyer, dipl. Chem., 4132 Muttenz

** Zusammenstellung von Fachausdrücken siehe *Kleines Beton-Lexikon* von F. Schwanda, erschienen im Beton-Verlag, Düsseldorf.

dieser beiden ein ähnlich zusammengesetztes Glas. Der CaO-Gehalt der Rohmischung ist so zu bemessen, daß einerseits die Bildung der notwendigen Menge Tricalciumsilicat gewährleistet ist, andererseits sich aber auch nicht ein schädlicher Gehalt an ungebundenem (sogenanntem freiem) CaO ergibt.

Mörtel (Zementmörtel)

Mörtel ist ein Gemisch aus Zement + Sand (von 0 bis 7 mm Durchmesser) + Wasser. Infolge des geringen Korndurchmessers verlangen Mörtel eine höhere Zementzugabe als Betongemisch mit größerem Größtkorn. Mörtel schrumpfen, schwinden und quellen daher auch stärker und sind gegen viele chemische und physikalische Angriffe empfindlicher. Sie bedürfen einer besonders sorgfältigen Nachbehandlung. Auch die Bestandteile des Frischbetons, deren Größe 7 mm nicht übersteigt, nennen wir in ihrer Gesamtheit Mörtel. Viele der Eigenschaften des Betons werden durch die Eigenschaften des Mörtels bestimmt. Wegen der Einfachheit und aus Sparsamkeitsgründen werden daher viele Versuche nur mit Mörtel an kleinen Probekörpern anstatt an großen Probekörpern mit Beton durchgeführt.

Beton

Beton ist ein Gemisch aus Zement + Sand (0 bis 7 mm Durchmesser) + Kies (7 bis 100 mm Durchmesser). Im weiteren Sinne des Wortes wird mit Beton jeder Baustoff bezeichnet, bei dem ein Füllstoff (Sand, Kies, Hochofenschlacke, Asbest, Holz oder dergleichen) durch ein Bindemittel, das anfangs weich und verformbar ist und später erhärtet, zu einer festen Masse verkittet wird. Der Füllstoff nimmt in der Regel am chemisch-physikalischen Vorgang des Erhärtens nicht teil. Heute werden jedoch nur zementgebundene Konglomerate als Beton bezeichnet, und unter den Zementen sind es wiederum nur die genormten Zemente und die den Normzementen gleichwertigen bauaufsichtlich zugelassenen Zemente, die zur Betonherstellung verwendet werden dürfen. Eine Schlüsselstellung für die zu verkittenden körnerförmigen Zuschlagstoffe nimmt das Größtkorn ein, und zwar insofern, als mit zunehmendem Größtkorn die Anzahl der zu verkittenden Körner je Kubikmeter Beton naturgemäß abnimmt und damit auch der erforderliche Zementgehalt. Meistens wird die Menge der einzelnen Ausgangsstoffe, der Zuschläge des Zementes, des Wassers und der etwaigen Zusatzmittel, die zu 1 m^3 Fertigbeton verarbeitet werden, in kg, die im fertig eingebauten und verdichteten Beton enthaltene Luft in Vol.-% angegeben.

Ein wichtiges Merkmal der Zusammensetzung des Betons ist die Kornverteilung der Zuschlagstoffe und die Kornform (rund, flach oder gebrochen). Bei seinem Werdegang durchläuft der Beton verschiedene Stadien. Eine ordnende Betrachtung der Beton-Eigenschaften sieht sich gezwungen, zu unterscheiden zwischen den Eigenschaften des frischen, noch nicht erhärteten Betons, des Frischbetons (loser und verdichteter Frischbeton) und den Eigenschaften des erhärteten Betons und des Festbetons.

Betontechnologisch und bautechnisch wichtige Eigenschaften und Merkmale des Frischbetons sind: das Mischungsverhältnis der Bestandteile Zement, Zuschlagstoffe und Wasser, die Konsistenz und die Verarbeitbarkeit, das Zusammenhaltevermögen, die Neigung zur Wasserabsonderung und schließlich die Rohdichte. Wichtige Eigenschaften des Festbetons sind: Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit, Verschleißfestigkeit, Dichte, Wasserundurchlässigkeit, Wasseraufnahme, Frostbeständigkeit, Schrumpfen, Schwinden, Quellen, Kriechen, Elastizitätsmodul, Bruchstauchung und beim Leichtbeton die Wärmedämmfähigkeit.

Beim Erstarren und Erhärten des Betons kann außerdem (z.B. beim Massenbeton und Winterbeton) die Wärmeentwicklung eine Rolle spielen.

Von Einfluß auf die Eigenschaften des Betons sind: Art und Güte des verwendeten Zementes, Art und Korngrößenverteilung der Zuschlagstoffe sowie Kornform und Oberflächenbeschaffenheit, Kornfestigkeit, Verhältnis von Zement und Zuschlagstoffen, Höhe des Anmachwassers bzw. des Wasser-Zement-Wertes, Güte des Mischens, Frischbetonsteife (Konsistenz), Art der Verarbeitung und des Verdichtens, Temperatur des Frischbetons bzw. der Umwelt, Nachbehandlung des Betons, Erhärtungsalter (Reife) und Zusatzmittel.

Für die Ergebnisse, die bei der Prüfung erzielt werden, spielen außerdem Form und Größe der Probekörper und die Versuchsbedingungen eine Rolle. Um zuverlässige Vergleichswerte für die Eigenschaften des Betons zu erhalten, sind für seine Prüfung aufgrund langjähriger Erfahrungen besondere Verfahren ausgearbeitet worden. Nahezu jeder Staat hat heute seine eigenen Zement- und Betonnormen, z.B. CH = SIA-Norm, BRD = DIN-Norm, F = AFNOR, USA = ASTM-Norm, usw.

Mörtel- und Betonzusatzmittel

Einführung

Chemische Zusatzmittel für Mörtel und Beton sind Hilfsmittel der modernen Bautechnik. Sie haben die Aufgabe, bestimmte Eigenschaften des frischen oder des erhärteten Mörtels bzw. Betons in günstiger Weise zu verändern oder zu verbessern. Dieser Aufgabe können sie nur gerecht werden, wenn die Rezeptur und die Verarbeitung des Mörtels oder Betons dem jeweiligen Bauvorhaben entsprechen und die Anwendungsvorschriften der Zusatzmittel genaue Beachtung finden.

Die Eigenschaften der Mörtel und Betone hängen von einer Vielzahl einzelner Faktoren ab, von denen die Zementgüte und -menge, die Kornabstufung und -form der Zuschlagstoffe, die Verdichtungsart, das Erhärtungsverfahren und die Nachbehandlung genannt seien. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren lassen sich die erhobenen Güteforderungen im allgemeinen erfüllen. In besonders gelagerten Fällen, zum Beispiel aufgrund der Einschränkungen, die dem normalen Erhärtungsprozeß von der Temperatur her auferlegt sind, lassen sich die gestellten Forderungen nicht ohne weiteres erfüllen. Dann ist die Zugabe von geeigneten Zusatzmitteln – soweit man mit ihnen die technologische Lücke schließen kann – zweckmäßig und auch ökonomisch gerechtfertigt. Es ist daher verständlich, daß die im Handel angebotenen Erhärtungsbeschleuniger und Frostschutzmittel von der Bauindustrie gerne abgenommen werden und besonders in den Monaten mit kühler Witterung in großem Umfang angewandt werden. In gleichem Maße werden bei warmer Witterung Abbindeverzögerer gerne angewandt.

Als zweites Beispiel sei die Fähigkeit mancher plastifizierend wirkender Zusatzmittel erwähnt, in den Frischbeton feine Luftporen einzuführen. Dadurch werden sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die namentlich beim Straßenbeton so bedeutsame Frost- und Tausalzbeständigkeit wesentlich verbessert.

Für die verschiedenen Anwendungsgebiete sind Zusatzmittel in großer Zahl entwickelt worden. In einem Bericht des amerikanischen Betonforschungsinstitutes ACI, Detroit, werden nicht weniger als 15 verschiedene Arten von Mörtel- und Betonzusatzmitteln aufgeführt.

Unter diesen befinden sich allerdings auch solche Erzeugnisse, die nur mit Vorbehalt zu den Zusatzmitteln gerechnet werden können, wie z.B. Mörtelfarben.

Normalerweise unterscheidet man die folgenden Arten:

Betonverflüssiger	(BV)*
Luftporenbildner	(LP)*
Erstarrungsverzögerer	(VZ)*
Erstarrungsbeschleuniger	(BE)*
Betondichtungsmittel	(DM)*
Einpreßhilfen für Einpreßmörtel beim Spannbeton	(EH)*
Wasserabweisende Mittel	

* Im DIN-Norm-Raum gültige Abkürzungen.

Für die wichtigsten unter ihnen sind in manchen Staaten schon Standards erarbeitet worden.

Hinzu treten noch einige Erzeugnisse, wie Haftzusätze, Korrosionsinhibitoren, Zusätze zur Verhinderung des Treibens, Zusätze mit leichter Quellwirkung und andere mehr. Am wichtigsten sind die als Haftzusätze und zur Erhöhung der Biegefestigkeit benutzten Plastdispersionen.

Ebenso vielfältig wie die angestrebten Wirkungen sind auch Zusammensetzung, Anwendungsweise und Handelsform der Erzeugnisse. Man kennt Zusatzmittel in Form von Pulvern, Pasten und Flüssigkeiten. Manche Zusatzmittel werden vor ihrer Verwendung im Anmachwasser aufgelöst oder aufgerührt, andere werden dem Zement oder der trockenen Mischung beigegeben.

Die Anwendung zwischen Zusatzmitteln und Anstrichmitteln ist nur im Hinblick auf das Anwendungsverfahren eindeutig. So lassen sich beispielsweise die für den Oberflächenschutz von Mörtel und Beton angewandten Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure, die im technischen Sprachgebrauch kurz als Fluate bezeichnet werden, auch als Betonzusatzmittel verwenden und führen eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit des Betons herbei. Auch die Siliconbauschutzmittel können als Zusatzmittel angewandt werden. Ebenso lassen sich die mit Erfolg zu Anstrichzwecken verarbeiteten Bitumen-Emulsionen unmittelbar zu Mörtel- oder Betonmischungen hinzufügen. Bei den zur Verzögerung der Erstarrungszeit benutzten Erstarrungsverzögern kommt außer dem Zusatz zur Betonmischung auch die Auftragung auf die Betonoberfläche in Frage, und gerade hierbei gibt es mehrere Möglichkeiten, zum Beispiel das Aufstreichen oder Aufstreuen auf die frische Betonoberfläche, das Bestreichen der Schalungstafeln oder die Verwendung in Form imprägnierter Spezialpapiere.

Betonzusatzmittel

Betonverflüssiger (BV)

Betonverflüssiger sind Zusatzmittel, die die Verarbeitbarkeit des Betons verbessern, den Anmachwasserbedarf senken und infolge der Verminderung des W/Z-Verhältnisses bei sonst gleicher Betonzusammensetzung die Festigkeit erhöhen. Die Wasserdichtigkeit des Betons wird erhöht, ein vergrößertes Schwinden kann auftreten. Betonverflüssiger enthalten als Wirksubstanz oft Eiweißspaltprodukte, auch Harzprodukte wie Bietinsäure oder andere grenzflächenaktive Substanzen werden verwendet. Ihre Wirkung besteht hauptsächlich in der Herabsetzung der Grenzflächenspannung des Anmachwassers, wodurch eine bessere Benetzung der Gemengeteilchen der Betonmischung hervorgerufen wird. Die meisten verflüssigend wirkenden Zusatzmittel sind bereits in sehr niedriger Konzentration wirksam. Sie können auch eine leichte Schaumbildung verursachen, wodurch in den Beton Luftporen eingeführt werden. Um diese an sich unerwünschte Wirkung nicht zu übersteigern, ist es angebracht, die Mischdauer des Betons kurz zu halten.

Luftporenbildner und luftporenbildende Betonverflüssiger (LP und LP-BV)

Luftporenbildner sind Zusatzmittel, die die Verarbeitbarkeit von Mörtel und Beton durch Einführung feinster Luftporen verbessern und dadurch die Frostbeständigkeit und die Tausalzbeständigkeit erhöhen. Luftporenbildende Betonverflüssiger sind Zusatzmittel, die die Eigenschaften von Luftporenbildnern und Betonverflüssigern in sich vereinigen. Die Einführung feinster Luftporen in den Frischbeton erhöht dessen Frostbeständigkeit und führt beim erhärteten Beton zu verbesserter Wärmedämmung, Tausalzbeständigkeit und verminderter Wasseraufnahme. Durch die feinen kugelförmigen Luftporen wird das Kapillarengefüge des Betons unterbrochen. Die Wirkung der Luftporenbildner tritt nur ein, wenn hinsichtlich der insgesamt eingeführten Luftmenge und der Porengröße bestimmte Kennwerte eingehalten werden.

Luftporenbildende Betonverflüssiger wirken durch ihre Eigenart (siehe Betonverflüssiger) infolge der Herabsetzung des Anmachwasseranspruchs auch dem Schwitzen und Entmischen des Betons entgegen.

Die Druckfestigkeiten des Betons werden durch Luftporenbildner und luftporenbildende Betonverflüssiger geringfügig vermindert.

Erstarrungsverzögerer (VZ)

Erstarrungsverzögerer sind Zusatzmittel, die den Erstarrungsprozeß von Portland- und Hüttenzementen verzögern und dadurch das Abbinden einer Betonmischung um mehrere Stunden aufhalten können. Die Betonfestigkeiten werden zumeist nur wenig beeinflußt, die Verarbeitbarkeit des Betons wird oft verbessert. Die Verzögerung des Erstarrungsprozesses kann eine verbesserte Aufschließung der Zementteilchen zur Folge haben.

Anwendungsgebiete für Erstarrungsverzögerer liegen im Stahlbetonbau, vor allem, wenn es darauf ankommt, Arbeitsfugen zu vermeiden. Gegenwärtig gewinnen erstarrungsverzögernde Zusatzmittel in Form von Schalungshilfsmitteln zunehmend an Bedeutung für vorgefertigte Betonelemente, weil sich mit ihrer Hilfe auf einfache Weise ansprechende Betonsichtflächen herstellen lassen. Die Anwendung von Erstarrungsverzögerern ist auch empfohlen worden, um das Auftreten von Wärmespannungen beim Betonieren massiver Bauobjekte zu vermeiden.

Als Erstarrungsverzögerer wurden zahlreiche Salze erprobt, unter denen die auch heute noch im Gebrauch befindlichen Phosphate und Borate zu erwähnen sind. Auch organische Verbindungen entfalten erstarrungsverzögernde Wirkungen, so z. B. Zucker, organische Säuren, Sulfitablauge und andere. Der Wirkungsmechanismus ist undurchsichtig.

Zu den Erstarrungsverzögerern im weiteren Sinne gehören auch die Erstarrungszeitregler. Zusätze dieser Art werden weder auf der Baustelle noch im Betonwerk vorgenommen, sondern erfolgen bereits im Zementwerk. Der bekannteste Erstarrungszeitregler ist Gips, sein Zusatz soll für das normengerechte Erstarren des Zementes sorgen. Nachträgliche Gipszusätze zu Betonmischungen können infolge von Treiberscheinungen sehr schädlich sein und müssen deshalb unterbleiben.

Erstarrungsbeschleuniger (BE)

Erstarrungsbeschleuniger (genauer Erhärtungsbeschleuniger) sind Zusatzmittel, die den Mörteln und Betonen zur Verkürzung der Dauer des Erhärtungsvorganges zugegeben werden. Die gebräuchlichsten Erhärtungsbeschleuniger enthalten als wirksamen Bestandteil Calciumchlorid. Der beschleunigende Effekt des üblichen Zusatzes von 2% Calciumchlorid, bezogen auf die Zementmenge, führt dazu, daß die 7-Tage-Festigkeiten etwa nach drei Tagen und die 28-Tage-Festigkeiten etwa nach acht bis zehn Tagen erreicht werden. In höheren Konzentrationen zugesetzt, bewirkt Calciumchlorid eine erhöhte Durchlässigkeit des Betons, zugleich beobachtet man ein merklich vergrößertes Schwindmaß.

Vom Stahlbeton, insbesondere aber vom Spannbeton, ist Calciumchlorid und darauf aufbauende Zusatzmittel wegen der nachgewiesenen korrosionsfördernden Wirkung sorgfältig fernzuhalten.

Dichtungsmittel (DM)

Dichtungsmittel sind Zusatzmittel, die den Widerstand eines zweckmäßig zusammengesetzten Betons gegen Eindringen von Wasser durch porendichtende oder wasserabweisende Wirkung erhöhen sollen. Eine geringe Festigkeitsminderung gegenüber Beton ohne Zusatzmittel kann auftreten.

Als Dichtungsmittel dienen unter anderem latenthydraulische Stoffe, wie Traß, Puzzolane und Ziegelmehl. In neuerer Zeit treten dazu Bitumenemulsionen sowie die bereits erwähnten Betonverflüssiger.

Eine dichtende Wirkung entfalten auch die bereits erwähnten Luftporenbildner. Soweit bei Mörtel eine Abdichtung gegen Schlagregen bewirkt werden soll, sind Stearate sowie Siliconbautenschutzmittel bewährte Erzeugnisse.

Einpreßhilfen für Einpreßmörtel bei Spannbeton (EH)

Einpreßhilfen sind Zusatzmittel, die den flüssigen Einpreßmörtel, der in die Spannkanäle von Spannbetonkonstruktionen mit nachträglichem Verbund eingepreßt wird, mäßig auftreibt, so daß das sonst eintretende Absetzen vermindert oder gar verhindert wird. Damit kann eine hohlraumfreie Füllung des Spannkanals oder wenigstens eine vollständige Umhüllung der Spannstähle erreicht werden.

Einpreßhilfen enthalten häufig eine verflüssigende und eine verzögernde Komponente, neben Aluminiumpulver als treibendes Mittel. Aluminium entwickelt im alkalisch reagierenden Gemisch von Zement und Wasser genügend Wasserstoff, um den frischen und weichen Zementbrei bzw. -mörtel zu mäßigem Treiben zu bringen.

Wasserabweisende Mittel

Wasserabweisende Mittel sind Zusatzmittel zu Mörtel und Beton oder Anstrichmittel für Mörtel, Beton und andere mineralische Baustoffe, die Durchfeuchtungsschäden bei Schlagregeneinwirkungen und sonstigem äußerem Feuchtigkeitszutritt verhindern sollen, ohne die Atmungsfähigkeit des Baustoffs zu verschlechtern.

Die wasserabweisende Wirkung kommt durch einen Hydrophobieeffekt in den Kapillaren des Baustoffes zustande. Durch die Verminderung des Eintritts von flüssigem Wasser wird zugleich anderen schädlichen Stoffen der Zutritt verwehrt, z. B. Kohlendioxid und Schwefeldioxid, und außerdem das Einsaugen und die Ablagerung von Schmutzteilchen auf Fassaden vermieden.

Die wichtigsten wasserabweisenden Mittel sind die Silicone und die Stearate. Siliconbautenschutzmittel enthalten entweder freie Alkylsiliconsäure oder deren Alkalisalze. Die ersteren werden in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Benzol, Toluol oder Testbenzin, aufgelöst, während die letzteren wasserlöslich sind.

Die Lösungen werden auf Mörtel, Beton oder sonstige Baustoffe aufgespritzt oder aufgestrichen und ergeben nach dem Trocknen bzw. nach einer Filmbildungsreaktion infolge der Umsetzung mit der Luftkohlensäure eine wasserabweisende Siliconschicht.

In den letzten Jahren wurden mit gutem Erfolg auch pulverförmige, wasserunlösliche Alkylsiliconsäureprodukte direkt zu Mörteln hinzugesetzt.

Stearate üben eine stark wasserabweisende Wirkung aus. Ihre Zugabe zu Zementen verringert deren Feuchtigkeitsaufnahme und verbessert die Lagerfähigkeit. Putzmörtel werden schlagregendicht gemacht. Vielfach werden Stearate auch zu Betondichtungsmitteln hinzugesetzt, wodurch die Druckfestigkeit des Betons verringert wird. Für den Bautenschutz kommen hauptsächlich die Stearate des Calciums, Aluminiums und Zinks in Frage. Sie sind alle pulverförmig und verstäuben sehr leicht, deshalb ist eine Zugabe auf der Baustelle nicht zu empfehlen.

Weitere wasserabweisende Zusatz- und Anstrichmittel werden unter der Verwendung von Wachsen, die zumeist in organischen Lösungsmitteln gelöst oder in Wasser dispergiert sind, hergestellt.

Frostschutzmittel

Frostschutzmittel sind Zusatzmittel, die Mörteln und Betonen bei niederen Temperaturen zugesetzt werden und den Gefrierpunkt des Anmachwassers herabsetzen.

Frostschutzmittel in Form mineralischer Salze oder Salzlösungen sind der Betontechnologie seit langem geläufig. In neuester Zeit gesellen sich zu ihnen solche Frostschutzmittel, die als wirksamen Bestandteil einen wasserlöslichen Alkohol (zumeist Methanol) enthalten. Mineralsalze und Alkohol haben eine Funktion gemeinsam, indem sie den Gefrierpunkt des Wassers herabsetzen. Dadurch wird die Beständigkeit des frischen, noch nicht erhärteten Mörtels oder Betons gegenüber einer Frosteinwirkung erhöht. Den Mineralsalzen ist jedoch noch ein weiteres Merkmal eigen, das man bei den Alkoholen vermißt: Durch den Zusatz der Mineralsalze, vornehmlich der Chloride, werden auch bei tiefen Temperaturen die Hydratationsreaktionen in Gang gehalten, während sie sonst gehemmt sind. Insbesondere zeigen die mit Calciumchlorid gemachten Betone auch bei Temperaturen in Gefrierpunktnähe einen allmählichen Festigkeitsgewinn. Vor allem aber wirkt eine kurzzeitige Vorerhärtung des Betons den Schäden entgegen, die sich bei plötzlichem starkem Frosteinbruch ergeben können. Vorteilhaft ist die Zugabe von Frostschutzmitteln nicht nur bei Putz- und Mauermörteln, sondern auch bei unbewehrten (nichtarmierten) Betonerzeugnissen, die auf Freiflächen gefertigt werden. In diesen Fällen genügt billige Calciumchloridlauge.

Bei den Fugenmörteln der Großplattenbauweise sowie bei Stahlbetonarbeiten müssen Schutzvorkehrungen getroffen werden, damit keine Rostschäden an den Bewehrungen auftreten. Chloridfreie Frostschutzmittel wie Calciumcarbonat, vor allem aber die Alkohole, üben naturgemäß keine rostfördernde Wirkung aus.

Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren sind Hemmstoffe, die der Korrosion der schlaffen oder auch der vorgespannten Stahlbetonbewehrungen entgegenwirken. In den letzten Jahren hat man für diesen Zweck vielfach Natriumnitrit, daneben aber auch Natrium- oder Kaliumchromat und andere Substanzen angewandt. Diese Substanzen bewirken einen zusätzlichen Rostschutz für den Fall, daß die dem Zement innewohnende Rostschutzwirkung nicht ausreichen sollte. Erfahrungsgemäß ist das nur bei nicht genügend verdichteten Betonen oder bei Beton mit passivschichtzerstörenden Salzzusätzen (Calciumchlorid) der Fall. Über die Dauerhaftigkeit der von Korrosionsinhibitoren besorgten Schutzwirkung liegen bisher kaum zuverlässige Angaben vor.

Da sich die Wirkung der zum Beton hinzugesetzten Korrosionsinhibitoren nur dort entfalten kann, wo der Beton das Eisen umhüllt, der Hemmstoff aber gleichmäßig in der gesamten Betonmischung verteilt ist, ergeben sich hinsichtlich der Dosierung Probleme. Einerseits muß die Hemmstoffkonzentration an der Berührungsfläche zwischen Stahl und Beton so hoch sein, daß die Rostschutzwirkung verbürgt wird, andererseits verursachen die Hemmstoffe auch Nebenwirkungen, z. B. Festigkeitseinbußen, so daß meist eine Grenzkonzentration vorgegeben ist. Der beste Rostschutz wird stets von einer genügend dichten und genügend dicken Betonüberdeckung gewährt.

Natriumnitrit bewirkt bei manchen Zementen eine Herabsetzung des Anmachwasseranspruchs, wodurch das Wasser-Zement-Verhältnis um mehrere Prozent gesenkt werden kann.

Nachbehandlungsmittel

Nachbehandlungsmittel sind filmbildende Dispersionen oder Lösungen, die auf die Frischbetonoberfläche aufgesprüht oder

aufgestrichen werden, um dem Beton das notwendige Wasser zu erhalten, so daß die Hydratation fortdauern kann, bis die den Erfordernissen angepaßte Betongüte erreicht ist. Eine zusätzliche Feuchthaltung des Betons im Stadium der Anfangserhärtung wird erübrigt.

Die Eigenschaften des Betons werden weitgehend vom angewandten Bindemittel geprägt. Die bei der Zementhydratation ablaufenden Reaktionen erfordern die Anwesenheit von Wasser. Infolge von Verdunstungsvorgängen kann das benötigte Wasser verlorengehen, so daß der Hydratationsprozeß zum Stillstand kommt, wenn nicht rechtzeitig wieder Wasser zugeführt wird. Da aber beim Anmachen des Betons stets mehr Wasser zugesetzt wird, als der Zement zur völligen Hydratation benötigt, steht für den Hydratationsablauf genügend Wasser zur Verfügung, wenn man die Verdunstungsverluste verhindern kann.

Nachbehandlungsmittel sollen schnell trocknen und nach dem Auftragen einen dünnen Schutzfilm auf dem Beton bilden. Der Film soll nach einigen Wochen abwittern oder z. B. bei Straßenbeton durch Abrieb verschwinden, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die filmbildende Substanz besteht vielfach aus gelösten oder im Lösungsmittel dispergierten Wachskörpern. Auch Kunststoffe werden angewandt. Die Auftragung des Nachbehandlungsmittels erfolgt zweckmäßig dann, wenn das Oberflächenwasser verschwunden ist, das heißt, sobald die Frischbetonoberfläche matt zu werden beginnt. Geschalte Betonflächen werden sofort nach dem Entschalen behandelt.

Plastzusätze

Plastzusätze sind wässerige Dispersionen oder Emulsionen organischer Stoffe, die, mit Zement oder Mörtel bzw. Beton vermischt, auf alte Betonflächen vor dem Anbetonieren aufgetragen oder der anzubetonierenden Mischung selbst zugegeben werden. Durch die Veränderung der Eigenschaften des aufgebrachten Mörtels oder Betons wird die Haftung erhöht. Die Biegezugfestigkeiten nehmen zu, die Druckfestigkeiten werden erniedrigt.

Die bekanntesten Plastzusätze sind in den Polyvinylacetatdispersionen zu sehen, es sind aber auch andere Dispersionen im Gebrauch, z. B. Polyvinylpropionat. Die Dispersionsform ermöglicht eine innige Vermischung des Plastzusatzes mit dem Mörtel oder Beton, so daß man heute bestrebt ist, auch die wertvollen Epoxyd- und Polyesterharze in Form wässeriger Dispersionen herzustellen. Unter Verwendung von Plastzusätzen hergestellte Mörtel und Betone (Plastmörtel, Plastbeton) lassen sich vielseitig verwenden. Wichtige Anwendungsgebiete sind der Straßenbau, wo man Plastmörtel für Ausbesserungsarbeiten benutzt, weiterhin die Herstellung von Fußbodenbelägen und von Behälterauskleidungen.

Die Handelsform des Plastzusatzes ist der Latex, der ursprünglich Kautschukmilch bedeutet.

Neuerdings faßt man unter dem Begriff «Latex» auch die Suspensionen feinster Teilchen hochpolymerer organischer Stoffe zusammen, die man gewöhnlich durch Emulsionspolymerisation gewinnt, wie zum Beispiel Polyvinylacetatlatex, Butadien-Styrol-Latex usw.

Beim Zusatz des Latex zu einer mit Wasser angemachten Zementmörtelmischung überlagern sich die Eigenschaften zweier verschiedener Bindemittel. Während der Latex erst sein Wasser abgeben muß, damit die Kautschuk- oder Polyvinylacetatteilchen ihre volle Bindekraft entfalten können, benötigt der Zement zu seiner Erhärtung Wasser. Das ist bei der Verarbeitung und Nachbehandlung der Plastmörtel und Plastbetone zu beachten.

Die Bindekraft der Plastdispersionen, insbesondere des Polyvinylacetates, wird auch unter Verzicht auf Zementzugaben im Plastputz ausgenutzt.

Schalungsmittel

Schalungsmittel sind wasserfeste, nicht verseifbare und wasserabweisende Öle, Wachse oder Emulsionen dieser Stoffe und bewirken eine einfach Trennung des Betons von der Schalung. Schalungsmittel dürfen auf Betonflächen keine Fleckenbildung verursachen und sollen auch die Haftung nachträglich aufzubringender Putze nicht beeinträchtigen. Die Zusammensetzung der im Handel befindlichen Erzeugnisse ist im allgemeinen diesen Forderungen angepaßt, bei der Verwendung von Altölen werden aber oft nachteilige Wirkungen beobachtet.

Der Trenneffekt beruht auf der Feindschaft bzw. Unlöslichkeit zwischen Ölen oder Wachsen und Wasser und wird bereits von dünnen Schichten hervorgerufen. Bei der Anwendung von Schalungsmitteln ist vor allem darauf zu achten, daß das Öl nicht in Pfützen auf waagrechten Schalungsflächen stehenbleibt, weil sonst Fleckenbildung kaum vermeidbar ist. Die Verwendung von filmbildenden Wachsemulsionen bringt den Vorteil, daß die Schalungstafeln oder Schalbretter mehrfach verwendet werden können, während Schalungsöle vor dem Einbringen des Betons stets neu auf der Schalung aufgetragen werden müssen.

Spezielle Schalungshilfsmittel mit erstarrungsverzögernden Zusätzen bewirken keinen Trenneffekt zwischen Schalung und Beton, sondern wirken auf die Frischbetonoberfläche ein, indem sie den Abbindeprozeß der obersten Betonschicht hemmen. Waschbetone werden in der Regel mit Hilfe dieser Zusätze hergestellt.

Schaummittel

Schaummittel sind, soweit sie nicht den luftporenbildenden Betonverflüssigern zugerechnet werden können, Zusatzmittel zur Herstellung von Mörteln und Betonen mit niedriger Rohdichte. Die Erzeugung des Schaums erfolgt mit Hilfe grenzflächenaktiver Stoffe, die zumeist noch schaumstabilisierende Zusätze enthalten.

Bei der Herstellung von Schaumbetonen, die zur Vermeidung von Entmischungen unter den gröberen Anteilen nur leichte Zuschläge enthalten sollen, wird zuerst der Schaum erzeugt und anschließend Zement und Sand hinzugegeben. Für Schwerbetone, die stärker belüftet werden sollen, wird das Schaummittel dem Anmachwasser zugesetzt.

Eine gleichartige Wirkung wie mit Schaummitteln erreicht man mit gasbildenden Zusätzen, z. B. Aluminiumpulver, wodurch Wasserstoffbläschen im Beton entwickelt werden, oder durch Zugabe von Wasserstoffperoxid oder Chlorkalk, die Sauerstoffbläschen entstehen lassen. Auf diese Weise werden Gasbetone hergestellt, die jedoch zu ihrer Verfestigung einer Behandlung mit überhitztem Wasserdampf im Autoklaven unterzogen werden müssen.

Schluß

Die vorstehende Übersicht macht unter Verzicht auf Vollständigkeit deutlich, daß es eine große Zahl von Zusatzmitteln und Anstrichmitteln gibt, die bei sachgemäßer Anwendung wertvolle Hilfe leisten können. Die richtige Auswahl und die Erprobung der Mittel auf der Baustelle sind die Voraussetzungen zum Erfolg, weil man unter ungünstigen Bedingungen mit wenig erwünschten Nebenwirkungen zu rechnen hat. Es ist eine alte Regel, daß durch Zusätze zum Beton häufig die eine Betoneigenschaft auf Kosten der anderen Eigenschaft erzielt wird.

Die Ausführung von Vorversuchen unter Baustellenbedingungen ist schon deshalb notwendig, weil sich die Zemente in ihrer Empfindlichkeit gegenüber der Zusatzmittelzugabe unterschiedlich verhalten und weil auch der Temperaturkoeffizient der Wirkung chemischer Zusatzmittel sehr verschieden

ist. Das betrifft z. B. die Zusatzmittel auf der Grundlage von Sulfitablauge, die beim Betonieren bei kühler Witterung den Erstarrungs- und Erhärtungsprozeß über Gebühr lange verzögern können. Derartige Reaktionsabläufe sind nur wenig untersucht, so daß die Anwendung von Sulfitablaugeprodukten in den Wintermonaten sehr vorsichtig erfolgen muß.

Literatur

Zusatzmittel, Anstrichstoffe, Hilfsstoffe für Beton und Mörtel, von Prof. Dr.-Ing. W. Albrecht und Ursula Mannherz, Bauverlag GmbH, Wiesbaden/Berlin.
Kleines Beton-Lexikon, von F. Schwanda, Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf.
Zement-Taschenbuch, Verein Deutscher Zementwerke, Bauverlag GmbH Wiesbaden/Berlin.
Admixtures for concrets, ACI Committee, American Concrete Institute, Detroit.
Chemische Zusatzmittel für Mörtel und Beton, von Dr.-Ing. E. Dehler, Deutsche Bauinformation, Berlin 1967.
RILEM-ABEM-Reports, Brüssel 1967.
Normen für die Bindemittel des Bauwesens, SIA Nr. 115, Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, Zürich.
Deutsche Normen, DIN 1164, DIN 1048.
Norm für die Berechnung, Konstruktion und Ausführung von Bauwerken aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton, SIA Nr. 162, Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, Zürich.
Römpp-Chemie-Lexikon, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart.
Verein Deutscher Zementwerke, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Tätigkeitsbericht 1965/66, Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf.
Losinger-Bulletin 28/1966, Losinger & Co. AG, Bern.



Kunststoffdichtungsbahnen im Bautenschutz

Von H. Hegnauer*

Einführung

Von Jahr zu Jahr verwenden Baufachleute, Ingenieure und Architekten in vermehrtem Maße Kunststoffdichtungsbahnen. Diese modernen Werkstoffe erlauben freiere Gestaltung der Bauwerke, da sich die thermoplastischen oder elastischen Kunststoffmaterialien allen Formen nach Maß anpassen lassen. Die Abdichtungstechnik wurde ohne Zweifel mit dem Einsatz der Kunststoff-Folien berreichert und in vielen Fällen durch neuzeitliche Verlegemethoden wesentlich vereinfacht.

Zur Zeit werden auf dem Baumarkt Dichtungsbahnen folgender Kunststoffe angeboten:

Thermoplastische Kunststoffe

PIB Polyisobutylen
PVC Weich-Polyvinylchlorid
Polyäthylen-Bitumen-Kombination

Kautschuk Elastomere

IIR Butylkautschuk
CR Polychloropren
CSM Chlorsulfoniertes Polyäthylen
EPDM Äthylen-Propylen-Kautschuk

Anwendungsgebiete

Das Studium der Materialeigenschaften und die Erfahrungen aus den bisherigen Folienapplikationen führen zu folgenden Empfehlungen für die drei Hauptanwendungsgebiete:

Dachhaut

- Einseitig asbestkaschierte Hypalon-Folie (CSM) als Dachhaut,
- Butyl-Folie (IIR) als Dampfsperre.

* Hans Hegnauer, dipl. Chem., Sika AG, Dokumentation, Tüffenwies 16, 8048 Zürich

Grundwasserabdichtung

- PVC-Planenfolie
- PVC-Öl- und bitumenbeständige Planenfolie
- PVC-Planenfolie mit aufkaschierter oder lose eingebauter Schutzschicht

Tunnelisolation

- PVC-Planenfolie mit Schutzschicht
- PVC-Planenfolie
- Hypalon-Folie für Spezialausführungen

Kunststoffdichtungsbahnen als Dachhaut

An eine Kunststoff-Dachhaut werden höchste Ansprüche gestellt:

- Lichtbeständigkeit (UV),
- Oxydationsbeständigkeit (Ozon/Sauerstoff),
- Wasser- und Industriegasbeständigkeit,
- Wärme- und Kältebeständigkeit,
- gute Verarbeitbarkeit.

Diese Bedingungen erfordern einen chemisch trägen, inaktiven Stoff. Als bestes Material, das dank seiner einfachen Verarbeitbarkeit mit der mehrlagigen Beschichtung der Dachpappe für das Flachdach konkurrenzieren kann, eignet sich Hypalon. Dieses chlorsulfonierte Polyäthylen der Firma Du Pont, USA, ist ein außerordentlich witterungsbeständiger Kautschuk. Die Folie ist anfänglich thermoplastisch und daher heißluft- und quellschweißbar. Sie nimmt erst nach dem Verlegen durch Selbstvulkanisation Kautschukeigenschaften an. Die Hypaolon-Folie enthält keine Weichmacher.

Die Hypalon-Folie kann als ungeschützte Dachhaut auf die verschiedensten Formen von Dächern (Flachdach, Schalendach, Shedd-Dach, Kuppeldach usw.) eingesetzt werden.

Heute wird das einschalig unbelüftete Flachdach (Warmdach) am häufigsten ausgeführt. Dieser Dachtyp erlaubt eine maximale Raumausnützung, bietet optimale Gestaltungsmöglichkeiten für den Architekten bei gleichzeitig geringem Gewicht, einfacher Ausführung und einfachem Unterhalt (Abb. 1).

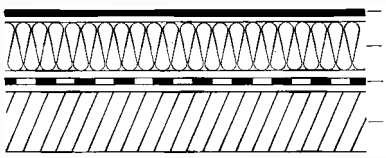


Abb. 1. Schematischer Aufbau einer Dachisolation

1 Betontragkonstruktion
2 Dampfsperre
3 Wärmedämmschicht
4 Dachhaut

Als Vorteile der einlagigen Dachhaut gegenüber dem mehrlagigen Pappendach sind aufzuführen:

- witterungsbeständig auch ohne Kiesschüttung,
- hohe Festigkeit und Flexibilität auch in der Kälte,
- verrottungsfest, geringes Gewicht,
- gute Reflexion durch helle Oberfläche,
- Farbgestaltung der Dachhaut nach Wunsch,
- einfache Verlegetechnik, einfache Überwachung: Fehler sind leicht lokalisierbar.

Kunststoffdichtungsbahnen für Grundwasserabdichtungen

Die ersten Grundwasserisolierungen mit Kunststoff-Folien wurden im Jahre 1938 mit Polyisobutylen-Folien (PIB-Folie) ausgeführt. Seit 1950 werden mehr und mehr Weich-PVC-Folien auf diesem Gebiet eingesetzt. Sie bewähren sich gut. Es sind bisher keine auf die Qualität der Folien zurückführende Schadenfälle bekanntgweorden. Die Wahl der Folienstärke richtet sich nach der Belastung beim Einbau (z. B. Beschaffenheit des Untergrundes).

Für diese Abdichtungsart sind zu empfehlen:

a) PVC-Planenfolie bei unbewitterter Applikation wie Grundwasserwannen, Terrassen, Hallenbäder, Naßräume.
b) PVC-Planenfolien, öl- und bitumenbeständig für Auffangwannen unter Öltanks und Maschinen, für Gewässerschutzbauten, Abfalldeponien, für den Deichbau, Erddämme usw.

Kunststoffdichtungsbahnen im Tunnelbau

Für die Tunnelisolation werden heute hauptsächlich zwei Verfahren empfohlen:

1. Vollflächig auf Regelfläche geklebt

Beim Doppelgewölbe liegt eine vollflächig aufgeklebte 3 mm dicke PVC-Folie die aus einer 1,2 mm dicken PVC- und einer 1,8 mm dicken mit Füllstoff gestreckten PVC-Schicht zusammen-

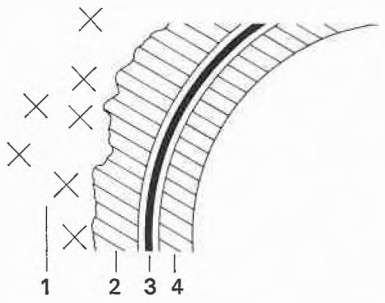


Abb. 2a. Schematischer Aufbau einer Tunnelisolation

1 Ausbruch
2 Äußerer Betonring
3 PVC-Folie
4 Innerer Betonring

gesetzt ist, zwischen 2 Betonringen (Abb. 2a). Diese Abdichtungsart wurde in mehreren Tunnels der San-Bernardino-Nordrampe, Schweiz, ausgeführt. Aus wirtschaftlichen Gründen wird sie nur dort eingesetzt, wo schlechte Felsverhältnisse ein möglichst tragfähiges Außengewölbe verlangen. Diese Isolationsart gilt als die sicherste Methode.

2. Punktweise oder streifenweise befestigt

Es werden vorerst PVC-Lappen (1 Lappen pro 2 m² Fläche) an die Folien geschweißt und hernach die Lappen mittels Nägeln auf das Spritzbetongewölbe geschossen (Abb. 2b).

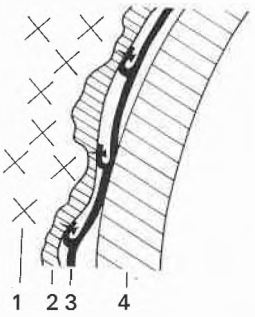


Abb. 2b

1 Ausbruch
2 Spritzbetongewölbe
3 PVC-Folie
4 Innerer Betonring

Vorteile:

- Da die Folie mit dem Untergrund nicht verbunden ist, wird ein Druckaufbau vermieden.
- Kleinere Wassereintritte behindern die Arbeit nicht, da das Wasser hinter der Folie ablaufen kann.
- Das Befestigen der Folie mit einem geeigneten Verlegegerät ist wirtschaftlich.

Nachteile:

- Geringere Sicherheit, verglichen mit dem Doppelgewölbe.
- Verletzbarkeit der Folie beim Einbringen des Betons für den innern Betonring, da bei diesem System ein Schutzmörtel nur schwerlich anzubringen ist.

Es sind hier nur einige grundsätzliche Anwendungsbereiche für Kunststoffdichtungsbahnen schematisch dargestellt. Die Verlegetechnik der verschiedenen Folien ist sehr vielseitig. In den nachfolgenden Kapiteln wird bei den Applikationsbeispielen noch näher darauf eingegangen.

Herstellung von Kunststoffdichtungsbahnen

Die Folientypen auf der Basis von PVC, Hypalon und Butyl (Butyl-Kautschuk) werden nach folgendem Verfahren hergestellt.

Man unterscheidet grundsätzlich vier Fabrikationsprozesse:

a) Abwägen und Kalt-Vormischen der Rohstoffe in Schnellrührmischern.
b) Heißplastifizierung (Gelierung) der Vormischung im Kneter (Banbury).
c) Homogenisierung und Pufferung auf Walzwerken.
d) Folienherstellung auf dem Kalander.

a) Vormischung

Die einzelnen Rezepturbestandteile (Rohstoffe) werden chargenweise abgewogen und in einem Schnellrührmischer kaltvermischt. Je nach Endprodukt handelt es sich bei den Rohstoffen um Kunststoffpulver, Rohkautschuk, Weichmacher, Stabilisatoren, Gleitmittel, Füllstoffe usw. in flüssigem oder festem Zustand.

b) Gelierung im Kneter

Die pulverförmige Vormischung gelangt in den vorgeheizten Kneter und wird dort gründlich geknetet und gemischt. Durch die Einwirkung erhöhter Temperaturen (je nach Produkt 100 bis 180 °C) wird die Mischung in den plastischen Zustand übergeführt.

c) Homogenisierung auf Walzwerken

Vor der Zuführung der Mischmasse in den Kalander ist es notwendig, die Masse durch Wärme und Druck zu homogenisieren. Dies geschieht auf Walzwerken, bei welchen je zwei geheizte Stahlwalzen mit unterschiedlicher Umdrehungszahl (Friktion) gegeneinander rotieren. Durch die unterschiedliche Umlaufgeschwindigkeit entsteht eine hohe Reibwirkung, wobei eine homogene, kautschukartige Mischung in Form eines Walzfelles gebildet wird.

d) Folienherstellung auf dem Kalander

Abb. 3 zeigt den Weg des Plastifikates durch den Kalander bis zur Folie.

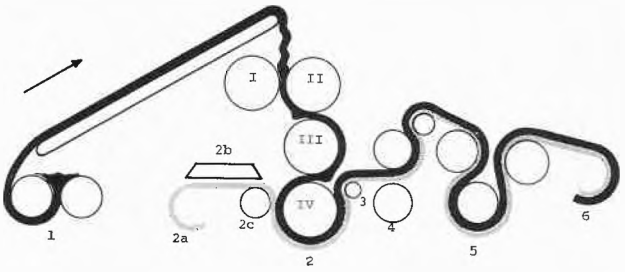


Abb. 3. 1 Walzwerk. 2 Kalander: a Abwicklung für Asbestkaschierung oder Doublierung, b Infrarot-Aufheizung, c Anpreßwalze. 3 Abzug. 4 Prägewerk. 5 Kühlwalzen. 6 Aufwicklung

Das heiße Plastifikat wird sofort über Förderbänder dem Walzenspalt zwischen Walze I und II zugeführt. Diese Walzen ziehen das Plastifikat ein, pressen es durch den Spalt und führen es anschließend dem zweiten Walzenspalt zwischen Walze II und III zu. Die Walze übernimmt die nun bereits halbfertige Folienbahn und läßt sie in den letzten Walzenspalt zwischen Walze III und IV passieren. Für die Foliendicke ist der Walzenabstand im letzten Walzenspalt bestimmend. Gleichzeitig wird die Folienoberfläche durch das Aufliegen auf den heißen, polierten Stahlwalzen egalisiert und geglättet. Die Innenflächen der Walzen werden mit Heißwasser auf die für den Kalandrierprozeß notwendige Temperatur (100 bis 190 °C) geheizt. Schließlich wird die noch heiße Folienbahn durch ein Prägewerk an der Oberfläche mattiert, über Kühlwalzen abgekühlt, seitlich beschnitten, auf Porenfreiheit geprüft und aufgerollt. Die Dicke der Folie wird vor dem Aufrollen laufend mit automatisch gesteuerten Meßgeräten kontrolliert (Beta-Strahlern).

Zusätzliche Fabrikationsprozesse

Hypalon-Folien. Bei der Herstellung der kaschierten Hypalon-Folie wird gleich auf dem Kalander mit Hilfe einer Kaschiervorrichtung das Asbestpapier auf die heiße Folie gepreßt.

PVC-Folien. In der Regel können PVC-Folien in einer Schichtdicke von maximal 0,8 mm in einem Durchgang kalandriert werden. Die Stärken 1,0, 1,5 und 2,0 mm müssen durch Doublierung erreicht werden. Zwei oder drei dünne Folien werden in thermoplastischem Zustand miteinander verschweißt und bauen die nötige Foliendicke auf. Durch die Doublierung wird gleichzeitig Porenfreiheit der Folie erreicht. Zur Herstellung der PVC-Folie mit Schutzschicht wird auf die doublierte Folie in einer besonderen Maschine eine als Paste aufgestrichene Schutzschicht in einer Heizzone ausgeliert.

Butyl-Folien. Zur Herstellung von Butylfolien muß die im Kneter vorgemischte und auf einem Walzwerk homogenisierte Masse vorerst einen Reifeprozeß durch Lagerung durchmachen. Erst nach diesem Prozeß kann die Butylmischung nach erneutem Homogenisieren auf den Walzwerken, wie die PVC-Folien, kontinuierlich kalandriert und doubliert werden. Nach der Doublierung muß jedoch die Folie in einem diskontinuierlichen Verfahren in einem Dampfautoklaven vulkanisiert werden.

Materialkontrolle und Eigenschaften

Die Ausprüfung der Folien richtet sich nach den verschiedenen Folientypen. So wird z. B. die Hypalon-Folie, wie schon erwähnt, mittels Porenprüfgerät peinlichst genau auf Porenfreiheit geprüft. Das Material durchläuft ein Gerät, auf welchem die kleinsten Poren und Vertiefungen von mehr als ⅔ seiner Foliendicke anzeigt. Die Poren werden gleich beim Aufwickeln der Folie mit Hilfe eines Lötgerätes geflickt und nochmals geprüft.

PVC- und Butylfolien benötigen diese Prüfung nicht, da sie doubliert, d. h. in der Fabrikation bereits doppellagig hergestellt werden.

Da die Dichtungsbahnen auf dem «rauhen» Bauplatz beim Verlegen strapaziert und vor allem im oder am Baukörper infolge Spannungen, Dehnungen, Schwindungen äußerst beansprucht werden, spielen deren mechanische Festigkeiten eine große Rolle.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die physikalischen und chemischen Eigenschaften einiger in der Praxis bewährter Dichtungsbahnen.

Schweiß- und Klebetechnik

PVC als thermoplastischer Kunststoff ist sehr gut schweißbar. In 98% aller Applikationsfälle werden daher die Folien mittels Heißluft wenn immer möglich doppelnähtig miteinander verschmolzen. Vom einfachsten Heißluftgerät (Fön) bis zu großen fahrbaren Schweißanlagen findet man in der Praxis die verschiedensten Gerätetypen und Schweißmethoden. Das Heißluftschweißen kann auch bei tiefen Temperaturen, bei hoher Luftfeuchtigkeit, bei schlechter Witterung und sogar bei Feuchtigkeit, die auf Bauplätzen sehr oft vorherrscht, bewerkstelligt werden.

Im Gegensatz zu PVC ist Hypalon infolge seiner chemischen Konstitution (Anwesenheit von Sulfochlorid-Gruppen) vernetzungsfähig. Im Kalanderprozeß fällt das Material vorerst thermoplastisch an und ist deshalb durch Hitze oder Lösungsmittel schweißbar. Erst nach Wochen und Monaten setzt durch UV, Wärme und Feuchtigkeit eine Selbstvulkanisation und damit seine Elastizität ein.

Butylfolien sind in der Praxis mittels Heißluft schwer schweißbar. Trotz ihrer guten Bewitterungseigenschaften und ihres außergewöhnlich hohen Wasserdampfdiffusionswiderstandsfaktors μ-Wert bleiben ihre Anwendungen auf spezifische Abdichtungsgebietebeschränkt.

Das Kleben mit den verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Furan, Cyclohexanon usw.) oder Folienklebern verlangt eine sorgfältig gereinigte Oberfläche und meistens Temperaturen von 15 und mehr Grad Celsius. Der Untergrund darf nicht feucht sein, das Lösungsmittel sollte rasch verdunsten können. Das Kleben mit Lösungsmitteln (Quellschweißung) ist weit rationeller beim Verlegen und der Konfektionierung von Hypalon-Foliendichtungsbahnen als das Verschweißen mittels Heißluft. Für Randabschlüsse, Rohr- und Kaminummantelungen sind Flächen- oder Kontaktkleber notwendig.

Einige Applikationsbeispiele

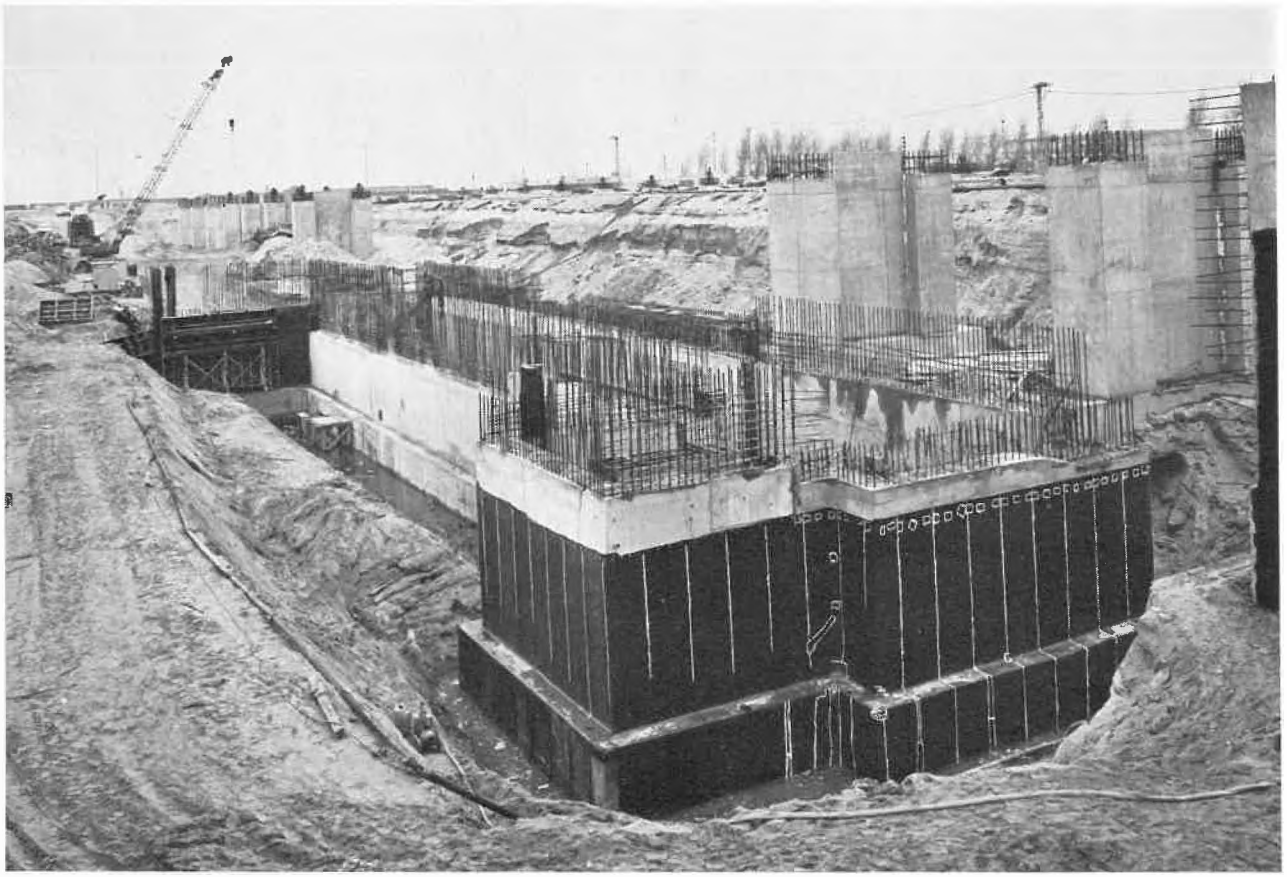
Für die Isolierung der Fundamente und Grundmauern der Stahlblechwerke «Usinor» in Dünkirchen, Frankreich, wählte man eine plastoelastische Isolation mit SN*-PVC-Folien. Die Fabrik befindet sich mitten auf den Dünen, die vom Meer umrandet sind. Die Abdichtung wurde außenseitig gemacht, so daß der Wasserdruck direkt mit ihr in Berührung kommt. Bei den horizontalen Flächen wurden die mit Schutzschicht versehenen SN-PVC-Folien jeweilen in 3 Bahnen vorkonfektioniert. Die Verschweißungen erfolgten mittels Heißluft an den Randzonen der Folien, wo keine Schutzschicht vorhanden ist.

* SN = Sika-Norm, CH-3186 Düdingen bei Fribourg (Schweiz)

Tabelle 1

Folientyp	PVC	PIB	Butyl	Hypalon
Farbton	schwarz und grau (beliebig)	schwarz und weiss	nur schwarz	hellgrau (beliebig)
übliche Stärke	1–3 mm (auch armiert)	0,5–2 mm (auch armiert)	0,5–2 mm (nicht armiert)	0,7–1,2 mm (auch mit Kaschierung), z. B. Asbest
Gewicht pro m^2	1,3 bis 4,2 kg	0,8 bis 3,4 kg	0,6 bis 2,4 kg	1,3 bis 1,8 kg
Gewicht pro Rolle	15 bis 25 kg	15 bis 20 kg	15 bis 50 kg	10 bis 20 kg
Folienbreite respektive Plane	130 cm, respektive beliebig	70 bis 100 cm	130 cm, respektive beliebig	70 bis 150 cm, respektive beliebig
μ-Wert	8500–20000	300000	400000	25000–55000 ASTM
Shore-A-Härte	75–80–85	ca. 60	60–70	70–80
Bruchdehnung	300–400%	400%	400–500%	400–700%
Reissfestigkeit kg/cm^2	150–200	35	90–110	80–110
Weiterreissfestigkeit kg/cm^2	40–50	10–15	35–45	30–40
Therm. Anwendungsbereich (Kunst.)	−20° bis +70°	−20° bis +80°	−30° bis +80°	−40° bis +80°
UV- und ozonbeständig	sehr variabel	gut	gut	ausgezeichnet
Bitumenbeständigkeit	je nach Typ	gut	gut	gut
Ölbeständigkeit	je nach Typ	schlecht	mittelmässig	schlecht
Hagelfestigkeit	schlecht	schlecht	gut	gut
Chemikalienbeständigkeit	gut	mittel	gut	gut
Klebemöglichkeit	mittel	gut	schlecht	gut
Schweissbarkeit	Quellschweissmittel oder Heissluft	Quellschweissmittel oder Heissluft (bedingt)	nein	Q + H. L. (9 Monate)

Abb. 4. SN-PVC-12.18 vor dem Verlegen der PVC-Streifen, welche die Bolzenpunkte zu überdecken haben



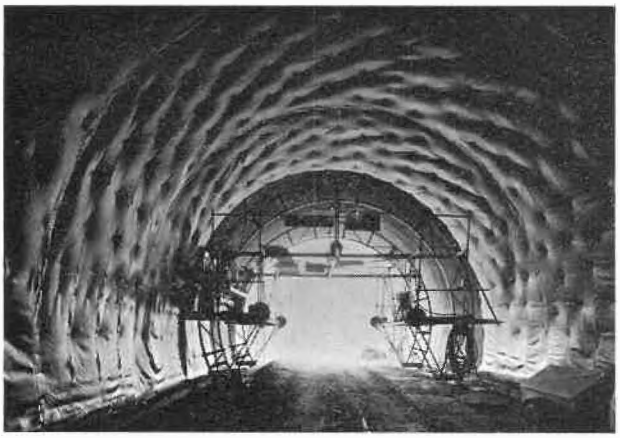


Abb. 5. Vordergrund: verlegte Folie, Hintergrund: Verlegemaschine

An den vertikalen Flächen andererseits wurde die Folie auf dem Beton mit Hilfe eines Bolzenschießapparates befestigt (Abb.4). Die Bolzenpunkte wurden mit PVC-Streifen überdeckt, thermisch verschweißt und auf die Schweißnähte als zusätzlicher Schutz PVC-Spachtelmasse appliziert. Dann erfolgt wie bei den horizontalen Flächen eine Verschweißung der Randzonen. Die Folienhaut wird schließlich in vertikaler und horizontaler Richtung mit PVC-Bändern auf die Unterlage aufgeklebt.

Da bei der nachherigen mechanischen Hinterfüllung der Grundmauern die Folie verletzt werden könnte, wird diese mit einem 3 cm dicken, mit Drahtnetz verstärkten Zementmörtel geschützt. Ausmaß der Abdichtung: 70 000 m².

Im Belmont-Tunnel an der N 9 Lausanne–St-Maurice wurde letztes Jahr von der Sika-Bau, Lausanne, eine 2 mm starke SN-PVC-Folie als Abdichtung verlegt. Um möglichst rationell zu arbeiten, wurde hierfür ein Verlegewagen konstruiert, der folgende Bedingungen erfüllt:

- Verlegen von 4,8 m breiten Folienplanen, deren Länge der gesamten Tunnelgewölbe-Abwicklung entspricht.
- Die Folie wird während des Verlegens mit leichtem Druck an die Tunnelwand gepreßt und nach der in der Abb. 2b skizzierten Methode an PVC-Lappen aufgehängt.
- Die Folienplanen werden untereinander doppelnähtig mittels Heißluft verschweißt.

Das ganze Isolationssystem (Abb. 5) wirkt sich sehr günstig aus, da das punktweise Befestigen der beweglichen Lappen eine große Elastizität garantiert. Selbstverständlich mußte der Beton für den innern Gewölbering mit größter Sorgfalt eingebracht werden.

Eine etwa 60 000 m² große Dachfläche der Zigarettenfabrik Philip Morris in Onnens am Neuenburgersee wurde mit SN-Hypalon-Folien im gewünschten tabakbraunen Farbton im Laufe des Jahres 1973 isoliert. Da vorwiegend Lagerhallen und Dienstgebäude geschützt werden mußten, diente als Dampfsperre eine flammschweißbare, glasfaserarmierte Dachpappe (Bituplast). Diese wurde vollflächig auf die Metallunterlage (Holorib-Decken) aufgeschweißt. Die Pappe diente gleichzeitig als Kleber für die darnach aufgebrachte thermische Isolation (Kork). Der Kork wurde wiederum mit einer Bituplast-Dachpappe abgedeckt. Gewitter, Schlechtwetter- oder Kälteperioden konnten daher die durch diese Abdeckung provisorisch geschützte Isolation nicht beschädigen.

Schließlich wurde die eigentliche Dachhaut, nämlich die asbestkaschierte Hypalon-Folie, in 1,5 m breiten und 20 m langen Rollen auf die Unterlage ausgerollt. Mittels Flammenwerfer kann nun das Aufschweißen der Dichtungsbahn auf die Bituplast-Pappe vollzogen werden (Abb. 6). Zum Abschluß werden die 6 cm breiten Folienüberlappungsstellen mit einem geeigneten Lösungsmittel verklebt (quellverschweißt). Die noch nicht vulkanisierte Hypalon-Folie wird vom Lösungsmittel leicht aufgeweicht. Der gleichzeitig nachgezogene Sandsack realisiert durch seinen Druck auf die Nahtstelle die perfekte Verschweißung.



Abb. 6. SN-Hypalon-Folienbahnen werden mittels Flammenwerfer auf die glasfaserarmierte Pappe aufgeschweißt

Weiterentwicklung

Neben den erwähnten Folientypen wird intensiv nach neueren, preisgünstigeren Folienmaterialien geforscht. Ihrer Heißbitumenverträglichkeit wegen machen Dichtungsbahnen aus Polychloropren oder neuere Polyisobutylentypen von sich hören. Bitumen-Äthylen-Copolymerisate haben sich seit einiger Zeit im Bautenschutz hauptsächlich in Verbindung mit bituminösen Dächern eingebürgert. EPDM (Äthylen-Propylen-Kautschuk)-Bitumenfolien halten ebenfalls in der Praxis Einzug. Die Entwicklung auf dem Gebiet der Kunststoffdichtungsbahnen ist noch längst nicht abgeschlossen. Neue Werkstoffe und Verfahren werden auch hier in naher Zukunft die Abdichtungstechnik entscheidend beeinflussen.

®Araldit hilft die Bucht von Rio zu überbrücken*

In Brasilien ist zur Zeit die fünftlängste Brücke der Welt im Entstehen. Sie wird die Bucht von Rio de Janeiro überspannen und Rio mit der Stadt Niterói verbinden, die bisher nur über eine 5 km messende Strecke mit der Fähre oder nach einer mehr als zweistündigen Fahrt um die Bucht von Guanabara herum zu erreichen war. Dies rief nach einer leistungsfähigen Direktverbindung zwischen den beiden Ballungszentren. Der Entscheid fiel schließlich zugunsten des Baus einer Spannbetonbrücke. Lediglich die drei Mittelfelder für die Schiffdurchfahrt werden durch einen 848 m langen Stahlbogen überbrückt. Zweimal

* Aus *CIBA-GEIGY aspekte 1* (1973).

rund 9,2 km beträgt bei dieser Zwillingsbrücke die Länge über Wasser. Ihre zwei parallelen Durchlaufträger werden auf 107 Betonpfeilern abgestützt. Bei einer Totalbreite von 26,4 m sind die Fahrbahnen des Brückenoberbaus in jeder Richtung für je drei Fahrspuren ausgelegt.

Ein Objekt dieser Größenordnung, das die üblichen Dimensionen weit hinter sich läßt, bedingt auch ein Abgehen von der Technik des Vorbaus von einem Widerlager zum anderen. Es blieb nur eine Methode, nach welcher der Vorbau zugleich von mehreren Punkten aus erfolgen kann.

Für den Brückenoberbau wurde die Freivorbauweise aus Fertigteilen nach dem System Campenon Bernard gewählt, das, zunächst in Frankreich entwickelt und erprobt, seit Jahren schon in einer Reihe weiterer Länder zur Anwendung gelangt ist. Die vorfabrizierten Hohlkastenelemente wiegen rund 110 t und sind 12,8 m breit; sie werden durch einen Betonkleber auf Basis von Araldit mit dem nachfolgenden Element kraftschlüssig verbunden. Nach Vollendung des imposanten Bauwerks werden es rund 3200 solcher Segmente sein, die auf diese Weise miteinander verklebt sind.

Den Auftrag zur Lieferung des formulierten Epoxidharzklebers erhielt die CIBA-GEIGY Química S.A. in São Paulo. Dieses Produkt entspricht den strengen Anforderungen sowohl in mechanischer als auch in thermischer Hinsicht vollauf. Seit dem Beginn des Versetzens der Hohlkastenelemente im vergangenen Sommer [1972] ist der Kleber, welcher in Arbeitspakkungen auf die Baustelle gelangt, in jeder Phase des Baufortschritts minuziösen Kontrollen unterzogen worden.

Für die Dauer der Ausführung des Projekts haben sich drei große brasilianische Firmen in dem «Consórcio Construtor Guanabara» zusammengeschlossen.



Abb. 1. Ein am Einbaukran hängendes Hohlkastenelement wird in Montageposition gebracht

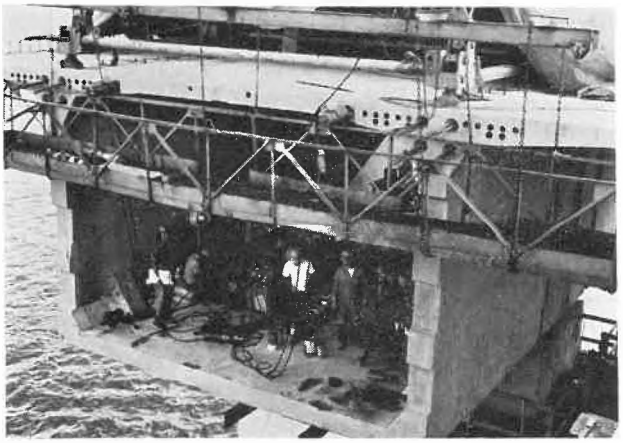


Abb. 2. Montagebereites Element mit eingezogenen Spannkabeln. Am Boden Harz und Härter enthaltende, für den Mischvorgang bereite Arbeitspackungen

®Araldit für ein Erdölreservoir in der Nordsee*

Der enorme Energiebedarf Europas hat, zusammen mit einigen anderen Faktoren, der Suche nach Erdölvorkommen in den Meeren im Bereich des Kontinentalsockels seit Jahren mächtigen Auftrieb gegeben, wobei die Explorationstätigkeit in der Nordsee besonders intensiv war und ist. Die fündig gewordenen Lagerstätten liegen in Kalk- und Sandsteinhorizonten der Kreidezeit und des älteren Tertiärs und gehören zum britischen, dänischen und norwegischen Teil des Festlandsockels. Eine soeben veröffentlichte Prognose des Londoner Industrieministeriums veranschlagt die Ölfördermenge aus britischen Gewässern für 1980 auf jährlich 100 Millionen t. Das ist genausoviel wie die derzeitige Jahreseinfuhr des Landes! Mit der Ausbeutung der hauptsächlich vor der schottischen Ostküste und im Gebiet der Shetlandinseln liegenden Ölfelder soll nächstes Jahr begonnen werden.

Im norwegischen Sektor konnte die Phillips Petroleum Company (Norway) als Hauptkonzessionärin bereits die kommerzielle Ausbeutung des Feldes von Ekofisk aufnehmen. Dieses Gebiet, in dem im Sommer 1970 erstmals Erdöl erbohrt wurde, liegt rund 280 km südwestlich der Südspitze Norwegens (Abb. 1). Ekofisk stellte der Fördergesellschaft allerdings ein großes Problem: Auf welche Weise sollte das Öl an Land transportiert werden? Um die Südküste Norwegens zieht sich ähnlich einem Gürtel jene große Furche, die als «Norwegische Rinne» (Norskerenne) bekannt ist und Tiefen von weit über 500 m erreicht. In Anbetracht dieses Hindernisses erschien das Verlegen einer Rohrleitung von vornherein ausgeschlossen, so daß nur der Transport mittels Tankschiffen erwogen werden konnte. Damit aber die Förderung wetterunabhängig bleiben kann und nicht gedrosselt oder gestoppt werden muß, wurde der Beschluß gefaßt, im Ekofisk-Bohrfeld ein großes Reservoir zu installieren, das 1 Million Fässer bzw. 160 000 m³ Rohöl zu

* Aus *CIBA-GEIGY aspekte 2* (1973).

lagern erlaubt. Dies würde etwa einer Fördermenge von drei Tagen entsprechen. Dem Reservoir kommt damit also eine Pufferfunktion zu.

Planung und Ausführung dieser imposanten «Betoninsel», deren Fundamente in der oft rauhen und unwirtlichen Nordsee in 70 m Tiefe zu stehen kommen sollten, stellten höchste Anforderungen an das Können und die Phantasie der Bauingenieure. Für die Konstruktion zeichnete die französische Firma C. G. Doris, Paris, als Generalunternehmerin verantwortlich; die örtlichen Unternehmer für die Betonarbeiten waren die Osloer Firmen Ing. F. Selmer A/S und A/S Høyer-Ellefsen im Partnerschaftsverhältnis, Unterakkordant für das Vorspannen der Kabel die französische Firma S. T. U. P.

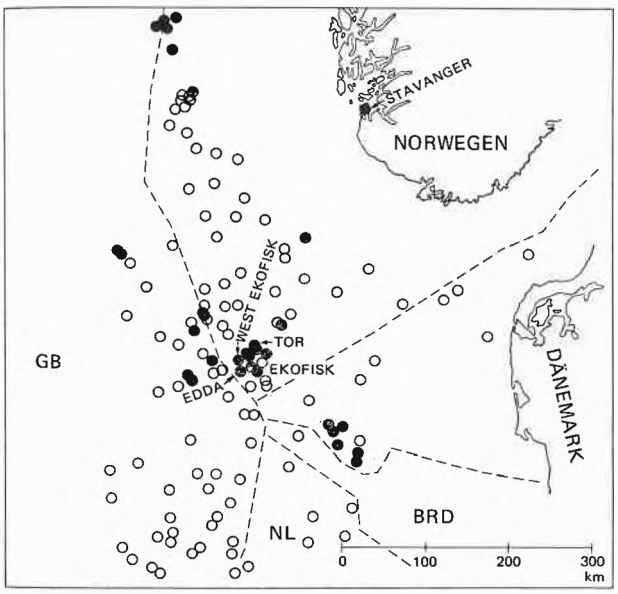


Abb. 1. Übersicht über die bisherigen Funde von Kohlenwasserstoffen (Erdöl und Erdgas) unter dem Boden der Nordsee im Bereich des norwegischen und dänischen Anteils des Kontinentalsockels (die gestrichelten Linien stellen die Demarkationslinien dar). Schwarze Kreise = fündige Bohrungen; leere Kreise = ergebnislose Bohrungen. Im deutschen und niederländischen Anteil blieb die Ölexploration bisher ohne Erfolg. Das Ekofisk-Revier ist etwa 280 km von der Südspitze Norwegens entfernt (nach *Ingeniør-Nytt* [Oslo], 20. Oktober 1972)

Das Reservoir, als Kombination von Spannbeton und schlaff armiertem Beton ausgeführt, hat bei einem mittleren Durchmesser von 95 m und einer Gesamthöhe der ganzen Konstruktion von 90 m eine Grundfläche von 7350 m² zu bedecken. Den Kern der Konstruktion bilden neun Lagerbehälter von 70 m lichter Höhe mit einer Grundfläche von etwa 50 auf 50 m. Acht meterdicke Stützwände verbinden diesen zentralen Teil mit einer mit Durchflußöffnungen versehenen Wellenbrecherwand, die dem Schutz des Ölreservoirs zu dienen haben wird. Diese Wand von ovalem Grundriß hat eine Höhe von 82 m; ihre Dicke beträgt im oberen Teil 183, im unteren 135 cm. Zum Druckausgleich sind die Stützwände mit quadratischen Öffnungen versehen.

Die Fundamentkonstruktion mit 169 Ballastkammern von 6 m Höhe sowie ein 10 m hohes Teilstück der Wellenbrecherwand wurden in einem künstlich angelegten Trockendock in der Bucht von Jåttåvågen nahe der Stadt Stavanger errichtet. Das über einem wasserdurchlässigen Kiesbett errichtete Fundament wog zuletzt 45 000 t. Nach seiner Fertigstellung wurde Wasser in das Trockendock gepumpt, damit die Konstruktion ins Schlepptau genommen werden konnte, da nunmehr alle weiteren Arbeiten in tieferem Wasser ausgeführt werden mußten. Von jetzt an sank die Konstruktion dem Voranschreiten der Bauarbeiten entsprechend ständig ab, und zwar bis auf 62 m Wassertiefe. Sie wurde mit zwei schweren Ankerketten am Ufer vertäut; eine dritte Kette endete weiter draußen im Fjord in 160 m Tiefe an zwei Spezialankern.

Beim Bau der Reservoire und der Stützwände wurden Gleitschalungen verwendet, während der Wellenbrecher aus vorfabrizierten Betonrohrelementen besteht. Deren Zwischenräume sind mit Beton ausgegossen. Alle Betonkonstruktionen sind horizontal und vertikal vorgespannt. Für das ganze Projekt wurde der Verbrauch an Beton auf etwa 100 000 m³ veranschlagt, wozu noch 15 000 t vorfabrizierte Elemente kommen.

Sobald die beiden Oberdecks vollendet, alle Rohre verlegt und die Montagearbeiten abgeschlossen waren, konnte das Reservoir nach dem Ekofisk-Feld geschleppt und dort bei den Bohrplattformen als künstliche Insel installiert werden. Dieser Transfer hat in den letzten Junitagen 1973 stattgefunden. Die Betoninsel steht durch ihr Eigengewicht sowie durch das Lagergut; einer zusätzlichen Verankerung bedarf es nicht.

Außer zum Kleben von Betonfertigteilen fanden Formulierungen auf der Basis von Araldit-Epoxidharzen beim Bau des Reservoirs noch einige weitere interessante Anwendungen. Der Nutzeffekt aller dieser Applikationen ist zum Teil technischer und – dank dem geringen Zeitaufwand – zum Teil wirtschaftlicher Natur.

Kleben von Betonelementen

Die Betonelemente des Wellenbrechers des Ölreservoirs von Ekofisk bestehen aus zylindrischen Rohren mit quadratischen Stirnwänden. Den größten Teil dieser 1 bis 2 t wiegenden über 8000 Elemente lieferte die Firma O. L. Østraadt A/S in Sandnes. Sie wurden als Halbelemente fabriziert, die sich einfacher und platzsparender stapeln lassen und weniger komplizierte Betonschalungen benötigen. Die Rohrhälften wurden dann später miteinander verklebt. Dieses Vorgehen erlaubte ein rasches Produktionstempo und machte teure Investitionen für Produktionsanlagen überflüssig. Als Betonkleber wurde «Betokem Epoxy D», ein von der Betongkjemisk A/S, Oslo, formuliertes Produkt auf Basis von Araldit-Epoxidharzen verwendet.

Im einzelnen war die Reihenfolge der Arbeitsgänge folgende:

1. Gießen der Halbelemente in der Rohrmaschine (Typ «Viny» 100 × 100);
2. Härtung während 20 Stunden bei 15 bis 18 °C;
3. Reinigen der Klebflächen mit einer Stahlbürste;
4. Auftragen des Klebmörtels (1 Gewichtsteil Harz/Härter auf 2 Teile Sand);
5. Zusammenfügen und Aushärtung des Betonklebers während 3 bis 5 Stunden (bei 15 °C);
6. Transport und Lagerung der Elemente im Freien (bei Temperaturen, die gelegentlich bis auf −10 °C absinken können).

Pro Element wurden 0,7 kg Epoxidharzmörtel verbraucht. Die reine Arbeitszeit beanspruchte jeweils nur eine Stunde. Der Verbund solcher geklebter Halbelemente ist als monolithisch zu bezeichnen; sie unterscheiden sich in nichts von in einem Stück gegossenen Betonfertigteilen.

Fugendichtungen

In allen Lagerbehältern trennt eine Zwischendecke den Pumpenraum vom eigentlichen Ölreservoir, und zwar in 14 m Tiefe, gemessen von der Oberkante. Für den Einbau dieser Zwischendecke wurden zunächst, je nach Behälterquerschnitt, zwei

bzw. drei armierte Längsträger an Ort betoniert. Sie teilen diese Querschnitte in drei bzw. vier etwa gleich große Flächen auf. Auf die Längsträger sowie in die vorgesehenen Aussparungen in der Wand wurden sodann vorfabrizierte Querträger gelegt. In die verbleibenden Zwischenräume kamen Betonplatten als Abdeckung. Das Ganze bildet als Betonschalung einen Teil der Konstruktion. Es folgte das Aufbringen einer etwa 50 cm dicken Schicht armierten Betons.

Um die Dichtigkeit der Platte im Anschluß an die Behälterwand gewährleisten zu können, wurden die Nahtstellen beidseitig ausgefugt. Die Fuge an der unteren Plattenseite, also gegen das Ölreservoir hin, erhielt die Dichtung durch ein ölbeständiges Epoxidharzsystem. Auf der Seite des Pumpenraums wurde eine flexible Masse gewählt. Vor dem Auftrag der Fugendichtungsmassen wurden die Flächen sandgestrahlt und eine Grundierung zur Verbesserung der Haftung zwischen Beton und Dichtungsmasse appliziert. Die auf Basis von Araldit formulierten Fugendichtungsmassen lieferten sowohl die Sika AG (Zürich bzw. Sika S.A., Paris) als auch die Stabilator AB (Stockholm), die zugleich mit der Ausführung der Applikationsarbeiten beauftragt war.



Abb. 2. Im Trockendock entsteht die Fundamentkonstruktion aus 169 Ballastkammern. Sichtbar sind die Umrisse der neun Reservoirbehälter sowie die Stützwände. Mit den Arbeiten an der Wellenbrecherumwandung ist gerade begonnen worden (Photo: Leif Berge, Hinna, Norwegen)

Arbeiten unter Wasser

Daß Arbeitsfugen in einer Betonwand als kritische oder schwache Stellen sorgfältige Inspektion und besondere Sicherungsmaßnahmen erfordern, ist eine wohlbekannte Tatsache. Für den hier beschriebenen Fall war ein solches Vorgehen in ganz besonderem Maße unumgänglich. An den unter Wasser liegenden Stellen des Ekofisk-Reservoirs wurden die Abdichtungsarbeiten durch Froschmännerequipen vorgenommen. Das hatte unter sehr schwierigen Bedingungen zu geschehen, nämlich in Tiefen bis zu 20 m und bei bis zu 5 °C absinkenden Temperaturen. Als Unterwasserspachtelmasse wurde einem formulierten Produkt auf Basis von Araldit, «Betokem UV» der bereits genannten Firma Betongkjemisk, der Vorzug vor schnellhärtenden Zementmörteln gegeben. Die Spachtelmasse wurde zu Kugeln geknetet; Aufgabe der Taucher war es, das Material durch Hineindrücken in die Fugen zu verteilen. Das Haftvermögen unter Wasser erwies sich als sehr gut, und die Aushärtung verlief einwandfrei.



Abb. 3. Die Wellenbrecherwand ist fertiggestellt. Entsprechend dem Voranschreiten der Bauarbeiten sinkt die Konstruktion stetig – zuletzt bis auf 62 m Wassertiefe – ab. Rechts ein Lagerbehälter und eine verbindende Stützwand (Photo: Leif Berge, Hinna, Norwegen)

Haftbrücken zwischen Neubeton und Altbeton

Während der Betonierarbeiten mit Gleitschalung in den Reservoirkammern und an den Stützwänden kam es hie und da zur Bildung von Kiesnestern. Zur Ausbesserung diente «Betokem ML-1», ein Haftvermittler auf Basis eines Araldit-Epoxidharzsystems. Vor dessen Auftrag mußte der poröse Beton mit Meißel oder Druckluftthammer entfernt werden. Solange die Haftbrücke noch klebrig war, wurde mit einem Zementmörtel von niedrigem Wassergehalt ausgespachtelt.

Diese Methode machte eine Schalung überflüssig. Prüfungen im Laboratorium und auf der Baustelle erwiesen die vorzügliche Haftung des Kunstharz-Reparaturmörtels.

Auch beim Betonieren der im Abschnitt über Fugendichtungen erwähnten Längsträger der Zwischendecken kam bei den Wandanschlüssen eine Haftbrücke auf Basis von Araldit zur Anwendung. Sie dient dem Verbund des neuen Betons der Längsträger mit dem bereits erhärteten Beton der Zwischen- und Außenwände. Der Haftvermittler «Stabilopox 25 – slow» der Stabilator AB hatte eine offene Zeit von 12 Stunden bei 20 °C aufzuweisen, da die Montage der Armierung und das Einbringen des Betons viel Zeit beanspruchten. Auch diese Formulierung zeichnet sich durch Beständigkeit gegenüber Rohöl und Meerwasser aus.



Chemisch-analytische Methoden in der Zementindustrie

Eine Übersicht

von A. Iskraut*

1. Einleitung

Wie alle Industriezweige, die ein oder mehrere Produkte großtechnisch herstellen und diese einer Produktions- und Qualitätskontrolle unterwerfen müssen, benötigt selbstverständlich auch die Zementindustrie die analytische Chemie als wichtiges Hilfsmittel. Mit den Begriffen Produktions- und Qualitätskontrolle wird jedoch erst ein Teil jener Bereiche erfaßt, in denen sich die Notwendigkeit ergibt, chemische Analysen auszuführen. Außer dieser analytischen Kontrolle des Zwischenproduktes Klinker und des Endproduktes Zement erfordern die Rohmaterialkomponenten eine Vielzahl von Prüfungen, wie beispielsweise die Analyse von Sand, Gips, Bauxit und Pyritasche, um nur einige zu nennen. Einen sehr wesentlichen Anteil an den Arbeiten eines analytischen Zementlaboratoriums stellen die Untersuchungen der Ausgangsstoffe dar. Eine Zementfabrik gewinnt bekanntlich ihre Ausgangsprodukte Kalkstein und Mergel aus Steinbrüchen oder anderen natürlichen Lagerstätten. Da solche Ablagerungen keineswegs stets nur das gewünschte Material enthalten, ist die genaue Kenntnis der Lager bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung unbedingt erforderlich. Jedoch schon lange vor der eigentlichen Eröffnung eines Steinbruches als Rohmaterialquelle werden unzählige Analysen an den verschiedensten Proben geologischer Prospektionen nötig; und gerade diese Tätigkeit der Geologen – die Suche nach abbauwürdigen Vorkommen – bringt ein außerordentlich breites Spektrum an silicatischen und carbonathaltigen Gesteinsproben ins Laboratorium des analytisch arbeitenden Chemikers.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß neben den Analysen der aufgezählten Materialien auch die Zusammensetzung der im Klinkerbrennprozeß verfeuerten Brennstoffe, wie Kohle, Erdöl und -gas, von großem Interesse ist, da die darin enthaltenen Verbindungen teilweise mit der Asche in das Produkt gelangen. Ähnliches gilt vor allem beim Naßprozeß für das verwendete Wasser.

In dieser einführenden Betrachtung über die Art der zu analysierenden Materialien sollten einige Bemerkungen über die zu bestimmenden Elemente nicht fehlen. Hierbei ergeben sich durch die Beschränkung auf etwa fünfzehn Elemente gewisse Vereinfachungen. So bezeichnet man in der Zementchemie die Elemente Silicium, Calcium, Aluminium und Eisen als die vier Hauptelemente nicht nur, weil sie prozentual den größten Anteil am Zement bilden, sondern vor allem auch, weil aus ihnen die den Klinker aufbauenden Mineralien (Klinkerphasen) zusammengesetzt sind. Als Nebenbestandteile, die aber für die Zementqualität von großer Bedeutung sein können, sind Magnesium, die Alkalien Natrium und Kalium und Schwefel als Sulfat zu nennen. Zu den Spurenelementen schließlich zählen Chrom, Mangan, Titan sowie Phosphor als Phosphat und die Halogenide von Fluor und Chlor. Es kann nicht Aufgabe dieses Artikels über analytische Zementchemie sein, die Einflüsse all dieser Komponenten auf die Qualität des Endproduktes Zement im einzelnen zu erläutern, doch liegt die Beeinflussung fast immer in einer Änderung der Brennbarkeit bzw. des Sintervermögens des Rohmaterials und in Qualitätsunterschieden des Fertigproduktes, die sich im Abbindeverhalten des aus dem Zement bereiteten Betons äußern.

Die Tabelle zeigt drei typische Analysen; eine von einem Rohmehl, wie es nach Mischen und Mahlen verschiedener Ausgangsmaterialien zum Brennen in den Ofen gelangt; eine von einem Klinker, dem gesinterten Produkt, nach dem Brennprozeß und eine Zementanalyse, wie sie nach Zumahlen von 5% Gips zum Klinker erhalten wird.

Tabelle 1

	Rohmehl	Klinker	Zement
Glühverlust	36,19	0,57	1,70
SiO_2	13,7	22,1	21,1
Al_2O_3	3,2	4,9	4,7
Fe_2O_3	1,4	2,2	2,1
CaO	42,4	64,9	63,3
MgO	1,86	2,94	2,9
Total S. (SO_3)	0,28	0,57	2,52
K_2O	0,59	0,86	0,82
Na_2O	0,20	0,30	0,28
Total	99,82	99,34	99,42

Der Glühverlust wird normalerweise bei 1100°C bestimmt und setzt sich je nach Material aus mehr oder weniger hohen Wasser- und Kohlendioxidgehalten zusammen. Die Gehaltsangaben der einzelnen Elemente werden stets umgerechnet und als Prozente der entsprechenden Oxide angegeben.

Aus dem bisher Gesagten erhebt sich die Frage nach der Ausrüstung und damit nach den analytischen Methoden, über die ein Laboratorium der Zementindustrie verfügen können sollte. Man findet heute in Fabriklaboratorien, die sich ja fast ausschließlich der Produktions- und Qualitätskontrolle widmen, die verschiedensten Einrichtungen von der einfachen konventionellen Maßanalyse bis zur vollständigen Prozeßsteuerung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und Computer. Demgegenüber existieren in vielen Ländern die Zentrallaboratorien sowohl privater und staatlicher Institutionen als auch jene der Zementfabriken bauenden Großindustrie. Hier beherrschen selbstverständlich die Methoden der modernen instrumentellen Analytik das gesamte Arbeitsgebiet.

* A. Iskraut, «Holderbank» Management und Beratung AG
Technische Stelle
CH-5113 Holderbank

2. Klassische naßchemische Methoden

Historisch gesehen standen wie überall in der angewandten analytischen Chemie auch bei der Zementanalyse die Gravimetrie und die Maßanalyse am Anfang. So verwundert es nicht, daß ursprünglich – und wohl noch bis vor etwa zwanzig Jahren – bei einer Zementanalyse nur die vier Hauptelemente und daneben höchstens noch Magnesium und Sulfat durch Fällung analysiert wurden. Dabei wurden Eisen und Aluminium zunächst als Summe ihrer Hydroxide bzw. Oxide bestimmt und danach das Eisen durch eine Redox-Titration mit $K_2Cr_2O_7$ erfaßt. Da Zement und Klinker als gebrannte Produkte bis auf geringe Mengen von Sand oder Quarz in Salzsäure oder anderen Mineralsäuren gut löslich sind, bereitet die Herstellung einer Analysenlösung keine Schwierigkeiten. Anders bei den Rohmehlen, die vor der eigentlichen Analyse einem recht zeitraubenden Aufschluß mit Soda, Kaliumcarbonat und auch Borax unterworfen werden müssen. Somit ergaben sich besonders für die letztgenannten Materialien Analysenzeiten von drei bis vier Tagen, wobei die Alkalien noch nicht einmal berücksichtigt wurden. Es ist klar, daß somit die Anwendung der Gravimetrie allein höchstens eine stichprobenartige Qualitätskontrolle gestattet, für eine Kontrolle der Produktion mit Beeinflussung und Steuerung des fließenden Materials aber nicht geeignet ist. Man darf jedoch nicht übersehen, daß kleinere Betriebe mit besonders einheitlichen und homogenen Rohmaterialvorkommen oder Fabriken in sogenannten Entwicklungsländern mit geringer Industrialisierung nach wie vor mit diesen klassischen Methoden arbeiten.

Eine wesentliche Verbesserung brachte die Einführung der Chelatometrie auch in der Zementchemie. Auf der Basis der komplexometrischen Titration wurde eine Reihe von Schnellanalysenverfahren entwickelt, die es erlaubten, Al, Fe, Ca und Mg schnell und genau zu bestimmen. Das Silicium blieb jedoch noch immer nur gravimetrisch erfaßbar. Immerhin lassen sich Bestimmungen nach solch einem Schnellanalysengang unter Verwendung der kolorimetrischen Endpunktsindikation in weniger als vier Stunden durchführen. Damit werden bereits Zeiten erreicht, die unter Umständen bei Vorhandensein entsprechender Vorratssilos für das Rohmehl einen korrigierenden Rückgriff zulassen.

3. Spektrophotometrische Methoden

Die ersten Geräte zur Spektralanalyse, die in den Zementlaboratorien zum Einsatz kamen, waren die Flammenphotometer. Da die Alkalien Natrium und Kalium in Form der Chloride bei Sintertemperaturen um 1450 °C im Zementofen bereits merklich flüchtig sind, können Störungen im Brennprozeß und Ofenbetrieb auftreten, und die Notwendigkeit, zuverlässige und genaue Alkalibestimmungen durchführen zu können, erhob sich um so mehr, je größer und komplizierter die Öfen, Kühler und Wärmetauschersysteme der Zementfabriken wurden. Die Kombination von Flammenemissionsanalyse und den beschriebenen konventionellen Methoden ermöglichte immerhin sogenannte Totalanalysen, wie sie in der Tabelle wiedergegeben sind, wenn auch noch mit erheblichem Zeitaufwand. Um letzteren möglichst klein zu halten, ist es wichtig, für Materialien, die aufgeschlossen werden müssen, ein Aufschlußmittel zu wählen, das weder Natrium noch Kalium enthält, so daß sämtliche Elemente aus einer einzigen Lösung bestimmt werden können. Hier bieten sich in erster Linie die entsprechenden Lithiumsalze, vor allem Lithiummeta- und -tetraborat, an. Als Tiegelmaterial für den Schmelzvorgang werden fast ausschließlich Platin, Platin-Gold-Legierung (5% Au) und Graphit verwendet. Dabei haben die beiden letzteren den Vorteil, daß sie von den meisten Schmelzen nicht benetzt werden, wodurch quantitative Arbeiten natürlich erleichtert werden. Graphittiegel lassen sich darüberhinaus außerordentlich schnell – allerdings nur einzeln und somit nacheinander – in der Spirale eines Hochfrequenzinduktionsofens aufheizen, wobei sich Aufschlußzeiten für kleine Probemengen von etwa drei Minuten erreichen lassen.

Große Vorteile brachte für die gesamte analytische Chemie die im Prinzip lange bekannte, aber erst seit etwa 1963 durch kommerzielle Geräte erschlossene Methode der Atomabsorptionsspektroskopie. Dieses eigentlich der Spurenanalyse dienende Verfahren fand schon sehr früh – nämlich durch Sprague im erwähnten Jahre – Eingang in die Zementchemie. Seither wächst auch auf diesem Gebiet die Zahl der entsprechenden Publikationen von Jahr zu Jahr. Die Tendenz bei allen gegebenen Arbeitsvorschriften zielt auch hier auf höhere Genauigkeit der Ergebnisse bei gleichzeitiger Vereinfachung und Zeitersparnis ab, d. h. man trachtet danach, möglichst alle Materialien der Zementindustrie mit einem einfachen und schnellen Aufschlußverfahren in Lösung bringen zu können und aus dieser einen Lösung alle interessierenden Elemente zu bestimmen. Naturgemäß traten Schwierigkeiten bei den Hauptelementen Calcium und Silicium auf, deren Gehalte über 60% liegen können und die somit nicht nach einer Methode zur Spurenbestimmung verlangen. Wie jedoch ein Blick auf die in der Graphik zusammengestellten Standardabweichungen zeigt, ist es nunmehr möglich, alle wichtigen Bestandteile in Klinker und Zementen mit zufriedenstellender Genauigkeit zu analysieren. Von extremen Ausnahmen abgesehen – gemeint sind sehr silicatreiche Proben mit 80 und mehr Prozent Si – gilt das auch für die meisten Rohmaterialien, wobei die Werte in der Graphik entsprechend etwas ungünstiger liegen, d. h. die Standardabweichungen werden größer.

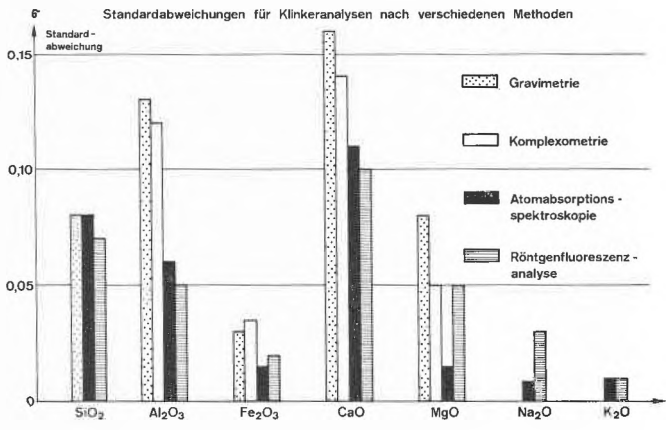


Abb. 1. Diese graphische Darstellung der Standardabweichungen

$$\sigma = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}$$

soll nur annähernd zeigen, welche Genauigkeit erreichbar ist. Eine Unkorrektheit ist dabei darin zu sehen, daß die Werte für die verschiedenen Methoden nicht alle an ein und demselben Klinker ermittelt wurden.

Es bedeuten: x_i: Einzelwert
$\bar{x}$: Mittelwert
N: Anzahl der Analysen

Man kann heute bekanntlich drei Gerätetypen für die Atomabsorptionsspektralanalyse unterscheiden: Ein- und Doppelstrahlgeräte, die jeweils einen Meßkanal besitzen, und neuerdings Zweikanal-Doppelstrahl-Instrumente. Für reine Routineanalysen in einem Fabriklaboratorium genügt ein gutes Einstrahlspektrometer vollauf. Forschungsinstitute und Zentrallaboratorien sollten die Mehrkosten für ein Doppelstrahlgerät, das neben dem Meß- einen Referenzstrahl aufweist, nicht

scheuen, da mit diesem doch höhere Genauigkeit und Stabilität erreichbar ist. Die Vorteile des Zweikanalverfahrens schließlich sind offensichtlich. Bei großen Probenzahlen erlaubt die simultane Bestimmung zweier Elemente – gleichzeitig je eines pro Kanal – sehr schnelles Arbeiten. Voraussetzung hierfür ist, daß beide Elemente unter identischen Flammenbedingungen untersucht werden können. Daneben bietet der zweite Kanal selbstverständlich die Möglichkeit für Messungen mit internem Standard. Die meisten modernen Geräte lassen sich darüber hinaus auch für die Flammenphotometrie einsetzen, d.h. neben Absorptions- können auch Emissionswerte gemessen werden. Ferner läßt sich bei der Methode der Atomabsorption eine recht weitgehende Automatisierung erreichen, die manuelle Verdünnungs- und Mischvorgänge mit den Analysenlösungen vermeidet sowie Probenwechsel und -zuführung zum Gerät übernehmen kann. Die Nachteile für ein Fabriklaboratorium sind lediglich im ebenfalls nötigen Aufschließen und Lösen des Probegutes zu sehen und natürlich darin, daß sich die Automatisierung nur für den Analysenablauf verwirklichen läßt, keineswegs aber zum heutigen Zeitpunkt zur Prozeßsteuerung ausgebaut werden kann.

4. Elektrochemische Verfahren

Von der Vielzahl elektrochemischer Analysenmethoden fand bisher nur die Potentiometrie und ihr jüngstes Spezialgebiet – die Direktpotentiometrie mit ionensensitiven Elektroden – eine erwähnenswerte Anwendung in den größeren Laboratorien der Zementindustrie.

Aus dem vorangegangenen Abschnitt geht hervor, daß die hier interessierenden Metalle einschließlich Silicium mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie relativ einfach und schnell quantitativ erfaßbar sind. Für die ebenfalls wichtigen Nichtmetalle Fluor, Chlor, Phosphor, Schwefel und Carbonatkohlenstoff existieren dagegen für diese Methode keine oder nur indirekte Nachweisvorschriften, die umständlicher sind und daher auch an Genauigkeit verlieren. Als schnell und zuverlässig arbeitendes Verfahren bietet sich in diesem Falle die Potentiometrie an. Ihre Kombination mit der klassischen Maßanalyse hat dazu geführt, daß Carbonat-, Sulfat- und, wenn nicht zu gering, auch Chloridgehalte im modernen Zementlaboratorium in mehr oder weniger automatisierten Titriergeräten mit Hilfe potentiometrischer Endpunktsermittlung bestimmt werden.

Als Beispiel für die Anwendung der in den letzten Jahren immer stärker an Bedeutung gewinnenden ionensensitiven Elektroden sei die Fluoridbestimmung genannt. Nach klassischen Methoden werden fluoridhaltige Materialien aufwendigen Wasserdampfdestillationen mit anschließender kolorimetrischer oder titrimetrischer Analyse unterworfen, ein sehr zeitraubendes Verfahren, bei dem durchaus ein Laborant für eine Bestimmung einen Tag benötigt. Verwendet man dagegen die nunmehr im Handel erhältlichen Festkörperelektroden mit LaF_3-Sensor, so erübrigt sich die Wasserdampfdestillation. Der Analysenlösung, die wiederum je nach Material eventuell über einen Aufschluß gewonnen werden muß, wird lediglich ein bestimmter Puffer mit komplexierenden Eigenschaften und zur Fixierung des *p*H-Wertes sowie der Ionenstärke zugesetzt, worauf die Messung mit der ionensensitiven Elektrode und einem Voltmeter entsprechender Empfindlichkeit ausgeführt werden kann. Wir haben dieses Verfahren in unseren Laboratorien in Holderbank in etwas modifizierter Form – nämlich mit bekannten Eichzusätzen – in die analytische Zementchemie eingeführt und können auf diese Weise seit jetzt über einem Jahr für eine Fluoridanalyse eine Zeit von etwa 40 Minuten einsetzen, wovon 30 Minuten der Lösungsvorbereitung dienen und auf die eigentliche Messung höchstens 10 Minuten entfallen.

Selbstverständlich lassen sich alle ionensensitiven Elektroden auch zur Endpunktsanzeige bei potentiometrischen Titrationen heranziehen und können deshalb auch mit den erwähnten Titrierautomaten kombiniert werden. Zur Auswertung und Ermittlung der Ergebnisse setzen sich auch im Laboratorium für Zementanalysen immer mehr programmierbare Tischrechner allerdings noch vorwiegend in Off-line-Betrieb durch.

5. Röntgenfluoreszenzanalyse

Bekanntlich gestattet es die Röntgenfluoreszenzanalyse, sowohl qualitative als auch quantitative Materialuntersuchungen in kürzester Zeit durchzuführen. Damit ergibt sich für Zentralebenso wie für Fabriklaboratorien eine nahezu ideale Einsatzmöglichkeit. Zunächst sind dabei zwei Arten von Geräten zu unterscheiden: die Sequenz- und die Mehrkanalspektrometer. Erstere weisen nur einen Meßkanal auf, der das gesamte Spektrum mittels eines Goniometers abtastet. Der Vorteil dieses Systems liegt offenbar darin, daß beliebig viele Elemente mit Ordnungszahlen $Z \geqslant 9$ analysiert werden können. Als nachteilig erweist sich eine relativ lange Analysenzeit, da sich die Zeiten für die verschiedenen Elemente addieren. Diese Geräte finden ihr Anwendungsgebiet somit vorwiegend im Forschungslaboratorium, wo sie zusammen mit einem zuverlässigen Kleincomputer und gut ausgearbeiteter Software für alle Arten von chemischen Analysen eingesetzt werden.

Demgegenüber stehen die Mehrkanalgeräte, die für jedes zu bestimmende Element einen separaten Meßkanal besitzen, so daß nur eine beschränkte, einmal festgelegte Anzahl von Elementen analysiert werden kann. Anderseits reduziert sich durch die Möglichkeit der Simultanbestimmung die Analysenzeit auf ein bis zwei Minuten, was diese Instrumente für die Kontrollen in einer Fabrik sozusagen prädestiniert. Hier öffnet sich der Weg von der Off-line-Analyse über die On-line-Kontrolle zur vollständigen Prozeßüberwachung und -steuerung durch Kombination von automatischer Probenahme – kontinuierlich aus dem Materialfluß oder chargenweise etwa mittels Rohrpost – Röntgengerät und Computer mit oder ohne korrigierenden Rückgriff auf die laufende Produktion.

Man sollte dieses kurze Kapitel über Röntgenfluoreszenzanalyse nicht abschließen, ohne zwei weitere, in den letzten Jahren entwickelte Gerätetypen zu erwähnen; es sind dies die energiedispersiven und nichtdispersiven Spektrometer. Im Gegensatz zu den herkömmlichen wellenlängendispersiven Systemen, bei denen ja das erhaltene Röntgenspektrum nach Wellenlängen räumlich aufgetrennt und erfaßt wird, zerlegen energiedispersive Geräte mit Hilfe spezieller Halbleiterdetektoren das Fluoreszenzspektrum simultan nach den darin enthaltenen Energien. Das Auflösungsvermögen solcher Systeme ist allerdings bisher noch geringer als dasjenige von wellenlängendispersiven Geräten. Der größte Vorteil dieser Spektrometer dürfte in ihren geringen Abmessungen und ihrem kleinen Gewicht (etwa 70 kg) zu sehen sein, so daß sie ohne weiteres transportabel ausgelegt werden können.

Für spezielle Aufgaben eines Fabriklaboratoriums, wie etwa die schnelle routinemäßige Bestimmung von ein oder zwei Hauptelementen, eignen sich die sogenannten nichtdispersiven Röntgenfluoreszenzanalysatoren wegen ihrer einfachen Bedienung und Robustheit. Bei diesen Geräten wird das Fluoreszenzspektrum der Probe nicht mehr durch eine Röntgenröhre, sondern durch die natürliche Strahlung einer eingebauten Radioisotopenquelle erzeugt. Auch sie sind handlich klein und bleiben daher sehr beweglich. On-line-Ausführungen zur automatischen Prozeßkontrolle sind vorderhand noch nicht erhältlich, doch sollten auch einer solchen Anwendung keine prinzipiellen Schwierigkeiten entgegenstehen.

Bis auf die zuletzt genannten Instrumente, deren Kosten mit jenen für Atomabsorptionsspektrometer vergleichbar sind, haben alle Röntgengeräte den Nachteil des hohen Preises, der die Halbmillionengrenze je nach Ausführung sehr schnell erreicht.

6. Schlußbemerkungen und Zusammenfassung

Der vorliegende Artikel erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern beschränkt sich auf die wichtigsten heute in der Zementindustrie angewendeten Methoden der analytischen Chemie. Dabei ergänzen sich klassische Verfahren und solche der modernen Instrumentalanalyse.

So wurden beispielsweise jene Geräte nicht besprochen, die zur schnellen Analyse von Sulfat und Kohlenstoff durch Verbrennung im Induktionsofen und anschließende automatische Titration oder Erfassung mittels einer Wärmeleitfähigkeits- oder Infrarotzelle dienen. Nicht berücksichtigt wurden ferner jene Arbeitstechniken, die nicht der Ermittlung des Elementgehaltes sondern derjenigen des Mineralbestandes eines Materials vorbehalten sind. Hierher gehören die Röntgendiffraktion, die Mikroskopie und Elektronenmikroskopie ebenso wie die verschiedenen Möglichkeiten der Thermoanalyse, ohne all die eine zeitgemäße Forschung in der Zementchemie nicht mehr denkbar wäre.

Absicht des Verfassers war es vielmehr, zu zeigen, welchen Platz die analytische Chemie in der Zementindustrie heute belegt, nach welchen Methoden gearbeitet wird und welche Materialien und Elemente untersucht werden. Neben der immer noch viel benutzten klassischen Gravimetrie und Maßanalyse liegt dabei das Hauptgewicht auf der Atomabsorptionsspektroskopie und der Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Auswahl der Materialien ist außerordentlich vielfältig und umfaßt eigentlich alle silicatischen und carbonathaltigen Gesteine, aber auch Erze und Industrieprodukte, wie Abbrände und Flugaschen. Eine gewisse Einschränkung ist in den etwa fünfzehn genannten Elementen zu sehen, die hier von Interesse sind. Doch sind Spezialfälle, die diesen Rahmen sprengen, keineswegs selten.

Abschließend sei noch bemerkt, daß auch in Zukunft der Weg für die Erweiterung und Modernisierung der Verfahren, wie sie sich beispielsweise durch Anwendung des Lasers in der Atomabsorptionsspektroskopie oder der Plasmaanregung bei der Emissionsanalyse abzeichnen, in der Zementindustrie durchaus offensteht.

Literatur

J. Jakob, *Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien,* Verlag Birkhäuser, Basel 1952

R. Bock, *Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie,* Verlag Chemie, 1972

B. Welz, *Atomabsorptions-Spektroskopie,* Verlag Chemie, 1972

E. P. Bertin, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis,* Heyden & Son, Ltd., London

R. O. Müller, *Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz,* Verlag Oldenbourg, München/Wien 1967

R. Jenkins und J. L. De Vries, *Practical X-Ray Spectrometry,* Philips Technical Library, 1968

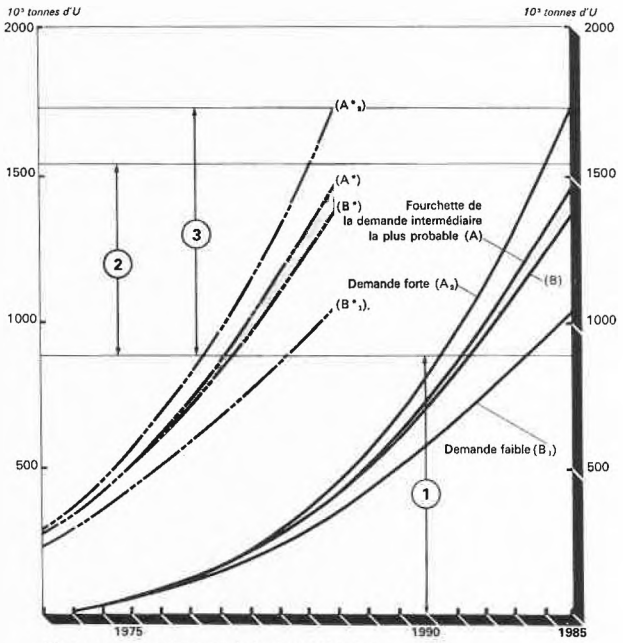
A. Iskraut, Direktpotentiometrische Bestimmung von Fluorid in Rohmaterialien, Klinker und Zement, *Zement-Kalk-Gips 25* (1972) 10, 502

Les ressources en uranium, facteur clé de l'expansion de l'énergie nucléaire *

La crise actuelle du pétrole a suscité dans le monde un regain d'intérêt pour le rôle de l'énergie nucléaire qui, d'ici à la fin du siècle, assurera vraisemblablement, à concurrence de 50% ou davantage, l'approvisionnement en électricité dans plusieurs grands pays consommateurs. Selon un rapport récent intitulé *Uranium. Ressources, production et demande,* établi conjointement par l'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN) de l'OCDE et l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), la demande d'uranium entraînée par une telle expansion devrait quintupler au cours de la prochaine décennie[1]. Si l'on tient compte de la longueur des délais qui s'écoulent habituellement entre la découverte d'un gisement, son évaluation et sa mise en exploitation, «il est primordial, indique le rapport, d'adopter incessamment des mesures pour accélérer les travaux d'exploration de l'uranium, de manière à pouvoir maintenir des réserves assurées adéquates».

Les prévisions concernant la demande (graphique) montrent que, même si à l'heure actuelle les réserves d'uranium suffisent cette situation se détériorera rapidement du fait de l'expansion de l'énergie nucléaire. Il est par ailleurs regrettable de constater que les prix actuellement pratiqués sur le marché de l'uranium ne sont pas suffisants pour inciter au lancement immédiat de nouvelles activités de prospection notamment dans les régions où la mise en valeur de nouveaux gisements semblerait ne pas pouvoir justifier les frais encourus. Bien entendu, les réserves mentionnées au tableau 1, dans la tranche

RELATION ENTRE LES RÉSERVES D'URANIUM ET LES BESOINS CUMULÉS EN URANIUM



(1) Ressources raisonnablement assurées à moins de $ 10 par livre
(2) Ressources raisonnablement assurées à un prix compris entre $ 10 et 15 par livre
Ressources supplémentaires estimées à moins de $ 10 par livre

* *Ces courbes sont les mêmes que celles qui apparaissent à droite mais avancées de huit ans pour tenir compte des réserves anticipées pour huit ans que l'industrie d'extraction de l'uranium tente — pour des raisons techniques et économiques — de garder à sa disposition.*

* Reproduit de l'*Observateur de l'OCDE,* nº 67, décembre 1973, OCDE, 2, rue André-Pascal, F-75 775 Paris, CEDEX 16.

[1] La demande d'uranium, qui s'établit actuellement à environ 18 000 t de métal par an, atteindra, selon les prévisions, quelque 60 000 t en 1980 et 100 000 t en 1985.

1. ESTIMATIONS DES RESSOURCES MONDIALES EN URANIUM

(données disponibles en janvier 1973)

Type de ressources	*Tranche de prix inférieure à $ 10 par livre d'U_3O_8*				*Tranche de prix de $ 10 à 15 par livre d'U_3O_8*			
	Ressources raisonnablement assurées (réserves)		*Ressources supplémentaires estimées*		*Ressources raisonnablement assurées*		*Ressources supplémentaires estimées*	
Pays	*10^3 tonnes d'uranium*	*10^3 tonnes courtes d'U_3O_8*	*10^3 tonnes d'uranium*	*10^3 tonnes courtes d'U_3O_8*	*10^3 tonnes d'uranium*	*10^3 tonnes courtes d'U_3O_8*	*10^3 tonnes d'uranium*	*10^3 tonnes courtes d'U_3O_8*
Australie	71	92	78,5	102	29,5	38,3	29	38
Canada	185	241	190	247	122	158	219	284
France	36,6	47,5	24,3	31,5	20	26	25	32,5
Niger	40	52	20	26	10	13	10	13
Afrique du Sud	202	263	8	10,4	62	80,6	26	33,8
Etats-Unis	259	337	538	700	141	183	231	300
Autres (1)	72	93	57	74	295	385	92	120
Total (arrondi)	**866**	**1 126**	**916**	**1 191**	**680**	**884**	**632**	**821**

(1) Argentine, Brésil, République Centrafricaine, Danemark (Groënland), Espagne, Finlande, Gabon, Inde, Italie, Japon, Mexique, Portugal (Europe et Angola), Suède Turquie, Yougoslavie, Zaire.

de prix comprise entre 10 et 15 dollars, resteront inutilisées aussi longtemps que l'on disposera de réserves exploitables à des prix de revient bien inférieurs.

D'après les prévisions établies dans le nouveau rapport, la capacité des centrales nucléaires installées pour la production d'énergie électrique sera, en 1990, d'environ 370 millions de kilowatts (370 GWe) dans les pays européens de l'OCDE, alors qu'elle atteindra 500 GWe aux Etats-Unis et 100 GWe au Japon. La demande croissante d'uranium enrichi suscite, d'autre part, des préoccupations particulières, en raison du coût élevé du traitement requis pour modifier la teneur isotopique de l'uranium ordinaire (tel qu'il se présente à l'état naturel). Les frais de construction des centrales utilisant de l'uranium enrichi étant relativement faibles et l'exploitation de ces centrales s'étant révélé fiable, on assistera vraisemblablement, au cours de la prochaine décennie, à la mise en service d'un nombre de plus en plus élevé de centrales de ce type. Toutefois, pour satisfaire la demande croissante en combustibles enrichis qui en résultera, il faudra mettre en service de nouvelles installations d'enrichissements d'une capacité considérable (leur construction impliquant des délais analogues, voire supérieurs, à ceux requis pour les réacteurs eux-mêmes).

Kernenergie-Streiflichter

Atomwirtschaft

Die Gulf Oil Corporation und die Shell Nuclear Limited, eine Tochtergesellschaft der Royal-Dutch/Shell-Gruppe, haben zwei gemeinsame Unternehmen gegründet, an denen sie zu je 50% beteiligt sind:

- die General Atomic Company für Aktivitäten innerhalb der USA,
- die General Atomic International für die Tätigkeit außerhalb der USA.

Die General Atomic Company war 1955 als Division von General Dynamics gegründet worden. Im Jahre 1967 übernahm sie Gulf und führte sie als Gulf Energy & Environmental Systems Co. (GEES) weiter. Während Gulf nun die GEES voll und ganz in die Partnerschaft einbringt, werden Gesellschaften der Royal-Dutch/Shell-Gruppe vorläufig 200 Millionen Dollar dazu beitragen. Die Haupttätigkeit von General Atomic liegt im Gebiete der gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren, denen eine große Zukunft vorausgesagt wird.

Kernbrennstoffe

Die Erdölkrise hat ihre Auswirkungen auch auf den Uranmarkt: Die Preise ziehen an, aber trotz höherer Preise sind die Lieferanten mit Angeboten zurückhaltend, da sie auf einen weiteren Anstieg hoffen. Während bis vor kurzem Uranpreise von 6 bis 8 $/lb (oder sogar darunter) normal waren, müssen jetzt für langfristige Verträge schon $ 20.–/lb bezahlt und erst noch hohe Anzahlungen geleistet werden.

Im Gebiete der Urananreicherung ist das Monopol der USA endgültig gebrochen. Die amerikanische Atomenergie-Kommission wird im Laufe dieses Jahres ihre bestehenden Kapazitäten vertraglich verpflichtet haben, ohne daß bisher Entscheide über zukünftige amerikanische Anreicherungsanlagen gefallen sind. Es sieht nicht danach aus, wonach die Privatindustrie in der Lage wäre, schon 1974 Bauentscheide zu fassen, und einflußreiche Mitglieder des Kongresses schlagen deshalb vor, als Übergangslösung eine staatliche Urananreicherungsgesellschaft zu gründen.

Die Sowjetunion hat aus der amerikanischen Situation Profit gezogen und mit Deutschland und Belgien erste Anreiche-

rungsverträge abgeschlossen. Ein Kontrakt mit Schweden soll unmittelbar bevorstehen.

Die beiden europäischen Anreicherungsprojekte sind in die Phase der praktischen Realisation eingetreten. Die britisch-deutsch-holländische Zentrifugen-Troika Urenco/Centec hat anfangs Jahr dem Bau von zwei ersten Anreicherungseinheiten von je 200 t/Jahr zugestimmt und bereits Verträge mit den Lieferanten unterzeichnet. Diese sollen 1976 in Almelo (NL) bzw. Capenhurst den Betrieb aufnehmen. Bis 1980 soll die Kapazität der Urenco auf 2000 t/Jahr erhöht werden, wobei diese schon heute praktisch ausverkauft ist. Die Studiengruppe für den Bau einer Anreicherungsanlage auf der Basis des französischen Diffusionsprinzips – Eurodif – wurde Ende 1973 in eine Aktiengesellschaft mit einem Anfangskapital von 100 Millionen FF umgewandelt. Neben Frankreich hat bisher Italien definitiv eine Beteiligung zugesagt. Mit dem Bau der Anlage, die eine Jahreskapazität von 9000 t Trennarbeitseinheiten aufweisen wird, soll demnächst begonnen werden.

Dem Vernehmen nach wird auch Südafrika bald den Schleier über seinem bisher geheimgehaltenen Urananreicherungsverfahren lüften. Es besteht in Südafrika ein konkretes Projekt für den Bau einer kommerziellen Anreicherungsanlage in der Größenordnung von 7000 t Trennarbeitseinheiten Jahreskapazität. Eine Pilot-Anreicherungsanlage geht in Südafrika ihrer Vollendung entgegen. Die Südafrikaner glauben, dank ihrem Preis, der niedriger als bei der Diffusion und der Zentrifuge sein soll, einen wesentlichen Anteil am internationalen Markt erhalten zu können.

Kernkraftwerke

Das Jahr 1973 brachte in den USA punkto Auftragsvergaben für Kernkraftwerke einen neuen Rekord. Die Bestellungen (inkl. Kaufabsichtserklärungen) bezogen sich auf 47 Einheiten von total über 50 000 MW elektrischer Leistung.

In Europa lag das Auftragsvolumen 1973 noch weit unter dem amerikanischen. In der Schweiz erhielt die KWU den Auftrag für das Kernkraftwerk Gösgen-Däniken und die früher abgegebene Kaufabsichtserklärung für Leibstadt wurde in einen festen Auftrag für BBC/General Electric umgewandelt. In Italien wurde je ein Auftrag für eine Siede- bzw. eine Druckwasserreaktor-Einheit von rund 1000 MW vergeben. Die Electricité de France bestellte eine weitere Druckwasserreaktor-Einheit sowie zwei Siedewasserreaktor-Anlagen. Nur je einen Auftrag gab es in Deutschland, Finnland, Jugoslawien und Spanien zu registrieren. Infolge der Energiekrise wird jedoch in allernächster Zeit der Bau von Kernkraftwerken in Europa stark beschleunigt werden. Großbritannien beabsichtigt von seinen eigenen gasgekühlten Reaktoren auf Leichtwasserreaktoren hinüberzuwechseln und gab ein beachtliches Bauprogramm bekannt. Kapazitäten von über 10000 MW sollen in den nächsten Jahren auch in Deutschland, Frankreich, Spanien und Italien in Angriff genommen werden.

Im abgelaufenen Jahr waren außerdem zwei lateinamerikanische Kernkraftwerksaufträge zu registrieren (Mexiko und Argentinien) sowie einer in Korea und zwei in Taiwan. Die japanischen Zahlen sind bis zur Stunde noch nicht bekannt.

Schließlich beschloß Kanada ein Kernkraftwerksbauprogramm für die nächsten zehn Jahre von über 7000 MW.

In jüngster Zeit waren auch Höhepunkte bezüglich fortgeschrittener Reaktorsysteme zu verzeichnen. Das erste Hochtemperaturreaktor-Kernkraftwerk kommerzieller Größe (330 MW) von Fort St. Vrain bei Denver (Colorado), das von General Atomic erstellt wurde, erreichte im Januar 1974 die erstmalige Kritikalität, wobei der kommerzielle Betrieb im kommenden Sommer aufgenommen werden soll. Bereits besteht ein Programm für den Bau einer Serie von 1500-MW-Standard-Kernkraftwerken mit gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren, von denen das erste ab Mitte 1983 Strom an das Netz der American Electric Power liefern wird. In Frankreich ging Ende 1973 das Prototyp-Kraftwerk Phénix mit natriumgekühltem schnellem Brüter von 250 MW in Betrieb. Der Brüter wird als Reaktortyp der Zukunft angesehen, produziert er doch während dem Betrieb mehr Brennstoff, als er verbraucht.

Radioisotope

Der japanischen Firma Ebara Manufacturing Company ist es erstmals gelungen, den SO_2-Gehalt in Schwerölverbrennungsgasen durch Elektronenbestrahlung zu verringern. Durch eine Bestrahlung mit 3 Mrad kann der SO_2-Gehalt der Verbrennungsgase auf 10 bis 20% des Ausgangswertes gesenkt werden. Die Gase werden in einen Reaktionsbehälter aus rostfreiem Stahl (50 × 30 × 5 cm) geleitet und mit einem Elektronenlinearbeschleuniger bestrahlt. Dabei entstehen ein Aerosol mit feinsten Teilchen sowie Schwefelsäurenebel.

Die Pennsylvania State University hat ein Verfahren entwickelt, bei dem Partikel in Kohlenverbrennungsgasen durch Bestrahlung mit einer Co-60-Quelle ionisiert und anschließend über einen elektrostatischen Filter abgeschieden werden. Dabei können die bei den üblichen Industriefiltern bisher verwendeten komplizierten und störanfälligen Gitter aus feinem Draht ersetzt werden.

P. Feuz

Wirtschaft

Die Hauptsorgen der chemischen Industrie für 1974

- **Unsicherheit im monetären Sektor**
- **Ungewißheit in der Energie- und Erdölversorgung**

Dr. *Yves Dunant,* Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, hat wie folgt zu den gegenwärtigen Sorgen dieses Wirtschaftszweiges Stellung genommen:

« Einerseits ist es die unklare Lage im monetären Sektor, die uns Sorgen macht. Gerade die letzten Tage zeigten, daß wir noch weit von einer Stabilisierung entfernt sind. Auf der andern Seite hat uns die nun schon seit Wochen dauernde Energiekrise vor eine neue Situation gestellt. Ich möchte aber betonen, daß es sich um Probleme handelt, die gemeistert werden können. Man darf nicht allzu schwarz sehen.»

+ 6,5% anstatt + 20%

In seinem letzten Schreiben an die Aktionäre und Mitarbeiter hat der Präsident der Sandoz-Gruppe, Dr. C. M. Jacottet, die Lage sehr realistisch beurteilt. Er gibt einen ersten Überblick über das vergangene Jahr; detaillierte Resultate wie auch In-

formationen über die Ergebnisse anderer chemischer Gesellschaften werden allerdings erst später vorliegen.

Wenn man bedenkt, daß

- unsere Landeswährung seit dem 23. Januar 1973 dem sogenannten Floating, also dem freien Spiel von Angebot und Nachfrage, ausgesetzt ist,
- der Dollar am 12. Februar 1973 abgewertet wurde,

drängt sich die Frage auf, welches die Konsequenzen dieser Ungewißheit für ein Unternehmen wie Sandoz waren.

«Da unser Inlandgeschäft nur mit etwa 5% am Gesamtverkauf beteiligt ist und folglich kaum ins Gewicht fällt, muß sich die namhafte Reduktion der Schweizer-Franken-Erlöse zwangsläufig auch auf die Ertragsseite auswirken. Preisanpassungen an die erhöhten Einstandskosten konnten nur in bescheidenem Maße erfolgen und vermochten lediglich einen Bruchteil der Einbuße aufzufangen. Ferner sind wir genötigt, Kursanpassungen auf dem Umlaufvermögen unserer Tochtergesellschaften durchzuführen, die sich auf den Netto-Konzerngewinn auswirken werden.

Die Folge der Währungsschwankungen läßt sich am deutlichsten am Konzernumsatz erkennen. Für das Jahr 1973 rechnen wir mit einem Verkaufserlös im In- und Ausland von über 3,6 Milliarden Franken. Das entspricht einer Erhöhung von gut 6,5% gegenüber dem Vorjahr. 1972 betrug die Steigerung im Vergleich zu 1971 12%. *Zu den Kursen, wie sie bis zum Januar 1973 gültig waren, hätte der Zuwachs für das Jahr 1973 rund 20% erreicht.*»

Mit anderen Worten heißt dies, daß die großen Anstrengungen für eine Produktionssteigerung sowohl in quantitativer wie auch in qualitativer Hinsicht auf finanzieller Ebene schließlich nur mit einem relativ bescheidenen Erfolg belohnt wurden, eine Tatsache, die allein auf die Währungskrise zurückzuführen ist. Weder die gesunde Geschäftsführung noch der Dynamismus des Unternehmens sind dabei mitverantwortlich – es ist im Gegenteil sehr verdienstvoll, allen Widerwärtigkeiten und negativen Faktoren zum Trotz ein so gutes Resultat erzielt zu haben.

Schwerwiegende Folgen für besonders exponierte Betriebe?

Im Zusammenhang mit der Erdölkrise weist Dr. C. M. Jacottet darauf hin, daß sich daraus «nicht nur Energieprobleme für Wirtschaft und Bevölkerung ergeben, sondern auch ganz bedeutende Preissteigerungen. Die zunehmende Verknappung an Erdöl führt überdies zu neuen Schwierigkeiten in der Beschaffung von Rohmaterialien und Zwischenprodukten. Diese Situation, deren Tragweite nicht vorausgesehen werden konnte, stellt an unsere technischen und kaufmännischen Abteilungen hohe Ansprüche. Die Produktionsverfahren müssen unter ganz neuen Gesichtspunkten überprüft und weitere Bezugsquellen erschlossen werden. Auch die Qualitätskontrolle sieht sich wachsenden Anforderungen ausgesetzt.

Trotz allem hoffen wir, daß der Notzustand auf die Länge zu Lösungen führen wird, die unser rohstoffarmes Land auf eine breitere Versorgungsbasis stellen und auch für unser Unternehmen neue, interessante Möglichkeiten erschließen werden. Allerdings dürfen die Faktoren Zeit sowie Einsatz menschlicher und finanzieller Kräfte nicht unterschätzt werden. Besonders exponierte Betriebe laufen Gefahr, stark betroffen zu werden, wobei es relativ schwer ist, das Ausmaß im voraus zu überblicken.»

Wie ein Spezialist in Finanzfragen sagte, «zeigte das vergangene Jahr, daß sich die Chemie- und Pharmaindustrie auch unter erschwerten Umständen zu behaupten vermag.»

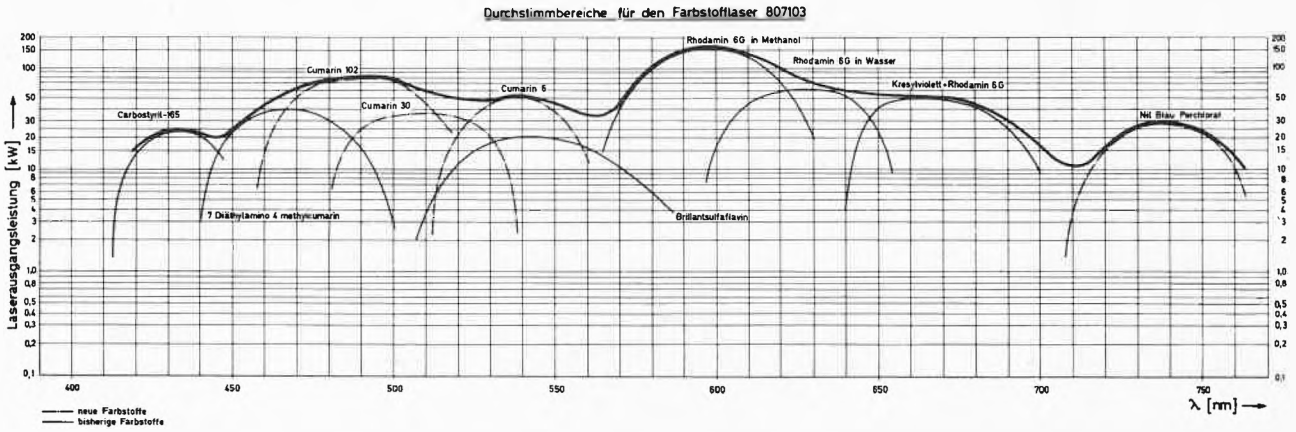
Seit langem an die stetigen Herausforderungen auf wissenschaftlicher Ebene gewohnt, wußte sie, ihre Phantasie und Kreativität auch auf den Gebieten der Technologie und Wirtschaft einzusetzen; sie ist deshalb der Ansicht, daß die heutigen Schwierigkeiten überwunden werden können und daß man sie nicht allzu schwarz sehen muß, auch wenn sie nicht unterschätzt werden dürfen.

Infochemie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Repetierend gepulster Farbstofflaser mit Frequenzverdopplung

Die Firma Carl Zeiss stellt ein abstimmbares Lasersystem für den sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich, den neuen blitzlampengepumpten Farbstofflaser, her. Mit den heute zur Verfügung stehenden Farbstoffen können im gesamten Bereich von 415 bis 770 nm Pulsspitzenleistungen der Größenordnung 10 bis 200 kW erzeugt werden. Die spektrale Bandbreite kann mit einem zweistufigen Wellenlängenselektor, Interferenzfilter und Fabry-Perot-Etalon, bis auf etwa 2×10^{-3} nm reduziert



werden. Weitere Einengung der Emission ist durch zusätzliche Verwendung dickerer Etalons möglich. Die Pulsfolge läßt sich über einen eingebauten Impulsgenerator kontinuierlich zwischen 0,1 und 10 Hz ändern. Der UV-Bereich von 235 bis 380 nm kann überstrichen werden, indem die Farbstofflaseremission extern in als Zusatzbaustein erhältlichen nichtlinearen optischen Kristallen frequenzverdoppelt wird. Bei TEM_{00}-Charakteristik des Strahles können hierbei UV-Spitzenleistungen von mehreren Kilowatt erzeugt werden.

Vorteil dieses durchstimmbaren Lasers ist der flexible Aufbau aus kompakten Bausteinen, die dem Anwender eine optimale Auslegung des Gerätes für sein spezielles Meßproblem gestatten. Durch späteren Nachkauf weiterer Einzelteile kann das System laufend ergänzt werden; neu entwickelte Komponenten lassen sich problemlos integrieren.

Als Zubehör werden ein umfangreiches Sortiment von schmalbandigen, verlustarmen Interferenzfiltern, Fabry-Perot-Etalons (planparallele, beidseitig verspiegelte Quarzglasplättchen), Laserspiegel, nichtlineare optische Kristalle für die Frequenztransformation (ADP, KDP, $LiJO_3$, $LiCOOH \cdot H\text{-}O$) sowie mechanische Bauelemente zur Justierung der Spiegel und zum Abstimmen der Laseremission durch Neigen der Filter und Kristalle geliefert. Die Kristalle sind zum Schutz der polierten Oberflächen in hermetisch abgeschlossenen Zellen mit Immersionsflüssigkeit eingebaut. Zeiss

Notizen

Kunststoffabfälle als Betonzuschlag

Wenn es sich auch nur um eine Fußgängerbrücke von 30 m Länge und 210 cm Breite handelt, die in Elgin (Bundesstaat Illinois) als erster Versuch errichtet wird, verdient dieser das Interesse der Kunststoffwirtschaft. Die Brücke wurde von dem Architekten *Robert Layer* entworfen und verbindet Walton Island, eine der Erholung der Bevölkerung dienende Insel, mit dem Festland, als Ersatz für eine hölzerne Brücke, die schon vor Jahren durch Fäulnis zerstört worden ist.

Die neue Brücke wurde von der Hoffer Plastics Corp., South Elgin, gestiftet. Sie enthält als Zuschlagmaterial anstatt Sand nahezu 2 t fein zerkleinerten Kunststoffschrott aus 25000 Flaschen. Diese erhalten damit einen sinnvollen Verwendungszweck, der so zum erstenmal praktisch unter Beweis gestellt wird.

Am Bau beteiligen sich Studenten des Instituts für Kunststofftechnik in Elgin, wo auch Robert Hoffer, Vizepräsident der Society of Plastics Industry, wohnt. Bi

Pfropfpolymerisiertes Naturleder

Aussichtsreiche amerikanische Versuche

Baumwoll- und Wollgewebe rüstet man in vielfältiger Weise mit Kunstharzen aus, um ihnen zusätzlich wünschenswerte Eigenschaften zu verleihen. Verhältnismäßig wenig ist auf diesem Gebiet mit tierischem Leder geschehen. Daher mögen Versuche eines Forschungsinstituts des amerikanischen Bundesministeriums für Landwirtschaft interessieren, bei denen verschiedene Lederarten pfropfpolymerisiert, also nicht nur mit irgendwelchen Kunstharzen beschichtet oder imprägniert wurden. Vielmehr vollzieht sich dabei zwischen dem Kollagen, dem leimartigen Eiweiß der Tierhaut, und einem Kunststoffmonomer eine molekulare Verbindung. Das Ergebnis ist ein völlig neuartiges, dauernd modifiziertes Leder.

Durch Pfropfpolymerisieren wird tierischem Leder eine höhere Festigkeit und größere Gleichmäßigkeit in der Struktur verliehen. Das bedeutet, daß das Ausgangsmaterial qualitativ verbessert wird und einige der sonst üblichen Bearbeitungsvorgänge überflüss g werden. Ferner nimmt das Leder Pigmente oder Farbstoffeb esser an und läßt sich beispielsweise wasserabweisend ausrüsten. Je nach den besonderen Erfordernissen bewirkt das Pfropfpolymerisieren, daß Leder steifer oder elastischer wird, wenn man ein entsprechendes Monomer in größeren oder kleineren Mengen benutzt und die Bearbeitungsweise verändert.

Mit diesen Problemen hat sich eine Gruppe von Chemikern des Landwirtschaftlichen Forschungsdienstes in den Vereinigten Staaten befaßt. Sie benutzten dazu bisher chromgegerbte Leder von Schafen, Schweinen, Kälbern und Rindern und ließen diese zusammen mit einem Monomer 24 Stunden lang in einer sogenannten Gerbertrommel laufen, bis sich das Monomer mit dem Kollagen zu einem neuen Polymer verbindet. Dazu sind Oberflächenentspannungsmittel und Initiatoren erforderlich, um die chemische Reaktion in Gang zu bringen. Da diese nur in Abwesenheit vom Sauerstoff vor sich geht, gibt man in die Gerbertrommel Kohlendioxid in Form von Trockeneis, um die Luft zu verdrängen.

Nur selten wird sich das Monomer restlos mit dem Kollagen des Leders ganz verbinden. Das nicht gebundene (Homopolymer) läßt sich mit gewissen Lösungsmitteln entfernen. Das verbleibende gebundene Polymer ist ein Maßstab für die Wirksamkeit des Verfahrens; den amerikanischen Chemikern gelang es, Leder mit bis zu 50 % Gewichtsanteilen gebundenem Polymer zu erzeugen.

Von einer Vielzahl von Monomeren und Monomerkombinationen ergaben zwei eine ganze Reihe veränderter Eigenschaften: Butylacrylat und Methylacrylat. Gibt man etwas Acryl oder Methacrylsäure zu diesen Acrylaten, dann wird das Homopolymer praktisch beseitigt. Butylacrylat verleiht dem Leder eine ungewöhnliche Elastizität, die bei Bekleidung oder Polstermöbeln erwünscht ist. Dagegen macht Methylmethacrylat das Material ziemlich starr, sogar zu starr, wie es erst schien. Nachdem es nun gelungen ist, diese Starrheit zu steuern, erweist sich das auf diese Weise entstandene widerstandsfähige Leder als ein aussichtsreiches Material für die Schuhfabrikation.

Amerikanische Gerbereien befassen sich jetzt mit dem Pfropfpolymerisieren von Leder auf industrieller Grundlage. Da es mit nur geringen Unkosten verbunden ist, mögen sich daraus manche technische und wirtschaftliche Vorteile ergeben. Bi

Anschrift: Eastern Regional Research Center, Philadelphia (Pennsylvania, USA)



Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Peter Grob, Dipl. Chem. HTL, Gerbestraße 2, 9242 Oberuzwil

Dr. René Traber, Mattweg 92, 4144 Arlesheim

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

Chronik



Karl Bernhard zum 70. Geburtstag

Vor zehn Jahren wurde das Wirken Herrn Professor Karl Bernhards anläßlich seines 60. Geburtstages an dieser Stelle gewürdigt *(Chimia 18* [1964] 60–61). Wer dem am 19. Februar 1974 nun in das achte Lebensdezennium Eintretenden begegnet, würde kaum glauben, daß zwischen diesen beiden Daten ein Zeitraum von zehn Jahren liegt, so vital und lebensnah wirkt der heutige Jubilar, und doch fiel in diesen Abschnitt der entscheidende Entschluß, sich aus dem aktiven Lehr- und Forschungsbetrieb zurückzuziehen. Es sei erlaubt, die wichtigsten Arbeiten Professor Karl Bernhards nochmals zusammenzufassen:

Schon früh wandte sich der Jubilar der Erforschung der Körperlipide zu; er tat es in einem Zeitpunkt, da dies durchaus noch nicht selbstverständlich war und er lange beinahe allein auf diesem Gebiet Pionierarbeit leisten mußte. In diese Frühzeit fiel seine Entdeckung, daß Essigsäure ein normaler Metabolit des Stoffwechsels ist, eine Entdeckung, welche für die biochemische Forschung der nächsten zwanzig Jahre wegweisend war. Professor K. Bernhard ist seiner Liebe zur Erforschung der Körperlipide bis zu seiner Emeritierung treu geblieben und durfte erleben, daß zahlreiche namhafte Forscher in seine Fußstapfen traten und daß heute die Biochemie der Lipide, hauptsächlich im Zusammenhang mit der Erforschung biochemischer Membranen und des Gehirnstoffwechsels, im Mittelpunkt des Interesses steht.

Professor K. Bernhard erkannte ebenfalls frühzeitig, namentlich nach seiner Begegnung mit Rudolf Schönheimer, die Bedeutung der Isotopentechnik für die biochemische Forschung. Recht eigentlich nach seiner Berufung auf den Lehrstuhl für physiologische Chemie in Basel im Jahre 1949 wurde er in Europa zum großen Lehrmeister dieser Methode. Davon geben die vielen jungen Wissenschafter ein beredtes Zeugnis, die in den folgenden Jahren nach Basel kamen, um hier diese Methoden zu erlernen.

Ein weiteres Forschungsgebiet, das mit der Anwendung der Isotopenmethode zusammenhing und dessen intensivere Bearbeitung ebenfalls nach der Berufung aufgenommen wurde, betraf jenes der Erforschung des Stoffwechsels körperfremder Substanzen, namentlich von Pharmaka. Auch hier wurde Pionierarbeit geleistet, lange bevor die entsprechenden Fragestellungen in das normale Forschungsprogramm der pharmazeutischen Industrie aufgenommen wurden. Es sei nur auf die Beobachtung hingewiesen, daß das Verhalten bestimmter körperfremder Substanzen stark von ihrem Verteilungskoeffizienten zwischen wäßriger und lipidhaltiger Phase abhängig ist.

Schließlich sollen hier die Arbeiten auf dem Ernährungsgebiet erwähnt werden. Die Untersuchungen, welche den Beweis erbrachten, daß Linolsäure vom Tierkörper nicht gebildet werden kann, sind bereits klassisch. Es folgen Untersuchungen über die Resorption fettlöslicher Vitamine, über die Bedeutung des Brotes als Vitaminträger, über biochemische Auswirkungen von Vitamin-E- und Biotin-Mangel und epidemiologische Untersuchungen zur Vitaminversorgung bestimmter Bevölkerungsgruppen. Gerade die letzteren Arbeiten zeigen, daß die Forschung Professor Karl Bernhards nie abstrakt war, sondern sich stets an konkreten Problemen orientiert hat und damit nicht nur zur Förderung der wissenschaftlichen Erkenntnis, sondern auch zur Lösung praktischer Probleme beigetragen hat, ein Postulat, das gerade in neuerer Zeit immer wieder an Wissenschafter herangetragen wird.

Das Leben für Professor Karl Bernhard wird nun in ruhigeren Bahnen dahinfließen. Neben seiner Stadtwohnung hat er sich ein Tusculum im Tessin geschaffen, in welches er sich gerne zurückzieht, um in Ruhe seinen Liebhabereien nachzugehen. Dies bedeutet jedoch nicht, daß die kulturelle und wissenschaftliche Welt ihn verloren hat. In zahlreichen Gremien, sei es als Mitherausgeber oder Redaktor wissenschaftlicher Zeitschriften oder als Mitglied der staatlichen Kunstkreditkommission – um nur einige Beispiele zu nennen –, stellt er sein reiches Wissen und sein unbestechliches Urteil der Öffentlichkeit weiterhin zur Verfügung. Möge der Jubilar noch lange Zeit in diesem Sinne wirken dürfen. O. W. und G. B.

ilmac

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



Gerold Schwarzenbach 70jährig

Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach, ehemaliger Vorsteher des Laboratoriums für anorganische Chemie der ETH Zürich, feiert am 15. März 1974 seinen 70. Geburtstag. Gerold Schwarzenbach wuchs in seinem Bürgerort Horgen ZH auf. An der ETH studierte er Chemie und promovierte 1928 bei Professor W. D. Treadwell. Anschließend ging er für ein Jahr nach England, wo er als Mitarbeiter von W. Bradley und R. Robinson organisch-synthetische Probleme bearbeitete. 1929 wurde er Assistent von Professor Karrer am chemischen Institut der Universität Zürich, und bereits ein Jahr später habilitierte er sich mit der Arbeit *Die Acidimetrie in verschiedenen Lösungsmitteln.*

Während er weiterhin den Anfängerunterricht in anorganisch-analytischer Chemie betreute, galt seine Forschung Problemen der physikalisch-chemischen organischen Chemie. Erwähnt seien die eingehenden Studien über den Einfluß von Ionenladungen und Substituenten auf die Acidität organischer Säuren, die quantitativen Bestimmungen von Keto-Enol-Gleichgewichten sowie die grundlegenden Studien über Farbenindikatoren. 1937/38 verbrachte Schwarzenbach als Rockefeller-Fellow Studienaufenthalte bei L. Michaelis am Rockefeller Institute for Medical Research in New York und bei L. Pauling am Caltech. 1942 wurde Schwarzenbach an der Universität Zürich zum Extraordinarius und 1947 zum Ordinarius für analytische Chemie ernannt. Kurz vorher begann er seine sorgfältig entwickelte potentiometrische Meßmethodik auch in der Komplexchemie anzuwenden. Innert kurzer Zeit erzielte er nun Schlag auf Schlag spektakuläre Resultate mit den sogenannten Komplexonen, wie z. B. den heute bestens bekannten Chelatliganden NTA und EDTA. Ursprünglich fand insbesondere deren analytische Anwendung (komplexometrische Titration) größtes Interesse. Doch bald zeigten sich ungeahnte Konsequenzen für das gesamte Gebiet der Chemie. Mit Schwarzenbach wurde Zürich zu einem der charakteristischen Kristallisationspunkte der weltweit einsetzenden «Renaissance der anorganischen Chemie».

1955 wurde Schwarzenbach als Nachfolger von Treadwell als o. Professor für anorganische Chemie an die ETH berufen. Das Lehrprogramm in anorganischer Chemie wurde grundlegend geändert, und insbesondere die Praktikumsausbildung wurde wegweisend für entsprechende Reformen an zahlreichen Universitäten Europas. Unvergeßlich sind die meisterhaften Experimentalvorlesungen, die für manchen jungen Studenten induzierend für die kommende Tätigkeit wirkten. An der ETH hat Schwarzenbach dem Forschungsgebiet der Komplexchemie zusätzliche Impulse gegeben. Grundlegende Einsichten über das Wesen von Säure-Basen-Prozessen sowie der Koordinationscharakteristik und Koordinationsselektivität sind mit dem Namen Schwarzenbach untrennbar verknüpft. Obwohl ein Pionier der messenden Komplexchemie, war Schwarzenbach stets interessiert an neuartigen Verbindungen und scheute sich nie vor heiklen präparativen Arbeiten. Dadurch konnte er manch theoretisch unlösbares Problem mittels einfallsreichem chemischem Umgehungsmanöver von hinten her souverän aufrollen.

Schwarzenbachs Verdienste sind immer wieder gewürdigt worden*. Von zahlreichen Anerkennungen seien hier lediglich erwähnt der Marcel-Benoist-Preis (1964) sowie die Verleihung des Ehrendoktordiploms der Universität Bern (1971).

Gerhard Geier

Nachwort der Redaktion

Professor Schwarzenbach gehörte von 1955 bis 1971 der Redaktionskommission der *Chimia* an. Die Redaktion dankt ihm für seine stete Hilfsbereitschaft und entbietet ihm die besten Glückwünsche für die Jahre der Emeritierung.

* Vgl. die zum 60. Geburtstag erschienene Würdigung in dem G. Schwarzenbach gewidmeten Band *Essays in Co-ordination Chemistry* (Verlag Birkhäuser, 1964) sowie diejenige in *Chimia 18* (1964) 111.

Berichte Informationen

The Chromatography Discussion Group

The aims and objects of the Group include provision of a Forum for the interchange of information and experience over the whole field of the Separation Sciences.

At present there are four Sub-groups concerned with:

Computer Applications
Pyrolysis
Liquid Chromatography
Life Sciences

Membership is world-wide and consists of both academic and industrial people with a professional interest in the subject.

Since 1956 the Group has held nine International Symposia and, in 1974, there is to be a Tenth International Meeting in Barcelona.

The Group prepares and edits «Gas and Liquid Chromatography Abstracts» which is published quaterly by Applied Science Publishers Ltd.

The Group sponsors at least two Scientific Meetings each year, often in conjunction with other organisations where there is a coincidence of interests.

Informations: The Publicity Officer, C. E. Roland Jones, 36, Green Lane, Redhill, Surrey RH1 2DF, Telephone Redhill (STD 0737) 64 057.

Naturstein und Kunststoff vertragen sich gut

Die zahlreichen neuen Werkstoffe, die uns die Chemiker in den beiden letzten Jahrzehnten beschert haben, beweisen ihre guten Eigenschaften vielfach besonders eindrucksvoll im Verbund mit anderen Materialien. Ein ansprechendes Beispiel dafür bietet eine neuartige Fassadenplatte aus Naturstein und glasfaserverstärktem Kunststoff.

Solche Platten haben sich in Schweden schon länger bewährt und werden seit einiger Zeit auch in der Bundesrepublik angeboten. Sie bestehen aus Polyesterharz und Glasfasermatten. In die Außenschicht aus besonders hochwertigem Harz ist Marmorbruch eingebettet.

Das neue Material verbindet die Vorteile massiver Natursteinplatten – das «natürliche» Aussehen, ihre Widerstandsfähigkeit und die leichte Pflege – mit Eigenschaften, wie sie eben nur die mit Glasfaser armierte Kunststoffbasis schafft: leichteres Gewicht, das sich bei Transport und Verarbeitung angenehm bemerkbar macht, hohe Bruch-

und Schlagfestigkeit und *last not least* auch ein günstiger Preis.

Die neuen Kombinationsplatten werden bis zur Größe von 125 × 300 cm geliefert und eignen sich für sogenannte hinterlüftete vorgehängte Fassaden ebenso wie für die Verlegung auf Sockeln und anderen Bauelementen. Ihre Bewährung haben sie bereits bei Hotel-, Schul- und Verwaltungsneubauten bestanden. Auch für die Altbaurenovierung bieten sie sich wegen des günstigen Preises und der unproblematischen Verarbeitung an.

Chemie-Nachrichten, Frankfurt

Team europäischer Wissenschafter für die Entwicklung eines Fusionsreaktors

Ein Team von sechs europäischen Wissenschaftern trat vor kurzem in dem in Culham befindlichen Laboratorium der britischen Atomic Energy Authority zusammen, um das Studium der Entwicklung des «Tokamak»-Reaktors aufzunehmen, der den vorletzten Schritt zur Schaffung einer neueren, reineren und praktisch unbegrenzten Quelle elektrischer Energie aufgrund eines billigen, reichlich verfügbaren Brennstoffes bilden könnte.

Kernfusion – die Verbindung der Kerne leichter Elemente, bei der eine enorme Energiemenge abgegeben wird (Prinzip der Wasserstoffbombe) – bedingt außerordentlich schwierige wissenschaftliche und technische Probleme, da ein Verfahren entwickelt werden muß, um das Plasma bei den für die Verschmelzung erforderlichen hohen Temperaturen einzudämmen. Die «Tokamak»-Maschine, ein ringförmiger Magnetfeldbehälter, stellt eine Teillösung dieses Problems dar. Das Team hofft, einen britischen Plan mit europäischen Empfehlungen zur Erzielung der bisher günstigsten Plasmabedingungen in Einklang zu bringen. Es dürfte etwa ein Jahr dauern, bis das Jet-Projekt ausgeführt ist, doch wurde bisher noch nicht entschieden, wo die Maschine gebaut werden soll.

U. K. Atomic Energy Authority, Culham Laboratories, Oxfordshire (England)

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 21. Februar: Prof. Dr. *H. C. Beyermann* (Laboratorium für Organische Chemie, Technische Hochschule Delft), Altes und Neues aus der synthetischen Peptid- und Protein-Chemie (im großen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 1. März: Prof. Dr. *H. R. von Gunten* (Universität Bern und EIR, Würenlingen), Gibt es Superschwere Elemente? (17.15 Uhr im mittleren Hörsaal des Neubaus des Anorganisch-Chemischen Instituts).

Chemische Gesellschaft Zürich. 20. Februar: Prof. Dr. *A. Weller* (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen), Spektroskopische Untersuchungen von Elektron-Übertragungsprozessen in Lösung (17.15 Uhr im Hörsaal D 2 des Chemiegebäudes der ETH).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 19. Februar: Dr. *Gosteli* (Woodward Research Institute, Ciba-Geigy AG, Basel), Prostaglandin-$F_2\alpha$-Synthese (17.15 Uhr im Hörsaal der Chemie-Institute der Universität).

Société Chimique de Genève. 11 mars: Professor *H. Aebi* (Président du Conseil Suisse de la Science, Berne), Problèmes de la recherche en Suisse (17 h. 30 à la salle 440, Sciences II, Université).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles – Section Chimie. 27 février: *J. Ravez* (Chargé de recherche au CNRS, Service de chimie minérale structurale, Université de Bordeaux I), Propriétés cristallographiques et thermodynamiques des fluoborates alcalinoterreux (17 h. 30 à l'Auditoire B 100 de l'EPFL).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 21. Februar: Dr. *E. Kramp* (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Elektrochemie in der Untersuchung der Kinetik der farbenphotographischen Verarbeitung (17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

SWISSPACK

Das Fachgebiet ist an der Messe in zwei Hauptsektoren aufgeteilt, nämlich die Verpackungsmittel und deren Rohstoffe sowie die Maschinen. Unter letzteren sind sowohl Maschinen zur Herstellung von Verpackungen als auch Verpackungsmaschinen und -automaten verstanden.
Im Vordergrund der verschiedenen Veranstaltungen, welche die Messe begleiten, steht insbesondere eine

Fachtagung

mit Themen über verschiedene Verpackungsprobleme. Die «World Packaging Organization», Hongkong, und die «European Packaging Federation», Den Haag, verleihen Auszeichnungen für die besten Verpackungen des Jahres.

6. Pro Aqua – Pro Vita

Die Angebote der abermals weit mehr als 300 Aussteller dieser Messe umfassen die neuesten Entwicklungen auf den Gebieten der Wasserbeschaffung, der Wasseraufbereitung und Abwasserklärung, der Luftreinhaltung und der Lärmbekämpfung.
Parallel zur Fachmesse finden wiederum *Fachtagungen* statt, die das Generalthema

«Energie und Umwelt»

unter den Aspekten von Wasser, Luft und Lärm beleuchten und deren aktuelle Vortragsthemen von kompetenten Referenten aus Europa und Übersee behandelt werden.

Ausland

Auszug aus den Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1974

21./22. Februar: Fachgruppe «Geschichte der Chemie» Vortragstagung in Frankfurt am Main
28./29. März: Fachgruppe «Medizinische Chemie», Vortragstagung in München
1. bis 3. April: Fachgruppe «Makromolekulare Chemie», Vortragstagung «Fortschritte auf dem Gebiet der faser- und folienbildenden makromolekularen Stoffe» in Bad Nauheim
1. bis 4. April: Euchem-Konferenz «Organische Elektrochemie», Schloß Elmau bei Mittenwald
8./9. April: Arbeitskreis «Chromatographie» in der Fachgruppe «Analytische Chemie», Vortragstagung in Tübingen
22. bis 26. April: Biochemische Analytik 1974, veranstaltet von der Deutschen Gesellschaft für klinische Chemie, der Gesellschaft Deutscher Chemiker mit den Fachgruppen «Analytische Chemie» und «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie» und der Gesellschaft für Biologische Chemie in München
8. bis 10. Mai: 10. Spektrometertagung in Den Haag (Niederlande)
8. bis 10. Mai: 1. Internationaler Kongreß über Kakao- und Schokoladeforschung, veranstaltet vom Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, München, ge-

meinsam mit dem Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie, Bonn, der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt, und der Internationalen Vereinigung für Kakao- und Schokolade (OICC), in München
12. bis 18. Mai: XXII. Fatipec-Kongreß, veranstaltet von der Fachgruppe «Anstrichstoffe und Pigmente» in Garmisch-Partenkirchen
19. bis 22. Mai: Fachgruppe «Wasserchemie», Jahrestagung in Konstanz (Bodensee)
10. bis 12. Juni: Analytikertagung in Lindau (Bodensee), veranstaltet von der Fachgruppe «Analytische Chemie» in der G D Ch, der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und Analytik im V Ö Ch, der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie und der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie
8. bis 13. September: Euchem-Konferenz «Geschmolzene Salze», in Freising bei München
9./10. September: Fachgruppe «Festkörperchemie», Vortragstagung «Grundlagen der Epitaxie» in Bad Neuenahr
17. September: Chemietag der G D Ch anläßlich der 108. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Berlin
18. bis 20. September: Fachgruppe «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie», Deutscher Lebensmittelchemikertag in Wiesbaden
23. bis 27. September: 2. Internationales Symposium über die Chemie der nichtbenzoiden aromatischen Verbindung, in Lindau (Bodensee)
10./11. Oktober: Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie», Vortragstagung «Chloridelektrolyse» in Leverkusen
24./25. Oktober: Fachgruppe «Waschmittelchemie», Gründungstagung in Erlangen
21./22. November: Fachgruppe «Photochemie», Vortragstagung in Konstanz (Bodensee)

Auskünfte: G D Ch-Geschäftsstelle, D-6000 Frankfurt am Main, Postfach 90 04 40.

sep/pollution 74

5. Internationale Ausstellung der öffentlichen Dienste, Umweltschutz und Umwelttechnik
Messegelände, Padua (Italien)
18. bis 22. Juni 1974

Auskünfte: Fiera Internazionale di Padova, Via N. Tommaseo 59, 35100 Padova (Italien).

Europäisches Symposium «Couputeranwendung bei der Prozeßentwicklung»

veranstaltet durch die Arbeitsgruppe «Routine-Rechenprogramme und Anwendung elektronischer Rechengeräte in der chemischen Technik» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen als 7. Symposium am 2. und 3. April 1974 in Erlangen.

Auskünfte: Dechema, D-6 Frankfurt am Main 97, Theodor-Heuss-Allee 25.

Bücher

Chemically Induced Magnetic Polarization. Herausgegeben von *A. R. Lepley* und *G. L. Closs*. VIII + 416 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1973. Gebunden £ 10.00.

Der Band stellt die erste vollständige Bestandsaufnahme von experimentellen und theoretischen Ergebnissen dar, die bis 1972 auf dem Gebiete der chemisch induzierten magnetischen Polarisation erzielt wurden. Er besteht aus Beiträgen aller namhaften Forschungsgruppen, die auf diesem Gebiet in Westeuropa und den USA tätig sind. Das Fischer entdeckten Kernpolarisation (CIDNP), während nur ein einziger Beitrag sich mit der Elektronenpolarisation (CIDEP) befaßt. Der Gesamteindruck, der sich beim Lesen Gewicht liegt eindeutig auf der 1967 von Bargon und ergibt, läßt sich wie folgt beschreiben: Mit Hilfe des Closs-Kaptein-Oosterhoff (CKO)-Radikalpaar-Modells konnten soweit (fast) alle CIDNP-Ergebnisse gedeutet werden. Die theoretische Grundlage des CIDEP ist weniger gesichert, doch wird auch hier ein dem CKO verwandtes Modell vorgeschlagen. Beide Effekte haben bereits eine Anzahl wertvoller Erkenntnisse in der magnetischen Resonanz vermittelt. Dagegen scheinen sich die großen Erwartungen, welche von organischen Chemikern insbesondere in die CIDNP-Methode gesetzt wurden, noch nicht erfüllt zu haben, waren doch die meisten mit der Methode untersuchten Reaktionen als solche mit einem Radikalmechanismus schon früher bekannt. Da das Buch von Spezialisten geschrieben wurde, und sein hohes Niveau dem der Originalliteratur entspricht, wendet es sich notwendigerweise an die Eingeweihten. Einem Forscher, der nicht auf diesem oder einem nahe verwandten Gebiet arbeitet, kann es nur schwerlich als eine Einführung in den CIDNP- oder CIDEP-Effekt dienen. Die Herausgeber schreiben im Vorwort, daß der Band «will allow the advanced undergraduate and graduate student to gain insight into both the theory and the application of spin polarization». Eine solche Behauptung ist sicher berechtigt. Ob aber ein Student – ohne die nötigen Vorkenntnisse in der Quantenmechanik und der magnetischen Resonanz – mehr als einen Einblick in die Methode zu gewinnen vermag, darf bezweifelt werden. Selbstverständlich ist das Werk jedem, der sich für die Entwicklung auf diesem Gebiet interessiert, wärmstens zu empfehlen, und man wartet bereits gespannt auf den nächsten Band.

F. Gerson

Chemistry of the Lower Atmosphere. Von *S. I. Rasool*. XII + 335 Seiten. Plenum Press, New York/London 1973. Gebunden $ 26.00.

Mit der Intensivierung der Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Luftverschmutzung hat sich einerseits der Stand der Kenntnisse über den Ist-Zustand verbessert, anderseits sind aber gerade damit zahlreiche neue Fragen aufgeworfen worden. Verschiedene dieser Fragen betreffen die Auswirkungen der Luftverschmutzung in meteorologischer und klimatischer Hinsicht. Diesbezüglich sind Kenntnisse über die sich in der Atmosphäre abspielenden Anreicherungs-, Transport-, Austausch- und Umwandlungsvorgänge sowie über die meteorologischen und geophysikalischen Kreislaufprozesse von hervorragender Bedeutung. Das vorliegende Werk befaßt sich mit diesem weitschichtigen Problemkreis unter Berücksichtigung des heute zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterials. Nachdem sich bis heute entsprechende Betrachtungen fast ausschließlich auf den Bereich der Biosphäre beschränkten, konzentriert sich der Autor auf die mannigfaltigen Vorgänge in der unteren Atmosphäre. Der ganze Stoff ist in sechs Kapitel gegliedert und behandelt die Bedeutung der natürlichen und anthropogenen Luftfremdstoffe für die Wolken- und Niederschlagsbildung. Ein breiter Raum wird den Austauschvorgängen in der Troposphäre gewidmet. Insbesondere wird auf die Zusammensetzung sowie das physikalische und chemische Verhalten der gas- und aerosolförmigen Luftfremdstoffe eingegangen, dann werden aber auch die Selbstreinigungs- und Austauschmechanismen für einzelne Stoffarten diskutiert. Eingehend werden schließlich die globalen Schwefel- und Kohlendioxidkreisläufe behandelt. Am Beispiel des Kohlendioxidkreislaufes werden verschiedene Austauschmodelle dargestellt und deren mathematische Behandlung diskutiert. Insgesamt ist es dem Autor gut gelungen, den derzeitigen Wissensstand übersichtlich zu ordnen und darzustellen, dann aber auch das

vorhandene Beobachtungsmaterial hinsichtlich seiner Aussagekraft kritisch zu würdigen. B. Böhlen

Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse. Von *F. Ehrenberger* und *S. Gorbach.* XVI + 452 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 129,–.

Mit der Herausgabe dieses Buches wird erfolgreich eine seit Jahren bestehende Lücke geschlossen. Das deutschsprachige Standardwerk für organische Mikroanalyse war bisher der «Pregl-Roth», dessen letzte, siebente Auflage vor sechzehn Jahren zu einem Zeitpunkt erschien, als in der Elementaranalyse eine Phase der Instrumentierung und Mechanisierung begann. Der Interessent für das vorliegende Buch fragt sich unwillkürlich: «Ist dieses Werk der würdige und zeitgemäße Nachfolger?» Wir bejahen diese Frage, wenn auch mit der Einschränkung, die sich die Autoren selbst auferlegten, indem sie sich mit der Beschreibung der Analysenmethoden der wesentlichsten Elemente der organischen Chemie, nämlich C, H, O, N, S, F, Cl, Br, J, P, begnügten. – Beide Autoren haben die Entwicklung der vergangenen zwanzig Jahre aktiv miterlebt. Dies findet seinen Niederschlag darin, daß sowohl die klassischen Methoden sehr eingehend beschrieben werden, als auch instrumentellen Verfahren breiter Raum gewidmet ist. Allerdings müssen wir feststellen, daß manche Beschreibungen, wie z. B. die Wiedergabe von Bedienungsvorschriften und Programmabläufen käuflicher Apparaturen, allzusehr ins einzelne gehen. In einer Neuauflage des Buches sollten Kürzungen zugunsten einer Erweiterung des Stoffes (z. B. Si-, As-, Wasser-, Molekulargewichtsbestimmung) in Erwägung gezogen werden. Nützlich wäre auch sicherlich eine kritische Gegenüberstellung verschiedener Methoden und Apparaturen. – Jeder Abschnitt beweist es, daß hier ein Buch von Praktikern für den Praktiker im Labor geschrieben wurde. Deshalb finden wir zahlreiche sehr nützliche Hinweise auf Reagenzien, Geräte und Hilfsmaterial mit Angabe der Lieferfirmen und je ein Kapitel über statistische Beurteilung von Analysenresultaten und über die Waage und Wägung. Neben Mikromethoden, die sicher mit Recht den überwiegenden Teil des Inhalts ausmachen, sind auch Methoden für größere und kleinere Substanzmengen sowie Spurenanalysen beschrieben. Die Röntgenfluoreszenzanalyse allerdings wird mit einem nicht sehr glücklich gewählten Beispiel nur kurz erwähnt, obwohl sie sich zur zerstörungsfreien Gehalts- und Spurenbestimmung der Hälfte der beschriebenen Elemente in organischer Matrix mit guter Genauigkeit einsetzen läßt. – Die Autoren haben eine beachtliche Leistung vollbracht: sie haben die einschlägige Literatur gesichtet, nachgearbeitet und verwertet, instruktive Zeichnungen und Photographien zusammengetragen sowie sich um klare Beschreibungen und Formulierungen bemüht. Zu kurz gekommen ist allerdings das Sachregister. Das Werk eignet sich nicht nur für den Neuling, dem es einen sehr breiten Überblick bietet, sondern ganz sicher auch für den Fachmann, der es als Fundgrube vergessener Methoden und als Nachschlagwerk apparativer Details und praktischer Tips schätzen wird. – Der Verlag hat dem Buch eine überaus ansprechende äußere Form gegeben. H. Wagner

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 18: *Silicon to Thiophene.* Par *F. D. Snell* et *L. S. Ettre.* Wiley-Interscience, New York/London 1971. XIV + 545 pages. Relié £ 21.25 (prix de souscription £ 17.55).

Avec ce 18e volume, cet ouvrage touche à la fin. Il a commencé en 1966, c'est dire que les parutions se sont succédées à un rythme régulier et rapide. Il n'en reste pas moins qu'en sept ans, l'analyse chimique a beaucoup progressé; de nouvelles méthodes importantes se sont développées (chimiluminescence, chromatographie liquide), et d'autres – telles que la méthode polarographique et l'absorption atomique par exemple – connaissent une évolution remarquable. Nous espérons donc que les auteurs compléteront cet ouvrage important et utile par des compléments, ce qui l'empêchera de vieillir. Ce tome commence par un vaste chapitre de 155 pages sur le silicium et ses composés inorganiques et organiques. Il est accompagné de 148 références et apporte une quantité de renseignements, de documents, de procédés, tout en donnant une image d'ensemble satisfaisante de la chimie analytique de cet élément. L'argent, par contre, est traité brièvement, mais présenté de façon claire et concise. Trop peut-être, en ce qui concerne l'électroanalyse, l'absorption atomique et l'activation. Viennent ensuite les savons, le sodium et une partie de ses sels. Le strontium, le styrène et polymères. Le sucre, le soufre et ses composés. Ce dernier chapitre est bien développé; outre l'essentiel, on y trouve un grand nombre de données qui rendront de grands services à l'analyste. Le chapitre concernant le thé est largement développé et fort intéressant. On y trouve une documentation d'autant plus utile qu'il n'est pas aisé de se la procurer ailleurs. D'autre part, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et les séparations sur couches minces sont bien décrites. Deux courts chapitres terminent ce volume: le thallium et les thiophènes.

Denys Monnier

Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. II. Herausgegeben von *J. Braunstein, G. Mamantov* und *G. P. Smith.* XI + 259 Seiten. Plenum Press, New York/London 1973. Gebunden $ 23.00.

Wie in Band I werden auch im zweiten Band einzelne Aspekte der Chemie geschmolzener Salze als unabhängige, in sich geschlossene Kapitel behandelt. Die vier Abschnitte befassen sich mit den folgenden spezifischen Möglichkeiten: K. E. Johnson *et al.* (Kapitel 3) berücksichtigt die Hochtemperaturverhältnisse bei Schmelzen mit Elementen der 8. Nebengruppe (Fe, Co, Ni – Ru, Rh, Pd – Os, Ir, Pt). K. W. Fung und G. Mamantov berichten über elektroanalytische Möglichkeiten und deren Entwicklungstendenzen (Kapitel 4). Die Gaslöslichkeit und Gasreaktionen behandeln S. N. Flengas *et al.* im 3. Kapitel. Zeitgemäß interessant – auch wenn es sich dabei nicht um «Salzschmelzen» im engeren Sinne handelt – sind die Ausführungen von J. E. Lind über organische Schmelzen in Kapitel 1. – Erschwerend bei einer von Fachleuten in Einzelabschnitten zusammengestellten Übersicht wirkt sich der ungenügende Zusammenhang (Zeichengebung) der einzelnen Abschnitte und die teilweise doch lückenhafte Erfassung aller Möglichkeiten aus. Positiv für den Fachmann sind dagegen die sehr reichhaltigen Literaturhinweise und die Übersichtstabellen in den Kapiteln 2 und 4. – Es ist zu betonen, daß sich diese Folge an Fachleute richtet; generelle Basisgesetze und Beziehungen sind daher Voraussetzung. Unter diesem Aspekt bietet auch der zweite Band dieser Folge jedem Interessierten eine Fülle an Information, Anregung und Hinweisen. A. Gäumann

Biosynthesis of Acetate-derived Compounds. Von *N. M. Packter.* XII + 203 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1973. Gebunden £ 4.95.

Die nicht ganz leichte Aufgabe, die Biosynthese der Lipide in einem inneren Zusammenhang darzustellen, hat der Verfasser vortrefflich gelöst, indem er den biologischen Grundbaustein, das Acetyl-Coenzym A, in den Mittelpunkt stellt und darauf nach streng biogenetischen Gesichtspunkten eine Systematik der Acetat-Abkömmlinge aufbaut. Entsprechend ist die Gliederung: Kapitel 1 schildert die Eigenschaften des Acetyl-CoA und seine allgemeine Bedeutung im Stoffwechsel. In den folgenden zwei Kapiteln wird die

Biosynthese der Fettsäuren dargestellt, und zwar gemäß den prinzipiellen Unterschieden der Enzymsysteme getrennt für Tiere und Pilze einerseits, und für Pflanzen und Bakterien andererseits. Weitere zwei Kapitel sind der Regulation der Fettsäuresynthese und dem Aufbau der Acyl-Lipide gewidmet. Daran schließt sich ein Kapitel über die Bildung der Polyketide (Phenole, Polyacetylene) an, die sonst meist als sekundäre Stoffe abgetan werden. Von den Isoprenoiden wird eine Auswahl besprochen, nämlich die Abkömmlinge des Farnesols (Steroide) und die des Geranylgeraniols (Carotinoide, Polyisoprenoide). Dabei kommen die Mono-, Sesqui- und Diterpene, von denen nur die letzte Gruppe am Beispiel der Gibberelline exemplarisch behandelt wird, etwas zu kurz. Die ausgewogene Dosierung von organischer Chemie, Reaktionsmechanismen und Beschreibung der Enzymsysteme ergeben eine gut verständliche und leicht lesbare Darstellung. Einzig in der Formelsprache wären übersichtliche Strichformeln der sparsam und gedrängt wirkenden Zeilen-Schreibweise oft vorzuziehen. Die Beschränkung auf das Wesentliche auch hinsichtlich der bis Mitte 1972 nachgeführten Literatur macht das Ganze leicht überblickbar. Das Werk, in seiner Konzeption zur Zeit wohl einzig, ist – ganz entsprechend der Absicht des Verfassers – sowohl dem Studenten als auch dem ausgewachsenen Wissenschafter, der sich für die Lipidbiosynthese interessiert, eine wertvolle Hilfe.

W. Eichenberger

Formation of C–C Bonds, Vol. I: *Introduction of a Functional Carbon Atom.* Von *J. Mathieu* und *J. Weill-Raynal.* XXIV + 495 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1973. Gebunden DM 128,–.

Die Knüpfung von C–C-Bindungen zum Aufbau von Kohlenstoffgerüsten ist eine der grundsätzlichen Aufgaben, die sich dem organischen Synthetiker immer erneut stellt. Neben den zahlreichen klassischen Reaktionen stehen ihm dazu die vielen in der neuen Literatur hinzukommenden Methoden zur Verfügung. Der Chemiker wird jede Hilfe ergreifen, die es ihm rasch und sicher gestattet, die enorme Fülle der angebotenen Methoden zu überblicken, um daraus seine Wahl treffen zu können. Das dreibändige Werk *Formation of C–C Bonds,* von dem heute der erste Band, *Introduction of a Functional Carbon Atom,* vorliegt, füllt deshalb eine oft empfundene Lücke in der Übersichtsliteratur. Die Grundlage für die Gliederung des Inhalts bildet die pauschale Strukturänderung vom Edukt zum Produkt, die durch eine Reaktion bewirkt wird. Ein sehr geschickt gewähltes Ordnungsprinzip, basierend auf: steigendem Oxydationsgrad der eingeführten Funktion – Einstufung von Heteroatomen in die Sequenz: Halogen, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff usw. – Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffatome, erschließt die komplexe Materie, so daß sich der Leser mühelos zurechtfindet. Der erste Band umfaßt klassische und moderne Methoden, welche die Einführung eines einzelnen mit funktionellen Gruppen versehenen Kohlenstoffatoms in ein Kohlenstoffgerüst erlauben. Von den über 40 Reaktionstypen, welche in 1900 Formelschemata und 150 Tabellen zusammengefaßt sind, seien die Hydroxymethylierung, die Mannich-Reaktion, die Formylierung, Carboxylierung und Cyanidierung als Beispiele erwähnt. Die Formelschemata, in welchen die eingeführten Struktureinheiten durch Rotdruck hervorgehoben sind, ermöglichen einen raschen und klaren Einblick in die wesentlichen Züge der Reaktionen. Ein kurz gefaßter Textteil orientiert jeweils über Reaktionsbedingungen und Anwendungsbereich. Die entsprechenden Beispiele sind in sehr übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt. Die vielen Literaturangaben finden sich jeweils unten auf der Seite des Zitates. Da die Formelschemata und der Textteil auf der linken, die Anwendungsbeispiele (in Tabellen) auf der rechten Seite aufgeführt sind, hat der Benützer einen optimalen Überblick über den gebotenen Stoff. Da der Preis angemessen ist, dürfte der vorliegende erste Band des dreibändigen Werkes für den Synthetiker von großem Interesse sein.

R. Scheffold

Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen. Von *N. N. Greenwood.* VIII + 185 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Broschiert DM 28,–.

Übersetzungen englischer oder amerikanischer Lehrbücher und Monographien ins Deutsche finden in der Regel keine große Gegenliebe, da im deutschen Sprachbereich großes Gewicht darauf gelegt wird, daß Studenten die englische Fachsprache ebenso erlernen wie die eigene. Hier ist eine Ausnahme zu verzeichnen, da das Gebiet der Festkörperchemie, und im besonderen der Nichtstöchiometrie, im deutschen Sprachbereich fast durchwegs an den Universitäten zu kurz kommt. Englischsprachige Literatur wird ignoriert, und die kontinentaleuropäischen Autoren benützen die beiden genannten Stichworte höchstens, um nach ein paar einführenden Seiten zur Festkörperphysik überzugehen. Es ist daher nicht genug zu loben, daß der Verlag Chemie das 1968 erschienene Büchlein von Greenwood durch H.-G. von Schnering und B. Kolloch übersetzen ließ und zu einem gerade noch erträglichen Preis anbietet. Greenwood erläutert im Vorwort. daß Festkörper mit Gitterdefekten sträflich vernachlässigt werden, während theoretisch-chemische Eintagsfliegen unverhältnismäßig viel Raum im Unterricht einnehmen. Er weist darauf hin, daß Elektrostatik und räumliche Geometrie mitnichten die anorganische Chemie ausmachen, und bringt richtigerweise zum Ausdruck, daß die zu behandelnden Begriffe über 35 Jahre lang die Elementarchemie kaum beeinflußt haben. Er schreibt dies einer «sklavenhaften Anhänglichkeit am Molekülkult» und dem «naiven Glauben an die allgemeine Anwendbarkeit der Daltonschen Gesetze» zu – für den Referenten ein weiterer Beleg dafür, daß es auch in der Chemie Ideologien gibt. Greenwood gibt auf den ersten 59 Seiten eine optimal geraffte Darstellung der anorganischen Kristallchemie, unter Berücksichtigung der Gitterenergie, der Beiträge der Ligandenfeldstabilisierung und der Abschätzung der Stabilität oder Instabilität hypothetischer Verbindungen. Einen alten Irrtum in dem letztgenannten kurzen Abschnitt haben die Übersetzer in einer Fußnote korrigiert, wo sie auf die Edelgasverbindungen hinweisen. Die Strukturtypen werden mustergültig beschrieben, indem sich oft mehrere Gesichtswinkel zur Versinnbildlichung eines bestimmten Gittertyps kombiniert vorfinden: das bildet die Grundlage für das Verständnis der nachfolgenden Übersicht über Defektstrukturen. Zunächst werden Defekte in stöchiometrischen Kristallen und vom Gesichtspunkt der Thermodynamik eingeführt. Ein kurzer experimenteller Einschub erläutert die Untersuchungsmöglichkeiten. Beim anschließenden Hauptkapitel über spezifische Defektstrukturen in stöchiometrischen Kristallen kommt nun die Chemie vollumfänglich zum Wort. Hier findet sich ein sachlicher Irrtum, der sich wegen nicht ganz nachgeführter Literatur eingeschlichen hat und der von den Übersetzern hätte korrigiert werden sollen: γ-Fe_2O_3 kann durchaus wasserfrei hergestellt werden, und seine Existenz ist keineswegs an die Gegenwart von Protonen im Gitter gebunden (S. 101). Das sechste Hauptkapitel behandelt die nichtstöchiometrischen Phasen und beginnt mit der Kontroverse von Dalton und Berthollet sowie der oft vergessenen Tatsache, daß Kurnakov schon 1914 eindeutige Befunde zugunsten Berthollets vorlegte. Wiederum schließt sich ein Abschnitt grundlegender thermodynamischer Betrachtungen an. Greenwood widmet schließlich ziemlich viel Raum den strukturellen Ursachen der Nichtstöchiometrie: Mikrodomänen, Überstrukturordnung, Scher-Struk-

turen (im Sinne von Wadsley und Hyde), «Magneli-Phasen». Ein Kapitel über experimentelle Methoden schließt die ausgezeichnete Monographie ab. Den Referenten hat an der deutschen Übersetzung die konsequente Verwendung der Schreibweise «Oxidation» statt «Oxydation» gestört. Es scheint sich in Deutschland noch immer nicht herumgesprochen zu haben, daß die Worte Oxid und Oxydation von zwei grundlegend verschiedenen Begriffen abstammen. Wer das noch immer nicht kapiert hat, möge sich an Hand von G. Schwarzenbachs Hauptvortrag an der 84. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie vom 22./23. September 1972 in Nyon (vgl. *Mitt. Lebensm. Hyg. 64* [1973] 22, insbesondere S. 26 oben) den Zusammenhang zwischen chemischen Elementarbegriffen und ihrer Übersetzung in die deutsche Schriftsprache zu Gemüte führen. Dies betrifft den Verlag Chemie so gut wie die Redaktion der *NZZ*. – Das Buch von Greenwood füllt eine Lücke bestens aus und kann sehr empfohlen werden. Es eignet sich für den Anfängerunterricht.

R. Giovanoli

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. 1, 86. Jahrgang, Erstes Januar-Heft 1974: Die Aktivierung von molekularem Sauerstoff, G. Henrici-Olivé und S. Olivé. – Strukturen der intermediären Komplexe bei der Friedel-Crafts-Acylierung, B. Chevrier und R. Weiß. – Biochemie natürlicher Proteinase-Inhibitoren, H. Tscheche.

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. 24, 45. Jahrgang, Dezember 1973: ACHEMA 1973. 17. Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen. – Anorganische Werkstoffe, H.-W. Lenz. – Kunststoffe im Apparatebau, Hj. Saechtling. – Werkstoffprüfung, K. Müller. – Laboratoriumseinrichtungen, W. Schramm. – Laboratoriumsgeräte, E. Brunner und F. Caesar. – Betriebsmeßgeräte, K. Hartmann und P. Schumacher. – Regler und Prozeßsteuergeräte, E. Kollmann und W. Diekers. – Chemische Verfahren, R. Conrad. – Shell-Verfahren zur Reinigung von Claus-Abgasen, W. Groenendaal und H. G. A. Kock. – 15 Jahre deutsche Korrosionsforschung im Forschungsprogramm Korrosion, H. Fischer. – Only one Earth, J. E. Schmidt.

Nr. 1, 46. Jahrgang, Januar 1974: Die Wissenschaft des Agglomerierens, H. Rumpf. – Zur Modellbildung und Dynamik des homogenen Rohrreaktors, G. Eigenberger. – Neue Wege künftiger Rohstoffsicherstellung unter Anwendung der Kernenergie, E. Merz, P. Proplesch, E. Zimmer. – Für die Berufspraxis: Teilchengrößenanalyse. 1. Darstellung und Auswertung von Teilchengrößenverteilungen, K. Leschonski, W. Alex und B. Koglin. – Synopsen: Ein Zellmodell für zweiphasige Reaktoren, M. Popovic, H. Kölbel. – Vergleich der Zellenmodelle mit Rücklauf und des Durchmischungsmodells für Blasensäulen-Reaktoren, M. Popovic und W.-D. Deckwer. – Schlitzlochbleche als Kolonnenfüllung. Teil I: Gasseitig kontrollierter Stoffaustausch in horizontalen Schlitzlochblechschichtungen, R. Daraktschiev, N. Kolev und G. Tschapkanowa. – Schlitzlochbleche als Kolonnenfüllung. Teil II: Druckverlust bei horizontalen Schlitzlochblechschichtungen, N. Kolev und R. Daraktschiev. – Efficiency of a Screw Mixer, V. V. Chavan and J. Ulbrecht. – Zur Stofftrennung durch partielle Kondensation bei hohen Dampfgeschwindigkeiten, G. A. M. Wondrak und F. Kohler.

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. 12, 97. Jahrgang, Dezember 1973: Additionsreaktionen reaktiver Einfachbindungen an Keten, H. Eck. – Zur Kenntnis der Epoxidreaktionen: Einwirkung von Epichlorhydrin auf Phenol in Gegenwart von Additiven, E. Fischer. – Das Prüfröhrchenverfahren und seine Entwicklungstendenzen, K. Leichnitz. – Verbindungen der Transuranelemente II, G. Koch. – Vorkalkulation von Chemieanlagen und Anwendungen summarischer Schätzmethoden des Anlagekapitalbedarfs, J. Schulze.

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. 12, 2. Jahrgang, Dezember 1973: Elektrochemie der Korrosion und des Korrosionsschutzes, E. Heitz und C. Loß. – Hochwertige Apparate aus Tantal und Zirkonium, K.-H. Heuschert. – Dünnschichtverdampfer mit extrem kurzer Verweilzeit der Einsatzstoffe, R. Billert. – Kühlen von Kunststoffgranulat durch Wendelförderer, W. Hunke. – Verbesserung der Auslaufeigenschaften bei der Silierung von Schüttgütern, G. Owerfeldt. – Sicherheitsbetrachtungen und Schutzmaßnahmen beim Umgang mit reaktionsfreudigen Chemikalien im technischen Maßstab, R. Schwanecke. – Ein Organisationsbeispiel industrieller Forschung und Entwicklung, G. P. Smith.

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, 60. Jahrgang, Dezember 1973: New Ideas of Space and Time, P. A. M. Dirac. – X-Ray Sources in Binary Systems, M. Reinhardt. Deutsches Krebsforschungszentrum Heidelberg, W. Wagner und Th. Wieland.

verfahrens-technik. Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Krauß old. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 12, 7. Jahrgang, Dezember 1973: Wirtschaftliche Methode zur Vakuumerzeugung bei mehrstufigen Entspannungsverdampfern, N. Azhari. – Wesentliche Merkmale der Wirbettverbrennung unter besonderer Berücksichtigung der Wärmeübergangskoeffizienten, K. Jansen, H.-D. Schilling, W. Peters. – Verbrennung von schwerem Heizöl in zirkulierender Wirbelschicht, H. W. Schmidt. – Entwicklung eines Grünfutterheißlufttrockners hoher spezifischer Leistung, Ch. von Zabeltitz. – Berechnung der axialen Konzentrationsprofile in gepulsten Siebboden-Extraktionskolonnen, H.-D. Bauermann, H. Wagner und E. Blaß. – Trocknung durch Infrarotstrahlung von Strahlwänden, B. Sinning. – Stoff- und Wärmeübergang beim Aufprall der Strömung aus einer Einzelringdüse auf eine Platte, M. Korger, F. Krizek. – Solekühlanlagen für die Chemie und Verfahrenstechnik, J. Petrmichl. – Oktoberinitiative – 4 × Technik und Umwelt in Düsseldorf vom 8. bis 19. Oktober 1973.

Forschung Wissenschaft

Chemische Systematik*

Von G. SCHWARZENBACH

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Eine Abschiedsvorlesung kann doch wohl nur den Sinn haben, Rückschau zu halten auf die Entwicklung der Wissenschaft, mit der man sich so lange beschäftigt hat, und zu versuchen, deren heutige Situation zu kennzeichnen. Das ist allerdings keine einfache Aufgabe, und ich möchte betonen, daß es sich lediglich um eine sehr persönliche Schau handeln kann. Es ist nicht zu vermeiden, Wertungen vorzunehmen, bei denen es sich um Ermessensfragen handelt, weil begrenzte persönliche Erfahrung und persönliche Veranlagung hineinspielen.

Es ist die traditionelle Aufgabe des Vertreters der Anorganischen Chemie, den Studierenden einen ersten Überblick zu geben über die allgemeine Chemie, d.h. über die Erscheinungswelt der Chemie sämtlicher Elemente. Wie ist dieser überwältigenden Fülle von Tatsachen beizukommen? In bezug auf die Methoden, mit denen dieses zu erreichen versucht wurde und wird, hat sich die Situation seit meinem Studienbeginn gewaltig verändert. Im Winter 1922/23 hörte ich in meinem ersten Semester die Einführungsvorlesung von HERMANN STAUDINGER, der nicht nur die Kohlenstoffverbindungen, sondern auch diejenigen der metallischen Elemente mit Hilfe der Valenzbegriffe KEKULÉS abhandelte. Drei Jahre nach dem Tod von ALFRED WERNER war von dessen Koordinationslehre – die an der Universität Zürich entstanden war – an der Nachbarhochschule noch kaum ein Einfluß zu spüren. Die damals eben frisch geborene elektronische Valenzlehre war auf dem europäischen Kontinent völlig unbeachtet geblieben.

Dank diesem etwas altmodischen Unterricht lernte ich das am Schluß des letzten Jahrhunderts in der Chemie übliche Denken kennen, so daß ich sozusagen alles persönlich miterlebt habe, was in unserem Jahrhundert die Chemie umgestaltet hat. Das größte Ereignis ist natürlich die Entwicklung der Atomphysik, was sich langsam auch auf die Chemie auszuwirken begann und zu einer drastischen Änderung chemischer Begriffe führte. Ein Vergleich moderner Lehrbücher mit solchen der Jahrhundertwende zeigt das eindrücklich. Welches ist nun heute die Situation, nachdem fast ein halbes Jahrhundert verflossen ist, seit es HEITLER und LONDON gelang, eine quantenmechanische Deutung der chemischen Bindung zu geben? Ist nun, nach so langer Zeit, die Chemie zur Physik der Elektronenhülle geworden, wie es DIRAC in den dreißiger Jahren voraussagte? Darauf möchte ich antworten, daß tatsächlich kein Grund besteht, daran zu zweifeln, daß die physikalische Natur der chemischen Bindung geklärt worden ist, und zwar wohl endgültig. Andererseits kann aber gar keine Rede davon sein, daß es gelungen wäre, die reiche chemische Phänomenwelt mit Hilfe physikalischer Prinzipien zu meistern, und ein solches Meistern ist doch wohl das Hauptproblem, wenn man allgemeine Chemie zu unterrichten hat. Dazu benötigen wir immer noch wesentlicher Begriffe aus der autochthon der Chemie entwach-

Tabelle 1. Entwicklungsgeschichte der Chemie

1677	*The Sceptical Chemist* (R. BOYLE)
~1700	Phlogiston-Theorie (G. E. STAHL)
1790	Sauerstoffverbrennungstheorie (A. L. LAVOISIER)
1807	Atomtheorie (J. DALTON)
1812	Dualistische Valenzlehre (J. BERZELIUS)
1860	Unitarische Valenzlehre (A. S. COUPER, A. KEKULÉ, A. M. BUTLEROV)
1869	Periodisches System der Elemente (G. I. MENDELÉEFF)
1874	Stereochemie (I. H. VAN'T HOFF, J. A. LE BEL)
1893	Koordinationslehre (A. WERNER)
1896	Radioaktivität (H. BECQUEREL)
1912/13	Atommodell: Kern und Elektronenwolke (E. RUTHERFORD, N. BOHR)
1913	Ordnungszahl = Kernladung (H. G. J. MOSELEY)
1913	Erste Kristallstruktur (W. L. and W. H. BRAGG)
1916	Elektrostatische Valenzlehre (W. KOSSEL)
1916/22	Elektronische Valenzlehre (G. N. LEWIS)
1927	Quantenmechanische Deutung der H_2-Molekel (W. HEITLER, F. LONDON)
1930	Elektronische Formulierung organischer Reaktionen (R. ROBINSON, C. K. INGOLD)
1934	Valence Bond Method (L. PAULING)
1935	Molecular Orbitals (R. S. MULLIKEN)
1950–55	Kristallfeld- und Ligandfeldtheorie (H. HARTMANN, L. E. ORGEL, J. S. GRIFFITH, C. K. JØRGENSEN)

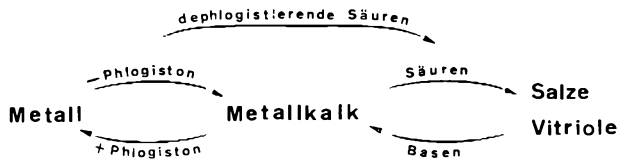
* Abschiedsvorlesung vom 30. November 1973

senen Systematik. Vielen ist das kaum mehr bewußt, weil es durch die Art und Weise, wie man heute Chemie zu unterrichten pflegt, verschleiert wird. Hier wäre mehr Ehrlichkeit am Platz! Ohne die vorausgegangene chemische Systematik wäre auch die Entwicklung der Atomphysik gar nicht möglich gewesen, und Systematik ist auch für die heutige chemische Forschung noch immer von erstklassiger Wichtigkeit. Ich möchte behaupten, daß chemische Systematik die fruchtbarste Methode ist, um die Physik der Elektronenhülle zu erforschen, wenn wir die Chemie tatsächlich so nennen wollen.

Mit einem Gang durch die Geschichte der Chemie möchte ich vorerst verdeutlichen, was unter chemischer Systematik zu verstehen ist (s. Tabelle 1). Jede Wissenschaft beginnt mit einer sauberen Beschreibung und Ordnung der Tatsachen. Dieses bereitete in der Chemie besondere Mühe. Das rationale Denken fand nur schwer einen Ansatzpunkt. Vorerst hatte man sich darüber klarzuwerden, was unter einem chemischen Element zu verstehen sei. Diese Problematik wird in ROBERT BOYLES *The Sceptical Chemist* diskutiert und dort auch die noch heute gültige Definition des chemischen Elementes gegeben. Ohne Zweifel war das der Beginn der wissenschaftlichen Chemie.

Die Aufgabe war nun klar formuliert: man hatte die Elemente zu suchen. Damals waren schon einige hundert Stoffe bekannt – Metalle, deren Kalke, zahlreiche Salze sowie Säuren und Basen. Welche von diesen Stoffen sind als Elemente zu bezeichnen, d.h. welche sind nicht in einfachere Stoffe spaltbar und kann man nicht aus einfacheren Stoffen zusammensetzen? Diese Frage wurde während des 18. Jahrhunderts beantwortet, und wir verdanken diese hervorragende Leistung der Phlogistontheorie. Ich glaube, daß dieser Erfolg auf eine Systematik der chemischen Reaktivität zurückgeht. Nach der damaligen Lehre gibt es zwei wesensverschiedene Reaktionstypen: Phlogistonübertragungen einerseits und Säure-Base-Prozesse andererseits (Schema 1). Die

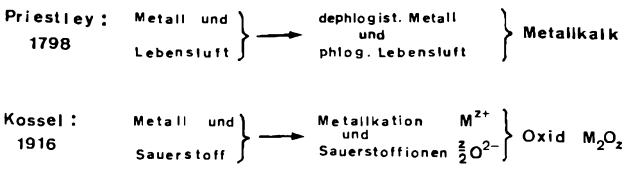
Schema 1. Phlogistonlehre



Herstellung genetischer Beziehungen zwischen Metall, Metallkalk und den Salzen war für die Entdeckung der Elemente äußerst wichtig, denn sie führte zu Überwindung des Glaubens an die Metallverwandlung. Man lernte das betreffende Metall in seinem Kalk und in seinen Salzen erkennen. Die Entstehung von Silber beim Abtreiben von Rohblei ist z.B. in der alchemistischen Literatur immer wieder als Metallverwandlung aufgeführt. Erst die Phlogistiker erkannten, daß das Silber schon im Rohblei enthalten ist, denn man kann es ja nachweisen in der Lösung des Rohbleis in Scheidewasser (HNO_3). Am Schluß der Phlogistonepoche stand fest, daß es viele Metalle gibt, die alle ihren typischen Kalk und ihre typischen Salze geben und die man nicht ineinander verwandeln kann. Der Befund, daß es so viele Elemente gibt, und nicht nur deren drei oder vier, wie man in den vorhergehenden Jahrhunderten glaubte, machte ein radikales Umdenken nötig.

Ich erwähne diese alte Geschichte nicht nur als ein Beispiel des Erfolges einer frühen Systematik. Die Unterscheidung der zwei Reaktionstypen der Phlogistonepoche ist auch deshalb bemerkenswert, weil sie mit unserer modernen Klassifikation übereinstimmt, nämlich der Unterscheidung der Redoxprozesse einerseits und der Säure-Base-Reaktionen andererseits. Auf einem langen Umweg, nach mehr als hundert Jahren, ist man wieder zu dieser einfachen Klassifikation der chemischen Reaktivität zurückgekehrt, was doch wohl zeigt, daß es sich um eine zweckmäßige Systematik handelt. Unsere heutige Auffassung der Redoxreaktionen als Elektronenübertragungen läßt erkennen, daß das alte Phlogiston in Beziehung steht zum heutigen Elektron, das Elektron als Stoff aufgefaßt, der sich mit anderen Stoffen verbinden kann. Die Analogie geht bis in alle Einzelheiten. Phlogiston ist das «metallische Prinzip» und wurde verantwortlich gemacht für die typischen Eigenschaften der Metalle, und in der Tat rühren diese von frei beweglichen Elektronen her. Das Phlogiston wird zugeführt mit Reduktionsmitteln wie Kohle, und diese Phlogistierungsmittel sind oft brennbar, was dem Phlogiston seinen Namen gab. Oxydationsmittel andererseits sind Dephlogistierungsmittel. PRISTLEY bezeichnete den von ihm entdeckten Sauerstoff als dephlogistierte Luft (oder Lebensluft), die eifrig bestrebt ist, Phlogiston aufzunehmen. In seiner letzten Publikation, *The Theory of Phlogiston Established* – eine Verteidigung gegen LAVOISIER –, wird ausgeführt, daß bei der Metallverbrennung Phlogiston vom Metall auf den Sauerstoff übertritt und das dephlogistierte Metall zusammen mit dem phlogistierten Sauerstoff den Metallkalk bilde, so wie wir heute durch Elektronenübertragung Metallionen und Sauerstoffionen bilden und dann diese zum Metalloxidgitter zusammensetzen (Schema 2).

Schema 2. Metallverbrennung



Diese Geschichte vom Phlogiston-Elektron lehrt uns noch etwas weiteres. Ordnungsprinzipien erscheinen oft in Form von Modellen und Bildern. Ihre Zweckmäßig-

keit sollte aber nicht beurteilt werden an Äußerlichkeiten solcher Bilder. Die alte Vorstellung des Phlogistons ist physikalischer Unsinn, und eben deshalb wurde sie von LAVOISIER bekämpft (Tabelle). Aber mit diesem so anfechtbaren Bild erreichte man eine sehr umfassende Systematik, die beim Übergang zur Theorie von LAVOISIER eingebüßt wurde. Für LAVOISIER war eine Oxydation nur noch eine Reaktion mit Sauerstoff – wie es ja im Namen zum Ausdruck kommt – und das Bewußtsein, daß analoge Prozesse mit anderen Chalkogenen oder mit Halogenen wesensgleich sind, war verlorengegangen. Das Ordnungssystem des Phlogistikers war allgemeiner, denn er konnte die Metalle auch mit Schwefel, Chlor und anderen Oxydationsmitteln dephlogistieren. Es ist deshalb begreiflich, daß sich zahlreiche Zeitgenossen von LAVOISIER, wie PRISTLEY und CAVENDISH, gegen dessen neues System wehrten, obschon es physikalisch so vernünftig war. Daß LAVOISIERS Ablehnung des Phlogistons, z.B. wegen dessen negativem Gewicht, die alten Systematiker nicht beeindruckte, beweist, daß es sich für diese um eine Abstraktion handelte und die stofflichen Aspekte des Bildes nicht für wichtig galten.

Heute erreicht man die Verallgemeinerung der Begriffe Oxydation (mit y und nicht mit i geschrieben, weil Sauerstoff nicht im Spiel zu sein braucht) und Reduktion damit, daß man sich die Reaktionen in zwei Schritten ablaufend denkt. Mit dem Redoxschritt erzeugen wir vorerst Atomionen und setzen erst diese zu den Verbänden zusammen. Wieder wird dabei eine Abstraktion vorgenommen, denn es ist klar, daß der Vorgang in Wirklichkeit nicht derart stufenweise vor sich geht. Die Abstraktion betrifft die Atomionen, deren Ladung lediglich formaler Natur ist [z.B. Mn(II), Mn(III), Mn(IV) in den verschiedenen braunschwarzen Manganoxiden, von denen die alten Chemiker schon wußten, daß ihr «Phlogistongehalt» variabel ist]. Wir nennen diese Ladung Oxydationszahl und stellen fest, daß wir wieder Mühe haben, eine strenge physikalische Definition zu geben. Solchen abstrakten Begriffen der chemischen Systematik begegnen wir auch später wieder.

Ich will nun schildern, wie das heutige Schema entstanden ist, und zur Entwicklungsgeschichte zurückkehren (Tabelle). Nachdem die häufigsten Elemente entdeckt waren, begann man sich für die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen zu interessieren. Das Resultat waren die stöchiometrischen Gesetze und DALTONS Atomtheorie das Produkt der rationalen Systematik dieser Erscheinung. Damit war die chemische Verbindungsbildung als Kombination von Atomen erkannt und das Hauptproblem der Valenzlehre tauchte auf, nämlich: Welches sind die Regeln, nach denen Atome sich miteinander verbinden? Die Antwort konnte nur durch eine Systematik der Verbindungen gefunden werden. Empirisch hatte man zu untersuchen, welche Atomkombinationen bestandfähig sind. Es entstanden nacheinander zwei radikal verschiedene Antworten auf die Frage nach den bei der Verbindungsbildung herrschenden Regeln, die mit dem Namen BERZELIUS einerseits und KEKULÉ andererseits verknüpft sind, nämlich die dualistische und die unitarische Valenzlehre.

BERZELIUS arbeitete fast ausschließlich mit Verbindungen metallischer Elemente und machte von der Elektrolyse regen Gebrauch, die nach der Entwicklung der Volta-Säule als Stromquelle möglich geworden war. Er kam dabei zur Überzeugung, daß das Reaktionsgeschehen durch elektrische Gegensätzlichkeit der Atome beherrscht werde (Schema 3). Die Annahme von polaren Atomen erlaubte ihm eine Ordnung der Elemente, die dem kontinuierlichen Übergang von den Metallen zu den Nichtmetallen zum Ausdruck bringt. Diese polaren Atome erlaubten zugleich, die Intensität der Wechselwirkung bei der Verbindungsbildung darzustellen, indem BERZELIUS die Elemente derart anordnete, daß zwei Elemente um so weiter voneinander entfernt sind, also um so gegensätzlicher sind in ihrer Polarität, je intensiver sie miteinander reagieren. Diese alte Polaritätsreihe entspricht unserer heutigen Ordnung der Elemente mit Hilfe der Elektronegativität. Analog wie das Phlogiston, sind auch die polaren Atome von BERZELIUS physikalischer Unsinn. Es lassen sich aber damit offen-

Schema 3. Polarität von BERZELIUS und Elektronegativität

BERZELIUS, 1843

O S N F Cl Br J P As Cr B C Sb Te Ti Si H

Polarität negativ → abfallend

H Au Pt Hg Ag Cu Bi Sn Pb Cd Co Ni Fe Zn Mn Al Mg Li Ca Sr Ba Na K

Polarität positiv → ansteigend

PAULING, 1939

F O N Cl Br J S C Au Pt P Te H As B Sb Hg Ag Cu Bi Si Sn Pb Co Ni Fe Cd Zn Cr Ti Mn Al Mg Li Ca Sr Ba Na K

Elektronegativität → fallend

Schema 4. Verbindungsbildung nach BERZELIUS

Element (1) + Element (2) → Binäre Verbindung
Binäre Verbindung (1) + Binäre Verbindung (2) → Ternäre Verbindung

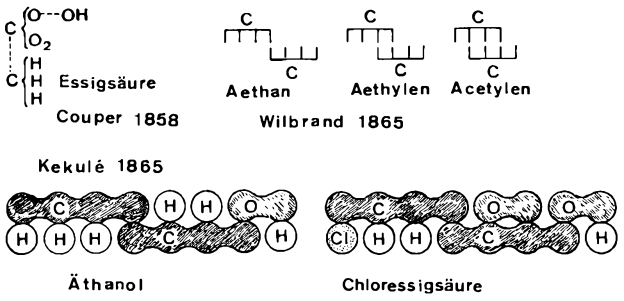
positiv und negativ bedeuten die Polaritäten der Atome bzw. die Restpolaritäten der binären Verbindungen

positiv		negativ			positiv		negativ		
S	+ 3 O		=	SO_3	Pt	+ 4 Cl		=	$PtCl_4$
2 Na	+ O		=	Na_2O	K	+ Cl		=	KCl
Na_2O	+ SO_3		=	$Na_2O \cdot SO_3$	2 KCl	+ $PtCl_4$		=	$2\,KCl \cdot PtCl_4$
Fe	+ 3 Cl		=	$FeCl_3$	Ni	+ O		=	NiO
2 H	+ O		=	H_2O	NiO	+ SO_3		=	$NiO \cdot SO_3$
$6\,H_2O$	+ $FeCl_3$		=	$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	$6\,NH_3$	+ $NiO \cdot SO_3$		=	$NiO \cdot SO_3 \cdot 6\,H_2O$

sichtlich Beziehung wiedergeben, die wesentlich sind. Es handelt sich um die Charakterisierung der Elemente als Metall oder Metalloid. Die Polarität der Berzeliusschen Atome ist ein Maß für die Gegensätzlichkeit Metall–Nichtmetall. Ein solches Maß ist für die Chemie grundlegend wichtig, und es ist bemerkenswert, daß es auch heute Schwierigkeiten macht, ein solches Maß zu finden, welches sich physikalisch einwandfrei definieren läßt. Unser heutiger Begriff der Elektronegativität ist in dieser Beziehung ja keineswegs befriedigend.

Die dualistische Valenzlehre leistete noch etwas Weiteres. Da sich die Polaritäten der Atome bei der Kombination nicht völlig kompensieren sollen, verbleibt nach BERZELIUS auf den binären Verbindungen noch eine gewisse Restpolarität, so daß sie sich untereinander nochmals verbinden können zu Verbindungen höherer Ordnung. Die Zahl solcher Verbindungen zwischen Verbindungen war schon zu BERZELIUS' Zeiten überwältigend groß. Man hatte aber keinerlei Mühe mit deren Formulierung (Schema 4). Wir werden gleich sehen, daß die unitarische Valenzlehre bei diesen Verbindungen höherer Ordnung in Schwierigkeiten geriet.

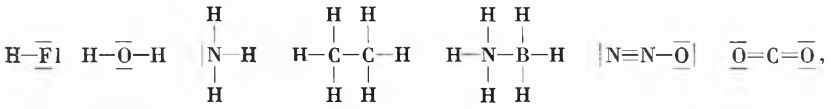
Schema 5. Unitarische Valenzlehre



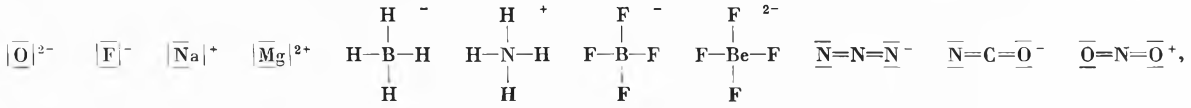
Nach dem dualistischen Prinzip war es aber nicht erlaubt, gleichartige Atome miteinander zu verbinden. Die Behauptung AVOGADROS, wonach die gasförmigen Elemente diatomare Molekeln enthalten, wurde deshalb von BERZELIUS mit Vehemenz abgelehnt, und die Verbindungen des Kohlenstoffs, die ab 1830 aus pflanzlichem und tierischem Material in rasch wachsender Zahl isoliert wurden, konnten nur gezwungen formuliert werden. Offensichtlich handelte es sich um Stoffe eines ganz andern Typs, die ein anderes Ordnungsprinzip benötigten: die unitarische Valenzlehre (Schema 5). Gegensätzlichkeit ist nun kein Erfordernis mehr für die Verbindungsbildung, und man kann sowohl gleiche als auch ungleiche Atome miteinander verknüpfen. Wichtig ist in der neuen Lehre die Anzahl solcher Verknüpfungsstellen am Atom, KEKULÉS Atomizität. Die Existenz optischer Isomerer machte es weiter (VAN T'HOFF, LEBEL 1874) notwendig anzunehmen, daß diese sogenannten Valenzen – von KEKULÉ als Buckel seiner wurstförmigen Atome verbildlicht – in bestimmte räumliche Richtungen ausstrahlen. Mit der Regel, daß diese vorgegebenen Valenzen an den Atomen abzusättigen seien, wobei keine freie Valenz übrigbleiben darf, gelang es, die Verbindungen, welche die Nichtmetalle untereinander bilden, insbesondere die Kohlenstoffverbindungen, fast lückenlos abzuleiten. Diese unitarische Valenzlehre war ein enormer Erfolg und öffnete tatsächlich das Tor zur Welt der organischen Chemie. Sie versagte aber andererseits bei der Chemie der metallischen Elemente, was den Anstoß gab zur Schaffung der Koordinationslehre.

Um die Jahrhundertwende bestanden zwei Ordnungsschemata, deren Regeln unvereinbar schienen und einander widersprachen: das unitarische Prinzip für die Verbindungen der Metalloide, vor allem des Kohlenstoffs, und das dualistische Prinzip für die Chemie der Metalle. Das Kunststück, diese zwei sich scheinbar ausschließenden Schemata zu vereinigen, glückte G.N. LEWIS. Auch diese hervorragende Leistung verdanken wir im wesentlichen der chemischen Systematik. Von der Physik wurde zwar RUTHERFORDS Atommodell übernommen, und bereits hatte MOSELEY gezeigt, wie man die Kernladung ermitteln kann, so daß die Zahl der Elektronen in der Hülle bekannt war. Über das Verhalten dieser Elektronen stellte LEWIS aber Postulate auf, die physikalisch nicht nur unbegründet, sondern gera-

dezu phantastisch waren*. So wird angenommen, daß die Elektronen keineswegs um den Kern laufen, wie es RUTHERFORD und BOHR lehrten, sondern stationär verteilt seien, sowie daß Atome über Elektronenpaare miteinander verknüpft werden können. Zusammen mit dem Postulat, daß bei der Verbindungsbildung die Atome die mystische Tendenz hätten, sich mit soviel Elektronen zu umgeben wie die Edelgasrümpfe, gelingt es bei den leichten Elementen, sowohl die Molekeln der Metalloidchemie abzuleiten (in den Beispielen bedeutet jeder Strich ein Elektronenpaar):

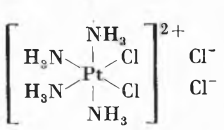


als auch die Atom- und Komplexionen der Salze:



sowie die endlosen Verbände ionischer und kovalenter Kristallverbindungen (z.B. das vorwiegend salzartige Natriumfluorid $NaF_{6/6}$ und das vorwiegend kovalente Berylliumfluorid $BeO_{4/4}$, dem Sphaleritstruktur zukommt).

Die Ionen der Salze treten dabei erstmals als selbständige chemische Spezies in Erscheinung, während sie früher Dissoziationsprodukte von Molekeln waren (ARRHENIUS). Ohne die Unterscheidung ionischer und kovalenter Bindungen hätte LEWIS die Oktettregel nicht entdecken können. Die Anregung dazu waren WERNERS Formeln seiner Metallkomplexe, in denen beide Bindungstypen vorkommen, z. B. ionisch und kovalent gebundenes Chlor in folgendem Platin(IV)-Komplex:



Die WERNERsche Bezeichnung «ionogen» (ionenbildend) wurde zu «ionisch», und die neue Auffassung vom Wesen der Salze als Ionenkonglomerate war auch in Übereinstimmung mit den ersten bekannt werdenden Kristallstrukturen (Tabelle 1).

Die Elektronentheorie von LEWIS leistet als Ordnungsprinzip gleichzeitig etwa dasselbe, was die unitarische und die dualistische Lehre (in Form der Auffassung KOSSELS, s. Tabelle) zusammengenommen fertiggebracht hatten. Dabei erkennt man, daß eine Brücke besteht zwischen den früher getrennten Welten, nämlich ein kontinuierlicher Übergang zwischen der völlig unpolaren kovalenten über die polare kovalente zu der extrem polaren Ionenbindung (als Beispiel diene die zunehmende Polarität der Bindung bei den Fluoriden der Elemente der ersten kleinen Periode: F_2, OF_2, NF_3, CF_4, BF_3, $BeF_{4/4}$, $NaF_{6/6}$).

WERNERS Koordinationslehre wurde erst durch die Elektronentheorie in vollem Umfange verständlich. Wie es KOSSEL 1916 vorgeschlagen hatte (Tabelle), ist es zweckmäßig, bei der Ableitung der Verbindungen der metallischen Elemente vorerst durch Elektronenaustausch Atomionen zu bilden und erst diese zu den Verbänden zusammenzusetzen:

Atome $\xrightarrow[\text{Redoxschritt}]{}$ Atomionen $\xrightarrow[\text{Koordination}]{}$ Verbände

Die Aufteilung in den Redoxschritt und die Koordination ist aber nur ein Formalismus, der es erlaubt, Stöchiometrie und Struktur mit zwei voneinander unabhängigen Zahlen zu kennzeichnen. Daß das notwendig ist, hatte WERNER gezeigt und ist die wesentliche Aussage seiner Koordinationslehre. Im Gegensatz zu KOSSELS Ansicht, ist die Koordination der Atomionen aber nicht lediglich eine Angelegenheit von Coulomb-Kräften, was die Koordinationsselektivität eindeutig zeigt. Die Atomionen des Schemas sind keine physikalische Realität, sondern eine Abstraktion. Sie tragen eine lediglich formale Ladung, deren Vorzeichen sogar umstritten sein kann, wenn Ligandelement und Metall von etwa derselben Elektronegativität sind. Die Bedeutung als stöchiometrische Wertigkeit verliert diese Ladungszahl

* In dieser Beziehung ist folgender Satz aus der Arbeit «The Atom and the Molecule» (*J. Amer. Chem. Soc. 38* [1916] 762, 773) bemerkenswert: "We must first of all, from a study of chemical phenomena, learn the structure and the arrangement of the atoms, and if we find it necessary to alter the law of force between the charged particles at small distance, even to the extent of changing the signe of that force, it will not be the first time in the history of science that an increase in the range of observational material has required a modification of generalizations based upon a smaller field of observation."

(Oxydationsstufe) aber auch in solchen Fällen keineswegs, was folgende Besipiele illustrieren:

Fe(II) in $Fe(CN)_5NO$, Fe(O) in $Fe(CO)_5$, Fe(−II) in $Fe(CO)_3NO$ und in $Fe(CO)_4^{2-}$

Da man derart die Elemente in ihren Verbindungen mit zwei Zahlen kennzeichnet, kommt man folgerichtig auch zu einer Systematik der chemischen Reaktivität, denn beim Reaktionsgeschehen kann es sich um eine Änderung der Oxydationszahl (Redoxprozesse) oder um eine Änderung der koordinativen Verhältnisse (Säure-Base-Prozesse) handeln. Die beiden Reaktionstypen können natürlich auch miteinader gekoppelt sein. Damit ist man zu den zwei Reaktionsklassen der Phlogistonzeit zurückgekehrt. Es ist bemerkenswert, daß diese Einteilung schon so früh vorgenommen wurde und sogar älter ist als die Atomtheorie. Das läßt vermuten, daß sich die Klassifikation auch erscheinungsmäßig begründen läßt, was in der Tat der Fall ist. Allgemein reagiert ein Oxydationsmittel mit Reduktionsmitteln oder umgekehrt, aber nicht mit Säuren oder Basen. Analogerweise ist eine Säure eine Antibase und eine Base eine Antisäure. Der äußere Aspekt von Vorgängen, bei denen sich die koordinativen Verhältnisse ändern, kann zwar sehr verschiedenartig sein, denn sie umfassen Protonübertragungen, Ligandsubstitution bei Metallkomplexen (z.B. Komplexbildung und Komplexzerfall in Lösung) sowie die Ausfällung von Niederschlägen und deren Auflösung. Man kann aber zeigen, daß bei analogen stöchiometrischen Verhältnissen und genügend negativer freier Enthalpie der Vorgänge auch die Phänomene völlig analog sind, wie man erkennt, wenn etwa die alkalimetrische Titration einer Protonsäure mit der komplexometrischen Titration eines Metallions oder einer argentometrischen Fällungstitration verglichen wird. Einem *p*H-Indikator entspricht ein auf Metallionen ansprechender Indikator und der Katalyse durch Wasserstoffionen diejenige durch metallische elektrophile Zentren.

Der Wille zur Systematik ist zu allen Zeiten die Triebfeder des Fortschrittes in der Chemie gewesen. Immer dann, wenn es jeweils gelang, ein zweckmäßiges neues Ordnungsprinzip zu finden, kam es zu einer raschen Entwicklung (Tabelle). Der von den Phlogistikern vorgenommenen Klassierung der Reaktivität verdanken wir die Entdeckung der ersten, wichtigsten Elemente. Die Systematik der Stöchiometrie führte zur Atomtheorie. Während der Zeit von BERZELIUS hat sich die Zahl der bekannten Elemente wesentlich erhöht und die Zahl der bekannten Metallverbindungen vervielfacht. Besonders beeindruckend war der Einfluß der unitarischen Valenzlehre auf die Entwicklung der organischen Chemie. Es ist behauptet worden, daß sich die organisch-chemische Industrie zuerst in Deutschland und in der Schweiz entwickelte, weil KEKULÉ im deutschen Sprachraum wirkte und publizierte. Die Koordinationslehre hat die Chemie der metallischen Elemente stark gefördert, so daß sich die Zahl bekannter Metallkomplexe innerhalb weniger Jahre vervielfachte. Die elektronische Valenzlehre wirkte sich weniger auf die präparative Chemie aus, offenbar, weil sie ja zunächst eine Neuinterpretation und Zusammenfassung der älteren dualistischen und unitarischen Ansichten war. Die Lehre von LEWIS löste aber eine rege Forschungstätigkeit mit Hilfe kinetischer Methoden aus, da sie Begriffe schuf, die eine Systematik des Reaktionsgeschehens ermöglichten. Die neue Lehre inittierte die Aera der sogenannten «physical organic chemistry». Als Ursachen der Reaktivität erkannte man elektrophile, nukleophile und radikalische atomare Zentren, also sozusagen saure, basische und oxydierende bzw. reduzierende Reaktionsorte.

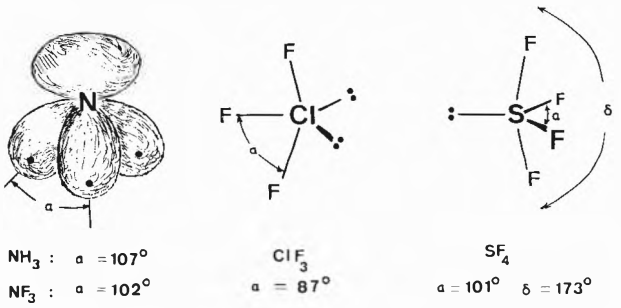
Ohne die Ergebnisse der chemischen Systematik wäre auch die Entwicklung der Atomphysik nicht möglich gewesen. Es waren die Chemiker, welche die Elemente entdeckten und deren atomaren Aufbau postulierten. Postulate einer zweckmäßigen Systematik können aber nicht mehr als Hypothesencharakter haben. Tatsächlich galt die Existenz der Atome noch gegen Ende des letzten Jahrhunderts als umstritten. Erst die Entdeckung der Radioaktivität und das Aufleuchten einzelner atomarer Geschosse auf dem Szintillationsschirm behob die letzten Zweifel an deren Existenz.

Auch die erstaunlich originellen Postulate der autochthon chemischen Systematik von LEWIS, die elektronische Valenzlehre der zwanziger Jahre, nämlich die Behauptung, daß die Elektronen der Atome nicht um den Kern laufen, sondern stationäre Positionen halten, sowie daß eine Atomverknüpfung durch Elektronenpaare bewerkstelligt werde, können natürlich nicht als Vorwegnahme wichtiger Aussagen der Quanten- und Wellenmechanik gelten. Erst die Arbeit von HEITLER und LONDON zeigte, daß die von den Chemikern postulierten Elektronenpaarbindung tatsächlich eine Konsequenz der Quantentheorie ist. Eine grundlegende chemische Erscheinung war damit auf die neue Axiomatik der Physik zurückgeführt. Die Erkenntnis, daß sowohl die Physik als auch die Chemie im Prinzip auf dieselben Grundgesetze zurückgehen, die beiden Wissenschaften also eine Einheit bilden, ist fundamental wichtig.

Das bedeutet nun aber keineswegs, daß jetzt auch die Chemie, so wie es in der Physik üblich ist, die Erscheinungen deduktiv aus dem Grundgesetz – der Schrödinger-Gleichung – herleitbar wären. Ein solches Vorhaben scheitert an mathematischen Schwierigkeiten und der Komplexität der chemischen Erscheinungswelt. Lediglich für ganz einfache Fälle können solche «ab initio»-Rechnungen durchgeführt werden. Aber auch ohne unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten wäre die Schrödinger-Gleichung ungeeignet, die Grundfrage der chemischen Valenzlehre nach den bestandfähigen Atomverbänden zu beantworten. Man hätte die Gleichung ja für alle denkbaren Atomkombinationen zu lösen in allen möglichen geometrischen Abständen – ein nicht zu bewältigendes Vorhaben.

Um die chemische Erscheinungswelt tatsächlich in Griff zu bekommen, sind wir auch weiterhin auf die Herleitung der Ordnungsprinzipien aus der Erfahrung angewiesen. Tatsächlich hat PAULING, dessen Arbeiten in den dreißiger Jahren sehr populär wurden, auf die autochthon-chemische Valenzlehre seines Lehrers LEWIS zurückgegriffen, diesen nun aber einen physikalischen Aspekt gegeben. Die für die unitarische Valenzlehre typischen, vom Atom ausgehenden, gerichteten Valenzen werden zu Atomorbitalen und können dann mit den Orbitalen eines zweiten Atoms kombiniert werden, wenn eine Bindung erzeugt werden soll. Je nachdem es sich um ein elektrophiles, radikalisches oder nukleophiles Atom handelt, sind die Atomorbitale des ersten Reaktanden leer, einfach oder doppelt mit Elektronen besetzt. Der Zahl der experimentell beobachteten Bindungen und der empirisch festgestellten Geometrie der Bindungssphäre kann durch die Wahl eines geeigneten Hybridisierungssatzes Rechnung getragen werden.

Schema 6. Raumbeanspruchung von Atom- und Molekelorbitalen



Der Name «Valence Bond Method» weist deutlich darauf hin, daß auf die chemische Valenzlehre zurückgegriffen worden ist, aber der physikalische Aspekt des Modells verführt offenbar viele dazu, zu vergessen, daß im Grunde genommen die Phänomene keineswegs aus grundlegenden physikalischen Gesetzen hergeleitet werden, sondern einfach empirische chemische Erfahrung wiedergegeben wird. Andererseits bringt die physikalische Interpretation der chemischen Valenzregeln unbedingt Vorteile. Sie macht es verständlich, daß einsame und verbindende Elektronenpaare Raum beanspruchen, so daß man Stereochemisches zum Ausdruck bringen kann, wie es in den dreißiger Jahren schon SIDGWICK zeigte und GILLESPIE-NYHOLM neuerdings weiter ausführten (Schema 6). Es gelingt, die geometrische Gestalt einer Fülle von Molekeln und Molekelionen auf wenige Postulate zurückzuführen, welche die Ausdehnung der Orbitalräume betreffen. So wird postuliert, was auch physikalisch einleuchtend ist, daß einsame Elektronenpaare mehr Raum beanspruchen als bindende und der Raumbedarf der letzteren noch von der Polarität der betreffenden Bindung abhängt. Man beachte, daß diese Postulate keineswegs physikalisch hergeleitet werden; deren Rechtfertigung liegt einzig darin, daß sie sich als nützlich für die Systematik erweisen. Bei den Metallkomplexen kann man mit der VB-Methode nicht nur die Koordinationsgeometrie wiedergeben, sondern auch das magnetische Verhalten, indem man die äußeren Elektronen des metallischen Zentralatoms in den nicht für die Bindungen beanspruchten *d*-Orbitalen unterbringt. Auch hier handelt es sich einfach um Wiedergabe empirischer chemischer Erfahrung.

Die VB-Methode verzichtet bewußt auf energetische Aussagen. Angeregte Zustände der Molekeln haben keinen Platz in diesem Schema. Durch eine Erweiterung zum Molekel-Orbital-Schema kann man diesen Mangel beheben. Atom- und Molelorbitale erscheinen nun auf einer Energieachse, so daß man elektronische Anregung darstellen kann. Ein solches MO-Schema eignet sich deshalb für eine Systematik und zum Faktorisieren von Spektraldaten, z. B. der Metallkomplexe in der Ligandfeldtheorie. Im Prinzip sollten sich MO-Schemata auch zum Systematisieren von thermodynamischen und kinetischen Daten eignen, d. h. zur Wiedergabe von Bindungsenergien und Aktivierungsenergien. Ganz allgemein zeigt sich aber, daß eine Systematik physikalischer Daten wesentlich leichter gelingt als diejenige chemischer Erfahrung.

Ich habe Sie im Eiltempo durch die Geschichte der Chemie geführt, um zu zeigen, wie vielfach und wichtig die Erkenntnisse sind, die einfach dadurch gewonnen wurden, daß man nach den besten Ordnungsprinzipien für das Tatsachenmaterial suchte. Weiter wollte ich klarmachen, daß auch die modernen Ansichten unentbehrliche Elemente aus der autochthon-chemischen Systematik enthalten. Schließlich möchte ich behaupten, daß Systematik immer noch von erstklassiger Wichtigkeit ist, und ein enger Kontakt mit der experimentellen Phänomenwelt nicht ersetzt werden kann durch eine mehr theoretische Ausbildung. Das gilt insbesondere für die Chemie der schweren Elemente, also die Metalle, denn die Schwierigkeiten einer theoretischen Behandlung steigen natürlich mit wachsender Elektronenzahl des Atoms gewaltig an.

Der Systematiker ist ein Pragmatiker, dem die Tatsachen wichtiger sind als theoretische Vorstellungen. Zwar kann er nicht auskommen ohne die letzteren, denn erst die Theorie erlaubt es ihm, die Tatsachen zu ordnen und zu überblicken. Gleichzeitig steht er aber den noch nicht verifizierten Aussagen der Theorie kritisch gegenüber. Chemische Theorien haben nicht denselben Charakter wie physikalische, weil ihre Aussagen viel weniger sicher sind und ihr Gültigkeitsbereich viel beschränkter. Das gilt auch heute, trotz des physikalischen Aspektes moderner Modelle. Diese Situation gründet natürlich in der Komplexität des chemischen Geschehens, die es verunmöglicht, ausgehend von einem sicheren Grundgesetz durch Deduktion die Phänomene zu erfassen. Man muß sich mit Deduktionen unter großzügiger Vereinfachung zufrieden geben. So unterschlägt die elektrostatische

Valenzlehre – die auf KOSSEL zurückgeht (Tabelle) – die Kovalenz und betrachtet lediglich die Auswirkung von Coulomb-Kräften zwischen vorgebildeten Ionenkugeln. Für Verbindungen ausgesprochener Metalle mit stark polaren Bindungen ist diese elektrostatische Betrachtungsweise erstaunlich erfolgreich, aber es wäre unklug, deren Resultate als Ersatz für die chemische Wirklichkeit zu nehmen. Das andere Extrem sind Theorien, die lediglich die Kräfte berücksichtigen, die zur Kovalenz führen, wie z. B. der Hückel-MO-Formalismus. Hier wird zur Vereinfachung ein Einelektronenschema behandelt und die interelektronische Wechselwirkung vernachlässigt. Die Rechtfertigung solcher Theorien sollte man stets daran ermessen, inwiefern sie sich zur Ordnung chemischer Tatsachen als nützlich erweisen. Es handelt sich nicht um Theorien im physikalischen Sinne des Wortes, was vielleicht durch eine andere Bezeichnung zum Ausdruck gebracht werden könnte, wie etwa Ideologie. Man geht ja von der Idee aus, diese oder jene Vereinfachung treffen zu können, und man hat dann anhand des Tatsachenmaterials zu prüfen, ob die Vereinfachung gerechtfertigt gewesen ist. Die Nützlichkeit solcher Ableitungen soll nicht bestritten werden, aber man muß auch vor deren Überbewertung warnen. Ideologien darf man nicht verfallen!

Die enge Tuchfühlung mit der Phänomenwelt stempelt den Systematiker zu einem guten Beobachter. Neue Entdeckungen gehen auch heute fast immer auf zufällige Beobachtungen zurück. Um das Neue aber als neu zu erkennen, muß eine gute Stoffkenntnis vorhanden sein, und diese kann nicht durch eine Ideologie ersetzt werden. Aber erst das Theoretisieren erlaubt es, die Tatsachen im Zusammenhang zu sehen und zu überblicken. Erst dadurch wird das Tatsachenmaterial interessant, und Interesse ist der Motor jeder Forschung.

Noch immer gibt es riesige Wissenslücken. Im Vergleich zu der Chemie des Kohlenstoffs gleicht diejenige gewisser schwerer Elemente noch immer kaum erforschten Kontinenten. Ohne Zweifel liegen hier noch fette Hasen im Pfeffer, wie etwa spezifische Katalysatoren für organische Prozesse. Um diese aufzuspüren, sollten die noch unbekannten Welten systematisch erforscht werden, wobei uns heute ein großartiges Instrumentarium wichtige Hilfe leisten kann. Mich beschäftigt es aber seit langem, daß unsere heutige, so ausgeklügelte Theorie für eine derartige stoffliche Forschungstätigkeit insofern versagt, als sie keine Leitmotive liefert. Nachdem eine Verbindung einmal bekanntgeworden ist, kann die Quantenchemie mit Hilfe der modernen Instrumente erstaunlich detaillierte Angaben über die Bindungsverhältnisse machen. Aber wie findet man neue Stoffe? Zwar kann die Quantenchemie eine Fülle von möglichen Bindungstypen vorschlagen, die lediglich eingeschränkt wird durch die Symmetrieerfordernisse der Atomorbitale, welche für die Verbindungsbildung herangezogen werden dürfen. Aber das ergibt offenbar kaum befriedigende Leitmotive. Es ist höchst aufschlußreich, daß alle neuen Verbindungsklassen, die man in den letzten Jahrzehnten entdeckt hat, ganz zufällig aufgefunden wurden, wie z. B. die Sandwich-Komplexe, die durch den Nobel-Preis 1973 ins Rampenlicht rückten. Niemand hatte einen solchen Verbindungstyp vorausgesehen oder auch nur für möglich gehalten. Es scheint mir, daß heute kein fruchtbares Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment besteht, analog demjenigen, welches nach 1860 die organische Chemie so rasch anwachsen ließ und um die Jahrhundertwende die Chemie der Metallkomplexe befruchtet hat. Vielleicht müssen wir trotz Quantenchemie auf einen neuen August Kekulé oder Alfred Werner warten, der eine neue Ordnung schaffen und neue Ausblicke eröffnen müßte. Daß so wichtige chemische Ordnungsbegriffe wie Oxydationszahl und Elektronegativität nicht befriedigend physikalisch definiert werden können, läßt vermuten, daß eine neue Ordnung eher aus der Systematik als aus der Quantenchemie kommen wird. Versuche zu einer solchen sind z. B. die Bemühungen, Ordnung zu bringen in das während der letzten drei Jahrzehnte zusammengetragene große Erfahrungsmaterial über die Komplexstabilität in Lösung (Koordinationsselektivität, elektrophile Zentren von A- und B-Charakter oder harte und weiche Säuren und Basen).

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß Systematik keineswegs ein minderwertiges Denken ist und daß im Unterricht vermehrt gezeigt werden sollte, wie die Suche und das Auffinden der wichtigsten Ordnungsprinzipien vor sich gegangen ist. Jede Wissenschaft beginnt mit Systematik. Auch die klassische Mechanik ist nicht vom Himmel gefallen, sondern man hat sie vom Himmel heruntergeholt mit Systematik: TYCHO BRAHE, KEPLER, GALILEI, NEWTON. Für die Quanten- und Wellenmechanik kam die Periode des systematischen Suchens nach den neuen Gesetzen vor einem halben Jahrhundert eben zum Abschluß, nachdem BALMER, RYDBERG, PLANCK und SOMMERFELD die Grundlagen geschaffen hatten für HEISENBERG und SCHRÖDINGER. Ist es da so verwunderlich, daß man in der Chemie, welche gegenüber der Physik eine Wissenschaft höherer Komplexität ist, auch heute immer wieder um zweckmäßige Ordnungsprinzipien ringen muß, insbesondere da, wo wirklich Neuland betreten wird? Die Entwicklung der Atomphysik hat die Chemie zwar stark bereichert, aber sie hat an dieser Situation nicht eben viel geändert.

Physikalische Chemie der ionisierenden Strahlung*

Von ROLF E. BÜHLER

Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8006 Zürich

Abstract

Physico-chemical aspects related to the interaction of ionizing radiation with matter are discussed. They are either specific problems of radiation, or general problems of chemical kinetics and spectroscopy, for which radiation serves as a tool. Examples are: the electron thermalization, the formation of free ions from primary ion pairs, the pion irradiation, the use of radiation-chemical systems as a reagent for specific reactions, the consequences of radical charge-transfer complexes and ionic inner complexes in chemical kinetics, and the chemistry of muonium.

1. Einleitung

Einen Überblick über die physikalische Chemie der ionisierenden Strahlung zu vermitteln, ist in seiner Allgemeinheit ein äußerst umfangreiches Unterfangen. In der Vielfalt von Aspekten ist eine Beschränkung auf eine kleine Auswahl von typischen Problemen unumgänglich. Diese wird unausweichlich subjektiver Art sein, ausgerichtet auf eigene Arbeiten und Interessen. Dennoch sind die hier diskutierten Beispiele gleichzeitig repräsentativ für einige der aktuellsten Probleme.

Das zentrale Problem der physikalischen Chemie ionisierender Strahlung und damit der Strahlungschemie im allgemeinen ist die Frage nach der Primär-Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie und der damit initiierten Folgeprozesse. Unter ionisierender Strahlung sind dabei nicht nur die am besten bekannten Strahlungen, nämlich γ-Strahlung, Röntgenstrahlung und Elektronenstrahlung, zu verstehen, sondern ganz allgemein alle schnellen Teilchen, deren Wechselwirkungsenergien mit Molekülen zu Ionisation führen können. Dazu gehören auch die Ionen hoher kinetischer Energie und die schweren Kernteilchen wie Protonen (p), Müonen (μ^+, μ^- und μ^0) und Pionen (π^+, π^- und π^0). Die letzteren gewinnen heute an Bedeutung wegen ihrer zunehmenden Verfügbarkeit von neuen Teilchenbeschleunigern der Kernphysik. In Abb. 1 ist die Primär-Wechselwirkung schematisch dargestellt. Die dabei entstehenden sekundären Elektronen haben aufgrund der Energieverteilung (s. Abb. 1) mindestens zur Hälfte genügend Energie, um auf ihrem Thermalisierungsweg weitere Ionisationen und elektronische Anregungen von Nachbarmolekülen zu bewirken. Da ihre Reichweite

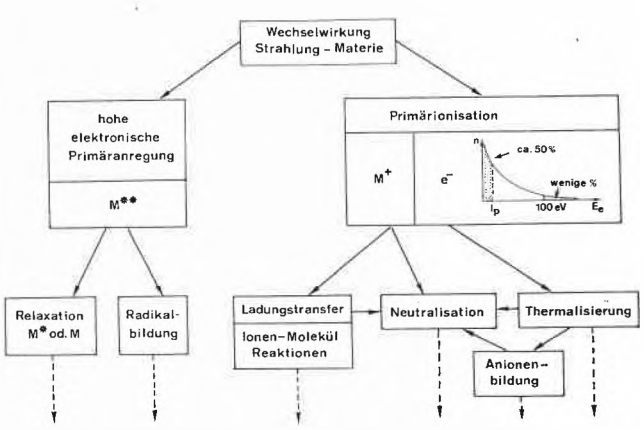


Abb. 1. Schema der Primär-Wechselwirkung ionisierender Strahlung mit Materie (am Beispiel eines kondensierten Systems). Für die Sekundärelektronen ist ein typisches Energiespektrum wiedergegeben (I_p = Ionisationspotential)

selbst nur wenige Å beträgt (für ein 100 eV Elektron typisch etwa 10 Å in kondensierten Systemen), befinden sich praktisch alle Folgeprodukte innerhalb weniger Molekelabstände. Es bilden sich lokale Zentren hoher Teilchenkonzentration (englisch: *spur*). Jeder längs der Bahn eines Strahlteilchens statistisch verteilte Primär-

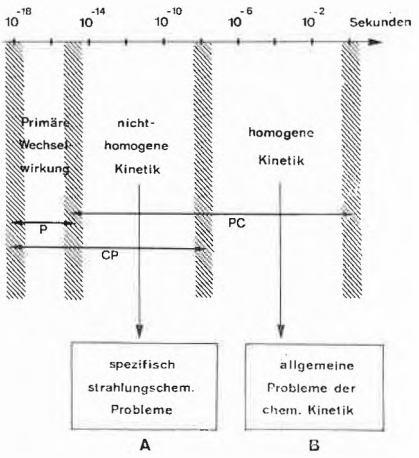


Abb. 2. Zeitbereiche der strahleninduzierten Prozesse. Der Bereich primärer Wechselwirkung entspricht z. B. der mittleren Vorbeiflugszeit eines Strahlteilchens oder einer vertikalen elektronischen Anregung (P = Bereich vorwiegend physikalischer Prozesse, CP = ungefährer Bereich chemisch-physikalischer Probleme, PC = Bereich physikalisch-chemischer Probleme)

* Erweiterte Fassung der Antrittsvorlesung des Autors an der ETH vom 28. Juni 1973. In diesem Artikel erwähnte eigene Forschungsarbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Akt führt zu einem solchen lokalen Zentrum hoher Konzentration an reaktiven Teilchen. Im Gesamtsystem entsteht damit eine sehr nichthomogene Verteilung. In einer ersten Phase werden sich deshalb Reaktionen in diesen lokalen Zentren überlagern mit einer diffusionsbedingten Homogenisierung der reaktiven Teilchen. Es ist dies der Bereich der spezifisch strahlungschemischen Probleme (Periode A in Abb.2). Nach Abschluß der Homogenisierung (typisch 10^{-8} s) folgt der Bereich homogener Reaktionskinetik. Deren Probleme sind allgemeiner Art und im wesentlichen losgelöst von der ursprünglichen Art der Initiierung (Periode B in Abb.2). Im folgenden werden typische Beispiele zu den beiden Perioden A und B diskutiert.

2. Spezifische strahlungschemische Probleme

Der Zeitbereich A (Abb.2) ist gekennzeichnet durch die diffusionsbedingte Homogenisierung der anfänglich in lokalen Zentren erzeugten Reaktanten, wie Radikale, elektronisch angeregte Zustände, Ionen und freie Elektronen. In dieser Periode sind die Bewegungen und Reaktionen der geladenen Teilchen stark vom gegenseitigen Coulomb-Feld beeinflußt. Wegen ihrer hohen Beweglichkeit haben dabei die relativ freien Elektronen besondere Bedeutung.

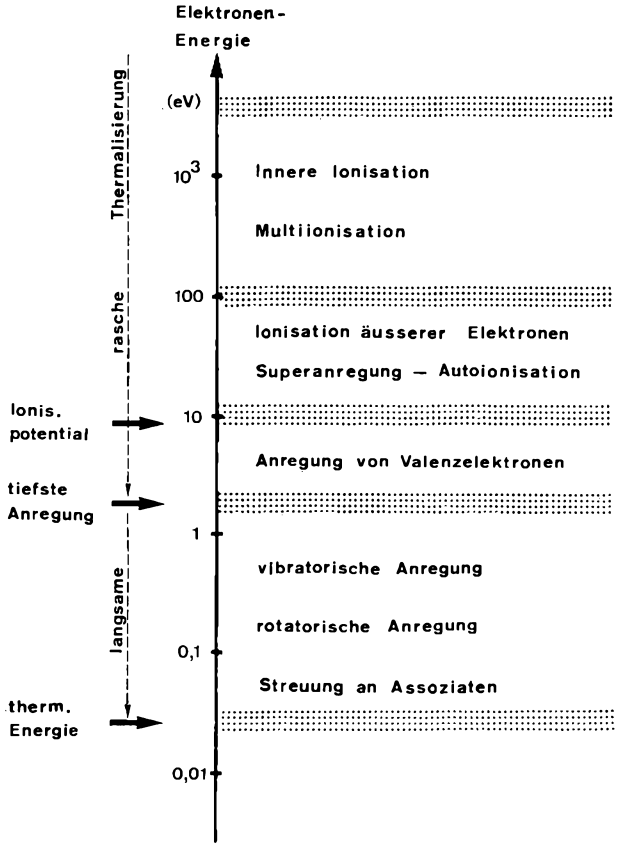


Abb.3. Thermalisierungsprozesse für die Sekundärelektronen

2.1 Thermalisierung der Sekundär-Elektronen

Die mit einem breiten Energiespektrum (Abb.1) erzeugten Sekundär-Elektronen verlieren in ihren weiteren Kollisionen mit umgebenden Molekülen sehr rasch ihre kinetische Energie, anfangs durch Multi-Ionisation und Ionisation aus tiefer liegenden Orbitalen, dann durch Ionisation der äußersten Elektronen und durch Superanregung, gefolgt von Autoionisationsprozessen, und weiter im Subionisationsbereich ($I_p > E > E_{exc}$) nur noch durch elektronische Anregung der Moleküle, wie dies in Abb.3 schematisch dargestellt ist. Man weiß heute, daß der Energieverlust über diese Stufen sehr viel rascher vor sich geht als die Thermalisierungsschritte im Bereich der Energien unterhalb des untersten Anregungsniveaus der beteiligten Molekeln. Die in diesem Subanregungsbereich wirksamen Energieübertragungsprozesse umfassen die vibratorische Anregung, die rotatorische Anregung und die Streuung der Elektronen an Molekel-Assoziaten. Es scheint, daß die Reichweite der Elektronen (ihre Distanz vom Mutterion im Moment erreichter Thermalisierung) dominant durch diese Prozesse gesteuert wird. Leider sind, besonders für kondensierte Systeme, auf molekularer Basis noch sehr wenig quantitative Daten verfügbar. Deren Verarbeitung und Korrelation mit den Modellvorstellungen der Elektronen-Thermalisierung ist deshalb eine vordringliche Aufgabe strahlungschemischer Forschung. Die drei voraussichtlich wichtigsten Prozesse werden im folgenden an Beispielen erläutert.

2.11 Vibratorische Anregung. Falls durch Anlagerung eines Subanregungselektrons ein kurzlebiger anionischer Zustand entsteht, dessen Lebenszeit größer ist als eine Schwingungsperiode der Molekel, so kann Energie auf die verschiedenen vibratorischen Freiheitsgrade übergehen. Bei einer nachfolgenden Autoionisation wird das ejektierte Elektron entsprechend niedrigerer Energie sein. Am Beispiel des N_2-Moleküls in der Gasphase[1] (Abb.4) ist ersichtlich, daß ein relativ großer Energieverlust resultieren kann.

2.12 Rotatorische Anregung. Die rotatorische Anregung durch Elektronen scheint sowohl direkt *via* permanente oder induzierte Dipole und Quadrupole der Moleküle, als auch *via* anionische Zustände zu erfolgen. Nur für das H_2-Molekül in Gasphase sind experimentelle Daten bekannt. Abb.5 zeigt den Wirkungsquerschnitt rotatorischer Anregung für zwei $\Delta J = 2$-Übergänge[2,3]. Auch wenn mit anderen Anregungsprozessen vergleichbare Häufigkeit vorliegt so beträgt jedoch die Energieabgabe pro Elektronen-Impakt nur etwa 10^{-3} bis 10^{-4} eV. Die Bedeutung für die Elektronen-Thermalisierung ist deshalb recht gering[4].

2.13 Streuprozesse an Molekülassoziaten. Man weiß, daß Flüssigkeiten in ihrer Struktur vorgeformte Potentialmulden besitzen, in denen thermalisierte Elektronen

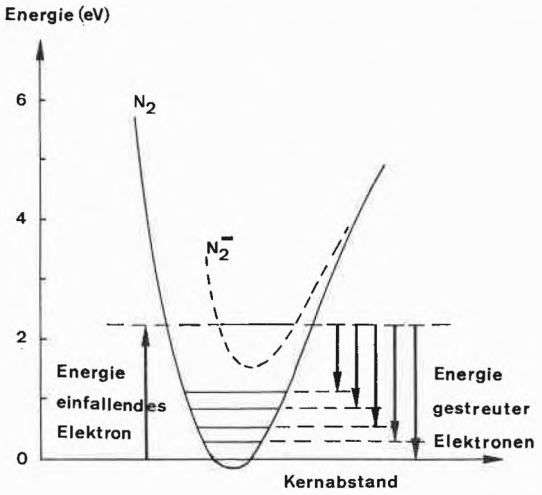


Abb. 4. Vibratorische Anregung eines Stickstoffmoleküls durch Elektronen-Impakt (Gasphase)[1]

eingefangen werden können. Absorptionsspektren im nahen Infrarot und sichtbaren Wellenlängenbereich sind für solche eingefangene Elektronen bekannt. Die Potentialmulden werden zum Teil verursacht durch Assoziatbildung der Lösungsmittelmoleküle. Während des Elektronen-Thermalisierungs-Prozesses wirken solche Potentialmulden als Elektronenstreuzentren. Wegen des Impulserhaltungssatzes erfolgt dabei Energieübertragung an solche Assoziate. Es gibt Hinweise dafür, daß solche Streuprozesse an Assoziaten sehr wesentlich sind für die Thermalisierungsreichweiten der Elektronen[5].

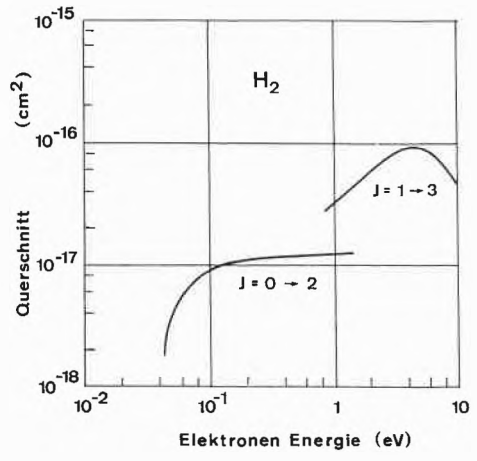


Abb. 5. Rotatorische Anregung eines Wasserstoffmoleküls. $0 \rightarrow 2$-Übergang aus Elektronenschwarm-Experimenten von ENGELHARDT und PHELPS[2], $1 \rightarrow 3$-Übergang aus Experimenten mit einem monoenergetischen Elektronenstrahl nach EHRHARDT und LINDER[3]

2.2 Bildung freier Elektronen

Die Thermalisierungsreichweite eines Elektrons sei r. Die Gesamtheit der thermalisierten Sekundär-Elektronen weisen dann eine Dichteverteilung $n_0(r)$ auf (Index 0 bezeichnet die Anfangsverteilung eben thermalisierter Elektronen). Diese Verteilung ist stark abhängig von den im Vorkapitel diskutierten Thermalisierungsprozessen und stellt deshalb eine wichtige Informationsquelle für diese Thermalisierungsschritte dar. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron im Abstand r vom Mutterion aus dem Coulomb-Feld des betreffenden Kations entweichen kann, ist

$$W(r) = e^{-r_c/r} \tag{1}$$

mit $$r_c = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon kT} = \text{Onsager-Radius.}$$

Alle andern wandern zum Kation zurück und neutralisieren. Der Anteil freier Elektronen errechnet sich deshalb nach

$$\frac{N\text{ (freie Elektronen)}}{N\text{ (total Elektronen)}} = \int_0^\infty n_0(r)\cdot e^{-r_c/r}\, 4\pi r^2 \cdot dr. \tag{2}$$

Experimentell kann dieses Verhältnis bestimmt werden, indem man die Ausbeute an abgefangenen Elektronen in Funktion der Konzentration eines Elektronenfängers bestimmt. Abb. 6 zeigt den typischen Verlauf der Kon-

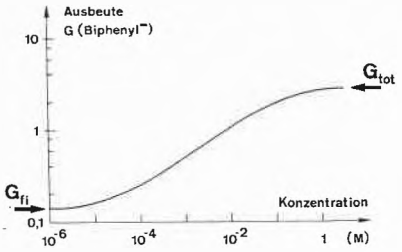


Abb. 6. Ausbeute an Elektronen, die mit Biphenyl als Elektronenfänger (englisch: *scavenger*) reagierten, in Funktion der Fängerkonzentration. Der G-Wert gibt die Ausbeute in Anzahl Teilchen pro 100 eV absorbierter Energie an. Die beiden asymptotischen G-Werte sind: G_{fi} = Ausbeute an freien Ionen (bzw. Elektronen), G_{tot} = Ausbeute an Elektronen, die im bestrahlten System maximal für Reaktionen zur Verfügung stehen

zentration von so reagierenden Elektronen (als Konzentration eines Fänger-Anions wiedergegeben). Für die Extremfälle sehr kleiner und sehr großer Fängerkonzentration ergeben sich die Ausbeuten freier Elektronen bzw. total verfügbarer Elektronen. Diese Werte sind unabhängig von der Wahl des Elektronenfängers, einzig bestimmt durch das Lösungsmittel, und ihr Verhältnis entspricht demjenigen von Gl. (2). Das System mit über-

[1] L. G. CHRISTOPHOROU, *Atomic and molecular radiation physics*, Wiley-Interscience, London 1971, S. 348ff.
[2] A. G. ENGELHARDT und A. V. PHELPS, *Physic. Rev. 131* (1963) 2115.
[3] H. EHRHARDT und F. LINDER, *Physic. Rev. Letters 21* (1969) 419.
[4] Eine rotatorische Anregung *via* Anionenbildung wurde kürzlich für N_2 gefunden: J. COMER und M. HARRISON, *J. Physics* B: *At. Molec. Physics 6* (1973) 170.
[5] G. C. ABELL und K. FUNABASHI, *J. Chem. Physics 58* (1973) 1079.

lagerter Reaktion mit einem Elektronenfänger (Abb. 6) läßt sich beschreiben durch die partielle Differentialgleichung nach SMOLOUCHOVSKY[6] [$n(r,t)$ = Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen, D = Diffusionskonstante, k_F = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion des Elektrons mit dem Fänger, c_F = Konzentration des Fängers]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial n}{\partial r}\right) + r_c\frac{\partial n}{\partial r}\right] - k_F c_F n. \qquad (3)$$

Auf der rechten Seite erscheint, in dieser Reihenfolge, ein Diffusionsterm, ein Coulomb-Term und der Term für chemische Reaktion. Als Randbedingung gilt $n\ (r,0) = n_0(r)$. Unter Voraussetzung bekannter Funktion $n_0(r)$ kann die Smolouchovsky-Gleichung z.B. mit Laplace-Transformation und anschließender numerischer Rechenmethoden gelöst werden. ABELL und FUNABASHI[5] haben den theoretischen Verlauf für verschiedene angenommene Verteilungsfunktionen $n_0(r)$ mit einer Vielzahl von experimentellen Resultaten (nach Abb. 6) verglichen und dabei festgestellt, daß die beste Übereinstimmung mit folgender Exponentialverteilung gefunden wird (überraschenderweise nicht mit einer Gauß-Verteilung, wie früher angenommen wurde):

$$n_0(r) = \frac{a}{r^2}\cdot e^{-r/b} \quad [a = \text{Proportionalitätsfaktor}]. \qquad (4)$$

Der Parameter b ist ein Maß für die mittlere Thermalisierungsdistanz und damit ein Maß für die Wirksamkeit der Thermalisierungsprozesse (s. Kapitel 2.11 bis 2.13). Typische Werte für b sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Lösungsmittel	b
n-Hexan	56 Å
Neopentan	250 Å
Argon (flüssig)	etwa 1000 Å

Die Werte für die beiden Alkane überraschen. Man vermutet heute, daß die Assoziatbildung im Lösungsmittel (entsprechend Kapitel 2.13) für lineare Moleküle wie *n*-Hexan sehr viel ausgeprägter ist als für kugelige Molekülstrukturen wie Neopentan. Diese Vermutung wird noch verstärkt durch das Resultat für flüssiges Argon. Der Parameter b ist gegenwärtig die einzige experimentelle Information zur Thermalisierung der Elektronen in flüssigen Systemen, und eine detaillierte Korrelation mit der Flüssigkeitsstruktur muß noch erarbeitet werden.

2.3 Strahlung hoher Ionisationsdichte

Bis hieher wurde in der Diskussion immer nur ein isoliertes Elektron-Kation-Paar betrachtet. Obschon nicht ganz den Realitäten entsprechend, hat sich diese Modellvorstellung für Strahlung niedriger Ionisationsdichte bewährt. Für Strahlung hoher Ionisationsdichte (Protonen, Müonen, Pionen usw.) wird das Modell isolierter Ionenpaare kaum mehr stimmen, und das kinetische Modell in der Periode nichthomogener Prozesse wird zu ändern sein. Auch die Diffusionsprozesse werden durch die Überlappung der lokalen Reaktionszentren längs der Strahlteilchenbahn von Kugelsymmetrie in eine Zylindersymmetrie übergehen. Solche Probleme werden durch die projektierte Anwendung negativer Pionen für die Strahlentherapie besondere Wichtigkeit erlangen. Die π^- selbst haben zwar eine relativ kleine mittlere Ionisationsdichte (0,05 bis 2 eV/Å)*, aber am Ende des Thermalisierungsweges werden die π^- von Atomkernen eingefangen, die beim nachfolgenden Kernzerfall Teilchen hoher Ionisationsdichte erzeugen: zur Hauptsache Protonen (0,1 bis 10 eV/Å), α-Teilchen (2 bis 30 eV/Å), ^{7}Li-Kerne (15 bis 40 eV/Å) und ^{12}C-Kerne (40 bis 90 eV/Å). Diese hohen Ionisationsdichten haben zur Folge, daß am Ende der π^--Bahn eine sehr viel höhere Strahldosis ins System abgegeben wird (Abb. 7). Für den Therapeuten bedeutet dies eine kleine Dosis und damit kleine Schädigung des gesunden Gewebes auf dem Weg

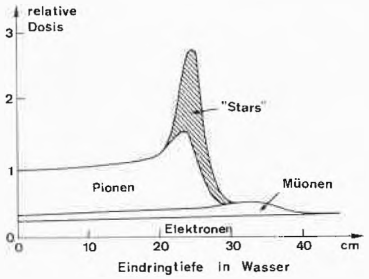


Abb. 7. Dosis-Tiefen-Kurve bei Bestrahlung mit negativen Pionen π^- von 96 MeV Energie (Müonen und Elektronen sind typische Strahlverunreinigungen)[18]. Die π^- haben eine Reichweite von rund 25 cm in Wasser und erzeugen dort *via* Kerneinfang Kernzerfälle. Die resultierenden energetischen Kernteilchen zeigen hohe Ionisationsdichte und führen zur starken Dosisanhebung (Region der «Stars»)

(z.B. zum Tumor) und hohe Strahlendosis im abzutötenden Tumor. Es ist wichtig, zu erkennen, daß nur im Zeitbereich nichthomogener Kinetik Änderungen in Abhängigkeit der Ionisationsdichte zu erwarten sind. In homogenen Reaktionssystemen, also für Prozesse im Mikrosekundenbereich und langsamer, werden keine Abhängigkeiten von der Strahlenart zu erwarten sein.

* Dies ist die mittlere Energieabgabe längs der Bahn des primären Strahlteilchens (in der Literatur als LET bezeichnet, d.h. linearer Energietransfer).

3. Allgemeine Probleme der chemischen Kinetik

Im Zeitbereich B, d.h. in der Periode homogener Reaktionskinetik (Abb. 1), sind die Probleme von allgemeinem physikalisch-chemischem Charakter. Die ionisierende Strahlung wird dabei als Hilfsmittel benützt zur Initiierung bestimmter Reaktionen oder zur selektiven Erzeugung von bestimmten Teilchenzuständen.

3.1 Strahleninduzierte, spezifische Reaktionen

Für verdünnte Lösungen ist die Primär-Wechselwirkung, wegen ihrer statistischen Verteilung, praktisch diejenige mit dem Lösungsmittel allein. Ein strahlungschemisch gut bekanntes Lösungsmittel kann deshalb selektives Reagenz sein für ein ausgewähltes reaktives Teilchen. Als Beispiel diene Wasser, das wohl bekannteste Lösungsmittel. Zu Beginn der homogenen Periode B (Abb. 1), d.h. etwa 100 ns nach der Strahleninitiierung, gibt es in Wasser die drei reaktiven Teilchen: das hydratisierte Elektron e^-_{aq}, das Hydroxylradikal OH und das Wasserstoffatom H (Tabelle 2). Ferner sind bereits die stabilen Produkte H_2 und H_2O_2 in der nichthomogenen Periode entstanden, und aus Neutralitätsgründen

Tabelle 2. Ausbeute an reaktiven Teilchen in bestrahlten wäßrigen Lösungen*

System Nr.	Gelöste Komponente	$G(e^-)$	$G(OH)$	$G(H)$
0	keine	2,7	2,7	0,6
1	N_2O gesättigt	–	*5,4*	0,6
2	Isopropanol z.B.	*2,7*	–	–
3	H^+ (pH = etwa 1)			
	t-Butanol	–	–	*3,3*

Reaktionen dazu

(1) $e^-_{aq} + N_2O \rightarrow N_2 + OH^- + OH$

(2) $H(OH) + (CH_3)_2CHOH \rightarrow H_2(H_2O) + (CH_3)_2\dot{C}OH$

(3) $e^-_{aq} + H^+_{aq} \rightarrow H$

(4) $OH + t$-Butanol $\rightarrow H_2O + \beta$-Radikal des Alkohols (H reagiert mit *t*-Butanol sehr viel langsamer)

* *G*-Wert = Anzahl Teilchen pro 100 eV absorbierte Energie

sind hydratisierte Protonen H^+_{aq} gebildet worden, die sich im wesentlichen nur bei hoher Dosisleistung als *p*H-Änderung auswirken. Von den drei aufgezählten reaktiven Teilchen kann jedes einzeln durch entsprechende Lösungsmittelzusätze zu dominanten Reaktanten gemacht werden (Tabelle 2). Ein Beispiel zum Studium von OH-Reaktionen (in N_2O-gesättigter Lösung) folgt in Kapitel 3.2. Die überlagerten Reaktionen der verbleibenden ungefähr 10% Wasserstoffatome sind entweder vernachlässigbar oder können über Experimente im System 3 (Tabelle 2) bestimmt und rechnerisch berücksichtigt werden. Für die Untersuchung von Reaktionen des hydratisierten Elektrons werden die unerwünschten H- und OH-Radikale durch Radikalfänger (z.B. Alkohole) in wesentlich weniger reaktive Teilchen verwandelt (α-Radikale des Alkohols). Mit solchen Systemen wurde in den vergangenen zehn Jahren eine riesige Menge von kinetischen Daten zu Elektronenreaktionen gesammelt[7] und nicht zuletzt die Bedeutung des hydratisierten Elektrons für die Art der Strahlenschäden in biologischen Systemen erkannt. H-Atom-Reaktionen im System 3 (Tabelle 2) lassen sich besonders gut mit kinetischer ESR-Spektroskopie verfolgen[8], denn die selektive Reaktivität der verschiedenen Spinzustände des H-Atoms hat starke Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung dieser Spin-Zustände zur Folge und damit eine reaktionsabhängige Verstärkung der ESR-Signale[9]).

3.2 Radikalische Charge-Transfer-Komplexe

Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel kann als strahlungschemisches Reagenz für Chloratome eingesetzt werden. Unter Vernachlässigung einiger Nebeneffekte entstehen durch Strahlung dominant ein sehr reaktives Chloratom und ein reaktionsträges CCl_3-Radikal[11]. Pulsradiolytische Untersuchungen an CCl_4-Lösungen von Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen führten zur Identifizierung einer Reihe von kurzlebigen Chloratom-Charge-Transfer(CT)-Komplexen[12]:

$$\underset{\text{Akzeptor}}{Cl} + \underset{\text{Donor}}{C_6H_6} \rightleftarrows (Cl \leftarrow C_6H_6) \qquad (5)$$

Analoge Bromatom-CT-Komplexe entstehen in der Radiolyse der gleichen Aromaten in Bromoform-Lösung[13]. Die Energie des CT-Absorptionsmaximums, d.h. die CT-Energie [für $(Cl \cdot C_6H_6)$ 2,54 eV bzw. 490 nm] zeigt die theoretisch erwartete Abhängigkeit vom Ionisationspotential des Elektronen-Donators[14]. Die Lebenszeit solcher radikalischer Komplexe beträgt nur wenige Mikrosekunden. Ihre Existenz kann aber für den damit verknüpften Reaktionsablauf durch sterische Selektivität und auch durch die resultierende Stabilisierung des Halogen-Atoms wesentlich sein.

Auf Grund theoretischer Modellvorstellungen von MULLIKEN[15] muß für polare Lösungsmittel erwartet

[6] A. HUMMEL, *J. Chem. Physics 48* (1968) 3268.

[7] E.J. HART und M. ANBAR, *The hydrated electron*, Wiley-Interscience, New York 1970.

[8] P. NETA, R.W. FESSENDEN und R.H. SCHULER, *J. Physic. Chem. 75* (1971) 1654.

[9] R.W. FESSENDEN, *J. Chem. Physics 58* (1973) 2489. N.C. VERMA und R.W. FESSENDEN, *J. Chem. Physics 58* (1973) 2501.

[10] R.E. BÜHLER, *Radiat. Res. Rev. 4* (1972) 233.

[11] R.E. BÜHLER, Radiation chemistry of the carbon-halogen bond. Review in *Chemistry of the carbon-halogen bond*, Series on Chemistry of functional groups (S. PATAI, ed.), J.Wiley & Sons, London 1973, S. 795–864.

[12] R.E. BÜHLER, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 1558.

[13] J.M. BOSSY, R.E. BÜHLER und M. EBERT, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 1099.

[14] R.E. BÜHLER, *J. Physic. Chem. 76* (1972) 3220.

[15] R.S. MULLIKEN und W.B. PERSON, *Molecular complexes*, Wiley-Interscience, New York 1969.

werden, daß auch radikalische CT-Komplexe im Gleichgewicht mit entsprechenden Ionenpaaren stehen (MULLIKEN nennt die Ionenpaare innere Komplexe).

$$(A \cdot B) \rightleftarrows (A^- \cdot B^+)_{solv} \qquad (6)$$

äußerer Komplex — innerer Komplex

Experimentell war dieses Gleichgewicht nur für molekulare Komplexe bekannt. Auf der Suche nach OH-Radikal-Komplexen mit Alkyljodid in wäßrigen Lösungen (Reaktionssystem 1, Tabelle 2) gelang uns kürzlich der Nachweis folgender Reaktionsschritte[16]:

$$OH + RI \rightleftarrows (HO \cdot RI) \rightleftarrows (HOI^- \cdot R^+)_{aq} \qquad (7)$$

äußerer Komplex — innerer Komplex

Der innere Komplex läßt sich identifizieren durch sein UV-Spektrum, dessen eine Bande identisch mit der Absorptionsbande des freien HOI^- ist. Durch Computer-Simulation des vollständigen, beteiligten Reaktionsmechanismus und durch die Optimierung bezüglich der experimentellen kinetischen Daten und der Produktzusammensetzung konnte die gleichzeitige Existenz des äußeren Komplexes bestätigt werden. Die zugehörige Gleichgewichtskonstante ergibt sich zu $K = 0{,}25$. Die

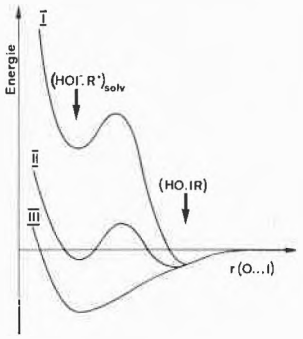


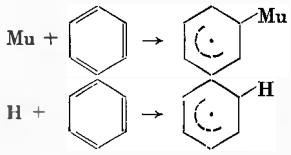
Abb. 8. Schematische Potentialkurven für das Gleichgewicht zwischen äußeren und inneren Komplexen in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (I = apolar; III = stark polar)[15], am Beispiel der Reaktion OH + Alkyljodid[16]

spezielle Struktur des vorliegenden inneren Komplexes (im Unterschied zur Formulierung in Gl. 6) basiert darauf, daß RI ein dissoziativer Donator und OH ein assoziativer Akzeptor ist. Der Effekt der Lösungsmittelpolarität auf die Bildung von Ionenpaaren ist schematisch in Abb. 8 dargestellt. Die Potentialkurve I entspricht einem apolaren Lösungsmittel: die Potentialbarriere zwischen äußerem und innerem Komplex ist zu hoch, um ein nachweisbares Gleichgewicht zu erhalten. Die Potentialkurve III entspricht einem stark polaren Lösungsmittel: durch die Solvatationsenergie ist das Potentialminimum des inneren Komplexes so stark abgesenkt, daß der äußere Komplex nicht mehr stabil ist. Die oben diskutierte Reaktion (7) entspricht ungefähr der Kurve II. Das Neue an diesem Gleichgewichtsvorgang ist der Übergang von Radikalreaktionen auf ionische Prozesse, denn die Folgereaktionen des inneren Komplexes sind ionisch (z. B. die Bildung von ROH oder RI aus der Reaktion mit OH^- bzw. I^-).

3.3 Müoniumchemie

Das eingangs erwähnte, zu hohen Energien beschleunigte positive Müon μ^+ (Atomgewicht 0,113, Kernspin ½) erzeugt beim Eindringen in Materie strahlungschemische Vorgänge, entsprechend seiner Ionisationsdichte von 0,03 eV/Å. Am Ende seines Thermalisierungsweges wird dieses positive Müon ein Elektron aus der Umgebung aufpicken und damit ein H-ähnliches Atom (μ^+e^-) bilden: das Müonium Mu. Seine Lebenszeit entspricht derjenigen des μ^+, nämlich 2,2 μs. Während dieser Lebenszeit können chemische Reaktionen durchgeführt werden, vollkommen analog zu Wasserstoffatom-Reaktionen, z. B.:

analog zu



(8)

(9)

Das Atomgewicht des Müoniums Mu ist gegenüber Tritium um den Faktor 26 kleiner, zum Studium eines Isotopie-Effektes wohl der größte, überhaupt zugängliche Bereich. Vor allem quantenmechanische Tunneleffekte dürften beim Müonium eine große Rolle spielen. Wenn auch Mu-Reaktionen heute eher akademischen Charakter haben, so dürften dennoch interessante Resultate, vor allem für die theoretische Behandlung chemischer Reaktionen, wie auch über die Struktur der entstehenden Radikale erhalten werden[17]. Dank der Verfügbarkeit relativ hoher Strahlintensitäten für polarisierte μ^+-Teilchen in den heute entstehenden «Mesonenfabriken» (z. B. der Protonenbeschleuniger des Schweizerischen Instituts für Nuklearforschung, SIN, in Villigen) werden solche Experimente heute möglich.

4. Schluss

Die hier getroffene Auswahl an Beispielen soll trotz ihrer Subjektivität und trotz des schmalen Einblickes, den sie gewährt, zeigen, daß die physikalische Chemie der ionisierenden Strahlung ein breites Spektrum allgemeiner physiko-chemischer Probleme und Methoden umfaßt und dadurch die verschiedensten Bereiche der Chemie überdeckt.

[16] U. BRÜHLMANN, H. BÜCHLER, F. MARCHETTI und R. E. BÜHLER, *Chem. Physics Letters 21* (1973) 412.

[17] Siehe z. B. V. I. GOLDANSKII und V. G. FIRSOV, *Ann. Rev. Physic. Chem. 22* (1971) 209; J. H. BREWER, K. M. CROWE, R. F. JOHNSON, A. SCHENCK und R. W. WILLIAMS, *Physic. Rev. Letters 27* (1971) 297; J. H. BREWER, *Muon depolarisation and the chemistry of Muonium in liquids*, Thesis, University of California, 1972.

[18] S. B. CURTIS und M. R. RAJU, *Radiat. Res. 34* (1968) 239.

Kurze Mitteilungen

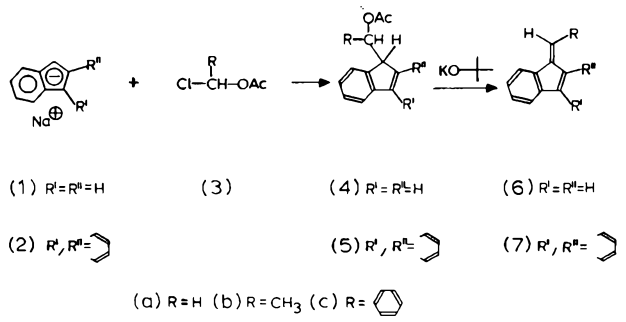
Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen, Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen).

Synthese von Benzofulvenen und Dibenzofulvenen *[1]

Summary

1,2-benzofulvene (6a) and 1,2,3,4-dibenzofulvene (7a) as well as the corresponding 6-methyl- and 6-phenyl-derivatives are prepared by reaction of sodium indenide and sodium fluorenide with acetoxychloromethanes, followed by elimination of acetic acid with $KOC(CH_3)_3$. The over-all yields are comparable with the results of the fulvene series.

Im Rahmen von Versuchen zur Synthese von Nonafulven stellte sich die Frage, ob Benzofulven aus Natrium-indenid und Acetoxychlormethan zugänglich sei: Da der *p*Ka-Wert von Cyclononatetraen größer als derjenige von Cyclopentadien, jedoch kleiner als das *p*Ka von Inden abgeschätzt worden war[2], konnte das Verhalten von Acetoxymethyl-inden wertvolle Hinweise auf die Reaktivität (und insbesondere die Eliminierungsbedingungen) von Acetoxymethyl-cyclononatetraen – der Vorstufe von Nonafulven – geben. Anderseits sollte ein thermischer disrotatorischer Ringschluß von Nonafulven zu Dihydrobenzofulven, oxidative Aromatisierung zu 1,2-Benzofulven führen, so daß auch die spektroskopischen Eigenschaften von (6a) interessierten.

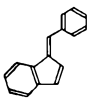
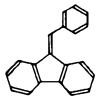


Aus praktischen Gründen beschränkten wir uns auf die Synthese der beiden Grundkörper (6a) und (7a) sowie je der Methyl- und Phenylderivate; die präparativen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Natrium-indenid (1a) und Natrium-fluorenid (2a) setzen sich mit den Acetoxychloralkanen (3a,b,c) bei 0° leicht um. Die anfallenden 5-Acetoxymethyl-indene (4) und fluorene (5) werden durch Säulenchromatographie an Silicagel von den Edukten Inden und Fluoren gereinigt; sie sind thermisch wesentlich beständiger als die Acetoxymethyl-cyclopentadiene. Da die Aktivierungsenergie der 1,5-H-Verschiebung erheblich höher liegt als in der nichtanellierten Reihe, isoliert man keine Tautomerengemische, sondern die unter kinetischer Kontrolle gebildeten Produkte (4) bzw. (5).

Die geringere Azidität der Acetoxymethylindene (*p*Ka etwa 21[3]) und Acetoxymethylfluorene (*p*Ka etwa 25[3]) erfordert im Vergleich zu den erheblich azideren Acetoxymethylcyclopentadienen verschärfte Eliminierungsbedingungen: Durch Zugabe eines Äquivalents Kalium-*t*-butylat zu den vorgelegten Edukten (4) und (5) können bei −20 bis −10° die 1,2-Benzofulvene (6) und 1,2,3,4-Dibenzofulvene (7) gewonnen werden. Die Reinigung erfolgt durch Tieftemperatur-Chromatogra-

Tabelle 1. Ausbeuten der Synthese von 1,2-Benzofulvenen und 1,2,3,4-Dibenzofulvenen

1,2-Benzofulven		Ausbeute* %	1,2,3,4-Dibenzofulven		Ausbeute* %
	(6a)	45		(7a)	24
	(6b)**	53		(7b)	49
	(6c)	45		(7c)	ca. 40

* Ausbeute über alle Stufen, bezogen auf die eingesetzte Carbonylverbindung.

** Bei der Eliminierung fällt ein Z/E-Gemisch an. Durch Katalyse mit Silicagel kann das Gleichgewicht eingestellt werden, das auf der Seite des E-Isomeren liegt.

* Eingegangen am 7. Dezember 1973. Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] 10. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 9. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER, R. ISELI und P. SCHMOKER, *Chimia 28* (1974) 60.

[2] E. A. LALANCETTE und R. E. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 1941.

[3] H. NORMANT, *Angew. Chem. 79* (1967) 1029.

phie und Kugelrohrdestillation oder Tieftemperatur-Kristallisation.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Ausbeuten (über alle Stufen) mit 40 bis 53% durchaus mit den Resultaten der nichtanellierten Reihe vergleichbar sind. Eine Ausnahme bildet Dibenzofulven (7a), wo eine Konkurrenzreaktion Bedeutung erlangt.

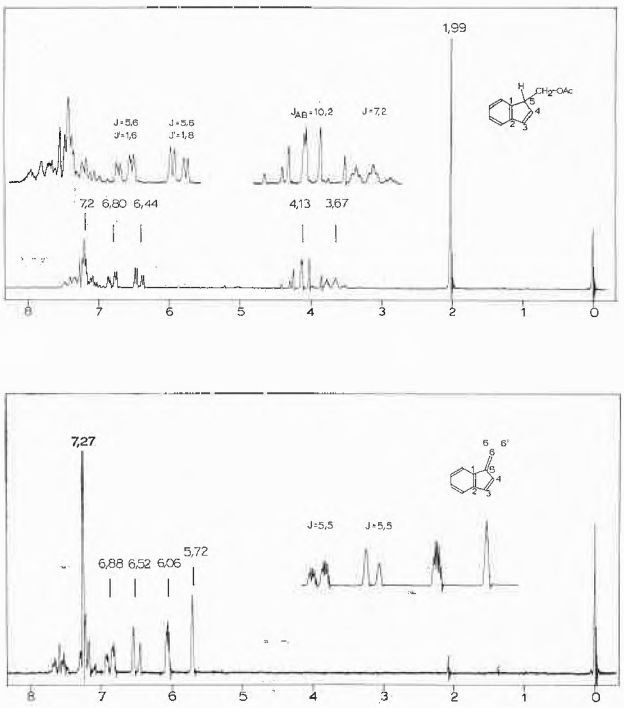


Abb. 1. NMR-Spektren von 5-Acetoxymethyl-inden (4a) und 1,2-Benzofulven (6a)

Das NMR-Spektrum von 5-Acetoxymethyl-inden (4a, Abb. 1 oben) enthält – außer dem Singulett der Acetoxygruppe bei 1,99 ppm – ein komplexes ABCD-System im Bereich der aromatischen Protonen mit Zentrum bei etwa 7,2 ppm. Die beiden Vinylprotonen des Fünfrings erscheinen in erster Näherung als Dublette von Dubletten bei 6,80 ppm [H-C(3)] und 6,44 ppm [H-C(4)] mit einer charakteristischen Fünfringkopplung von 5,6 Hz. Die weitere Aufspaltung (J = 1,6 bzw. 1,8 Hz) ist auf die Wechselwirkung mit H–C(5) zurückzuführen. Die Zuordnung von H–C(3) zum Signal bei 6,80 ppm darf auf Grund der tieferen Lage sowie einer zusätzlichen schwachen Fernkopplung (vermutlich des Typs $^5J_{ttt}$) mit einem aromatischen Proton getroffen werden. Das allylständige Methinproton bei 3,67 ppm sowie die exozyklische Methylengruppe bei 4,13 ppm erzeugen ein ABX-System. Der relativ kleine Wert der geminalen Kopplung von 10,2 Hz ist durch den elektronegativen Substituenten bedingt. Die Tatsache, daß das Methinproton H–C(5) mit beiden Protonen der Methylengruppe in gleichem Ausmaß koppelt, macht wahrscheinlich, daß die Nichtäquivalenz der Methylen-H-Atome nicht durch eine Rotationsblockierung bedingt ist, sondern durch das benachbarte Chiralitätszentrum erzeugt wird.

Das NMR-Spektrum von 1,2-Benzofulven (6a, Abb. 1 unten) zeigt – außer den Signalen der aromatischen Protonen – die Dublette der *cis*-olefinischen Fünfringprotonen (J = 5,5 Hz) bei 6,88 ppm [H–C(3)] bzw. 6,52 ppm [H–C(4)]. Die beiden exozyklischen H-Atome sind chemisch und magnetisch nicht äquivalent und liegen bei 6,06 ppm [H–C(6)] und 5,72 ppm [H–C(6′)]. Die Zuordnung kann auf Grund des Shifts nach tieferem Feld von H–C(6) sowie anhand der Fernkopplungen getroffen werden: Die Analyse der gedehnten Spektren zeigt nämlich, daß H–C(6) mit H–C(3) eine Kopplung des Typs $^5J_{ttt}$ aufweist, was deren Wert mit den bei nichtanellierten Fulvenen gemessenen Kopplungen von $J_{3,6}$ = 1,40 bis 1,56 Hz gut übereinstimmt[4].

Ferner fällt auf, daß die Lage der Vinylprotonen des Fünfrings beim Übergang von Inden zu Acetoxymethylinden (4a) und 1,2-Benzofulven (6a) innerhalb von 0,1 ppm konstant bleibt.

Die Versuche zeigen, daß die Synthese von Fulvenen über Acetoxychlormethane mit Erfolg auf die Reihe der 1,2-Benzofulvene und 1,2,3,4-Dibenzofulvene ausgedehnt werden kann.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2611 72) für die Unterstützung der Arbeit.

M. Neuenschwander, H. P. Fahrni*, H. Lehmann** und R. Vögeli

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH 3000 Bern 9

* Lizentiatsarbeit, Bern 1973.
** Lizentiatsarbeit, Bern 1973.

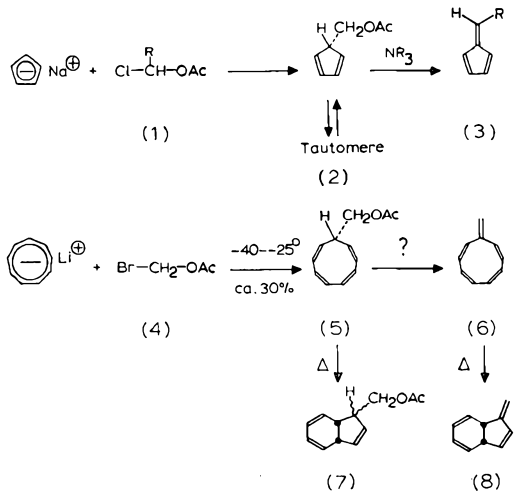
[4] R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 847.

Synthese von 9-Acetoxymethyl-cyclononatetraen * [1]

Summary

9-Acetoxymethyl-cyclononatetraene is prepared by reaction of lithium cyclononatetraenide with acetoxybromomethane at low temperature and isolated after chromatography at −25°. The spectroscopic evidence of the title compound is presented.

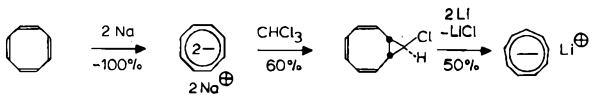
Pentafulven (3, R = H)[2] und 6-Alkyl-pentafulvene (3, R = Alkyl)[3] sind durch Umsetzung von Natrium-cyclopentadienid mit Acetoxychloralkanen mit guten Ausbeuten zugänglich. Auf demselben Weg können prinzipiell auch 6,6-Polymethylenfulvene bereitet werden. Das Verfahren ist der klassischen Thiele-Synthese[4] im Falle des Grundkörpers und von in Stellung 6 substituierten Fulvenen weit überlegen; es läßt sich auch zur Synthese von 6-Vinyl[5,6], -Aryl- und Furyl-[6] sowie von 6-Äthinylfulvenen[3] ausnützen. Von Interesse ist die Tatsache, daß auf demselben Weg auch Benzofulvene und Dibenzofulvene zugänglich sind[1]; infolge der geringeren Azidität der Acetoxymethylindene und -fluorene wird die Eliminierung hier mit Kalium-*t*-butylat durchgeführt.



Die Vorteile der Methode – wenige Reaktionsschritte, tiefe Reaktionstemperaturen, aprotische Lösungsmittel und einfache Reinigung – sowie die erfolgreiche Anwendung bei der Synthese der reaktiven 6-Alkylfulvene sowie des Grundkörpers verleiten nachgerade dazu, auf analoge Weise die Synthese von Nonafulven (6) anzugehen, obwohl hier infolge des erwarteten disrotatorischen Ringschlusses von (5) und (6) zu Acetoxymethyl-dihydroinden (7) bzw. Dihydrobenzofulven (8) mit einer erhöhten thermischen Labilität von (5) und (6) zu rechnen ist. – Die Tatsache, daß seit der Entwicklung des Konzepts[7] bereits einige Zeit vergangen ist, läßt vermuten, daß die Schwierigkeiten nicht unerheblich sind.

In der Tat zeigen Vorversuche, daß die Elektrophilie des Zentral-C-Atoms des Acetoxychlormethans (1, R = H) zu gering ist, als daß mit Cyclononatetraenid eine Umsetzung bei schonenden Bedingungen erreicht werden könnte. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, so kann man nach Chromatographie der Reaktionsmischung kein Acetoxymethyl-cyclononatetraen nachweisen **.

Bei der Wiederaufnahme der Versuche wurde zunächst das Verfahren von KATZ[8] zur Darstellung von Lithium-cyclononatetraenid optimiert,



sodann im Acetoxychlormethan (1, R = H) Chlor durch die bessere Abgangsgruppe Brom ersetzt: Das bisher unbekannte Acetoxybrommethan (4) ist durch Umsetzung von Paraformaldehyd mit Acetylbromid unter Katalyse mit $ZnBr_2$ leicht zugänglich.

Die Umsetzung von Acetoxybrommethan (4) mit Lithium-cyclononatetraenid wird in Tetrahydrofuran bei −40 bis −25° analog zur Fulvensynthese[3] durchgeführt. Mittels zweimaliger Chromatographie an Silicagel bei −25° werden LiBr sowie eine Kohlenwasserstoff-Fraktion (die u.a. Cyclononatetraen enthält) ab-

* Eingegangen am 7. Dezember 1973. Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

** Das NMR-Spektrum zeigt aber, daß bereits Zyklisierung zu (7) eingetreten ist.

[1] 11. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 10. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER, H. P. FAHRNI, H. LEHMANN und R. VÖGELI, *Chimia 28* (1974) 115 voranstehend.
[2] H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER und D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 955.
[3] M. NEUENSCHWANDER, R. KYBURZ und R. ISELI, *Chimia 24* (1970) 342; R. KYBURZ, H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 1037.
[4] J. THIELE, *Ber. dtsch. chem. Ges. 33* (1900) 666; J. THIELE und H. BALHORN, *Liebigs Ann. Chem. 348* (1906) 1.
[5] H. SCHALTEGGER, H. BRÄNDLI und M. NEUENSCHWANDER, *Chimia 20* (1966) 246.
[6] M. NEUENSCHWANDER, R. ISELI und P. SCHMOKER, *Chimia 28* (1974) 60.
[7] M. NEUENSCHWANDER, Habilitationsschrift, Bern 1970, S. 83.
[8] T. J. KATZ und P. J. GARRATT, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2852; *ibid. 86* (1964) 5194. Vgl. auch: E. A. LA LANCETTE und R. E. BENSON, *ibid. 85* (1963) 2853; *ibid. 87* (1965) 1941.

getrennt. Nach schonendem Einengen gewinnt man ein blaßgelbes Öl, dessen Spektren in Abb. 1 wiedergegeben sind.

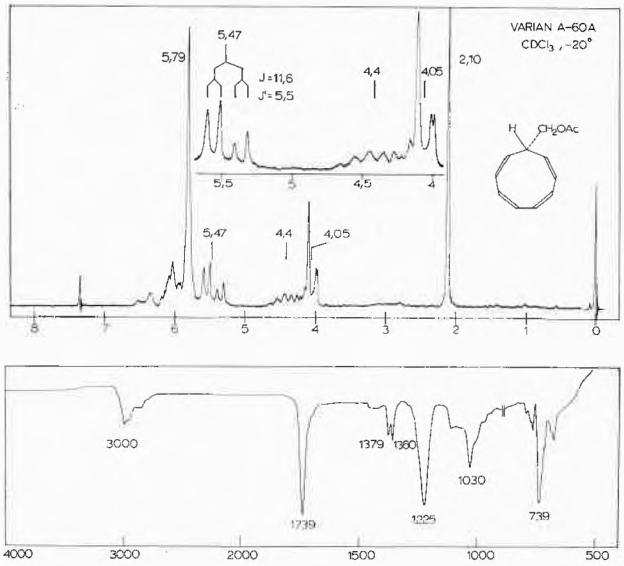


Abb. 1. Spektroskopische Eigenschaften von 9-Acetoxymethyl-cyclononatetraen (5)

Zunächst bestätigt das Massenspektrum die Summenformel: Bei Hochauflösung beträgt die Masse des Molekülions 190,0997, während für $C_{12}H_{14}O_2$ 190,0994 berechnet wird*. – Das UV-Spektrum (in Acetonitril) enthält – in Analogie zu all-*cis*-Cyclononatetraen[9] – außer einem intensiven kurzwelligen Ast ein Absorptionsmaximum mittlerer Intensität (ε etwa 2000) bei 254 nm. – Im IR-Spektrum** liegen die Carbonyl-Streckschwingung bei 1739 cm^{-1}, die asymmetrische und symmetrische C–O–C-Streckschwingung bei 1225 und 1030 cm^{-1}, während die intensive Bande bei 739 cm^{-1} der =C–H-Beugeschwingung (aus der Ebene) der *cis*-konfigurierten Vinylprotonen zukommt. Da der Bereich von 980 bis 960 cm^{-1} leer ist, wird ein all-*cis*-konfiguriertes Cyclononatetraen wahrscheinlich gemacht.

* Weitere Informationen dürfen dem Massenspektrum nicht entnommen werden, da unter den Aufnahmebedingungen eine rasche thermische Isomerisierung (5) → (7) eintritt.

** Eine teilweise Isomerisierung (5) → (7) ist unter den Aufnahmebedingungen (rasche Aufnahme des Spektrums bei 20°) nicht völlig auszuschließen.

Schließlich beweist das NMR-Spektrum (Abb. 1 oben), daß die Acetoxymethylgruppe in Stellung 9 sitzt: Das Spektrum enthält das Singulett der Acetoxygruppe bei 2,10 ppm, während 6 olefinische Protonen ein komplexes Multiplett im Bereich von 6,6 bis 5,7 ppm erzeugen. Die beiden terminalen Vinylprotonen liegen als Dublett von Dubletten bei 5,47 ppm und koppeln sowohl mit den vicinalen Vinylprotonen («J» = 11,6), als auch mit dem allylständigen Methinproton H–C(9) («J» = 5,5 Hz). Dieses Methinproton ist im Vergleich zur Methylengruppe von all-*cis*-Cyclononatetraen[9] um rund 1,3 ppm nach tiefem Feld verschoben und koppelt sowohl mit der exozyklischen Methylengruppe bei 4,05 ppm (A_2B-System) als auch mit H–C(1)/H–C(8) bei 5,47 ppm («J» = 5,5 Hz). Somit ist klar, daß der Substituent an C(9) sitzen muß.

Die spektroskopischen Daten zeigen demnach, daß bei der Umsetzung von Lithium-cyclononatetraenid mit Acetoxybrommethan 9-Acetoxymethyl-cyclononatetraen gebildet wird, das wahrscheinlich all-*cis*-Konfiguration aufweist.

Die Verbindung (5) zeigt die erwartete thermische Labilität: Sie geht bei 10° in $CDCl_3$ mit einer Halbwertszeit von etwa 30 Minuten* die Zyklisierung zu (7) ein. – Mit der weiteren Untersuchung der Reaktionen von 9-Acetoxymethyl-cyclononatetraen (5), insbesondere mit Versuchen zur Synthese von Nonafulven (6), sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2 611 72) für die Unterstützung der Arbeit der «Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie» für ein Stipendium sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für die großzügige Überlassung von Cyclooctatetraen.

M. Neuenschwander und A. Frey

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

* Grobe Abschätzung. Die exakte Halbwertszeit soll NMR-spektroskopisch bestimmt werden.

[9] P. Radlick und G. Alford, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 6529; G. Boche, H. Böhme und D. Martens, *Angew. Chem. 81* (1969) 565; A. G. Anastassiou, V. Orfanos und J. H. Gebrian, *Tetrahedron Letters* 1969, 4491.

Synthese und Isolierung von Nonafulven * [1]

Summary

Nonafulvene is prepared by reaction of lithium cyclononatetraenide with acetoxybromomethane at −40 to −25°, followed by elimination of acetic acid with $KOC(CH_3)_3$. The title compound, being termally extremely instable, is purified and isolated at low temperatures. The spectroscopic evidence of nonafulvene is presented.

Im Gegensatz zu den eingehend erforschten Pentafulvenen ist über Nonafulvene noch recht wenig bekannt, obwohl das Schlüsselprodukt der Synthese, Lithiumcyclononatetraenid, bereits vor rund zehn Jahren in Lösung bereitet wurde[2]. Als einziger stabiler Mono-

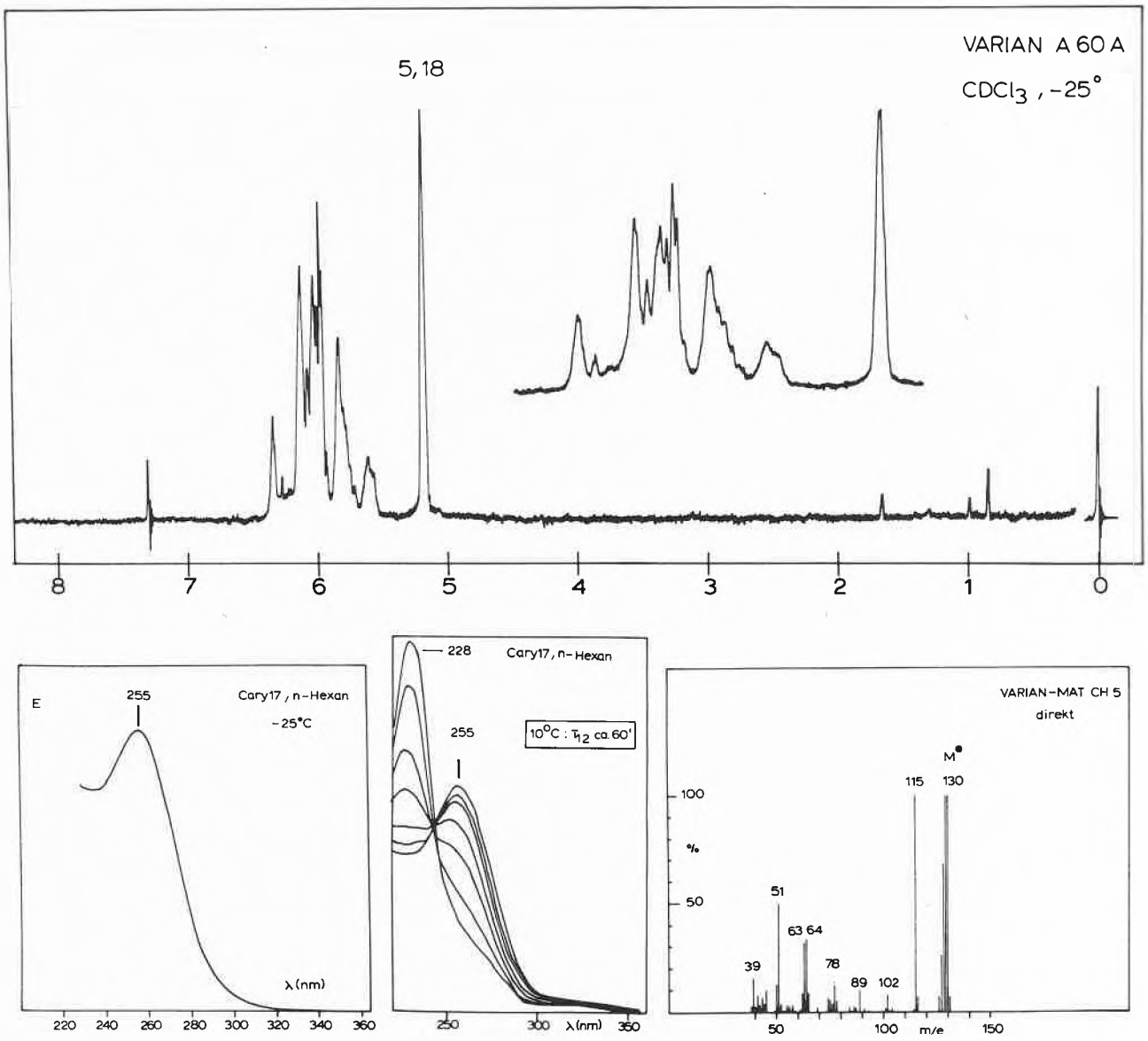


Abb. 1. NMR-, UV- und Massenspektrum** von Nonafulven (2)

* Eingegangen am 20. Dezember 1973. Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

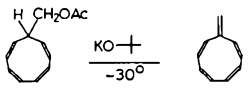
** Unter den Aufnahmebedingungen tritt ohne Zweifel zumindest teilweise Valenzisomerisierung ein. Für den Strukturbeweis darf demnach nur die Masse des Molekülions berücksichtigt werden.

[1] 12. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 11. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER und A. FREY, *Chimia 28* (1974) 117, voranstehend.

[2] T. J. KATZ und P. J. GARRATT, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2852; *ibid. 86* (1964) 5194; E. A. LA LANCETTE und R. E. BENSON, *ibid. 85* (1963) 2853; *ibid. 87* (1965) 1941.

zyklus ist von HAFNER und TAPPE[3] bisher 10,10-Bis(dimethylamino)-nonafulven beschrieben worden, das aber trotz der beiden stabilisierenden Elektronendonatorgruppen am exozyklischen C-Atom bereits langsam bei 20°, dagegen sehr rasch bei 60°, irreversible Valenzisomerisierung eingeht. Außerdem sind nur noch anellierte Nonafulvene und Nona-hepta-fulvalene bekanntgeworden[4], deren chemische und spektroskopische Eigenschaften sich jedoch kaum mit dem entsprechenden Grundkörper korrelieren lassen.

Die Tatsache, daß die Stabilität der Verbindungen beim Übergang von zyklisch gekreuzt konjugierten 6π-Systemen zu den zweifach vinylogen 10π-Systemen derart drastisch absinkt, läßt für die Synthese des unsubstituierten Nonafulvens keinen allzu großen Optimismus aufkommen. Dies um so mehr, als sich auch die entsprechenden substituierten Cyclononatetraene – die praktisch bei jedem Syntheseversuch als Fulvenvorstufen in Frage kommen – in Analogie zu dem erst vor kurzem isolierten Cyclononatetraen[5] – in einer innermolekularen elektrozyklischen Reaktion sehr leicht zu Dihydroindenen stabilisieren dürften.



(1) (2)

Diese Befürchtung wird für das aus Lithium-cyclononatetraenid[2] und Acetoxybrommethan zugängliche 9-Acetoxymethyl-cyclononatetraen (1)[1] bestätigt; immerhin ist die Verbindung bei $-30°$ genügend haltbar, um einer Umsetzung mit Kalium-*t*-butylat, das sich zur Synthese von Benzofulvenen bestens bewährt hat[6], unterworfen zu werden.

Die spektroskopischen Daten zeigen, daß die Reaktion in der Tat zu Nonafulven führt:

Zunächst bestätigt das Massenspektrum die Summenformel $C_{10}H_{10}$. Das NMR-Spektrum enthält ein komplexes Multiplett von 8 Protonen (relative Intensität 8,0) im Bereich von 6,4 bis 5,5 ppm. Besonders charakteristisch ist das Singulett der exozyklischen Vinylprotonen (relative Intensität 2,0) bei 5,18 ppm, das im Vergleich zum entsprechenden Signal von Pentafulven[7] (5,85 ppm) um rund 0,7 ppm nach hohem Feld verschoben ist. Für die sichere Unterscheidung von Valenzisomeren ist außerdem wesentlich, daß der Alkylbereich leer ist.

Das UV-Spektrum der praktisch farblosen Verbindung enthält eine intensive Bande bei 255 nm, die Bande liegt – im Vergleich zu 10,10-Bis(dimenthylamino)nonafulven[3] – um rund 75 nm hypsochrom verschoben. – Nach 3 Stunden bei 10° ist anstelle der Absorption bei 255 nm eine intensive Bande bei 228 nm entstanden. Nach ersten Abschätzungen beträgt die Halbwertszeit dieser Umwandlung rund 60 Minuten (10°, *n*-Hexan).

Mit der weiteren Untersuchung der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von Nonafulven sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2611 72), sowie der «Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie» für die Unterstützung der Arbeit, der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für die großzügige Überlassung von Cyclooctatetraen.

M. NEUENSCHWANDER und A. FREY

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

[3] K. HAFNER und H. TAPPE, *Angew. Chem. 81* (1969) 564.
[4] P. J. GARRATT und K. A. KNAPP, *Chem. Commun.* 1971, 1084; M. RABINOVITZ und A. GAZIT, *Tetrahedron Letters 1972*, 721.
[5] P. RADLICK und G. ALFORD, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 6529; G. BOCHE, H. BÖHME und D. MARTENS, *Angew. Chem. 81* (1969) 565. A. G. ANASTASSIOU, V. ORFANOS und J. H. GEBRIAN, *Tetrahedron Letters* (1969) 4491.
[6] M. NEUENSCHWANDER, H. P. FAHRNI, H. LEHMANN und R. VÖGELI *Chimia 28* (1974) 115.
[7] R. HOLLENSTEIN, W. VON PHILIPSBORN, R. VÖGELI und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 847; D. MEUCHE, M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER und U. P. SCHLUNEGGER, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 1211.

Zuordnung von ^{13}C-NMR-Signalen durch selektive Deuterierung

Summary

The ^{13}C NMR spectra of 1-monodeuterio- and 6,6-dideuterio-D-glucose are discussed in order to secure the assignments of signals with low shielding differences such as those of C-3 and C-5 by means of deuterium isotope effects on ^{13}C chemical shifts.

Die Deuterierung bestimmter C-Atome ist eine sichere Hilfe bei der Zuordnung von ^{13}C-NMR-Signalen, wie das Beispiel der 1-Mono- und 6,6-Dideuterio-D-Glucose zeigt. Direkt mit Kohlenstoff verknüpfte Deuteronen führen bei der Aufnahme protonenbreitbandentkoppelter

^{13}C-NMR-Spektren zu Multipletts (Multiplizität $2n+1$ für n Deuteronen mit Gesamtspinquantenzahl $I=1$), die meist im Rauschen untergehen. Die Abbildungen 1 b und c zeigen dieses Verhalten für 1-Deuterio- bzw. 6,6-Dideuterio-D-Glucose und bestätigen im übrigen die früher für C-1 und C-6 getroffenen ^{13}C-Signalzuordnungen in den Glucose-Anomeren[1].

Darüber hinaus kann jedoch der Deuteriumisotopieeffekt auf die ^{13}C-chemischen Verschiebungen benachbarter C-Atome zu einer Auffächerung zusammenfallender ^{13}C-Resonanzen führen. Dieser Isotopieeffekt wirkt sich meistens als Hochfeldverschiebung des deuterierten C-Atoms und seiner direkten Nachbarn aus und nimmt mit dem Deuterierungsgrad, d.h. in der Reihe CD, CD_2, CD_3 zu[2]. So beobachtet man für C-2α und β der 1-Deuterio-D-Glucose einen Isotopieeffekt, welcher kaum größer als der Meßfehler von $\pm$ 0,05 ppm ist (Abb 1 b). Dagegen findet man für C-5α und β in 6,6-Dideuterio-D-Glucose gegenüber der protonierten Verbindung eine Hochfeldverschiebung um 0,2 bis 0,25 ppm, während sich die Verschiebungen von C-1 bis C-4 (α und β) innerhalb der Fehlergrenze von $\pm$ 0,05 ppm nicht ändern (Abb. 1 a bis c). Daraus ergibt sich, daß C-5β weniger abgeschirmt ist als C-3β und daß das Signal bei $-$ 71,5 ppm in der Tat auch zum Kohlenstoffatom C-5α gehört. Eine eindeutige Zuordnung der Signale C-3 und C-5 der D-Glucose war bisher nicht möglich.

E. Breitmaier

Chemisches Institut der Universität
7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

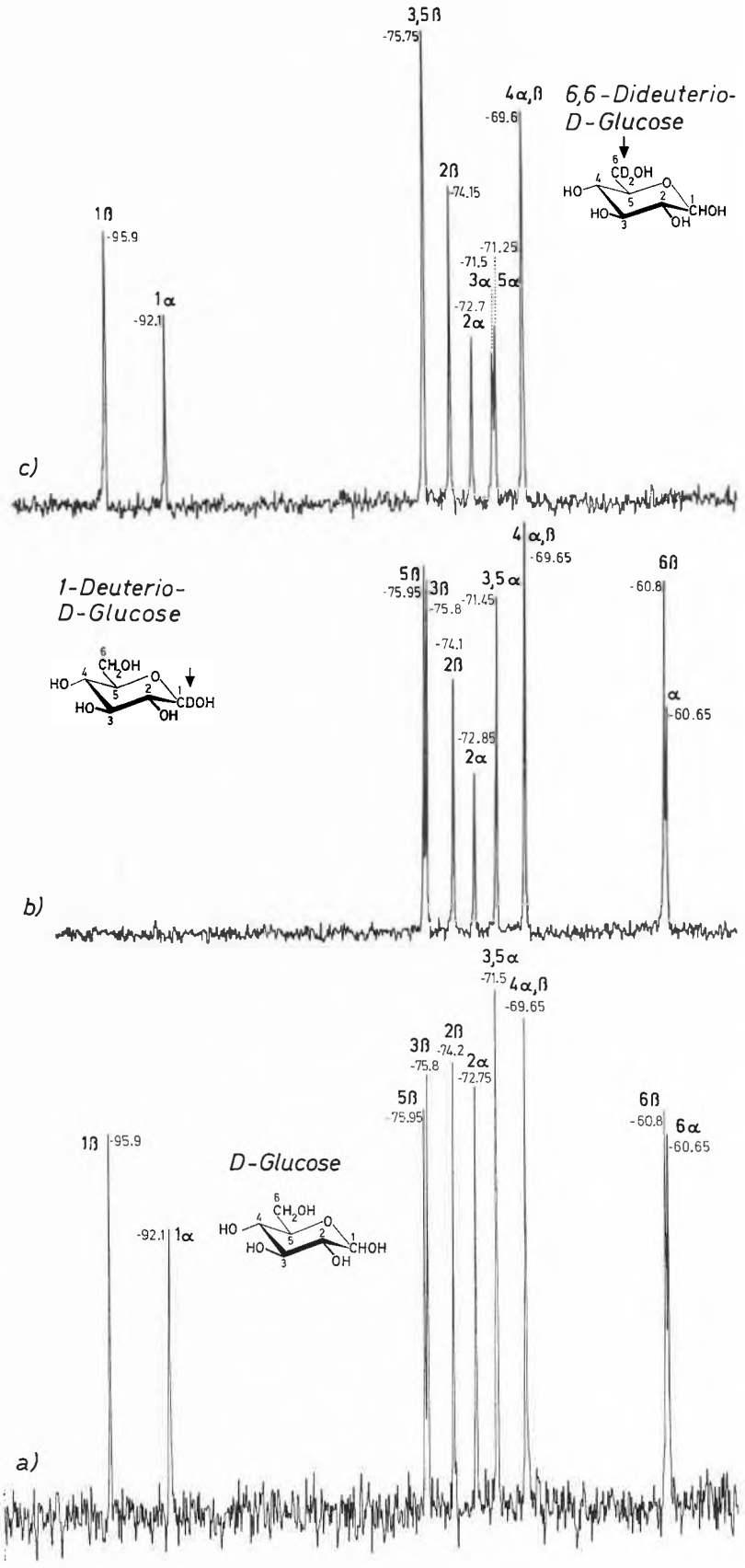


Abb. 1. Protonen-breitbandentkoppelte ^{13}C-NMR-Spektren von a) D-Glucose; b) 1-Deuterio-D-Glucose; c) 6,6-Dideuterio-D-Glucose (Lösungsmittel: Deuteriumoxid; Konzentration 0,5 M; Meßvolumen: 0,8 ml; Temperatur: 25 °C; mutarotierte Proben, gemessen 24 Stunden nach Ansetzen der Lösungen; externer Standard: TMS)

[1] A. S. Perlin, B. Casu und H. J. Koch, *Canad. J. Chem. 48* (1970) 2596; D. E. Dorman und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 1355; W. Voelter, E. Breitmaier und G. Jung, *Angew. Chem. 83* (1971) 1011.

[2] E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter und L. Pohl, *Tetrahedron 29* (1973) 2485; A. P. Tulloch und M. Mazurek, *Chem. Commun. 1973*, 692.

Vortragsreferate

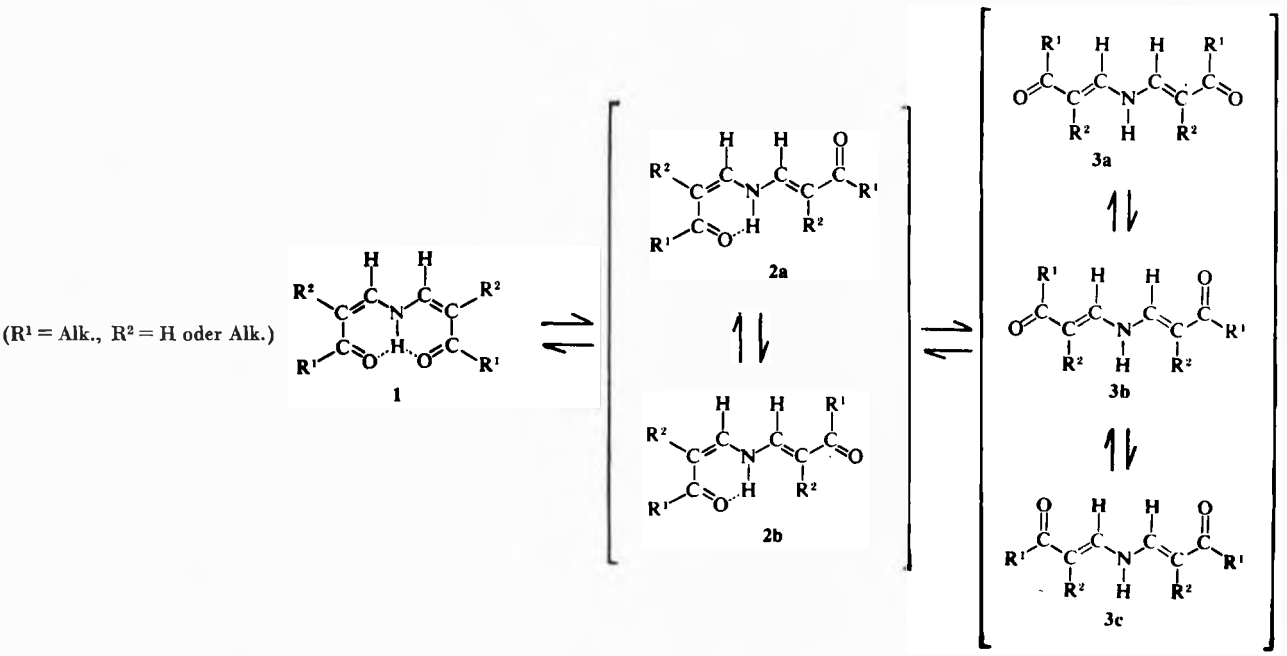
Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

4. September 1973

JANUSZ DĄBROWSKI (Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, 00961 Warschau, Kasprzaka 44), ***Symmetrisch verzweigte Wasserstoffbrückenbindungen***

Verzweigte Wasserstoffbrückenbindungen, in denen das Proton einer Gruppe A—H zugleich an zwei oder mehr Protonenakzeptorzentren B koordiniert ist, interessieren sowohl vom theoretischen Standpunkt aus als auch wegen ihres möglichen Auftretens in biologischen Systemen. Die in den Festkörpern vorkommenden verzweigten Wasserstoffbrücken, die zum erstenmal im Falle von Glycin röntgenographisch untersucht wurden[1], sind zweifelsohne von dem Kräftefeld des Kristallgitters stark beeinflußt; deshalb war es von Interesse, dieses Phänomen unabhängig von einer Kristallstruktur zu beobachten. Dies gelang im Falle von einer Reihe von bis-(β-Acylvinyl)aminen[2] und (sym-*o*,*o*′-Diacyl)-diphenylaminen[3].

Für bis-(β-Acylvinyl)amine scheinen folgende Strukturen am wahrscheinlichsten zu sein:



In der Synthese werden immer Gemische dieser Isomere erhalten, es gelang jedoch in einigen Fällen, das Isomer **1** mit der möglichen symmetrisch verzweigten Wasserstoffbrückenbindung zu isolieren. Seine Struktur wurde mit Hilfe von IR- und NMR-Spektren bewiesen, wie es am Beispiel des tert.-Butylderivats zu sehen ist. In verdünnten Lösungen in CCl_4 tritt im Bereich der N—H-Valenzschwingungen keine Bande der freien N—H-Gruppe auf, und nur eine scharfe Bande ist im Bereich der Carbonylabsorption bei 1658 cm^{-1} zu beobachten. Das sehr einfache Protonen-NMR-Spektrum weist eindeutig auf eine symmetrische Struktur hin, wobei die Kopplungskonstante der Vinylprotonen J = 8,3 Hz die *cis*-Konfiguration beweist:

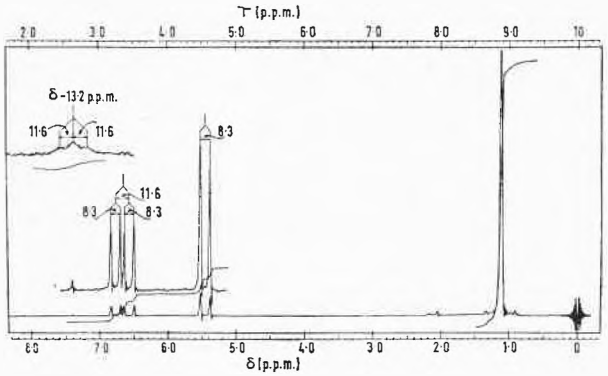


Abb. 1. NMR-Spektrum vom Isomer **1** des bis-(β-Trimethylacetylvinyl)amins, $[(CH_3)_3CCOCH{=}CH]_2NH$

Nun, um die Eigenschaften des hier interessierenden Isomers **1** zu charakterisieren, war es wichtig, festzustellen, welche Faktoren seine Stabilität gegenüber den Isomeren **2** und **3** bestimmen. Dabei wurde Gebrauch davon gemacht, daß sich die Isomere ineinander umwandeln und nach ausreichend langer Zeit Gleichgewichtsgemische bilden[2b].

A priori kann man annehmen, daß folgende vier Faktoren für das Gleichgewicht ausschlaggebend sind:

1. Dielektrische Eigenschaften der Lösung, d.h. sowohl des Lösungsmittels als auch der gelösten Moleküle. Diese Eigenschaften bestimmen das Ausmaß der Solvatations- und Autosolvatationsvorgänge, die ähnlich wie z.B. im Falle der Keto-Enol-Tautomerie das Gleichgewicht beeinflussen können.
2. Thermodynamische Charakteristiken der intramolekularen Wasserstoffbrücke, d.h. hier: der Unterschied dieser Größen für den Fall der üblichen Wasserstoffbrücke im Monochelat der Struktur **2** und für die verzweigte Wasserstoffbrücke im Doppelchelat der Struktur **1**.

3. Der Unterschied der Mesomerieenergie der s-*trans*- und der s-*cis*-Konformation.
4. Nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Substituenten. Es ist zwar zur Zeit kaum möglich, diese Wechselwirkungen genau zu berechnen, u.a. weil die wirklichen Bildungslängen und Valenzwinkel nicht bekannt sind; man kann sie aber wenigstens grob abschätzen, indem man Standardwerte für diese Längen und Winkel nimmt.

Es wurde zunächst festgestellt, daß **3** weniger stabil ist, da es sich in unpolaren Lösungsmitteln spontan nicht bildet. In Methanol dagegen ist offensichtlich die Solvatierungsenergie der *trans*-Struktur groß genug, um das Gleichgewicht zugunsten dieses Isomers wesentlich zu verschieben (z.B. im Falle von R^1 = Me, R^2 = H enthält das Gleichgewichtsgemisch 31% von **3**).

Das Verhältnis **1** : (**2a** + **2b**) kann quantitativ aufgrund der Integrale der NMR-Signale bestimmt werden, wie von Abb. 2 auf elementare Weise berechnet werden kann:

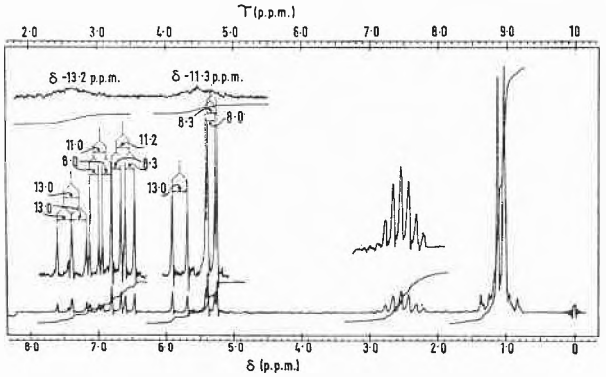


Abb. 2. NMR-Spektrum vom Isomerengemisch **1** + **2a** + **2b** des bis-(β-Isobutyrylvinyl)amins, $[(CH_3)_2CHCOCH{=}CH]_2NH$

Leider war es nicht möglich, **2a** von **2b** auf diesem Wege zu unterscheiden, da die Rotation um die O=C–C=C-Einfachbindung im *trans*-Teil des Moleküls selbst bei −100°C im NMR-spektroskopischen Zeitmaßstab schnell ist. Aus diesem Grunde wurde zur Abschätzung des **2a**- und **2b**-Gehalts die Intensität der IR-Banden im Carbonylbereich verglichen. Die Zuordnungen der einzelnen Banden zu entsprechenden Konfigurationen und Konformationen stützen sich auf die früheren Befunde aus dem Gebiet der Enaminocarbonylverbindungen[4] und dürften als eindeutig angesehen werden. Hier sei nur erwähnt, daß z.B. im Spektrum des bis-(β-Isobutyrylvinyl)-amins (Abb. 3) die einzelnen Banden den folgenden Molekülfragmenten entsprechen: 1691 cm^{-1} *trans*-s-*cis* des Isomers **2a**, 1666 cm^{-1} *cis*-s-*cis* des Isomers **1**, 1660 cm^{-1} *cis*-s-*cis* der Isomere **2a** und **2b**, und 1637 cm^{-1} *trans*-s-*trans* des Isomers **2b**.

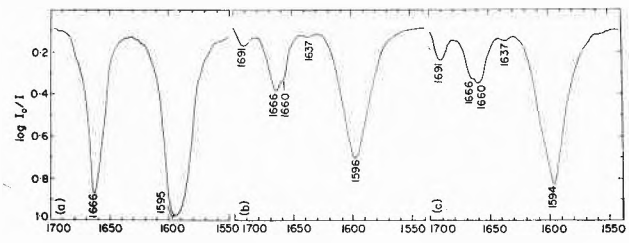
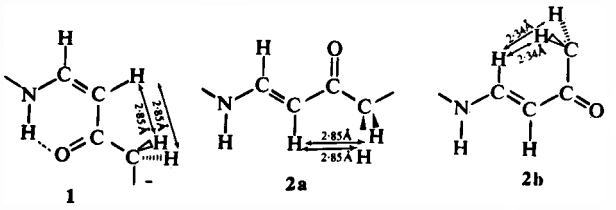


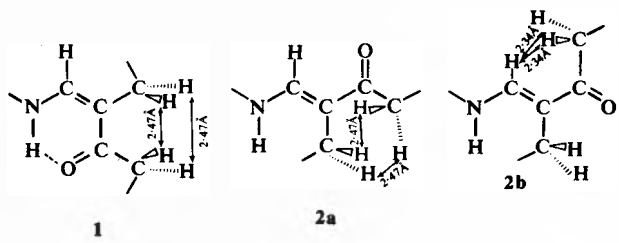
Abb. 3. IR-Spektren von bis-(β-Isobutyrylvinyl)amins in C_2Cl_4: a, reines Isomer **1**; b, Gleichgewichtsgemisch von 43% **1** und 57% (**2a** + **2b**); c, Gemisch von 30% **1** und 70% (**2a** + **2b**)

Wenn R^2 = H, beträgt das **1**: (**2a** + **2b**)-Verhältnis 43 : 57 im Falle von R^1 = *i*-Pr und 41 : 59 für R^1 = *t*-Bu. Das *t*-Butylderivat enthält keine Spur von **2b**, das Isopropylderivat nur sehr wenig davon, dagegen tritt **2b** im Falle von dem R^1 = Me-Derivat in großer Konzentration auf. Diese Resultate kann man folgendermaßen interpretieren:



Die Wechselwirkung zwischen R^1 und H^2 in **1** und **2a** ist praktisch identisch, während in **2b** eine viel stärkere Abstoßung zustande kommt. Wenn trotzdem dieses Isomer im Falle der verhältnismäßig kleinen Methylgruppe ziemlich stark vertreten ist, so bedeutet es, daß der Gewinn an Mesomerieenergie in der günstigeren s-*trans*-Konformation die Energie der nichtbindenden Wechselwirkungen zum Teil ausgleicht. Wenn aber der Raumbedarf des Substituenten R^1 sehr groß ist, wie es beim Isopropyl und besonders beim *t*-Butyl der Fall war, dann ist die Energie der Abstoßung in **2b** viel größer als der Energiegewinn in der s-*trans*-Konformation und infolgedessen entscheidet sich die Frage nach dem Gleichgewichtszustand praktisch nur zwischen den Isomeren **1** und **2a**. Wie oben erwähnt, liegt **2a** in etwas höherer Konzentration vor, woraus die wahrscheinliche Schlußfolgerung gezogen werden kann, daß die Energien der einfachen und der verzweigten Wasserstoffbrücke ungefähr vergleichbar sind, wobei die zu erwartende Entropieabnahme in der letzteren das Isomer **1** im gewissen Grade benachteiligt.

Die ganz unterschiedlichen Isomerenverhältnisse in der Gruppe der α-alkylsubstituierten bis-(β-Acylvinyl)amine (R^1, R^2 = Alk.) lassen sich aus ähnlichen Gesichtspunkten deuten:

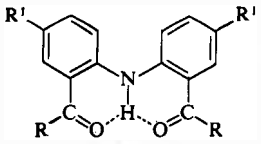


Die Wechselwirkung zwischen R^1 und R^2 in dem Isomer **1** nimmt drastisch zu infolge der Abkürzung der entsprechenden interatomaren Abstände von 2,85 Å auf 2,47 Å. Obwohl dieselben Abstände im Isomer **2a** auftreten, ist dieses Isomer wegen der zusätzlichen Wechselwirkung zwischen R^2 und N–H sterisch mehr gehindert. Im Gegensatz zu den Verbindungen mit R^2 = H, scheint hier aber das Isomer **2b** weniger gehindert zu sein, weil die verhältnismäßig kleine Verminderung des H–H-Abstands durch die kleinere Anzahl der nichtbindenden Wechselwirkungen mit Überschuß kompensiert wird; es gibt nur zwei solche Wechselwirkungen in **2b**, verglichen mit vier in **2a**. Darüber hinaus ist das Isomer **2b** durch die größere

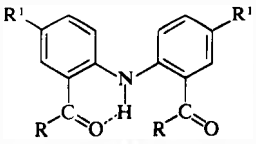
[1] R.E. Marsh, *Acta Crystallogr. 11* (1958) 654; dort frühere Literatur.
[2] J. Dąbrowski und Z. Świstun, a) *J. Chem. Soc.* (B) *1971*, 818; b) *Tetrahedron 29* (1973) 2261.
[3] J. Dąbrowski, Z. Świstun und U. Dąbrowska, *Tetrahedron 29* (1973) 2257.

Mesomerieenergie der s-*trans*-Konformation zusätzlich stabilisiert. Dementsprechend überwiegt das Isomer **2b** ganz entschieden im Gleichgewichtszustand, und der kleine Rest besteht beinahe ausschließlich aus dem symmetrischen Isomer **1**. Im Falle von sehr voluminösen Alkylsubstituenten, z.B. $R^1 = t$-Bu und $R^2 = i$-Pr, ist das Isomer **2a** überhaupt nicht nachweisbar.

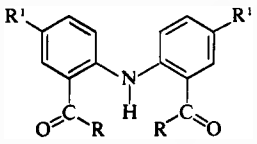
In der Gruppe der (sym-*o*-*o*'-Diacyl)-diphenylamine sind folgende Strukturen zu erwarten[3]:



1a

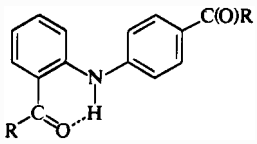


1b



1c

1a–c sind Rotationsisomere, deshalb ist es verständlich, daß sie ein gemitteltes NMR-Spektrum ergeben, aber mit Hilfe von IR-Spektren gelang es, ihre Existenz zu beweisen. Da im Bereich der N—H-Valenzschwingungen keine Bande der freien N—H-Gruppe beobachtet wurde, kann das Isomer **1c** aus der Betrachtung ausgeschlossen werden. Um einwandfreie Zuordnungen für die Isomere **1a** und **1b** zu bekommen, wurden zunächst Modellverbindungen untersucht:



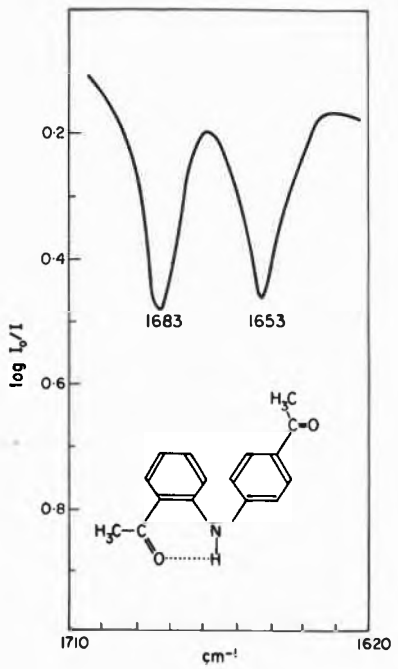


Abb. 4. IR-Spektrum von (*o*,*p*'-Diacetyl)-diphenylamin in CCl_4

Die Elektronenverteilung ist hier annähernd dieselbe wie in den symmetrischen *o*,*o*'-Verbindungen; es ist aber natürlich nicht möglich, eine verzweigte Wasserstoffbrücke zu bilden, nur eine einfache. Die zwei Carbonylbanden, die in den Spektren solcher Modellverbindungen auftreten (Abb. 4), dienen als Bezugsbanden für das Isomer **1b** der eigentlichen *o*,*o*'-disubstituierten Verbindung, und zwar für seinen im Chelat eingeschlossenen Teil (1653 cm^{-1}) und für den Teil mit der «abgewandten» Carbonylgruppe (1683 cm^{-1}). Wenn das symmetrische Isomer mit der verzweigten Wasserstoffbrückenbindung existiert, dann müßte es eine zusätzliche Absorptionsbande aufweisen. Dem ist tatsächlich so, wie die Spektren auf Abb. 5 beweisen:

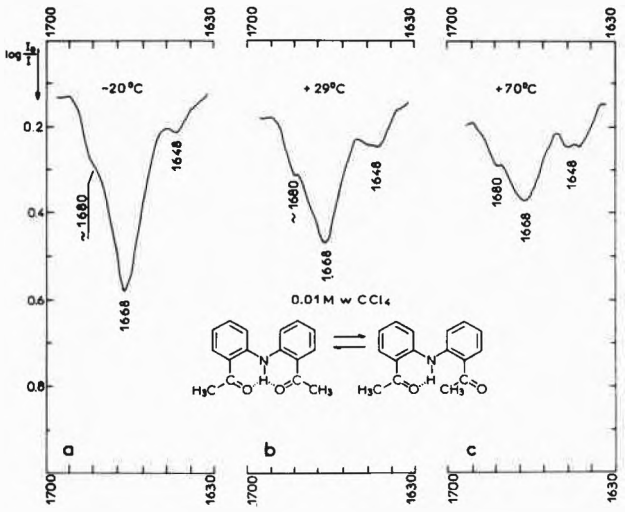
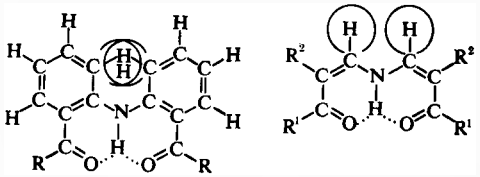


Abb. 5. IR-Spektren von (sym-*o*,*o*'-Diacetyl)-diphenylamin in CCl_4 bei a − 20 °C, b + 29 °C und c + 70 °C

Bei Zimmertemperatur treten zwei Absorptionen bei Wellenzahlen auf, die denen der Modellverbindung nahe stehen; ferner erscheint eine neue starke Bande zwischen ihnen, welche der symmetrischen Struktur **1a** entspricht. Wie erwartet, wächst diese Bande bei tieferen Temperaturen auf Kosten der anderen zwei; bei höheren Temperaturen nimmt sie ab.

Aus der kleineren Frequenzerniedrigung der mittleren Bande folgt, daß jede Hälfte der verzweigten Wasserstoffbrücke schwächer ist als die einfache Brücke in **1b**. Entsprechendes gilt auch für bis-(β-Acylvinyl)amine.

Die kleinere Stabilität der verzweigten Wasserstoffbrückenbindung in (sym-*o*,*o*'-Diacyl)-diphenylaminen im Vergleich mit bis-(β-Acylvinyl)aminen, die daran zu erkennen ist, daß diese Bindung für den NMR-spektroskopischen Zeitmaßstab eine zu geringe Lebensdauer hat, kann zwanglos mit sterischen Wechselwirkungen erklärt werden:



Die aromatischen Systeme müssen stark verdrillt sein, was ihre Mesomerieenergie vermindert.

Obwohl die symmetrische Struktur des Isomers **1** der bis-(β-Acylvinyl)amine und **1a** der (sym-*o*,*o*'-Diacyl)-diphenylamine als bewiesen betrachtet werden kann, lassen die experimentellen Resultate die Frage offen, ob die Wasserstoffbrük-

kenbindung im echten Sinne symmetrisch verzweigt ist, d.h. ob sich das Proton in *einem* zentralen Potentialminimum befindet, oder aber, ob es vielmehr zwischen zwei symmetrisch gelegenen Minima oszilliert. Die Resultate einer CNDO/2-Berechnung[5] sprechen für die erstere Alternative, da sie ein tiefes Zentralminimum mit zwei schwach ausgeprägten Schultern auf der Potentialfläche ergeben haben (Abb. 6).

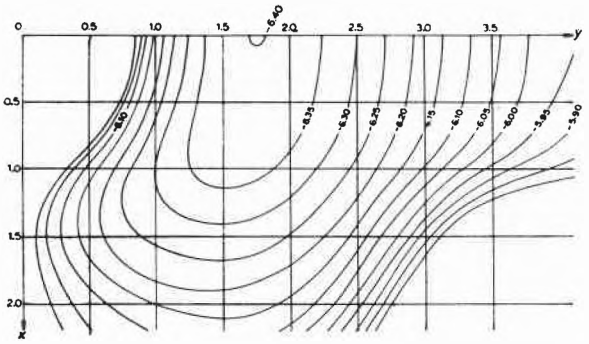


Abb. 6. Potentialenergiefläche für Bewegungen des Protons im N—H...(0^1,0^2)-Modell. Die Energie und die Abstände wurden in Atomeinheiten angegeben

Autoreferat

[4] J. DĄBROWSKI und U. DĄBROWSKA, *Chem. Ber. 101* (1968) 2365; J. DĄBROWSKI, *J. Molec. Structure 3* (1969) 227; J. DĄBROWSKI und J. TERPINSKI, *Roczniki Chem. 43* (1969) 555.

[5] A. J. SADLEJ und J. DĄBROWSKI, *J. Molec. Structure 7* (1971) 1.

Chemische Gesellschaft Fribourg

27. November 1973

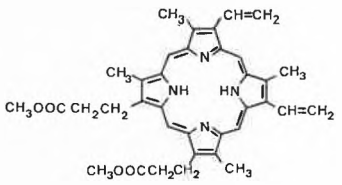
URS P. WILD (Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Hochschule, 8006 Zürich), *Kurzzeit-Photochemie*

Zur Untersuchung photophysikalischer Primärprozesse sind photoreversible Systeme besonders geeignet. Nach Durchlaufen einer oft sehr komplexen Reaktionskette kehrt das System in einer Dunkelreaktion wieder in den Anfangszustand zurück. Über typische Prozesse, die entlang diesem Reaktionsweg stattfinden, wurde kürzlich eine Übersicht[1] gegeben. Am Beispiel der photochromen Substanz Bianthron[2, 3, 4] kann sehr instruktiv gezeigt werden, wie stark photophysikalische Primärprozesse durch die Umgebung beeinflußt werden können. Je nach Viskosität und Polarität des Lösungsmittels zeigt Bianthron ein wesentlich verschiedenes optisches Verhalten.

Zur Bestimmung der Absorptionsspektren von angeregten Molekülzuständen oder von Spezies einer Lebensdauer von mehr als etwa 50 ms ist die Methode der Messung photostationärer Gleichgewichte weiterentwickelt worden[5, 6, 7]. Das Meßprinzip ist sehr einfach – die Transmission einer Probe wird im belichteten und im unbelichteten Zustand bestimmt – die Elimination von Störeffekten wie Streulicht und Fluoreszenz erfordert allerdings einen größeren apparativen Aufwand. Die eigentlichen Messungen erfolgen bei fester Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in 200-μs-Intervallen und beginnen, sobald die Konzentration der metastabilen Spezies M den photostationären Wert c_M oder im unbelichteten Zustand den Wert 0 erreicht hat. Die Einzelmessungen werden in einem Kleincomputer vom Typ PDP 8/I zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses summiert. Wie man leicht zeigen kann, ist die Änderung der optischen Dichte $\Delta D(\tilde{\nu})$, die beim Belichten der Probe auftritt, proportional zur Differenz der molaren Absorptionskoeffizienten zwischen metastabiler $\varepsilon_M(\tilde{\nu})$- und stabiler $\varepsilon_S(\tilde{\nu})$-Spezies, zur Konzentration c_M und zur Schichtlänge l:

$$\Delta D(\tilde{\nu}) = \left\{\varepsilon_M(\tilde{\nu}) - \varepsilon_S(\tilde{\nu})\right\} \cdot c_M \cdot l.$$

Das Blockschema des entwickelten Spektrophotometers ist in Abb. 1 dargestellt. Die ganze Datenerfassung und -auswertung wird durch einen Kleincomputer PDP 8/I mit 8 K Memory gesteuert. Über ein Interface wirkt er direkt auf das Experiment ein. S_1 öffnet und schließt den Meßlichtstrahl. S_2 kontrolliert die Stellung des Verschlusses, der das Anregungslicht auf die Probe freigibt. S_3 treibt einen Schrittmotor, welcher den Wellen-Vorschub des Monochromators steuert. Durch Variation der Versorgungsspannung des Photomultipliers über S_4 kann die Signalverstärkung auf einfache Weise reguliert werden. Ein digitaler Steuerkreis hält das Signal immer im gewünschten optimalen Bereich. Weitere Befehle vom Computer initialisieren den «sample and hold»-Teil und gestatten, den Referenz- und den Probekanal gleichzeitig zu erfassen und anschließend über einen Multiplexer sequenziell zu digitalisieren. Das Resultat, ein 12-bit-Wort, wird im Computer gespeichert. Das Meßlicht wird von einem ersten Strahlteiler in zwei ungefähr gleiche Bündel aufgeteilt, die je mit 2800 und 3600 Hz markiert werden. Eine Demodulation dieser Signale findet in den phasenempfindlichen Detektoren (PSD) statt, die ihr Ausgangssignal dem «sample and hold»-Teil übermitteln. Als wesentliche Konstruktionsmerkmale sind zu erwähnen, daß Sample- und Referenz-Wege bis auf die unterschiedliche Modulationsfrequenz vollkommen identisch aufgebaut sind. Fluktuationen der Spektroskopie-Lichtquelle und des Verstärkungsfaktors des Photomultipliers – der beiden kritischsten Elemente – werden dadurch vollständig eliminiert.



I

Protoporphyrin-IX-dimethylester

In den Abbildungen 2, 3 und 4 sind gemessene $\Delta D(\tilde{\nu})$-Spektren größerer konjugierter Systeme dargestellt. Die Zunahme der Absorption im belichteten Zustand ist auf eine Bevölkerung des Triplettzustandes zurückzuführen. Das Absorptionsspektrum des Grundzustandes von Protoporphyrin-IX-dimethylester (I) wird durch eine sehr intensive Bande bei 25000 cm^{-1}, der Soret-Bande, dominiert. Im Bereich von 14000 bis 20000 cm^{-1} liegen die weit schwächeren fingerförmigen Q-Banden.

[1] URS P. WILD, *Chimia 27* (1973) 421.

[2] J. R. HUBER, U. WILD und Hs. H. GÜNTHARD, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 589, 841.

[3] KURT H. GSCHWIND und URS P. WILD, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 809.

[4] T. BERCOVICI, R. KORNSTEIN, K. A. MUSZKAT und E. FISCHER, *Pure & Appl. Chem. 24* (1970) 531.

[5] HERBERT KÄNZIG, REGULA LORENZ und URS P. WILD, *Appl. Spectroscopy 28* (1974) 52.

[6] URS B. RANALDER, HERBERT KÄNZIG und URS P. WILD, *Appl. Spectroscopy 28* (1974) 45.

[7] URS B. RANALDER, HERBERT KÄNZIG und URS P. WILD, *Appl. Spectroscopy*, to be published.

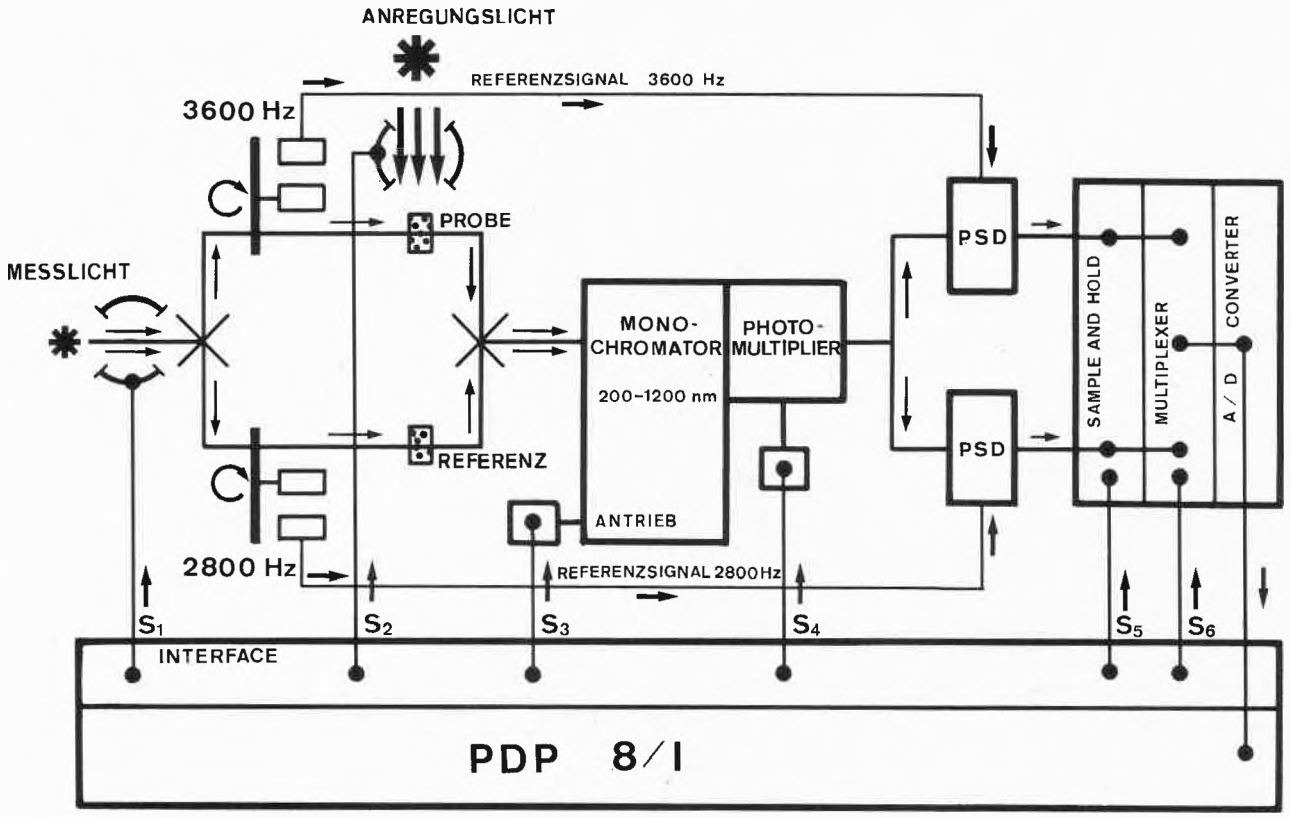


Abb. 1. Schematische Darstellung des computerkontrollierten Spektrophotometers zur Aufnahme von Absorptionsspektren metastabiler Molekülzustände

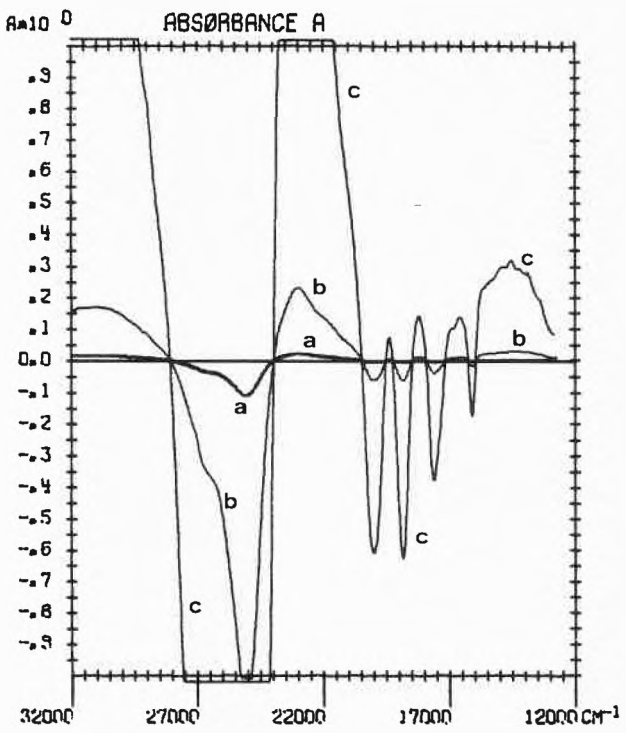


Abb. 2. $\Delta D(\tilde{\nu})$-Spektrum von Protoporphyrin-IX-dimethylester (I) in Plexiglas einpolimerisiert, 77 K. Anregung bei 25000 cm^{-1}. a) 1×, b) 10×, c) 100× gedehnt

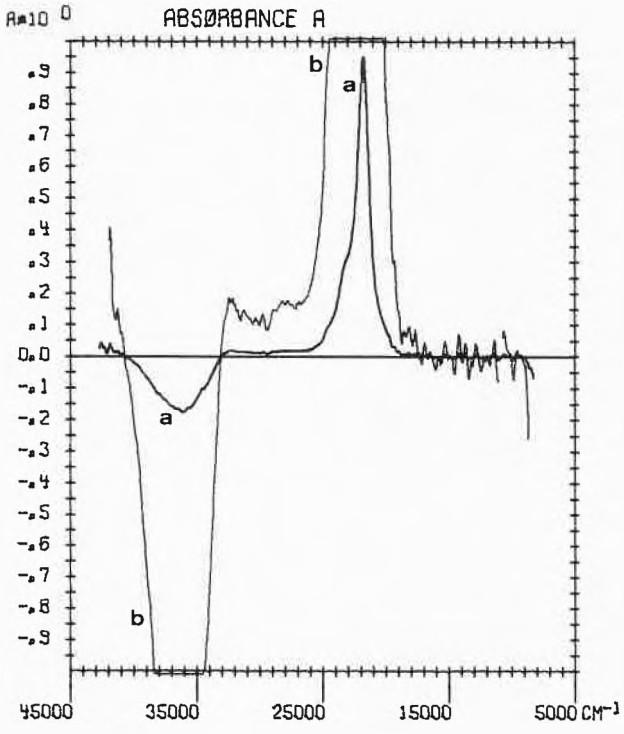
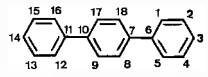
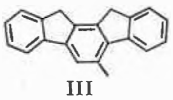


Abb. 3. $\Delta D(\tilde{\nu})$-Spektrum von *p*-Terphenyl (II). $c = 5 \times 10^{-6}$ mol/l, 77 K, in einem Methylcyclohexan-Isopentan (4:1)-Glas. a) 1×, b) 10× gedehnt



II
p-Terphenyl



III
cis-Fluorenaphen

Diese Absorptionsbanden sind im $\Delta D(\tilde{\nu})$-Spektrum (Abb. 2)[8] als Aufhellungen, also als negative Änderungen der optischen Dichte, klar erkennbar. Diesem Aufhellungseffekt ist – besonders gut ersichtlich im Gebiet von 32000 bis 27000 cm^{-1} und 23000 bis 20000 cm^{-1} – eine intensive unstrukturierte Absorption des Triplettzustandes überlagert, die sich mit kleinerer Intensität bis gegen 12000 cm^{-1} fortsetzt.

Mit semiempirischen Rechenverfahren können sowohl die Elektronenabsorptionsspektren des Grundzustandes wie auch die Spektren angeregter Zustände berechnet werden. Es zeigt sich ganz allgemein[9], daß für die Absorptionsspektren angeregter Zustände relativ viele Banden im sichtbaren und sogar im nahen Infrarot-Spektralbereich vorausgesagt werden. Eine Bandenzuordnung ist oft schwierig durchzuführen.

Angeregte Molekülzustände besitzen eine andere chemische Reaktivität, ein neues Absorptionsspektrum und oft auch eine andere Geometrie als der Grundzustand. Die beiden Kohlenwasserstoffe *p*-Terphenyl (II) und *cis*-Fluorenaphen * (III) weisen im Rahmen der Hückel-Näherungen ein identisches π-System auf. Das Grundzustands-Absorptionsspektrum von *p*-Terphenyl zeigt bei 36000 cm^{-1} eine breite unstrukturierte Bande. Durch die Einführung von $-CH_2$-Brücken zwischen den Ringen wird die Rotationsfähigkeit um die 6–7- und die 10–11-«Einfachbindung» eingeschränkt, und das Absorptionsspektrum von *cis*-Fluorenaphen besitzt bei 30000 cm^{-1} die erwartete ausgeprägte vibronische Feinstruktur. Die Triplettspektren (Abb. 3 und Abb. 4)[11] der beiden Verbindungen zeigen praktisch am gleichen Ort (bei 22000 cm^{-1}) eine intensive breite Absorptionsbande mit einer schwachen Schulter im Abstand von 1400 cm^{-1}. Eine semiempirische Rechnung zeigt, daß beim Übergang in den ersten Triplettzustand eine wesentliche Vergrößerung der Bindungsordnung zwischen den Zentren 6–7 und 10–11 auftritt. Die Rotationsbarriere um die Bindungen 6–7 und 10–11 ist deshalb bereits im Triplettzustand von *p*-Terphenyl relativ hoch, und der Einbau von $-CH_2$-Gruppen bewirkt im Triplettzustand keine zusätzliche Versteifung. Autoreferat

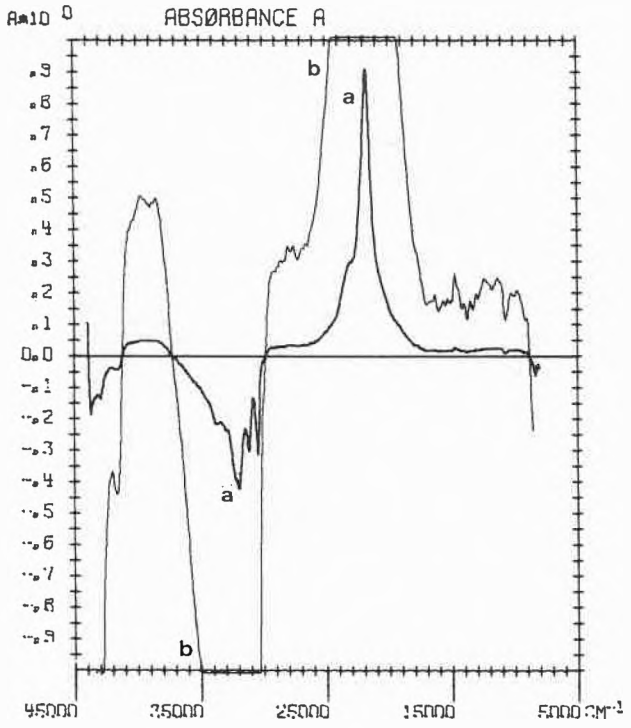


Abb. 4. $\Delta D(\tilde{\nu})$-Spektrum von *cis*-Fluorenaphen (III). $c = 5 \times 10^{-6}$ mol/l, 77 K, in einem Methylcyclohexan-Isopentan (4:1)-Glas. a) 1×, b) 10× gedehnt

* Herrn Professor CHARDONNENS möchten wir für das Überlassen einer Substanzprobe herzlich danken[10].

[8] H. J. GRIESSER, Diplomarbeit ETH-Z, 1973.
[9] URS P. WILD, *Chimia 27* (1973) 642.
[10] LOUIS CHARDONNENS et SERGE BITSCH, *Helv. Chim. Acta 55* (1972) 1345.
[11] URS B. RANALDER, JÜRG DONATSCH und URS P. WILD, in Vorbereitung.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne

16 janvier 1974

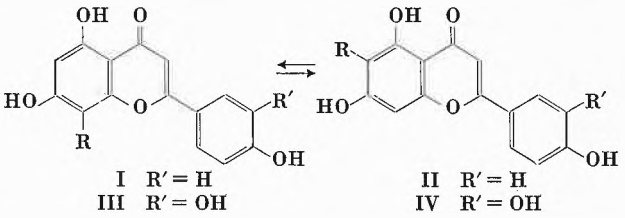
J. CHOPIN (Université Claude-Bernard, Lyon 1, 69621 - Villeurbanne, France), *Les C-glycosylflavonoïdes naturels: structure et synthèse*

L'intérêt chimiotaxonomique des flavonoïdes a conduit à un développement rapide de l'analyse chromatographique des extraits végétaux, ce qui a permis de mettre en évidence la présence fréquente de flavonoïdes qui possèdent des caractéristiques chromatographiques de glycosides, mais qui ne sont pas hydrolysables en milieu acide.

Cette résistance à l'hydrolyse acide résulte de l'existence d'une liaison carbone-carbone entre l'ose et le flavonoïde, d'où le nom de C-glycosylflavonoïdes donné à ces substances. La nature et la position de cette liaison ont été démontrées pour la première fois en 1957 par EVANS *et al.* dans la vitexine (I) (dérivée de l'apigénine) isolée dès 1898 par A. G. PERKIN à partir du bois de *Vitex lucens*. Cependant le comportement anormal de la vitexine vis-à-vis de l'oxydation periodique conduisit ces auteurs à des conclusions erronées en ce qui concerne la structure de la partie glucidique.

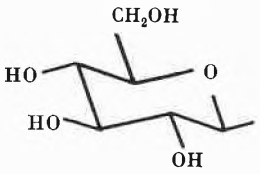
Ce n'est qu'en 1964 qu'HOROWITZ et GENTILI identifièrent cette dernière comme un reste β-D-glucopyranosyl et montrèrent que l'isomérisation partielle de la vitexine en isovitexine (ou saponarétine) (II) par chauffage en milieu acide, initialement interprétée par SEIKEL et GEISSMAN comme une ouverture hydrolytique de l'hétérocycle glucidique, résultait en fait d'une transposition de WESSELY-MOSER par ouverture et recyclisation de l'hétérocycle flavonique.

Indépendamment, KOEPPEN aboutissait aux mêmes conclusions en ce qui concerne l'orientine (III) et l'isoorientine (IV) (dérivées de la lutéoline) isolées par HÖRHAMMER, WAGNER *et al.* des feuilles de *Polygonum orientale*



I R′ = H
III R′ = OH

II R′ = H
IV R′ = OH



R = β-D-glucopyranosyl

Si l'on connaît à l'état naturel quelques exemples de C-glucosyldihydrochalcones, C-glucosylflavanones, C-glucosylflavonols et C-glucosylisoflavones, les C-glucosylflavones sont de loin les C-glycosylflavonoïdes les plus répandus et on les trouve fréquemment sous la forme de O-glycosides dans lesquels l'ose peut être fixé sur un hydroxyle phénolique (O-glycosides de C-glycosylflavones) ou sur un hydroxyle glucidique (C-diholosylflavones).

La solubilité et le comportement chromatographique des C-glycosylflavonoïdes sont comparables à ceux des O-glycosides correspondants, et la mise en évidence de C-glycosylflavonoïdes dans un extrait végétal peut être faite très simplement par examen chromatographique après hydrolyse acide des O-glycosides.

Le spectre UV d'un C-glycosylflavonoïde et ses déplacements caractéristiques par NaOAc, $AlCl_3$, BO_3H_3 et NaOMe restent les mêmes que ceux du flavonoïde correspondant et permettent souvent d'identifier celui-ci.

Le spectre de masse des C-glucosyl-6 ou 8 flavones, caractérisé par la perte successive de trois molécules d'eau et par la présence de l'ion benzylique comme fragment principal, permet de les différencier immédiatement des O-glucosides dont la liaison osidique est très facilement rompue.

Le spectre de RMN permet de préciser la position 6 ou 8 du reste glycosyl et l'orientation α ou β de la liaison ose-flavonoïde, mais le problème qui demeure difficile à résoudre est celui de la détermination du reste glycosyl, qui s'est effectuée jusqu'à présent par identification chromatographique des sucres (glucose et arabinose) formés par ozonolyse ou oxydation par $FeCl_3$ des C-glucosylflavonoïdes.

C'est pourquoi l'étude de la C-glycosylation directe des dihydroxy-5,7 flavonoïdes par les acétohalogénoses a été entreprise dans notre laboratoire, par analogie avec la C-alcoylation déjà connue de ces flavonoïdes.

Comme cette dernière, la C-glycosylation s'effectue en position 6 et nécessite un milieu alcoolique, de telle sorte que, du fait de la solvolyse de l'acétohalogénose et de la O-glycosylation concurrente, le rendement en C-glycosyl-6 flavonoïde est inférieur à 1%. D'autre part, l'hydrolyse acide nécessaire à l'élimination des O-glycosides du milieu réactionnel entraîne la formation d'une faible proportion de C-glycosyl-8 flavonoïde par isomérisation.

Malgré ses difficultés, cette méthode a permis de vérifier par synthèse la structure de toutes les C-glucosyl-6 dihydroxy-5,7 flavones connues et s'est révélée applicable aux flavanones et aux flavonols dihydroxylés en 5,7.

La chromatographie bidimensionnelle sur papier étant fréquemment utilisée pour l'identification des C-glycosylflavones naturelles, il était important d'étudier l'influence de la structure de l'ose sur les propriétés chromatographiques de ces composés. Nous avons donc réalisé la C-glycosylation de l'apigénine (trihydroxy-5,7,4′ flavone) à l'aide des acétohalogénoses dérivés des sucres les plus fréquemment rencontrés chez les flavonoïdes: D-xylose, D-galactose, L-arabinose et L-rhamnose.

L'étude des C-glycosyl-6 et C-glycosyl-8 apigénines obtenues a permis de montrer que, dans les solvants habituellement utilisés, il n'était pratiquement pas possible de distinguer deux C-glycosyl-6 apigénines isomères, mais que les C-hexosyl-6 apigénines se différenciaient nettement des C-pentosyl-6 apigénines et de la C-rhamnosyl-6 apigénine.

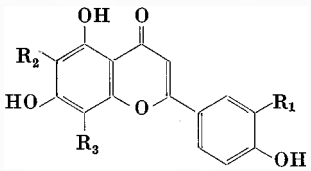
Chez les C-glycosyl-8 apigénines, la situation est encore moins favorable puisque seule la C-rhamnosyl-8 apigénine se différencie nettement, les C-pentosyl-8 et C-hexosyl-8 apigénines étant pratiquement confondues.

L'identification purement chromatographique d'une C-glycosylapigénine naturelle avec la vitexine dans les conditions habituelles est donc sujette à caution et d'autres critères s'avèrent indispensables, tels que le spectre IR ou la chromatographie dans des conditions spéciales. Le spectre de masse permet de distinguer C-hexosyl, C-pentosyl et C-rhamnosyl-6 apigénines, mais reste le même pour deux C-glycosyl-6 apigénines isomères.

Ainsi la synthèse a-t'elle permis de préciser les propriétés de C-glycosylflavones susceptibles d'exister à l'état naturel, et deux C-xylosyl-6 flavones ont pu être mises en évidence dans *Phlox drummondi* et identifiées par cette voie.

L'existence de di-C-glycosyl-6,8 flavonoïdes a été démontrée en 1965 par MABRY grâce aux spectres de RMN de la lucénine-1 (dérivée de la lutéoline) isolée de *Vitex lucens* par SEIKEL et de la violanthine (dérivée de l'apigénine) isolée de *Viola tricolor* par HÖRHAMMER, WAGNER *et al.*

Certaines de ces di-C-glycosylflavones sont isomérisables en milieu acide et d'autres ne le sont pas, ce qui a conduit à supposer que les premières contiennent deux oses différents et les secondes deux oses identiques.



Vicénine-2	R_1 = H	R_2 = R_3 = β-D-glucopyranosyl
Violanthine	R_1 = H	R_2 = β-D-glucopyranosyl R_3 = α-L-rhamnopyranosyl
Lucénine-1	R_1 = OH	R_2 = β-D-xylopyranosyl R_3 = β-D-glucopyranosyl

Nous avons pu vérifier cette hypothèse en réalisant la C-glycosylation en 6 de C-glucosyl-8 dihydroxy-5,7 flavones naturelles comme la vitexine et l'orientine, ce qui a permis d'établir la structure d'un certain nombre de di-C-glycosyl-6,8 flavones naturelles (vicénines-1,2 et 3, lucénines-1 et 3, violanthine, schaftoside) par comparaison avec les produits obtenus.

La spectrométrie de masse des dérivés perméthylés de ces composés permet de caractériser sans ambigüité la position des oses lorsque ces derniers ne sont pas isomères, et les études en cours sur le dichroïsme circulaire des C-glycosylflavonoïdes permettront peut-être de différencier les restes glycosyl isomères.

Autoréféré

Praxis Technik Industrie



Die besonderen Interessen des Chemikers in stofflichen und apparativen Belangen werden in der

Schweizer Mustermesse

praktisch nicht wahrgenommen. Für die Sparte der Apparate sind die verschiedenen, ebenfalls in den Hallen der Schweizer Mustermesse durchgeführten Fachmessen zuständig. Hinweise über chemische Produkte erreichen den Verbraucher auf direktem Wege. Die bedeutende Schau verdient dennoch in der Fachliteratur Erwähnung, und die nachfolgenden Ausführungen vermitteln eine gute Übersicht.

Das Gebiet der

modernen Methoden des Laboratoriums

ist in zwei besonderen Arbeiten beleuchtet, und die

Wintertagung des S Ch V in Greifensee

mit den hier wiedergegebenen Referaten ergänzt diese Ausführungen in bester Form.

Das Aprilheft der *Chimia* wird auf die SWISSPACK, die vom 14. bis 18. Mai 1974 in Basel stattfindet, hinweisen.



Schweizer Mustermesse mit neuem Konzept

Von M. Trottmann*

Fünfeinhalb Jahrzehnte lang hat die Schweizer Mustermesse an ihrer aus der Gründungszeit während des Ersten Weltkriegs stammenden und wesentlich in den damaligen Zeitumständen begründeten Grundkonzeption als nationale Messe festgehalten. Das Konzept hat sich erstaunlich lang und gut bewährt, wenn man den bewegten Ablauf dieser Zeit bedenkt. Oder vielleicht waren es gerade die Stürme dieser Zeit, welche der Idee der nationalen Messe und Leistungsschau immer wieder Kraft und Auftrieb gaben. In der Krise der dreißiger Jahre und dann erst recht während des Zweiten Weltkrieges lag eine faszinierende Kraft in der Idee, an der jährlichen Frühjahrsmesse dem ganzen Volk und der Welt zu zeigen, was unser kleines Land zu leisten vermochte.

* Dr. Martin Trottmann, Vizedirektor, Schweizer Mustermesse, 4021 Basel

Neues Denken

Doch jene Zeiten liegen jetzt drei und gar vier Jahrzehnte zurück. Die Erinnerungen sind verblaßt. Eine junge Generation weiß nur noch vom Hörensagen davon, ja hat kaum mehr ein Ohr dafür, wie es einmal war. Eine anhaltende, nur gelegentlich

durch kurze Einbrüche etwas verunsicherte Hochkonjunktur hat ein neues Denken hervorgebracht. Trotz immer wieder aufkommenden politischen Spannungen und selbst kriegerischen Ereignissen an verschiedenen Punkten der Erde ist die Hoffnung auf einen dauerhaften Frieden stark geworden, ja diese Hoffnung ist schon zum Glauben geworden. Auf wirtschaftlichem Gebiet haben neue Technologien die Grenzen des überlieferten Denkens in einzelstaatlichen Wirtschaftsräumen gesprengt. Man denkt in kontinentalen und weltwirtschaftlichen Kategorien.

Bedeutende Außenhandelsbeziehungen und selbst weltweiten Handel hat es zwar schon lange gegeben, in unserem Lande ganz besonders. Es gab sogar schon Zeiten, in denen man dem fremden Erzeugnis mehr Interesse, zum Teil sogar mehr Vertrauen entgegenbrachte als dem eigenen. Das ist als Hintergrund zu sehen, wenn die Gründer der Schweizer Mustermesse es zu einem ihrer Ziele erklärten, das Vertrauen in die eigene Produktion zu stärken. Dieses Vertrauen ist heute nicht in Frage gestellt. Etwas anderes ist eingetreten: Die Herkunft der Produkte und erst recht die Herkunft ihrer Bestandteile sind für die Käufer relativ unwichtig geworden. Was zählt, ist die Qualität, die Eignung für bestimmte Bedürfnisse, die Gestaltung und der Preis. Und der Käufer will wählen können, nach seinen eigenen Kriterien, aus einem möglichst umfassenden Angebot, gleichviel, woher es kommt, auch wenn er im letzten Entscheid dem einheimischen Produkt bei sonst gleichen oder ähnlichen Voraussetzungen doch noch den Vorzug gibt.

International verflochtene Produktion

Gleichzeitig hat sich auf der Seite der Produktion eine bedeutsame Wandlung vollzogen. Immer weniger Erzeugnisse werden von Grund auf im eigenen Lande hergestellt, immer mehr werden nicht nur ausländische Rohstoffe und Bestandteile, sondern auch Halbfabrikate mitverwendet. Die früher als Kriterium für die schweizerische Herkunft der Erzeugnisse festgelegte Grenze eines mehr als hälftigen schweizerischen Wertanteils ist immer fragwürdiger geworden. Denn wenn auch mehr ausländische Bestandteile verwendet werden, steht hinter dem Ganzen immer noch der schweizerische Fabrikant, der mit seinem Namen und Ansehen für das Endprodukt als solches bürgt.

Internationales Warenangebot

Diesen Entwicklungen auf seiten der Nachfrage und auf seiten der Produktion hat die Leitung der Schweizer Mustermesse in den letzten Jahren mit einer schrittweisen Öffnung der Messe für ausländische Erzeugnisse Rechnung getragen. Heute sind die Mehrzahl der Fachgruppen in dem Sinne internationalisiert, daß an den Ständen schweizerischer Aussteller auch ausländische Erzeugnisse zum Angebot gelangen dürfen. Die weiterhin aufrechterhaltene Beschränkung der Zulassung auf schweizerische Firmen hat den Sinn, dem Besucher die Gewißheit zu geben, daß hinter allen Angeboten als Fabrikant oder Importeur eine schweizerische Firma steht, an die er sich halten kann. Das ist deshalb von Bedeutung, weil die Mustermesse in ihrer heutigen Form weitgehend eine Verbrauchermesse ist, bei der man nicht von jedem Besucher die Kenntnisse des Fachmanns voraussetzen kann.

Uhren und Schmuck aus ganz Europa

Eine Ausnahme bildet der Uhren- und Schmucksektor. Hier sind seit dem letzten Jahr ausländische Aussteller aus den EWG- und EFTA-Ländern zugelassen, und sie werden dieses Jahr unter den 851 Ausstellern der Europäischen Uhren- und Schmuckmesse sogar die Mehrheit bilden. Diese ist jedoch keine Verbrauchermesse, so sehr auch jeder Besucher von ihrer Pracht in Bann gezogen wird, sondern sie ist heute die Weltmesse für den Uhren- und Schmuck-Fachhandel.

Die technischen Fachgruppen, die früher, hauptsächlich nach dem Zweiten Weltkrieg bis gegen Ende der fünfziger Jahre und seither abwechselnd im Turnus, ebenfalls einen bedeutenden Platz im Messebild einnahmen, konzentrieren sich heute aufgrund der zunehmenden Spezialisierung, die sich auch im Messewesen durchgesetzt hat, für ihre Verkaufskontakte vornehmlich auf Fachmessen der einzelnen Branchen. In der Mustermesse verbleibt jedoch eine Gruppe «technischer Industriebedarf» mit Schweißtechnik, Betriebseinrichtungen und Hand- und Bastlerwerkzeugen, die sich an einen weiten Besucherkreis wendet. Die Bürofachgruppe bleibt der Frühjahrsmesse ebenfalls treu und hat sich aufgrund der Internationalisierung sogar erheblich erweitert.

Information an instruktiven Sonderschauen

Im ganzen genommen ist die Schweizer Mustermesse heute als Konsumgütermesse mit weitgehend internationalisiertem Angebot zu bezeichnen. Sie ist in dieser Zusammensetzung homogener als früher und von den Ausstellern her allgemein auf den Kontakt mit den Endverbrauchern ausgerichtet. Nach dem neuen Konzept der Messeleitung sollen jedoch die technischen Industrien, die ihre unmittelbaren Verkaufskontakte heute eher an Fachmessen suchen, in Zukunft vermehrt mit Spezialpräsentationen an der Mustermesse hervortreten, um der Öffentlichkeit ihre Bedeutung und ihre Leistungen, aber auch ihre Probleme vor Augen zu führen und so aufklärend für ein vermehrtes Verständnis für die Belange der Wirtschaft zu werben.

Solche Gemeinschaftsschauen bestehen schon länger, z. B. für die Textilindustrie in der «Création» oder für die holzverarbeitenden Industrien und Gewerbe in der Holzmesse der «Lignum». Auch die chemische Industrie ist durch die Beteiligung der Sandoz mit ihrem Sonderpavillon auf dem Messeplatz in dieser Richtung und Zielsetzung vertreten. Als erste Sonderschau der technischen Industrien wird dieses Jahr die schweizerische Fernmeldetechnik mit ihrem über 700 m² umfassenden «Teleforum 74» in der Halle 8 hervortreten. Sie steht dort in naher Verbindung mit der Sonderschau der Dienstleistungsbetriebe und ist sinnvoll eingebettet in die in raschem Aufbau begriffene und gegenüber dem letzten Jahr schon wesentlich erweiterte Gruppe der Unterhaltungselektronik.

Messe um einen Tag verkürzt

Wenn wir noch beifügen, daß sich mit der erfolgten Internationalisierung des Angebots die Gruppe «Haushalt und Küche» wesentlich ausgedehnt hat und neu das ganze Rosentalgebäude mit seinen vier weiten Hallengeschossen 22 bis 25 belegt, dürfen wir sagen, daß die diesjährige 58. Schweizer Mustermesse vom 30. März bis 8. April (sie dauert nur noch zehn Tage und schließt schon am Montag ihre Tore) schon sehr deutlich das neue Konzept der Basler Frühjahrsmesse erkennen läßt. Das Ziel dieses Konzeptes ist:

> eine große, publikumsoffene Konsumgütermesse mit weitgehend internationalem Angebot, ergänzt durch aufklärende und allgemein werbende Sonderschauen schweizerischer Industrieunternehmen und Industriegruppen sowie Unternehmungen und Unternehmungsgruppen aus dem in der modernen Wirtschaft immer wichtigeren Dienstleistungssektor.

Der neue SANDOZ-Pavillon an der Schweizer Mustermesse 1974



Der SANDOZ-Pavillon im Bau

Die chemische Industrie ist mit ihrer Teilnahme an der Schweizer Mustermesse recht zurückhaltend. Um so erfreulicher ist es, daß die SANDOZ AG, Basel, wieder mit einem gewichtigen Beitrag vertreten ist und zudem ihre Schau dem Publikum kostenlos anbietet (der Pavillon steht außerhalb des Muba-Areals).

Der SANDOZ-Pavillon wird ein völlig neues Aussehen erhalten. Anstelle des bisherigen Luftkissendaches und der Seitenverkleidung wird ein selbsttragendes, lichtdurchlässiges Kuppeldach aufgesetzt. Dadurch entsteht im Innern des Pavillons erstmals eine Tageslichtsituation.

Das Grundthema der Ausstellung ist wie 1973 unsere

Gesundheit.

Im Vordergrund der Informationsschau stehen diesmal die Themen Herz und Kreislauf und Präventivmedizin. In einem ersten Teil wird – u.a. anhand von Lernspielen – Wissen in den wichtigen Bereichen Stoffwechsel, Ernährung, Lebensführung, Freizeitgestaltung, Genußmittel und körperliche Betätigung geprüft und Auskunft über präventivmedizinisches Wissen und Handeln vermittelt. Der Besucher erhält dazu Basisinformationen, Anregungen, Ratschläge und wissenschaftliche Fakten, die sein Wissen in diesen Bereichen ergänzen.

Dieser Teil des Pavillons steht unter dem Patronat von Prof. Dr. med. Th. Abelin, dem Leiter des Instituts für Sozial- und Präventivmedizin in Bern.

In einem zweiten Teil der Ausstellung hat der Besucher Gelegenheit, seine körperliche Leistungsfähigkeit und damit bestimmte Aspekte seiner Herztätigkeit kennenzulernen und seinen Blutdruck zu messen. Im sogenannten «physical work capacity test» mißt er seine körperliche Leistungsfähigkeit. Er wird außerdem lernen, daß Hypertonie einer der wenigen krankheitsfördernden Faktoren ist, der, rechtzeitig erkannt, erfolgreich behandelt werden kann.

Dieser Teil der Ausstellung steht unter dem Patronat von Prof. Dr. W. Schweizer, dem Leiter der kardiologischen Abteilung der Universitätsklinik des Kantonsspitals in Basel.



Der heutige Stand der chemischen Anwendungen in der Elektronenmikroskopie

Von R. Giovanoli *

1. Einleitung

Vor 42 Jahren sprachen Knoll, Houtermans und Schulze in einem Vortrag in Braunschweig erstmals aus, daß auf der Grundlage der geometrischen Elektronenoptik ein weit über das Auflösungsvermögen des gewöhnlichen Mikroskops hinausreichendes Elektronenmikroskop denkbar sei[1]. Sie brachten damals explizit zum Ausdruck, was Arbeiten von Busch, Knoll und Ruska bereits angedeutet hatten, und was sich an verschiedenen Arbeitsstätten in praktischer Ausführung befand (Abb. 1).

Nachtrag zum Vortrag auf der Gautagung Niedersachsen in Braunschweig am 14. Febr. 1932.

(Diese Verh. S. 10.)

M. Knoll, F. G. Houtermans und **W. Schulze** (Berlin-Charlottenburg). Über geometrisch-optische Abbildung von Glühkathoden durch Elektronenstrahlen mit Hilfe von Magnetfeldern (Elektronenmikroskop).

In Anlehnung an frühere Arbeiten von H. Busch[1]) und M. Knoll und E. Ruska[2]) wird ein inhomogenes Magnetfeld benutzt, um Oberflächen von Oxydkathoden oder in den Strahlengang der Elektronen gebrachte Hindernisse vergrößert auf einen Fluoreszenzschirm abzubilden, wobei durchaus unverzerrte Bilder entstehen. Die Anordnung wird benutzt, um die geometrische Verteilung der Elektronenemission auf einer Oxydkathode sowie deren Veränderung durch verschiedene thermische und elektrische Behandlung der Kathode zu untersuchen. Unter geeigneten Bedingungen treten die schon aus anderen Untersuchungen bekannten Aufheizstellen auf, wobei sich deutlich lokale Raumladungswolken in der Nähe der Aufheizstellen zeigen, die sich durch eine durch die Krümmung der Elektronenbahnen bewirkte lokale Unschärfe des Fluoreszenzbildes, die einem scheinbaren Fortrücken des Gegenstandes von der Linse entspricht, bemerkbar machen. An einem Demonstrationsapparat werden die genannten Objekte in Vergrößerungen von 25 bis etwa 120 vorgeführt. Die Fehlerfreiheit der Abbildung sowie die Vergrößerung wird durch ein auf die Unterlage der Oxydschicht eingeritztes Kreuzgitter geprüft. Das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops ist — in Anwendung der Abbeschen Formel — prinzipiell nur durch die de Broglie-Wellenlänge der benutzten Elektronen begrenzt und kann daher im Prinzip weit über die für das gewöhnliche Mikroskop gegebene Grenze gesteigert werden. Ein ausführlicher Bericht erscheint demnächst in der Zeitschrift für Physik.

[1]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; Arch. f. Elektrotechn. **18**, 583, 1927.
[2]) M. Knoll und E. Ruska, ZS. f. techn. Phys. **12**, 389, 1931; Ann. d. Phys. **12**, 607 und 712, 1932.

Abb. 1. Originalmitteilung[1], in der zum ersten Mal auf die Möglichkeit hingewiesen wird, mit einem Elektronenmikroskop das Auflösungsvermögen des optischen Mikroskops um mehrere Größenordnungen zu überschreiten

* PD Dr. R. Giovanoli
Laboratorium für Elektronenmikroskopie
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern
Freiestraße 3, Postfach 140, 3000 Bern 9

Nur sieben Jahre später war das erste kommerzielle Elektronenmikroskop ausgeliefert, und auf der ganzen Welt hatte eine rasante Entwicklung zur technischen Verbesserung eingesetzt. Diese wurde von der Katastrophe des 2. Weltkriegs teils unterbrochen und teils überdeckt; aber nach 1945 erhob sich dafür eine um so intensivere Weiterführung der Arbeit. Dieser Rückblick mag an dieser Stelle genügen (für ausführlichere Darstellungen siehe z. B. Von Ardenne[2], Von Borries[3] und Brüche[4]; er muß hier unbedingt in Erinnerung gebracht werden, um bewußt zu machen, daß kaum zwei Generationen zwischen den allerersten Experimenten und den heutigen Spitzenleistungen liegen.

Nachdem in dieser Zeitschrift Wegmann und Studer 1950 den Stand der chemischen Anwendungen des Elektronenmikroskops darlegten[5], ist nach etwas über zwanzig Jahren ein neuerlicher gedrängter Rundblick angemessen. Dies ist für den Chemiker schon deswegen wünschenswert, weil in den letzten Jahren teilweise der ungerechtfertigte Eindruck entstehen konnte, die Entwicklung der nichtbiologischen Elektronenmikroskopie sei im wesentlichen beendet, und nur noch die biologischen Fächer böten Möglichkeiten zum Aufbruch nach neuen Grenzen. Daß dem keineswegs so ist, sollen die nachstehenden Darlegungen an einer ausgewählten Zahl von Beispielen erhellen.

2. Instrumentelles

Es soll hier vor allen Dingen das konventionelle Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop für niedere bis mittlere Beschleunigungsspannungen besprochen werden. Dieses hat seit den fünfziger Jahren verschiedenartige, entscheidende Verbesserungen erfahren.

Unter anderem ist das Auflösungsvermögen zu nennen. Dieses kann entweder als *Punktauflösung* (kleinster Abstand zwei gerade noch getrennt wahrnehmbarer Punkte) oder aber als *Gitterauflösung* (kleinster Abstand gerade noch getrennt sichtbarer Kristallgitterebenen) definiert werden. Das zweite ist dabei stets besser, aber weniger zuverlässig als das erste. Seit 1960 wurde ungefähr eine Zehnerpotenz überwunden, indem derzeit ein Auflösungsvermögen von rund 3 Å routinemäßig garantiert wird**. Wir bewegen uns mithin bereits in atomaren Dimensionen. Daraus folgt die zunehmende Schwierigkeit, das Auflösungsvermögen einwandfrei zu kontrollieren. Wie weiter unten gezeigt wird, können nunmehr Einzelatome bzw. -gitterplätze oder wenigstens Koordinationseinheiten wie $[MeO_6]$-Oktaeder oder dazwischenliegende Tetraederplätze abgebildet werden. Die heterogene Struktur des Trägermaterials wird bestimmend für die Wiedergabe solcher Einzelheiten, weshalb man wo immer möglich auf ein Substrat überhaupt verzichtet.

** Während der Drucklegung erreicht uns die Nachricht, daß jetzt 1–1,4-Å-Gitterauflösung garantiert werden kann (Hitachi HU-12 A-1).



Abb. 2. Elektronenmikroskop Hitachi HU-12A (Baujahr 1973). Werksaufnahme. Der Hochspannungstank ist (auf dem Bild nicht sichtbar) hinter der Säule versteckt angebaut. Die Überwachungsanzeigen sind auf dem horizontalen, breitflächigen Tisch versenkt. Die meisten Bedienungsknöpfe sind in Schubladen versteckt angeordnet, da sie nur noch selten gebraucht werden. Die Säule steht freitragend, isoliert vom Pult

Abb. 2 zeigt als willkürlich herausgegriffenes Beispiel das Elektronenmikroskop Hitachi HU-12A, das im Zeitpunkt der Niederschrift dieses Artikels das neuste Instrument des Marktes darstellt. Bei diesem Gerät wie bei vergleichbaren Produkten der Firmen Jeol, Siemens, Philips usw. ist die Entwicklung in Richtung Auflösungsvermögen und Bedienungssicherheit fortgeschritten. So wird das Vakuumsystem normalerweise nicht mehr handgesteuert; vielmehr übernimmt eine automatische Steuerung die Kontrolle beim Einschalten bzw. Ausschalten des Gerätes ebenso wie beim Belüften, Plattenwechsel und beim Ein- und Ausschleusen des Objekthalters. Durchwegs wurde auch die Justierung des Strahlengangs vereinfacht. An die Stelle des bisherigen Objekthalters, der nur ein einziges Objekt fassen konnte, treten Objekthalter für bis zu sechs Präparaten.

Das in Abb. 2 gezeigte Instrument weist eine federnd auf Vibrationsdämpfern stehende Mikroskopsäule auf, die vom übrigen Aufbau vollkommen getrennt ist. Der durch Armauflage oder anderweitige Körperberührung gelegentlich erschütterte Teil des Bedienungspults kann demnach keinerlei Schwingungen mehr auf die Mikroskopsäule übertragen. Die Ventile des Vakuumssystems sind preßluftgesteuert, und bei Störungen, Stromunterbruch oder Kühlwasserausfall sperren sie alle gefährdeten Teile des Systems ab, indem die Ventile bei Wegfall der Steuerenergie in eine Sperrstellung gehen. Lufteinbrüche, Lecks oder Fehlmanipulationen sind somit nach menschlichem Ermessen verunmöglicht oder führen automatisch zu entsprechenden Gegenmaßnahmen des gewissermaßen autonomen Vakuumsystems.

Zur Standardausrüstung eines solchen Mikroskops gehört heute das selbsttätige Mitbelichten der laufenden Plattennummer und der Plattenbeschriftung (Vergrößerung, Beschleunigungsspannung, Kameralänge bei Beugung, Arbeitsmodus mit oder ohne Zubehöre) im Augenblick der Aufnahme. Auch die Belichtungsregelung und der Belichtungsvorgang wird maschinell erleichtert; schließlich erfolgt auch der Plattennachschub mittels Servomotor.

Die übliche Hochspannungsversorgung reicht von rund 20 kV bis 125 kV. Die Dimensionen des Versorgungsteils sind von der Größe eines massiven Wandschranks auf weniger als einen Kubikmeter zusammengeschrumpft, indem die Volltransistorisierung den Einbau fast aller Steuerkreise ins Bedienungspult selber erlaubt. Auch der Hochspannungstransformator ist etwas kleiner geworden und wird teilweise direkt hinter der Mikroskopsäule angebaut.

Bemerkenswert gegenüber all diesen technischen Fortschritten ist dagegen die Rückständigkeit der Vakuumtechnologie. Noch immer sind wassergekühlte Öldiffusionspumpen mit Flüssigstickstoff-gekühltem Baffle verbreitet, so daß das Endvakuum meist um 10^{-5} bis 10^{-6} Torr liegt. Es wäre wohl wünschenswert, wenn diese in Zukunft durch Turbomolekularpumpen (z. B. von der Balzers AG angebotene Pfeiffer-Turbomolekularpumpen) ersetzt werden könnten. Dadurch wäre ein ölfreies Vakuum gewährleistet. Allerdings mögen einer solchen Verbesserung Überlegungen bezüglich beanspruchtem Raum entgegenstehen.

Neben den bisherigen Zusatzgeräten wie Objektkühlbühne, Objektheizbühne, heizbarem oder nicht heizbarem Objektgoniometer werden seit einigen Jahren Auflicht- und Durchlicht-Rasterelektronenmikroskopie-Zusätze angeboten; die Objektraumkühlung mittels Kühlfalle oder Kühlfinger, durch flüssigen Stickstoff gekühlt, gehört dagegen längst zur Standardausrüstung. Im Falle des in Abb. 2 gezeigten Instruments befindet sich der Kühlfinger direkt unter dem Präparat, also im Objektivpolschuh, was die Wirksamkeit naturgemäß erhöht.

Auch der Anbau eines Röntgenspektrometers ist heute ohne weiteres möglich, so daß die qualitative und gegebenenfalls halbquantitative Elementaranalyse von sublichtmikroskopischen und räumlich definierten Bereichen in Griffweite kommt. Das moderne Elektronenmikroskop erlaubt demnach, von einem Objekt *via* Feinbereichs-Elektronenbeugung einen oder zwei Parameter der Elementarzelle (mithin Aufschlüsse über die Kristallstruktur) und die Zusammensetzung aus den Elementen *via* Mikro-Röntgenspektroskopie anzugeben.

3. Bemerkungen zur Bildtheorie

Derzeit findet eine Auseinandersetzung zwischen zwei grundlegend verschiedenen Konzeptionen des Elektronenmikroskops statt, nämlich dem alteingeführten Durchstrahlungsmikroskop einerseits und dem sogenannten *Durchstrahlungs-Rasterelektronenmikroskop* andererseits. Dieses darf nicht mit dem viel weiter verbreiteten Auflicht-Rastermikroskop verwechselt werden, da es Durchlichtbilder erzeugt und nicht auf die Abbildung von Oberflächen beschränkt ist. Das Durchstrahlungs-Rastermikroskop wurde durch Von Ardenne[6,7] bereits 1938 beschrieben und gebaut, stand aber seither stets im Schatten der spektakulären Entwicklung des herkömmlichen Elektronenmikroskops. Crewe hat inzwischen durch die Entwicklung von Elektronenquellen für hohe Strahlintensitäten diese Bauart soweit gefördert, daß sie als Konkurrenz gegenüber der herkömmlichen Bauart auftreten kann[8,9].

[1] M. Knoll, F. G. Houtermans und W. Schulze, *Verh. dtsch. physik. Ges. 1932*, 23.
[2] M. v. Ardenne, *Elektronen-Übermikroskopie*, Springer, Berlin 1940.
[3] B. v. Borries, *Die Übermikroskopie*, Editio Cantor, Aulendorf 1949.
[4] E. Brüche, *Naturwiss. 44* (1957) 601.
[5] L. Wegmann und H. Studer, *Chimia 4* (1950) 26.
[6] M. v. Ardenne, *Z. techn. Physik 19* (1938) 407.
[7] M. v. Ardenne, *Z. Physik 109* (1938) 553.
[8] A. V. Crewe, *Proceedings of the 6th International Conference on Electron Microscopy, Kyoto 1966*, Vol. I, S. 631. Maruzen Publ. Co., Tokyo 1966.
[9] A. V. Crewe, *Proceedings of the 5th European Regional Conference on Electron Microscopy, Manchester 1972*, S. 14. Publisher: Institute of Physics, London/Bristol 1972.

Im Rastermikroskop tastet ein Elektronenstrahl von 3 Å Durchmesser das Objekt zeilenweise ab, und die dabei unelastisch gestreuten Elektronen erzeugen das Bild, indem sie über einen Verstärker zur Modulation eines zweiten Elektronenstrahls in einem Kathodenstrahloszillographen dienen. Das Endbild entsteht folglich nicht auf einmal, sondern in Funktion der Zeit. Eine kalte Feldemissionskathode aus monokristallin orientiertem Wolfram mit einem Spitzenradius von wenigen 100 Å erzeugt eine Strahlintensität von etwa 10^8 Ampère · cm^{-2} · steradian^{-1}; im herkömmlichen Elektronenmikroskop beträgt die Strahlintensität dagegen bloß etwa $5 \cdot 10^5$ Ampère · cm^{-2} · steradian^{-1}. Die Strahlerzeugung durch eine Feldmissionskathode erfordert allerdings Ultrahochvakuum-Bedingungen, und Teile der Elektronenquelle müssen ausheizbar sein.

Dafür ist das Rasterelektronenmikroskop bei Raumbeleuchtung bedienbar, da die Bildhelligkeit vom Kathodenstrahloszillographen bestimmt wird und vergrößerungsunabhängig ist. Crewe behauptete außerdem, daß das Auflösungsvermögen im Gegensatz zu dem des herkömmlichen Mikroskops in atomare Bereiche gelange; doch zeigte Hashimoto, daß das konventionelle Mikroskop absolut ebenbürtig ist[10]. In Tat und Wahrheit ist selbst diese Aussage noch zu begrenzt; sie bezieht sich ja nur auf das Auflösungsvermögen. Entscheidend für den Chemiker ist der Umstand, daß das konventionelle Mikroskop ein beugendes Instrument darstellt, welches zusätzliche Aussagen erlaubt.

Zum Auflösungsproblem hat Hashimoto in Erinnerung gerufen, daß die elastisch gestreuten Elektronen in große Winkel gehen und von der Kontrastblende abgefangen werden. Für Aluminium beträgt der Streuwinkel etwa 0,02 rad, während eine 20-μ-Kontrastblende bei 100 kV Beschleunigungsspannung und 3 mm Brennweite einem maximalen Streuwinkel von höchstens etwa 0,003 rad entspricht. Die Bildentstehung beruht also, wie bekannt, im wesentlichen auf dem Kontrast der elastisch gestreuten Elektronen. Die inelastisch gestreuten Elektronen tragen wenig zum Bildkontrast bei, wenigstens bei zentrierter Aperturblende. Die Kontrastfunktion für eine Kette von Thorium-Atomen mit 10 Å Abstand (Abb. 3) hat Hashimoto für Dunkelfeldabbildung berechnet[11].

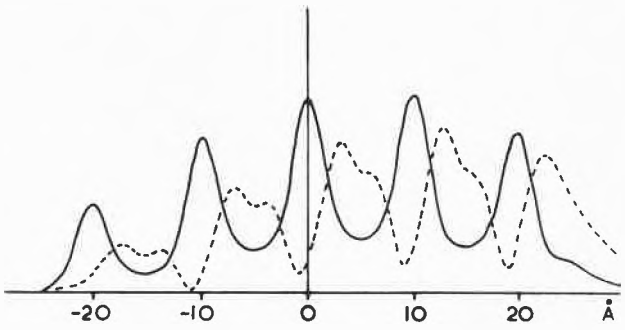


Abb. 3. Kontrastfunktion für eine Zeile von 5 Thoriumatomen im Dunkelfeldbild, von Hashimoto berechnet[11,12]. Ausgezogen: bei optimaler Defokussierung; gestrichelt: im Fokus. Auf der Ordinate ist ein Maß für die Bildhelligkeit in willkürlichen Einheiten angegeben. Abszisse: Th–Th-Abstand in Å. Mit Erlaubnis von Dr. H. Hashimoto

Der Bildkontrast steigt mit zunehmender Defokussierung. Beim Fall asymmetrischer Beleuchtung wird diese an sich triviale Tatsache insoweit entscheidend, als die Kontrastfunktion in Abb. 3 für den Fokus (gestrichelte Kurve) nicht nur schlecht, sondern auch noch asymmetrisch wird. Durch Einhalten der optimalen Defokussierung konnte Hashimoto [11,12,13] Thorium-Einzelatome in geeignet präpariertem Thorium-Pyromellitat (Thoriumsalz der 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure) auf einer Graphitunterlage im Dunkelfeld abbilden*.

* Die Abbildung einzelner Platin-Atome in einem amorphen Kohlefilm ist dagegen noch nicht gelungen[13a].

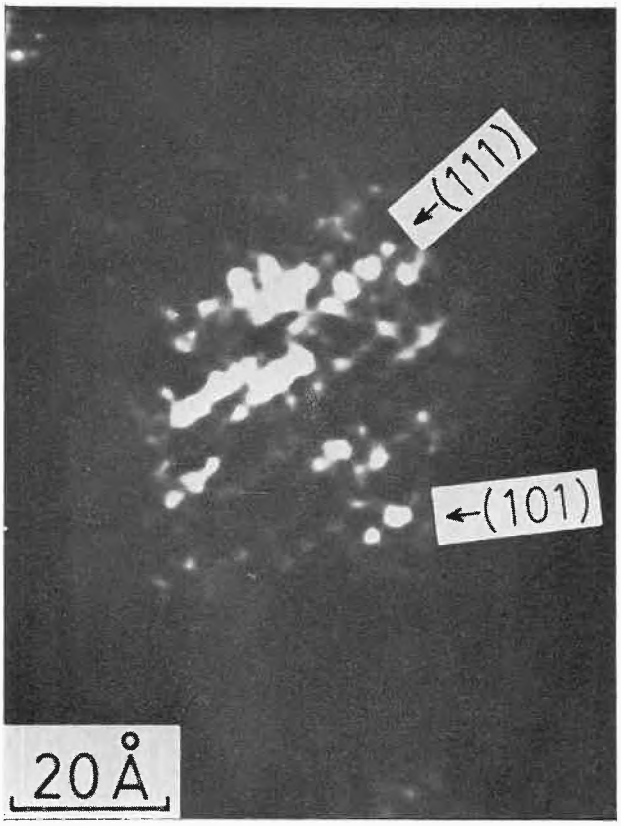


Abb. 4. Kolloides ThO_2-Teilchen im Dunkelfeldbild, nach Hashimoto [11,12,13]. Zwei Gitterebenen sind eingezeichnet. Mit Erlaubnis von Dr. H. Hashimoto

Auch in kolloidem Thoriumoxid gelang es Hashimoto, die einzelnen Thoriumatome bzw. die zu Gitterebenen aufgereihten Atome im Dunkelfeld sichtbar zu machen. Wie Abb. 4 zeigt, handelt es sich bei den Partikeln des amorphen ThO_2 um Mikrokristallite, die nur noch wenige Elementarzellen enthalten, aber noch durchaus mit dem Konzept des Kristallgitters behandelt werden können.

4. «Amorphe» feste Stoffe

Mit diesem Stand des Auflösungsproblems und der Bildtheorie tritt somit eine alte Frage erneut in den Vordergrund: die sogenannten amorphen Stoffe. Für kolloidales Thoriumdioxid zeigt Abb. 4 schlagend, daß keineswegs ein echt amorpher, d.h. ungeordneter Aufbau der Materie vorliegt. Howie, Krivanek und Rudee[14,15] haben sich mit amorphen Germanium-Aufdampfschichten befaßt, um zwischen zwei sich prinzipiell ausschließenden Modellanschauungen entscheiden zu können. Entweder handelt es sich bei diesen Aufdampfschichten um ein ungeordnetes Netzwerk, oder aber es liegen wie beim Thoriumdioxid extrem kleine, wenn auch selber geordnete Mikrokristallite vor. Die Präparation erfolgte folgendermaßen: Germanium wurde auf NaCl aufgedampft, das seinerseits auf Glasobjektträgern aufgedampft worden war. Ein Dunkelfeldbild einer solchen Germaniumschicht bei gekippter Beleuchtung, d.h. mit Beitrag der 0. und 1. Ordnung der sehr diffusen Ringbeugung, zeigt eindeutig Kristallite von etwa 14 Å Durchmesser, in denen wiederum Gitterebenenabstände von 3,3 Å sichtbar sind. Dieser Befund ist mit dem Mikrokristallitmodell vereinbar, kaum jedoch mit dem Netzwerkmodell.

5. Kristalline Stoffe

Wenn jetzt also die einzelnen Atome abgebildet werden können, und wenn auch in kolloidalen Thoriumdioxidteilchen Einzelatome der Gitterebenen beobachtbar sind, sollten auch neue Einblicke in die Struktur vollkristalliner Stoffe möglich sein.

Am Beispiel eines am Rande einer monokristallinen Goldunterlage frei schwebenden Goldteilchens zeigt Abb. 5 die Gitterebenen eines einfachen Elementgitters. Das Objekt wurde durch Aufdampfen und nachträgliches Erhitzen auf 450°, wodurch Löcher entstehen, und Abkühlen auf 300° sowie nochmaliges Aufdampfen von Gold bei dieser Temperatur erhalten.

Abb. 5a, eine Hellfeldabbildung, und Abb. 5b, die zugehörige Dunkelfeldaufnahme, zeigen die in Abb. 5c schematisiert

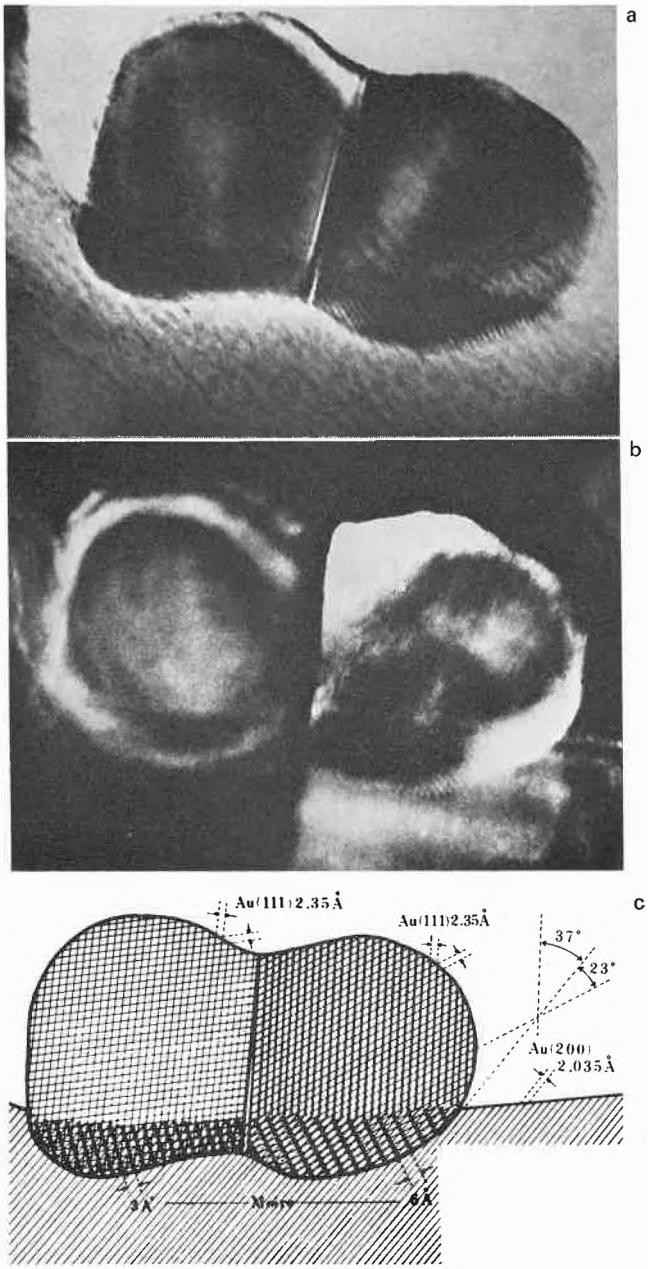


Abb. 5. Gitterebenen in Gold (aus einer Jeol-Druckschrift). a: Hellfeldbild, b: Dunkelfeldbild, c: schematisierte Darstellung mit eingezeichneten Gitterebenenabständen

gezeichneten (111)-Gitterebenenscharen mit einem Abstand von 2,355 Å in mehreren, gegeneinander um den Winkel 120° versetzten Richtungen. Die Unterlage zeigt die Gitterebenenschar (200) mit einem *d* von 2,035 Å. Wo sich Substrat und aufgewachsener Kristall überdecken, treten die bekannten Moiré-Erscheinungen mit 3 bzw. 6 Å Streifenabstand auf. Die gezeigte Aufnahme stammt von der Firma Jeol; ähnliche Leistungen haben verschiedene Arbeitsgruppen vorzuweisen[16,17,18].

Was für Gold trivial ist, kann an komplizierteren Gittertypen höchst bedeutsam werden. Hyde berichtete beispielsweise in einem Seminarvortrag am 19. Juli 1966 in Bern über Nichtstöchiometrie in Seltenerdoxiden und legte dar, daß im Gefolge von Arbeiten von Magnéli und Andersson (Stockholm) und Wadsley (Melbourne) und anderen Gruppen nunmehr feststeht, daß die sogenannt nichtstöchiometrischen Seltenerdoxide in Wirklichkeit doch stöchiometrisch zusammengesetzt sind. Die Strukturen sind jedoch komplizierter, als bisher angenommen. Sie leiten sich vom Rheniumoxid-Typ (ReO_3-Typ) ab, indem die Koordinationsoktaeder dieses Typs, die nur Eckenberührung aufweisen sollten, an bestimmten Stellen und in gesetzmäßiger Weise Kanten und Flächen teilen (Abb. 6).

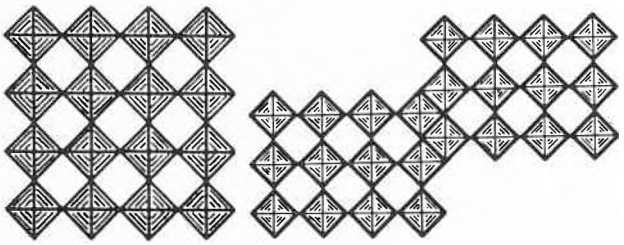


Abb. 6. Links ReO_3-Typ (Projektion parallel Tetragyre der Oktaeder), rechts Scherungsebene, aus demselben Grundmuster entstanden

Es entstehen dann sogenannte *Scherungsebenen*, und wo solche zusammenstoßen, werden sogenannte *Blöcke* eingeschlossen. Solche Überstrukturen bilden Elementarzellen von beträchtlichen Ausdehnungen. Formal fehlt in solchen Riesenzellen Sauerstoff, und statt einer Zusammensetzung, z. B. PrO_2, findet man etwa $PrO_{1,833}$ bzw. eine homologe Reihe Pr_nO_{2n-2}[19,20,21]. Hyde sagte 1966 voraus, daß sich solche Strukturen besonders gut für die elektronenmikroskopische Untersuchung eignen. Am 29. August 1966 berichtete Wadsley, ebenfalls in Bern, über Nioboxide bei hohen Temperaturen und erweiterte die Ausführungen von Hyde.

[10] H. Hashimoto, A. Kumao, K. Hino, H. Yotsumoto und A. Ono, *Japan. J. Appl. Physics 10* (1971) 1115.

[11] H. Hashimoto, Fig. 1 in: M. J. Whelan, *Proceedings of the 5th European Conference on Electron Microscopy, Manchester 1972*, S. 430. Publisher: Institute of Physics, London/Bristol 1972.

[12] H. Hashimoto, Electron Microscopy, *Proceedings of the 13th Annual EMSA Meeting 1972*, S. 554.

[13] H. Hashimoto, A. Kumao, K. Hino, H. Endoh, H. Yotsumoto und A. Ono, *J. Electr. Microscopy 22* (1973) 123.

[13] a) M. Tanaka, K. Mihama und R. Uyeda, *J. Electr. Microscopy 22* (1973) 221.

[14] A. Howie, O. Krivanek und M. L. Rudee, *Proceedings of the 5th European Regional Conference on Electron Microscopy, Manchester 1972*, S. 450. Publisher: Institute of Physics, London/Bristol 1972.

[15] A. Howie, O. Krivanek und M. L. Rudee, *Philos. Mag. 27* (1973) 235.

[16] T. Komoda, *Proceedings of the 6th International Conference on Electron Microscopy, Kyoto 1966*, Vol. I, S. 29. Maruzen Publ. Co., Tokyo 1966.

[17] H. Watanabe, H. Shinagawa und K. Shirota, *Proceedings of the 6th International Conference on Electron Microscopy, Kyoto 1966*, Vol. I, S. 33. Maruzen Publ. Co., Tokyo 1966.

[18] E. Suito, Y. Murata, N. Uyeda, Y. Harada und M. Watanabe, *Proceedings of the 7th International Conference on Electron Microscopy, Grenoble 1970*, Vol. I, S. 25. Publisher: Soc. Franç. Microsc. Electr., Paris 1970.

[19] A. D. Wadsley, in: L. Mandelcorn (Ed.), *Nonstoichiometric Compounds*, Academic Press, New York 1964, S. 99.

[20] J. S. Anderson, *Rev. Pure Appl. Chem. 21* (1971) 67.

[21] B. G. Hyde, L. A. Bursill, M. O'Keeffe und S. Andersson, *Nature Physic. Sci. 237* (1972) 35.

In den vergangenen acht Jahren haben verschiedenste Arbeitsgruppen in der Tat direkten Einblick in ebendiese Strukturen vermittelt und statt der Gitterebenen die Gitterbestandteile unmittelbar abgebildet. Besondere Positionen, etwa Tetraederplätze zwischen Oktaedern, sind unzweideutig sichtbar. Solche Gitterdirektaufnahmen erfordern allerdings exakte Ausrichtung des Objekts bezüglich Elektronenstrahl, oder mit andern Worten einen Goniometerkopf bei ungeschmälertem Auflösungsvermögen. Die bisherigen Konstruktionen reichen hierzu nicht aus, so daß vorerst nach geeignet ausgerichteten Objekten in einer nach den Gesetzen des Zufalls angeordneten Präparation gesucht werden muß.

Uyeda hatte schon 1970 unter Verwendung der optimalen Defokussierung Einzelmoleküle von perchloriertem Kupferphthalocyanin abgebildet[22] (Abb. 7).

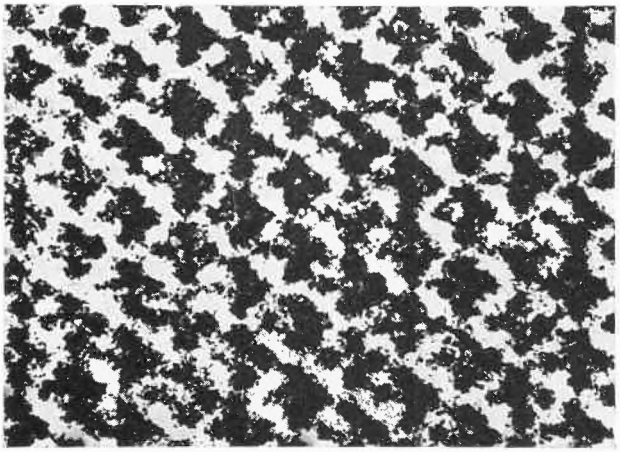


Abb. 7. Perchloriertes Cu-Phthalocyanin nach Uyeda[22]. Hellfeldbild bei molekularer Auflösung. Die 4 Tetrachloroindolringe sind einzeln sichtbar. Der Cu–Cu-Abstand in der einen Richtung beträgt in der innenzentrierten ebenen Zelle 26,1 Å und senkrecht dazu in derselben Ebene 17,5 Å, weil die Molekel zur Abbildungsebene schief liegt. Der Molekeldurchmesser von 18 Å stimmt gut mit dem erwarteten Wert überein. Mit Erlaubnis von Professor N. Uyeda (Aufnahme: JEM-100 B)

100 Å dicke Objekte mit schweren Atomen wie Ti und Nb wurden seither mehrfach dargestellt. Als Beispiel sei die Verbindung $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ angeführt, deren Gitterstruktur aus Röntgenstruktur-Analysen bekannt ist, so daß Bild und Röntgendaten direkt verglichen werden können (Abb. 8). Die in Abb. 8 eingezeichneten Elementarzellkanten betragen

$$a_0 = 28{,}5 \text{ Å und } c_0 = 20{,}5 \text{ Å}.$$

Es sei an dieser Stelle in Erinnerung gerufen, daß die Fourier-Synthese bei der Kristallstrukturanalyse aus Röntgendaten im Grunde nichts anderes ist als die mathematische Durchführung dessen, was die Linsensysteme des Elektromikroskops ausführen. Die primäre Information (in der Formulierung von Abbé das «primäre Interferenzbild») der Struktur kann durch Röntgenbeugung ebensogut oder sogar besser erhalten werden; da jedoch für Röntgenstrahlen keine brechenden Medien bekannt sind, entfallen die entsprechenden Linsensysteme, welche die Fourier-Transformation selbsttätig ausüben. Im Elektronenmikroskop sind beide Stufen beobachtbar: das Abbésche primäre Interferenzbild als Feinbereichs-Elektronenbeugung, und die Fourier-Synthese daraus als Endbild auf Leuchtschirm oder Photoplatte. Dies ist der entscheidende Vorsprung des konventionellen Elektronenmikroskops gegenüber dem Durchstrahlungs-Rasterelektronenmikroskop von Ardenne.

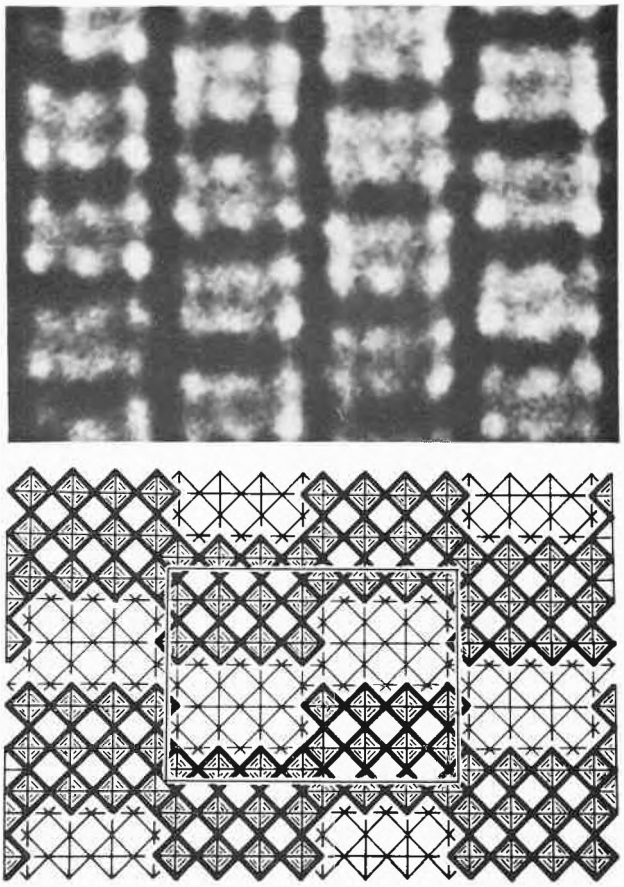


Abb. 8. Direktabbildung des Gitters von $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ nach Cowley und Iijima[23]. Oben: Elektronenmikroskopische Aufnahme. Unten: Schematische Darstellung der aus Oktaedern zusammengesetzten Blockstruktur. Mit Erlaubnis von Dr. S. Iijima

Die voraussetzungslose Bildbetrachtung in diesem Sinn ist bei Objektdicken bis etwa 100 Å zulässig; darüber werden die Abbildungen schwieriger zu deuten oder gar unerkennbar[23]. Während bei dünnen biologischen Objekten der Hauptbeitrag zur Absorptionsfunktion durch Wegblenden der elastisch gestreuten Elektronen erzeugt wird und die Apertur entsprechend klein gewählt werden soll, ist die Apertur bei Kristallgittern größer zu wählen und soll im Beispiel von Abb. 8 bis zu einem Winkel von 0,016 rad gehen[22, 23] (Abb. 9).

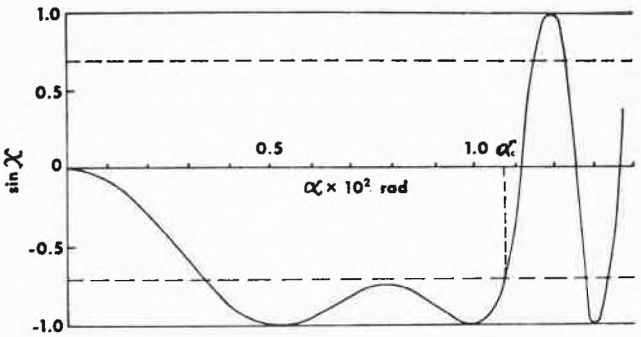


Abb. 9. Kontrastfunktion für optimale Abbildung bei Kristallgittern. Berechnet für Defokussierung 870 Å und 100 kV Beschleunigungsspannung. Aus Cowley und Iijima[23] und Uyeda[22]

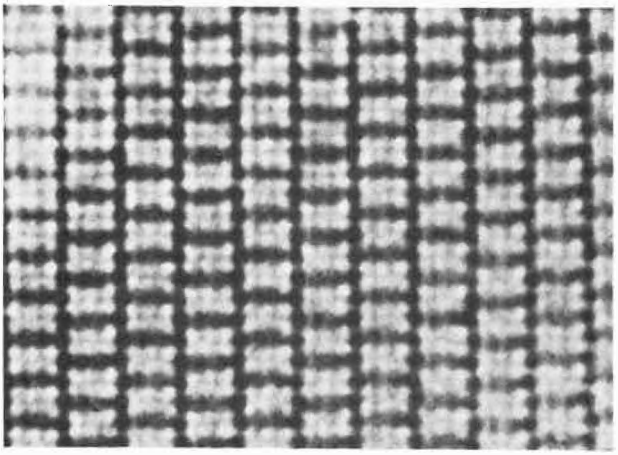


Abb. 10. Wie Abb. 8; jedoch Wiedergabe eines ausgedehnteren Gitterbereichs zur Demonstration der beträchtlichen Ausdehnung eines abbildbaren Bezirks

Abb. 10 zeigt ein weiteres eindrückliches Beispiel solcher Gitterdirektbilder, die von denselben Autoren stammen. Abb. 8 wurde, wie erwähnt, bei etwa 900 Å Unterfokussierung erhalten; das Objekt verhält sich gemäß der Voraussage. Eine Fokussierungsreihe (vgl. Ref.[23]) zeigt, daß im Fokus und wenige 100 Å darunter und darüber bereits erheblich andere Strukturen (Pseudostrukturen) auftauchen. Da parallel zum Elektronenstrahl Identitätsabstände bei etwa 3 Å und wieder bei etwa 10 Å vorliegen, erscheinen ähnliche Bilder bei $\frac{d^2}{\lambda}$ bzw. etwa alle 2500 Å.

6. Optisches Filtern

Es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß unter den heutigen Bedingungen, also an der Grenze des atomaren Auflösungsvermögens, die Abbildung zu einem Problem des Signal / Rausch-Verhältnisses wird. Es gibt nun optische und numerische Methoden, um diesen Quotienten nachträglich und außerhalb des Elektronenmikroskops zu verbessern. Das Bild wird von Untergrund-Artefakten gesäubert; man spricht von *lichtoptischem Filtern.* Die Überführung eines optischen Musters in den reziproken Raum, also die Fourier-Transformation, auf einer optischen Bank ist an sich schon lange bekannt und wurde ursprünglich von Lipson und Taylor [24, 25] eingeführt. Sie trat mit der Verbesserung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen-Verfahren etwas in den Hintergrund und findet neuerdings in der Anwendung auf elektronenmikroskopische Aufnahmen einen unerwarteten Aufschwung [26, 27, 28].

So war vom Hämocyaninmolekül vor etwa zwölf Jahren bereits bekannt, daß teils kreisförmige, teils rechteckige Gebilde in negativgefärbten Aufnahmen beobachtbar waren[29]. Man durfte also aus diesen zwei Projektionen auf zylinderförmige Molekülgestalt schließen. Mellema[30] berichtete seither über Hämocyanin des Gastropoden *Kelletia kelletia.* Bei einem *p*H nahe dem isoelektrischen Punkt kann dieses Hämocyanin in geordneter Weise in einer monomolekularen Schicht ausgefällt werden; es bildet sich ein zweidimensionaler Molekülkristall. Aufnahmen im Elektronenmikroskop mit periodischer Wiederholung der Molekel zeigen, daß jeder Einzelzylinder gegenüber dem nächsten um 120° verdreht ist. Daß die Einzelsymmetrie des Zylinders parallel der Längsachse fünfzählig ist, war bereits bekannt. Ein Identitätsabstand umfaßt demnach 15 Molekeln.

Die von Mellema aufgenommenen Bilder lassen sich nun auf einer optischen Bank zu Fourier-Transformierten beugen. Mit andern Worten erhält man ohne Einkristallzüchtung das Äquivalent einer Einkristallröntgenaufnahme, aus der mit weiteren, aus den Bildern erhaltenen Informationen eine Fourier-Synthese im dreidimensionalen realen Raum möglich wird. Die endgültige Ausführung wurde aus den Daten von 48 halben Hämocyaninzylindern errechnet und stellt die ziemlich detaillierte Quartarstruktur des Moleküls dar, aus der eine zylindrische Wandpartie, die Kragenpartien oben und unten sowie das Kopf- und das Bodenstück ersichtlich sind.

Das Verfahren, das an einer Vielzahl von Beispielen erfolgreich ausgeführt worden ist, ermöglicht es also, das Auflösungsvermögen auch unter ungünstigen Bedingungen gegen 1 Å hinunterzudrücken. Die Wirksamkeit der Methode beruht darauf, daß man wie in Röntgenkristall-Strukturanalysen nicht eine Einzelmolekel betrachtet, sondern eine gitterartig geordnete Menge von zahlreichen Molekeln. Die Gefahr von Artefakten ist allerdings immens, und nur bei äußerster Zurückhaltung führt optisches Filtern von elektronenmikroskopischen Bildern zur Darstellung realer Strukturen.

7. Reaktionen in festen Stoffen

Anorganiker interessiert vor allem, inwieweit die Anwendung der Elektronenmikroskopie auf die Untersuchung der Kinetik und des Mechanismus von Reaktionen fester Stoffe Fortschritte erzielt.

Reaktionsmechanismen können von zwei Seiten her untersucht werden: Einmal kann man einen gedachten Mechanismus auf dem Papier in eine mathematische Funktion für das Zeitgesetz entwickeln. Je nach Voraussetzungen erhält man sigmoid oder monoton steigende Umsatzkurven (Sharp[31]), wie Abb. 11 zeigt.

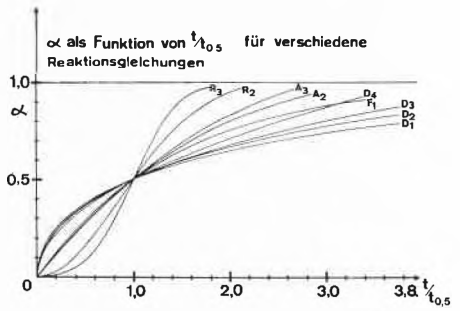


Abb. 11. Zeitgesetze verschiedener nach gewissen Annahmen errechneter Reaktionsabläufe nach Sharp[31]. Die Abkürzungen bedeuten: D = Diffusionskontrollierte Reaktionen, F1 = Reaktion erster Ordnung, andere Zeichen siehe Originalzitat. Die Abszisse ist auf die Halbwertszeit normiert, die Ordinate gibt den Umsatz von 0 bis 1 (0 bis 100%) an. Man beachte, wie geringfügig sich gewisse Mechanismen im Zeitgesetz unterscheiden

[22] N. Uyeda, T. Kobayashi, E. Suito, Y. Harada und M. Watanabe, *Proceedings of the 7th International Conference on Electron Microscopy, Grenoble 1970,* Vol. I, S. 23. Publisher: Soc. Franç. Microsc. Electr., Paris 1970.

[23] J. M. Cowley und S. Iijima, *Z. Naturforsch. 27a* (1972) 445. Weiterführung vgl. *Acta Crystallogr. A 29* (1973) 18 und weitere seither daselbst erschienenen Artikel.

[24] C. A. Taylor und H. Lipson, *Optical Transforms,* Bell & Sons, London 1964.

[25] H. Lipson (Ed.), *Optical Transforms,* Academic Press, London/New York 1972.

[26] B. E. P. Beeston, R. W. Horne und R. Markham, *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques,* North Holland/American Elsevier, Amsterdam, London/New York 1973.

[27] N. A. Kisselev, F. Ya. Lerner und N. B. Livanovam, *Proceedings of the 5th European Regional Conference on Electron Microscopy, Manchester 1972,* 586. Publisher: Institute of Physics, London/Bristol 1972.

[28] H. M. Horgen, R. E. Villagrana und D. M. Maher, *Proceedings of the 5th European Regional Conference on Electron Microscopy, Manchester 1972,* 582.

[29] J. Roche, M. Bessis und J. P. Thiéry, *Biochim. Biophys. Acta 41* (1960) 182; vgl. auch in C. Magnan (Ed.), *Traité de microscopie électronique,* t. 2, Herrmann, Paris 1961, p. 1138 und Pl. I gegenüber S. 1138.

[30] J. E. Mellema, *Proceedings of the 5th European Regional Conference on Electron Microscopy, Manchester 1972,* 598. Publisher: Institute of Physics, London/Bristol 1972.

[31] J. H. Sharp, G. W. Brindley und B. N. Narahari Achar, *J. Amer. Ceram. Soc. 49* (1966) 379.

Die zu untersuchende Reaktion wird sodann gemessen, z. B. als Zu- oder Abnahme einer Masse, worauf man die Resultate nach der Methode der kleinsten Quadrate mittelt. Im idealen Grenzfall entspricht nach geeigneter Normierung die gemessene Funktion eindeutig einer der theoretischen Funktionen für das Zeitgesetz.

Der andere Weg besteht darin, daß man teilweise zersetzte Kristalle direkt im Elektronenmikroskop beobachtet – zusätzlich zu den Umsatzmessungen – und die Vorgänge im Kristallgitter oder in der Textur verfolgt. Hierzu reichte bisher die Leistungsfähigkeit der Elektronenmikroskope nicht aus. Mit den vorstehend geschilderten Fortschritten wird nun aber der anorganischen Chemie ein weites Feld erschlossen.

So trat die direkte elektronenmikroskopische Beobachtung im 5. Internationalen Symposium über die Reaktivität fester Stoffe in Bristol 1972[32] entschieden in den Vordergrund. Hyde äußerte sich zum augenblicklichen Stand folgendermaßen[33]: "Electron microscope and thermodynamic studies have revealed a great deal about coherent oxidation/reduction processes in titanium oxide crystals. New ways of visualizing solid state reactions are essential, in this system and, by implication, in many others too. This is particularly true of structural models for mechanisms: the traditional point defect pictures are passé. It is obvious that the only sound way of deducing a mechanism by direct observation of the reaction as it occurs. The electron microscope is the obvious tool, as it has been for observing structure and texture."

8. Abarten des Elektronenmikroskops

Die ausführliche Darstellung des Entwicklungsstands anderer als der herkömmlichen Elektronenmikroskope (Hoch- und Höchstspannungs-, Rastermikroskope, Kombinationen mit der Durchstrahlungsmikrosonde, usw.) verbietet sich hier aus Raumgründen. Zum Schluß soll dagegen noch das Emissions-Elektronenmikroskop Erwähnung finden, und zwar in der Bauart des Metioskop KE 3 (Balzer AG)[34]. Abb. 12 zeigt eine schematische Skizze des Instruments, Abb. 13 stellt einen Aufriß dar, und in Abb. 14 ist das Instrument wiedergegeben.

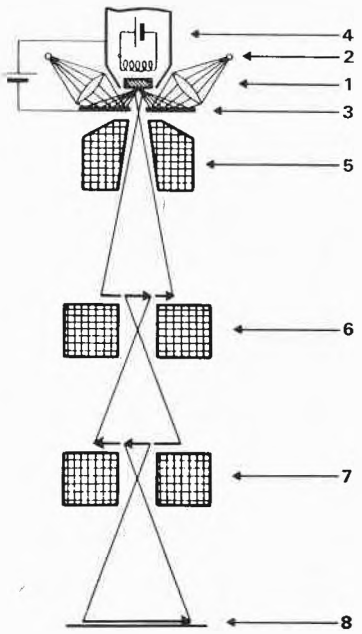


Abb. 12. Balzers Metioskop KE 3, schematisch dargestellt (aus Wegmann[34]), 1 = UV-Leuchten, 2 = Heizvorrichtung für Objektheizung, 3 = Anode, 4 = Präparatehalterung, unten eingespannt das Präparat, 5 = Objektivlinse, 6 = Zwischenlinse, 7 = Projektivlinse, 8 = Endbild und Bildschirm bzw. Kamera (Aufnahme Balzers AG)

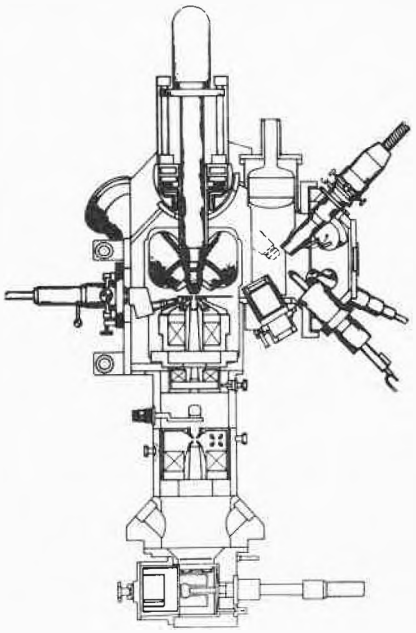


Abb. 13. Balzers Metioskop KE 3, Aufriß. Man beachte die im Bild rechts oben angebaute Präparationskammer, in die das Präparat geschwenkt werden kann. Diese Kammer enthält eine Kanone für Ionenbeschuß (oben rechts), eine Temperaturmeß-Einrichtung für Objektmessung, eine Aufdampfquelle und eine Schleuse für Probenwechsel (Aufnahme Balzers AG)

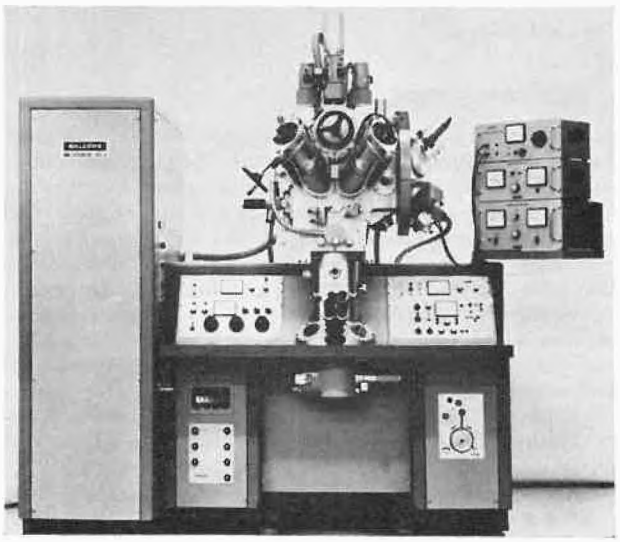


Abb. 14. Ansicht des Metioskops (Werkaufnahme Balzers)

Dieses Photoemissionsmikroskop erzeugt den Elektronenaustritt durch starke UV-Einstrahlung. Zusätzlich kann nach Wunsch auch mit thermischer Emission gearbeitet werden. Das Gerät ist für Objekttemperaturen bis 2000° eingerichtet und ermöglicht dynamische Untersuchungen mit Ionenreinigung, Ionenätzung, Bedampfung, Abschrecken usw. der Probenoberfläche. Das Metioskop KE 3 hat unserer Ansicht nach noch nicht die ihm zukommende Aufmerksamkeit gefunden. Die bisher erschienenen Publikationen, wovon wir nur drei herausgreifen können[35, 36, 37], geben jedoch eine eindrückliche Vorstellung dessen, was mit diesem Instrument an neuen Erkenntnissen in Metallographie und Festkörperchemie sowie allgemein in der Werkstoffkunde in nächster Zukunft erwartet werden darf.

9. Schluß

Die hier vorgelegte, notwendigerweise höchst rudimentäre Übersicht über den Stand der chemischen Elektronenmikroskopie zeigt, daß die letzten 20 Jahre einen ungeheuren Aufschwung dieses Fachs gebracht haben.

Die rein morphologische Arbeitsweise tritt zugunsten direkter Kristallgitterabbildung zurück. Einzelne, isolierte Baumuster des Gitters werden sichtbar, vereinzelt sogar bestimmte Gitterpositionen wie Oktaeder- oder Tetraederlücken. Die Untersuchungen chemischer Reaktionen an festen Stoffen werden der unmittelbaren Beobachtung in atomaren Bereichen zugänglich; *die Grenzen der chemischen Elektronenmikroskopie sind durch die Dimensionen des Atoms gesetzt.*

Das Elektronenmikroskop ist in der Chemie fester Stoffe unzweifelhaft eines der wichtigsten Hilfsmittel, wenn nicht das wichtigste Instrument der Zukunft überhaupt geworden.

Der Autor ist den Herren Professor N. Uyeda (Kyoto), Dr. S. Iijima (Tempe/Arizona), Dr. L. Wegmann (in Firma Balzers AG, Trübbach SG) und Professor H. Hashimoto (Kyoto) sowie der Firma H. W. Tschäppeler AG (Zürich) für die Beschaffung von Bildmaterial zu Dank verpflichtet.

[32] Reactivity of Solids, *Proceedings of the 7th I. S. R. S. Bristol 1972*. Editors: J. S. Anderson, M. W. Roberts und F. S. Stone, Chapman & Hall, London 1972.
[33] B. G. Hyde, in: *Reactivity of Solids* (1972), p. 23.
[34] L. Wegmann, *J. Micr. 96* (1972) 1.
[35] M. Bode, G. Pfefferkorn, K. Schur und L. Wegmann, *J. Micr. 95* (1972) 323.
[36] M. Schweizer und W. Form, *J. Inst. Metals 101* (1973) 24.
[37] F. Jeglitsch und K. Maier, *Z. Metallkde. 64* (1973) 539.



Computer im Laboratorium: Probleme und Lösungen

Von P. Büttner*

1. Zur Automationsproblematik im Laboratorium

Leiter von Laboratorien sehen sich aus personellen und materiellen Gründen zwei Problemkreisen gegenübergestellt: Einerseits besteht das Problem bestimmter Arbeiten, die sich in vielen Fällen kaum oder nur unwesentlich automatisieren oder verbessern lassen, so beispielsweise das Aufbereiten von gewissen Proben. Andererseits können gewisse Aufgaben durch geeignete Organisations- und Automationsmaßnahmen, durch rationellere Abläufe, Umstrukturierungen und moderne, automatische Ausrüstung besser gelöst und dadurch etwa personelle und materielle Einsparungen erzielt oder der Durchsatz erhöht werden.

Aus der vielfältigen Palette der Aufgaben, die mehr oder weniger mit der Automation zusammenhängen, sind die häufigsten:

(1) Es müssen mehr Proben pro Zeiteinheit behandelt werden;
(2) die Ansprüche an die Genauigkeit werden immer größer;
(3) die Reproduzierbarkeit soll verbessert werden;
(4) moderne Instrumente produzieren mehr Daten pro Zeiteinheit;
(5) Meßresultate müssen nach immer aufwendigeren Methoden und/oder nach mehreren Methoden ausgewertet werden;
(6) bestimmte Geräte wurden unkoordiniert mit anderen automatisiert;
(7) der Zugriff zu alten Resultaten sollte schnell und sicher sein;
(8) qualifiziertes Personal ist immer schwieriger zu erhalten;
(9) Resultate verschiedener Analysenmethoden sollen kombiniert werden;
(10) Resultate sollen schnell verfügbar sein;
(11) die interpretierten Ergebnisse sollen rasch an den Auftraggeber übermittelt werden.

* P. Büttner, dipl. Phys., IBM, Hohlstraße 560, 8048 Altstetten

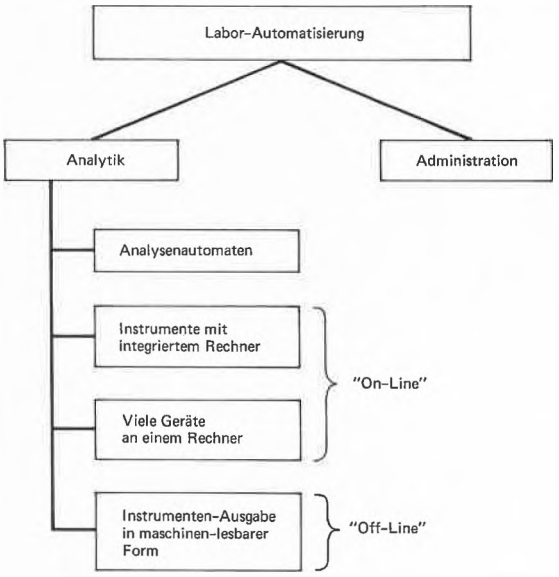


Abb. 1. Die analytische und administrative Seite der Laborautomatisierung

Die Liste ist keineswegs vollständig. Und doch kristallisieren sich zwei verschiedene Typen der verbesserbaren oder eventuell automatisierbaren Probleme heraus: Einerseits diejenigen, die direkt mit der Analytik zusammenhängen wie (1) bis (6), andererseits solche, die mehr oder weniger in den administrativen Bereich gehören wie (7) bis (11).

Vor Problem (6), der unkoordinierten Automatisierung bestimmter Geräte, stehen heute bereits etliche Laborleiter: In ihrem Arbeitsbereich existiert eine recht große Vielfalt von verschiedenen Automationsmethoden die – historisch und/oder personell bedingt – unkoordiniert eingeführt wurden. Je länger

je mehr ist es in diesen Fällen schwierig, die sozusagen «individuellen» Automationssysteme in ein Informationssystem zu integrieren, wie dies aus Rationalisierungsgründen erwünscht ist. Nachfolgend werden deshalb hauptsächlich die Probleme (1) bis (6) angesprochen.

Trotzdem sei erwähnt, daß durch geeignete Software/Hardware-Kombination wie CICS (*C*ustomer *I*nformation *C*ontrol *S*ystem) oder IMS (*I*nformation *M*anagement *S*ystem) und IBM System/370 die mehr administrativ orientierten Probleme angepackt werden können. Diese beiden Systeme erlauben es auch, in späteren Ausbauphasen Resultate der Analytik und administrative Aufgaben «on-line» zu kombinieren.

2. Möglichkeiten der Automatisierung

In der Praxis der Analytik lassen sich unterschiedliche Automatisierungstendenzen unterscheiden (vgl. Abb. 1). Zuerst sei die Gruppe der Analysenautomaten genannt. Das sind Instrumente, die weitgehend ohne menschliche Einwirkung eine Serie von meist noch unausgewerteten, rohen Resultaten liefern. Beispiele dafür sind Autosampler aus dem Bereich der Gaschromatographie oder die Gruppe der Autoanalyzer® * oder ähnliche Geräte. Diese kommen meist ohne Computer auf den Markt, können aber an Rechner angeschlossen werden. Eine zweite Gruppe bilden die Instrumente, die häufig direkt an einen integrierten Rechner angeschlossen werden. Dazu zwei Beispiele:

- Gepulste Kernresonanzspektrometer mit einem Rechner, der die FFT (*F*ast *F*ourier *T*ransform) und kleinere Auswertungen durchführt.
- GC/MS-Kombinationen.

Als dritte Tendenz läßt sich die Zusammenfassung vieler Geräte auf einem Rechner erkennen. Bekanntestes Beispiel dafür ist wohl die Gaschromatographie, wo heute auf dem Markt Systeme angeboten werden, an die bis zu mehreren Dutzend GCs angeschlossen werden können. Dann eine vierte Tendenz: Bei gewissen Geräten werden die Resultate in maschinenlesbarer Form, beispielsweise als Lochstreifen, ausgegeben; die Weiterverarbeitung erfolgt mit Hilfe von Rechnern. Diese Methode kann beispielsweise zum Auslesen von Multichannel-Analyzern (MCA) angewendet werden. Untersuchungsverfahren mit MCA sind etwa ESR-Experimente (*E*lektronen-*S*pin-*R*esonanz) oder γ-Spektrometrie. Innerhalb des Gebietes der Automatisierung mit Computern kann man unterscheiden zwischen der Off-line- und On-line-Automatisierung. Off-line

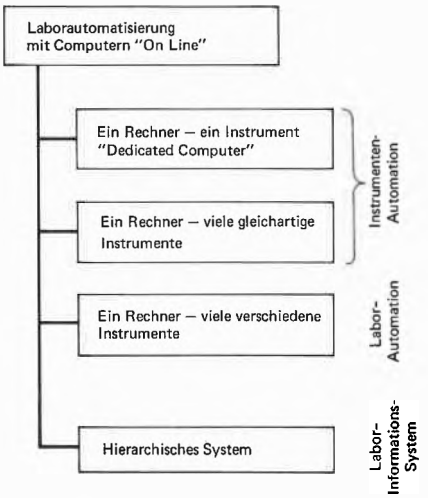


Abb. 2. «On-line»-Laborautomatisierung

* Registered Trade Mark Technicon Corp., Tarrytown, N.Y.

ist ein Gerät dann automatisiert, wenn es seine Resultate in maschinenlesbarer Form ausgibt. Diese Resultate werden in einen Rechner eingegeben, nachdem sie unter menschlicher Mitwirkung dorthin gebracht wurden (Abb. 3).

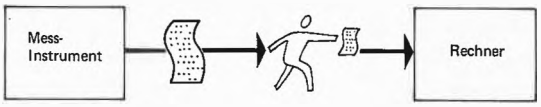


Abb. 3. «Off-line»-Automatisierung

Die On-line-Laborautomatisierung mit Computern (Abb. 2) ist dann gegeben, wenn der Rechner direkt an das Instrument angeschlossen ist. Er erfaßt die Meßresultate im Moment, wo sie entstehen, und hat eventuell auch auf das Instrument Einfluß (Abb. 4). Dazu werden die analogen und/oder digitalen Ein-/Ausgabekanäle des Rechners verwendet.

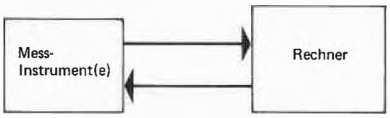


Abb. 4. Zusammenschluß von Instrument(en) und Rechner

Die vorgängig definierte On-line-Automatisierung läßt sich in verschiedenen Varianten realisieren (Abb. 2):

1. Pro Instrument wird ein Rechner verwendet. Dies läßt sich rechtfertigen bei «schnellen» Instrumenten, d.h. solchen, die hohe Datenraten abgeben, wie gepulste Kernresonanzspektrometer oder Massenspektrometer. Nachteile dieser Methode sind: Der Rechner ist stark belastet (Datenraten > 10 kHz), während das Instrument läuft. Außerhalb dieser Zeit ist er nicht oder nur sehr schwach ausgenützt. Wegen der mindestens teilweise ungenügenden Auslastung ist dieser Einsatz häufig unwirtschaftlich.

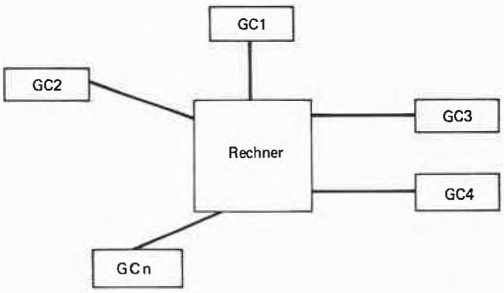
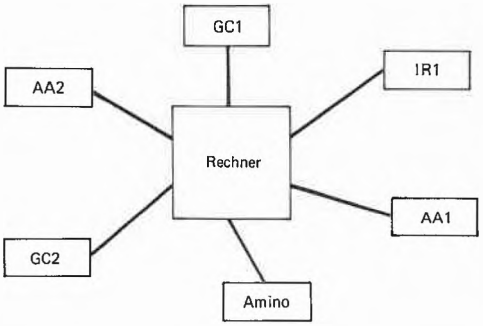


Abb. 5. Anschluß mehrerer GCs an einen Rechner

2. Einige Instrumente desselben Typs werden an einen Rechner angeschlossen, Beispiel dafür ist etwa die Gaschromatographie (Abb. 5, Lit. [4], [5]). Vorteil ist hier vor allem, daß der Rechner im Durchschnitt besser ausgelastet ist. Nachteilig kann sich die durch die Spezifikationen der Rechner-Software und eventuell -Hardware gegebene Beschränkung der gesamten Datenrate des Systems auswirken. Typisch sind bei solchen Systemen Gesamtdatenraten von einigen hundert Abtastungen pro Sekunde. Weiterhin ist ein mehrere Instrumente desselben Typs umfassender Park zur Rechtfertigung notwendig.

3. Verschiedene Typen von Instrumenten werden an einen Rechner angeschlossen (Abb. 6). Vorteile wie bei Typ 2. Zusätzliche Vorteile ergeben sich durch die wegfallende Notwendigkeit eines «reinrassigen» Instrumentenparkes. Nachteil ist wie bei Typ 2 die beschränkte Datenrate.



AA = Autoanalyzer®
GC = Gaschromatograph
IR = Infrarot - Spektrometer
Amino = Aminosäuren Analysator

Abb. 6. Anschluß verschiedener Instrumententypen an einen Rechner

4. Kombination der Typen 1 bis 3 in verschiedenen Richtungen:

- Anschluß anderer geeigneter Instrumente an Typ 2. «Geeignet» bedeutet hier meistens die Möglichkeit gleicher Datenerfassung und Auswertung. Bei einem GC-System sind dies beispielsweise Aminosäuren-Analysatoren; d.h. Typ 2 wird weiter ausgebaut in Richtung von Typ 3;
- Anschluß verschiedener Rechner der Typen 1 bis 3 an einen zentralen Rechner als erste Stufe zu einem hierarchischen System (Lit. [1], [2], [7]);
- Anschluß von verschiedenen Instrumenten und Rechnern an einen zentralen Rechner (Lit. [3]). Das System von Kapitel 3 erlaubt diese Anwendung.

Innerhalb der Systeme mit hierarchischer Struktur lassen sich einige Unterteilungen feststellen (Lit. [1]).

Aus diesem Kapitel erhellt, daß für Laboratorien, die nach mehreren Analysenverfahren arbeiten, die Integrierung der verschiedenen, bereits vorhandenen Automationstypen im Hinblick auf eine weitere Rationalisierung eine wichtige Frage darstellt. In der Folge wird ein System beschrieben, das eine Lösung dieses Problems bringen kann: Der «*L*aboratory *A*utomation *M*onitor» für das IBM System/7 (LAM/7).

3. Labor-Automations-Monitor

Ein Laborautomationssystem des Typs 3 bzw. 4 (vgl. Kapitel 2) bildet der Labor-Automations-Monitor für das IBM System/7 LAM/7. Er erlaubt also den Anschluß verschiedener Instrumententypen und auch anderer Rechner (beispielsweise des Typs 1) an das IBM System/7 (vgl. Lit. [6]).

3.1 *Generelle Möglichkeiten*

Die Haupteigenschaften von LAM/7 sind:

- Gleichzeitige Datenerfassung und Datenspeicherung von verschiedenen Datenquellen (z.B. Instrumenten, anderen Rechnern);
- Auswertungen der erfaßten Daten werden in den Zeitintervallen durchgeführt, die nicht für die Datenerfassung und Speicherung notwendig sind;
- zur Auswertung können Fortran- und/oder Assembler-Programme benützt werden;
- die Datenerfassung und -speicherung von Instrumenten kann ohne zusätzliche Programmierung gestartet werden. Dazu ist nur eine Methodendefinition mittels eines mitgelieferten Dienstprogrammes nötig;

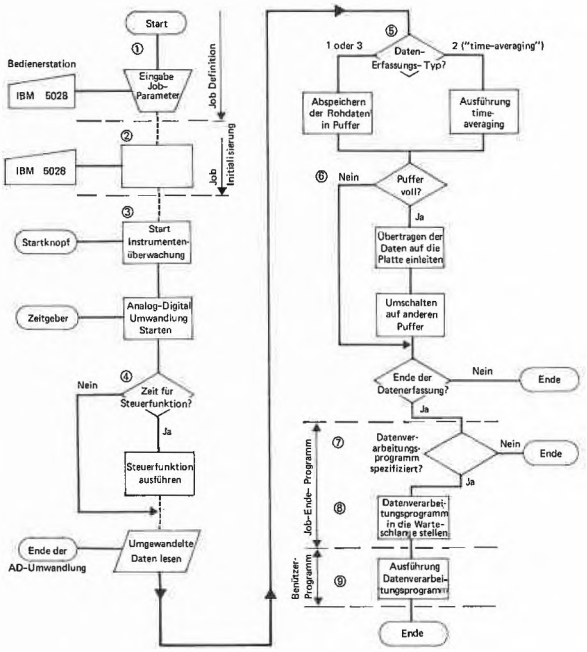


Abb. 7. Generelles Ablaufdiagramm von LAM/7

- Datenraten können beim Start der Datenerfassung für jedes Instrument individuell definiert werden;
- die Zeit von Markerpulsen kann gespeichert werden.

3.2 *Ablauf von LAM/7*

In Abb. 7 ist der Ablauf des Programmes allgemein aufgezeichnet. Zu Beginn wird ein Job definiert ①. Dies geschieht über die Tastatur der Bedienerstation. Das Dienstprogramm für die Job-Definition läuft, wie alle Dienst- und Auswertungsprogramme, als sogenannte «Hintergrundarbeit» mit niedrigerer

```
OR1:RBG
OR2:11,BSJBDEF0

** START OF JOB DEFINITION

** KEY-IN ENTRY NAME OF JOB DEFINITION DATA
AAAAAAAA
GCJCB010
GCJOB010
** KEY-IN ANALYST NAME
AAAAAAAAAAAAAAA
R.HAEFLIGER
R.HAEFLIGER
** KEY-IN INST.#, DATA ACQ.TYPE, AI ADDRESS, # OF AI POINTS,
   READY LAMP ADDRESS AND RUN LAMP ADDRESS
11,1,ZZZZ,11,ZZZZ,ZZZZ
01,2,0001,01,0F01,1F01
  1 2 0001   1 0F01 1F01
** KEY-IN # OF SCANS, DATA ACQ-RATE(POINTS/SEC), RUN TIME(MIN,SEC),
   OFFSET CODE AND OFFSET VALUE
11,FFF,FFFF,11,11,1,1111111111
01,010.0000,10,00,2,000000000
  1  10.0000 10  0 2          0
** KEY-IN # OF CONTROL ACTIONS AND ENTRY NAME OF CONTROL ACTION DATA
11,AAAAAAAA
00,00000000
  0 00000000
** KEY-IN ALLOWABLE # OF RAW DATA, RAW DATA BUFFER SIZE(WORDS)
   AND ENTRY NAME OF RAW DATA
11111,111,AAAAAAAA
12000,128,GCDATA10
12000 128 GCDATA10
** KEY-IN USER JOB INITIATION PROGRAM NAME
AAAAAAAA


** KEY-IN PRIORITY AND NAME OF DATA REDUCTION PROGRAM
11,AAAAAAAA
99,
99
** KEY-IN USER JOB DEFINITION PROGRAM NAME
AAAAAAAA


** JOB DEFINITION DATA  GCJOB010 CATALOGED
```

Abb. 8. Generelle Job-Definition

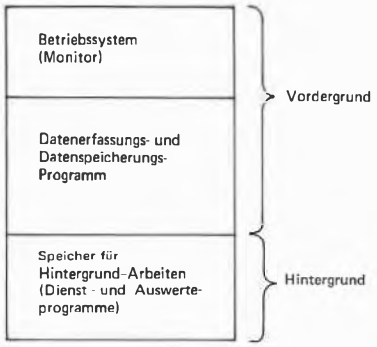


Abb. 9. Hauptspeicheraufteilung LAM/7

Priorität als die Datenerfassung und Speicherung («Vordergrundarbeit») ab. Für Hintergrundarbeiten ist ein separater Teil des Hauptspeichers vorgesehen (Abb. 9), in den die jeweils benötigten Hintergrundprogramme von der Magnetplatte hereingeholt werden. Abb. 8 zeigt eine Job-Definition, die über die Tastatur eingegeben wurde. Die Information wird auf der Magnetspeicherplatte dauerhaft gespeichert.

Nach der Definition kann das Instrument initialisiert werden bei ② (Abb. 7). In Abb. 10 ist ein Beispiel einer Job-Initialisierung festgehalten. Der Rechner quittiert die erfolgreiche Initialisierung durch Aufleuchtenlassen der «Bereit»-Lampe beim Instrument. Die Initialisierung wird, wie die Definition, als Hintergrundarbeit durchgeführt.

```
OR1:RBG
OR2:11,BSJBINT0

** START OF JOB INITIATION

** KEY-IN ENTRY NAME OF JOB DEFINITION DATA
AAAAAAAA
GCJOB003
GCJOB003
** VERIFY ENTRY NAME (YES/NO)
AAA
YES
** KEY-IN JOB IDENTIFICATION
AAAAAAAAAAAAAAAA
FETTSAEUREN NR 3
** KEY-IN TIME
YY,MM,DD,HH,MM
73,12,07,09,55
** KEY-IN ANALYST NAME
AAAAAAAAAAAAAAAA
P.BUETTNER
** CHANGE OF DATA ACQ.RATE REQUIRED ? (YES/NO)
AAA
NO

** JOB INITIATION COMPLETED
```

Abb. 10. Beispiel einer Job-Initialisierung

Die Datenerfassung für ein bestimmtes Gerät läuft an (Vordergrundarbeit), sobald der Benützer durch Betätigen des «Start»-Knopfes dem Rechner den Befehl zum Start erteilt ③ (Abb. 7). Daß die Datenerfassung angelaufen ist, meldet der Rechner zum Instrument zurück durch die «Run»-Lampe.

Während der Analog-Digital-Wandler seine Arbeit ausführt (je nach Amplitude des Eingangssignals maximal etwa 50 μ sec), wird überprüft, ob eine Steuerfunktion über den digitalen Ausgang des Rechners ausgelöst werden muß bei ④, Abb. 7. Dann wird der umgewandelte Wert abgelesen und je nachdem, ob bei ⑤ «time-averaging» spezifiziert wurde oder nicht, die gewünschte Funktion ausgeführt (1 = Abspeichern der Rohdaten, 2 = «Time-averaging», 3 = Abspeichern von Rohdaten und Zeit des Markerpulses).

Jedes Instrument arbeitet mit zwei Puffern. Die Meßwerte des Instrumentes werden in einen davon eingelesen.

Sobald er voll ist, gelangen die folgenden Daten in den zweiten Puffer, während der Inhalt des ersten auf der Platte dauerhaft abgespeichert wird (Abb. 7, ⑥). Ist der zweite Puffer voll, wiederholt sich dasselbe mit seinem Inhalt, während der erste wieder gefüllt wird, usw. Mit dieser Methode wird ein Verlust von Meßwerten während der Abspeicherung der Daten vermieden, und die Zahl der Plattenzugriffe kann reduziert werden.

Dann folgt die Entscheidung, ob die Datenerfassung fertig ist oder nicht. Falls nicht, wird das Programm verlassen bis zum nächsten Startbefehl durch den Zeitgeber des Systems. Falls die Datenerfassung abgeschlossen ist, kann sofort die Datenverarbeitung bei ⑦ (Abb. 7) angehängt werden. Der Monitor stellt in diesem Falle das gewünschte Verarbeitungsprogramm ⑧ (Abb. 7) in die Warteschlange für den Hintergrund und startet es, sobald es an der Reihe ist. Der Monitor baut also eine Warteschlange auf und arbeitet die darin stehenden Programme in der Reihenfolge der ihnen zugeordneten Prioritäten ab ⑨ (Abb. 7).

3.3 *Hintergrundprogramme*

Hintergrund-Programme können in Fortran und/oder Assembler geschrieben werden. Mit solchen Programmen wird die Datenreduktion und -verarbeitung durchgeführt. Ein Hintergrundprogramm wird entweder am Ende der Datenerfassung automatisch oder durch einen Aufruf des Bedieners in die Warteschlange für die Hintergrundarbeiten gestellt. Abb. 8, 10, 11, 12, 15, 16 und 17 zeigen Aufrufe durch den Bediener. Jedes Programm, das in der Warteschlange für den Hintergrund steht, wird aufgrund seiner zugeordneten Durchführungspriorität aufgerufen und unter der Kontrolle des Hintergrund-Monitors abgearbeitet.

Falls Hintergrundprogramme zu groß für den dafür reservierten Speicherplatz sind, können sie in mehrere Teilprogramme aufgeteilt werden. Diese werden dann verarbeitet, bevor das nächste Programm in der Warteschlange an die Reihe kommt.

3.4 *Plattenspeicher*

Wie bereits in 3.1 und 3.2 erwähnt, werden sämtliche erfaßten Daten auf der Magnetplatte dauerhaft gespeichert.

Es taucht nun das Problem auf, wie der Zugriff zu den Daten auf der Platte gesteuert werden soll, wenn beispielsweise *gleichzeitig* ein Puffer eines Instrumentes weggespeichert werden muß (Abb. 7, ⑥) und ein Hintergrundprogramm das Lesen von gespeicherten Daten verlangt. Wird das Wegspeichern des vollen Puffers zu lange verzögert, weil das Hintergrundprogramm zufällig gerade die Platte benützt, kann ein Verlust von Daten resultieren, weil das Instrument unterdessen vielleicht seinen zweiten Puffer gefüllt hat und nun auf den ersten umschaltet, ohne daß dieser bereits weggespeichert ist. Das bedeutet, daß diese noch nicht auf die Platte transferierten Daten überschrieben werden. Die System-Software von LAM/7 verhindert nun, daß solche Datenverluste auftreten. Dies wird im wesentlichen dadurch ermöglicht, daß Plattenzugriffe der Hintergrundprogramme eine niedrigere Priorität erhalten als die der Vordergrundprogramme.

3.5 *Weitere Systemprogramme*

Neben der aufgeführten System-Software (Datenerfassungsprogramm, Hintergrund-Steuerprogramm, Plattenzugriffs-Steuerprogramm) enthält LAM/7 ein Steuerprogramm für Bedienaufrufe (Operator Request Handling Program). Damit werden beispielsweise Verarbeitungsprogramme für den Hintergrund aufgerufen oder Programme, die in der Warteschlange für den Hintergrund stehen, aus dieser entfernt. Ein System-Initialisierungsprogramm, Programme für die Bedienung der internen Zeitgeber und der Prozeßperipherie sowie

weitere Programme für andere Systemfunktionen gehören ebenfalls in diese Kategorie. LAM/7 umfaßt also die Funktionen, die man üblicherweise als «Betriebssystem» oder «Monitor» eines Rechners bezeichnet.

Zur weiteren Verbesserung der Bedienerfreundlichkeit wird mit dem Monitor bereits ein Satz von Dienstprogrammen mitgeliefert.

3.6 *Dienstprogramme*

Dienstprogramme (Utilities) dienen dazu, die Grundlagen für die Funktion eines Systems zu schaffen. Zu LAM/7 gehören:

1. Ein Programm zur Definition und zum Löschen von Datensätzen auf der Magnetplatte. Es dient auch zum «Komprimieren» der Datensätze, d.h. zum periodischen Reorganisieren der Platte, um nicht mehr nützbare Lücken aufzufüllen und damit Platz für neue Datensätze zu schaffen.

2. Ein Basis-Job-Definitions-Programm. Abb. 8 zeigt, wie durch eine Frage-und-Antwort-Technik die Arbeit eines Benützers definiert werden kann. Benötigt ein Instrument weitere Parameter zur Datenerfassung, läßt sich mit Hilfe der letzten Frage von Abb. 8 ein Benützer-Job-Definitions-Programm aufrufen, mit dessen Hilfe dann diese Parameter eingelesen und gespeichert werden.

3. Ein Job-Initialisierungs-Programm. Es liest und überprüft die durch den Bediener gegebenen Parameter, ordnet Puffer und Arbeitsbereiche zu, bestimmt die Signal-Umwandlungszeiten für den Analog-Digital-Wandler und zündet die «Bereit»-Lampe an (Beispiel Abb. 10).

War in der Job-Definition (Abb. 8) ein Benützer-Job-Initialisierungs-Programm angegeben, so wird dieses nach der letzten Frage der Systeminitialisierung gerufen. Damit können dann beispielsweise weitere Parameter aus der Job-Definition geändert oder andere, erst bei Initialisierung bekannte Daten, z. B. für die Auswertung, eingegeben werden.

4. Ein Job-Ende-Programm. Dieses wird automatisch am Ende jeder Datenerfassung aufgerufen. Es gibt Pufferbereiche und andere Arbeitsbereiche wieder frei und stellt das Datenverarbeitungsprogramm des Benützers (falls spezifiziert) in die Warteschlange für die Hintergrundarbeiten. Zusätzlich meldet es auch Fehler, die während der Datenerfassung eventuell aufgetreten sind (Abb. 14).

5. Ein Programm zur Definition von Steuerfunktionen. Mit diesem Dienstprogramm werden Schalter definiert, die in bestimmten Zeitpunkten der Datenerfassung, vom Startsignal aus berechnet, betätigt werden können. «Schalter» sind die digitalen Ausgänge des Systems/7.

6. Ein Programm zum Ausdrucken des Inhaltes von Datensätzen auf der Magnetplatte. Abb. 11 zeigt einen solchen Plattenausdruck. Er gibt in diesem Beispiel die einzelnen Werte

```
OR1:RBG
OR2:11,BSUDDUMP

** START OF ENTRY DUMP

** KEY-IN ENTRY NAME, LRECL, DATA FORMAT(HEXA/INT2/INT4/REAL),
   START & END RECORD #'S
AAAAAAAA,III,AAAA,IIIII,IIIII
GCDATA03,128,INT4,00021,00023

   RECORD # :    21

              377         366         355         344
              339         322         312         300
              286         283         275         268
              261         250         248         230
              234         228         223         214
              208         208         202         199
              194         190         194         194
              185         189         188         182
              191         194         195         197
              202         195         197         209

 RECORD # :   22
              204         209         212         221
              218         225         227         232
              234         250         253         260
              268         271         266         276
              281         287         288         287
              288         299         301         303
              317         317         324         333
              343         338         345         349
              356         366         366         376
              380         387         394         395
              407         409         404         403
              404         404         411         406
              416         418         420         422
              423         419         418         406
              403         403         400         406
              404         402         388         328

 RECORD # :   23
              319         313         310         307
              303         305         290         292
              282         281         264         263
              256         247         242         235
              234         216         213         213
              194         193         192         180
              176         173         167         164
              152         141         134         126

** KEY-IN ENTRY NAME, LRECL, DATA FORMAT(HEXA/INT2/INT4/REAL),
   START & END RECORD #'S
AAAAAAAA,III,AAAA,IIIII,IIIII
////////

** END OF ENTRY DUMP
```

Abb. 11. Ausdrucken des Inhaltes von Plattendateien. Gegend des kleinen Aufsetzer-Peaks auf dem «Tail» des Palmitinsäure-Peaks

```
OR1:RBG
OR2:11,BSJBDEF0

** START OF JOB DEFINITION

** KEY-IN USER JOB DEFINITION PROGRAM NAME
AAAAAAAA
GCGJOBDF
GCGJOBDF


*START JOB DEFINITION  (GC)

REC.# OF DEFINITION FILE
II
03

DATA REDUCTION TYPE
II
01
WANT TO SAVE INFL. DATA ?
III
+01
RELATIVE OR ABSOLUTE TIME
III
+01

CODE  OF TIME BAND DATA FILE
AA
01
REQUEST HEADING(Y:REC.# ; N:-VALUE
II
03
INCLUDE UNKNOWN PEAK
II
01
UNKNOWN FACTOR
FFF.FFFF
001.0000
CONFIRMING COUNT: HIGH DEAD BAND : LOW DEAD BAND
III IIII IIII
005 0050 -050
* NORMALIZATION FACTOR (YES=FACTOR : NO=-VALUE)
FFFF.FFFF
0100.0000
CODE OF FILE2
AA
01

** JOB DEFINITION DATA  GCJOB003 CATALOGED
```

Abb. 12. Beispiel einer GC-Job-Definition (allgemeiner Teil weggelassen vgl. Abb. 8)

einer erfolgten Datenerfassung an. Auf die gleiche Art und Weise lassen sich auch Job-Definitions-Daten auf der Platte überprüfen, ohne den normalen Betrieb des Systems zu stören.

Mit Hilfe dieser Dienstprogramme können sofort nach Installation des Systems Datenerfassungen durchgeführt und die Benützerprogramme für Datenreduktion und/oder -auswertung getestet werden.

3.7. *Hierarchisches Konzept*

LAM/7 bietet die Anschlußstellen, die benötigt werden, um andere Rechner an das S/7 zu koppeln. So wird es möglich, daß bisher alleinstehende Rechner etwa der Typen 1 und 2 (Kapitel 2) von den zusätzlichen Möglichkeiten von LAM/7 (speziell Datenspeicherung und Fortran-Auswertung) Gebrauch machen können.

LAM/7 bringt aber nicht nur eine Lösung des Integrationsproblems von bisher individuell automatisierten Geräten in ein Gesamtsystem (vgl. letzter Abschnitt Kapitel 2). Es erlaubt auch den Anschluß des unter LAM/7 arbeitenden Rechners an hierarchisch übergeordnete Systeme IBM/370 oder /360 und andere.

Damit wird die Automation von Laboratorien mittels Rechnern wieder stark entwicklungsfähig, ohne daß eine Versuchsstätte auf den Start mit einem relativ einfachen, preiswerten System verzichten muß.

4. Beispiel einer möglichen Arbeitsweise mit LAM/7

Das Beispiel wurde aus dem Bereich der Gaschromatographie gewählt, um eine mögliche Arbeitsweise mit dem System zu illustrieren.

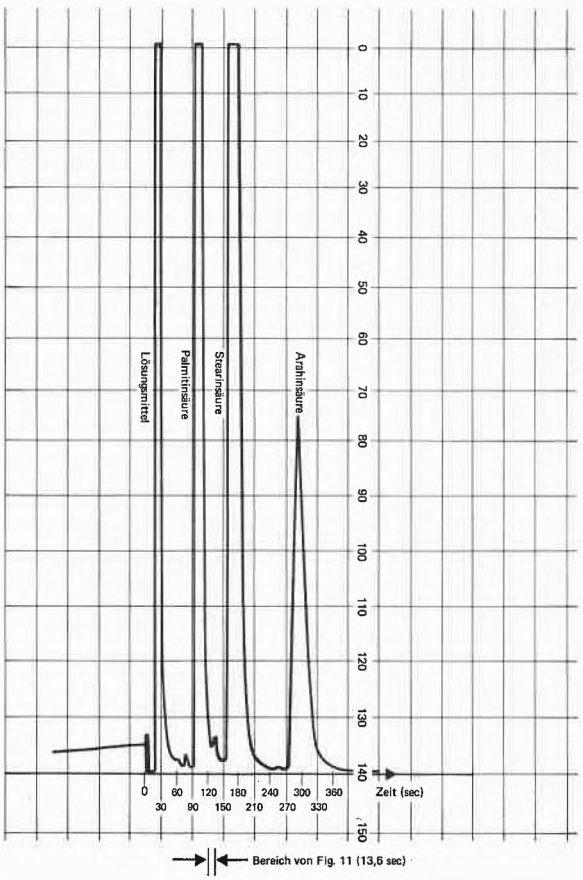


Abb. 13. Beispiel eines Chromatogrammes. Eingezeichnet das Zeitfenster von Abb. 11 (Bereich des Aufsetzer-Peaks auf dem «Tail» der Palmitinsäure)

Die Voraussetzungen sind:

- GCs seien an das System angeschlossen.
- Es existieren Benützerprogramme zur Verarbeitung der rohen GC-Daten von der Magnetplatte.

Dann kann ein Job (Beispiel: GCJOB003) definiert werden, wie Abb. 12 zeigt. Mit dem Namen GCJOBDF wird am Schluß des allgemeinen Programmes (das mit LAM mitgeliefert wird) ein Definitionsprogramm des Benützers gerufen, das von der Magnetplatte in den Hintergrundspeicher geholt wird und die instrumentspezifischen Definitionen durchführt.

Anschließend kann das Instrument «initialisiert» werden, wie Abb. 10 zeigt.

```
** DATA ACQUISITION FROM INST 01 FINISHED
  - JOB IDENTIFICATION : FETTSAEUREN NR 3
  - RAW DATA FILE      : GCDATA03
** SOME DATA-ACQUISITION-ERRORS DETECTED
   --- SUMMARY OF DATA-ACQUISITION-ERROR ---
ANALOG INPUT ERROR              4
```

Abb. 14. Abmeldung des Rechners nach erfolgter Datenerfassung

```
OR1:RBG
OR2:[1,6]GCBGPGST

INPUT ENTRY NAME OF RAW DATA FILE
AAAAAAAA
GCDATA03
INPUT VARIABLE CODE AND VALUE TO BE CHANGED
II IIIIIIII
-1

     GCDATA03                        INSTRUMENT NO.      1
     DATE  12/ 7/73  TIME  9.55      CALCULATION NO.     1

      ANALYSIS CONDITION
GASCHROMATOGRAMM EINES GEMISCHES VON FETTSAEUREN
**************************************************

DATENERFASSUNG UND -SPEICHERUNG  LAM/7

      NORMALIZATION FACTOR      100.0000

 COMPONENT      RATIO     TIME      AREA        WEIGHT     SYMBOL
                (WT)      (SEC)     (MV-SEC)    (GM)

   TIME BAND NO.    1            0.278429E+05  338.3921
 L S M          80.1769    19.    0.278429E+05  338.3921

   TIME BAND NO.    2            0.601993E+04   18.7603
 STEARINS        4.4421    98.    0.600134E+04   18.7483    I
                 0.0000           0.000000E-78    0.0000
 STEARINS        0.0023   127.    0.148755E+02    0.0097    I
                 0.0000           0.000000E-78    0.0000
 STEARINS        0.0004   129.    0.257629E+01    0.0017    I
                 0.0000           0.000000E-78    0.0000
 STEARINS        0.0002   131.    0.113251E+01    0.0007

   TIME BAND NO.    3            0.118518E+05   64.9052
 ARAHINS.       15.3656   166.    0.117712E+05   64.8513    I
                 0.0000           0.000000E-78    0.0000
 ARAHINS.        0.0109   190.    0.685513E+02    0.0460    I
                 0.0000           0.000000E-78    0.0000
 ARAHINS.        0.0016   198.    0.107220E+02    0.0069    I
                 0.0000           0.000000E-78    0.0000
 ARAHINS.        0.0002   203.    0.143646E+01    0.0009

   TIME BAND NO.    4            0.155527E+04    0.9886
 PALMITIN                 281.    0.914343E+02              1*
                 0.0000           0.000000E-78    0.0000
 PALMITIN        0.0002   292.    0.120393E+04    1.3733    1*
                 0.0000           0.000000E-78    0.0000
 PALMITIN        0.0002   304.    0.216021E+03    0.1582    1*
                 0.0000           0.000000E-78    0.0000
 PALMITIN        0.0002   316.    0.435596E+02    0.0288    1*
                 0.0000           0.000000E-78    0.0000
 PALMITIN        0.0002   328.    0.324097E+00    0.0002    *

 SUB TOTAL     100.0002           0.457147E+05  422.0566
    UNKNOWN PEAK

 SUB TOTAL       0.0000           0.000000E-78    0.0000

   TOTAL       100.0002           0.457147E+05  422.0566
```

Abb. 15. Protokoll für GC. Die kleinen Peaks sind unerwünscht

Das Chromatogramm (Abb.13) wird erfaßt, nachdem der Bediener die Probe einspritzte und den Startbefehl erteilte.

Die erfaßten Daten werden in einem Datensatz «GCDATA03» auf der Magnetplatte gespeichert.

Da in der Job-Definition kein Datenverarbeitungsprogramm spezifiziert wurde, meldet sich der Rechner nach Schluß der Datenerfassung ab, wie Abb.14 zeigt. Traten während der Datenerfassung Fehler auf, so werden sie hier aufgezeichnet:

```
OR1:RBG
OR2:11,GCBGPGST

INPUT ENTRY NAME OF RAW DATA FILE
AAAAAAAA
GCDATA03
INPUT VARIABLE CODE AND VALUE TO BE CHANGED
II IIIIIIII
01 -    200
INPUT VARIABLE CODE AND VALUE TO BE CHANGED
II IIIIIIII
02      200
INPUT VARIABLE CODE AND VALUE TO BE CHANGED
II IIIIIIII
03       20
INPUT VARIABLE CODE AND VALUE TO BE CHANGED
II IIIIIIII
04       20
INPUT VARIABLE CODE AND VALUE TO BE CHANGED
II IIIIIIII
-1

     GCDATA03                          INSTRUMENT  NO.      1

     DATE  12/ 7/73  TIME  9.55        CALCULATION MD.      1


      ANALYSIS CONDITION
GASCHROMATOGRAMM EINES GEMISCHES VON FETTSAEUREN
**************************************************

DATENERFASSUNG UND -SPEICHERUNG  LAM/7

      NORMALIZATION FACTOR       100.0000

  COMPONENT      RATIO      TIME       AREA          WEIGHT    SYMBOL
                 (WT)       (SEC)      (MV-SEC)      (GM)

    TIME BAND NO.     1              0.278199E+05    360.4048
  L S M          80.1531     19.     0.278199E+05    360.4048

    TIME BAND NO.     2              0.597557E+04     19.7466
  STEARINS        4.3916     98.     0.597557E+04     19.7466

    TIME BAND NO.     3              0.118124E+05     69.4943
  ARAHINS.       15.4554    166.     0.118124E+05     69.4943

    TIME BAND NO.     4              0.150451E+04      0.0000
  PALMITIN                  292.     0.150451E+04                 *

  SUB TOTAL     100.0001              0.456078E+05    449.6455

      UNKNOWN PEAK

  SUB TOTAL       0.0000              0.000000E-78      0.0000

     TOTAL      100.0001              0.456078E+05    449.6455
```

Abb.16. Wie Abb.15, aber mit geänderten Verarbeitungsparametern

Im Beispiel Abb. 14 waren es vier Fehler am analogen Eingang, hervorgerufen durch Nulldurchgänge des Signales während der Integrationsperiode des Analog-Digital-Umwandlers. Für die praktische Auswertung spielen diese vier Fehler – gemessen an der Gesamtmenge von etwa 4500 gespeicherten Rohdaten dieses Chromatogrammes – keine Rolle. Nachdem die Zeitband-Parameter und die Informationen für den Kopf des Protokolls spezifiziert wurden (hier nicht gezeigt), kann der Analytiker die Durchführung der Verarbeitung der auf der Platte gespeicherten Daten verlangen und erhält beispielsweise das Protokoll von Abb.15.

Daraus ersieht er, daß sein Verarbeitungsprogramm zu empfindlich reagierte und Peaks rapportierte, die er gar nicht haben wollte (alle die sehr kleinen Peaks innerhalb der Zeitbänder). Er ändert darum einige Parameter, wie Abb.16 zeigt (Bestätigungszähler und Grenzen für die erste bzw. zweite Ableitung), und verarbeitet die rohen Daten erneut und erhält nun die gewünschte Auswertung mit den vier in Abb.13 gut erkennbaren Peaks. Der Peak im Zeitband 4 (Palmitinsäure) wurde als interner Standard definiert (markiert mit Stern).

Solange die gespeicherten Daten nicht gelöscht wurden, können sie immer wieder verarbeitet werden, beispielsweise zum

- Testen neuer Methoden;
- Testen geänderter, bestehender Methoden;
- Erstellen zusätzlicher Protokolle;
- Überspielen auf anderen Rechner;
- Rekonstruktion des ursprünglichen Schreiber-Bildes durch Ausgabe auf Analog- oder Digitalschreiber;
- Maßstabänderungen des ursprünglichen Bildes, usw.

Die Daten bleiben auf der Magnetplatte gespeichert, bis sie mittels des LAM-Dienstprogrammes «BSFLDLTO» gelöscht (Abb.17) oder durch neue Daten überschrieben werden.

```
OR1:RBG
OR2:11,BSFLDLTO

------------------------------------------------------------

** START OF FILE DELETION

** ENTER FILE NAME TO BE DELETED
AAAAAAAA
GCDATA03
** FUNCTION COMPLETED

** ENTER FILE NAME TO BE DELETED
AAAAAAAA
////////

** END OF FILE DELETION
```

Abb.17. Löschen eines Datensatzes auf der Magnetplatte

Dank

Ich danke vor allem R. Häfliger für die vielen nützlichen Fachdiskussionen und die Ausführung von Tests mit dem System LAM/7.

Die Proben stellte uns Philips AG, Zürich, zur Verfügung.

Dr. J. Krugers hat mir in verdankenswerter Weise frühe Systemliteratur zur Verfügung gestellt.

Literatur

1. P. Büttner und A. Chaoui, Hierarchische Computersysteme, *Technische Rundschau 43* (1972) (Separata durch Autoren).
2. P. M. Grant, T. R. Lusebrink und D.G.Taupin, Computers team up, *Industria Research*, November 1972.
3. J. T. Clerc, C. Jost, T. Meier und R. Schwarzenbach, Kleincomputer-Netzwerk für die Erfassung und Aufbereitung analytischer Daten, *Chimia 27* (1973) 665–8 (enthält weitere Referenzen).
4. P. Büttner, Ein Computerprogramm zur GC-Automatisierung, *Chimia 27* (1973) 678–9.
5. P. Büttner, Ein System zur Automatisierung der Gaschromatographie *Chem. Rdsch.*, zu publizieren.
6. *Laboratory Automation Monito ıfor System/7*, Description and Operation Manual, IBM literature number SH 18-0006.
7. W. E. Reynolds, Instrumentation in a time-shared environment, *Research/ Development, 21* (1970) Nr. 4, S. 20–6.

Die Wintertagung 1974 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 9. Februar 1974 in Greifensee

Das Landenberghaus im historischen Städtchen Greifensee bot einen würdigen Rahmen für die Vortragsreihe einiger Mitarbeiter der Mettler Instrumente AG, als deren Gäste Chemiker aus der ganzen Schweiz zusammengekommen sind.

Analysen- und Präzisionswaagen der Firma Mettler Instrumente AG sind jedem Chemiker ein Begriff. Von Küsnacht-Zürich aus, wo das Unternehmen 1945 von Erhard Mettler gegründet wurde, trat die auf dem Substitutionsprinzip basierende Mettler-Analysenwaage ihren Siegeszug um die Welt an. Bereits 1952 siedelte die Firma nach Stäfa über, wo noch heute die Mettler-Präzisionsmeßinstrumente produziert werden. Im Jahre 1967 konnten Forschung und Entwicklung, Verwaltung und Verkauf die neuen Gebäude in Greifensee beziehen (Abb.1).



Abb.1. Der Hauptsitz der Mettler-Betriebe in Greifensee, wo am Nachmittag Führungen durch Forschung und Entwicklung stattfanden

Allein in der Schweiz beschäftigt Mettler über 900 Mitarbeiter und verfügt über Niederlassungen in den USA, in der Bundesrepublik Deutschland, in den Niederlanden sowie über ein weltweites Vertreternetz.

Das Fabrikationsprogramm beschränkt sich längst nicht mehr nur auf Analysenwaagen. Mettler bietet heute ein breites Spektrum von mechanischen und elektronischen Analysen- und Präzisionswaagen an, darüber hinaus aber auch thermoanalytische Instrumente, modulare Titrierautomaten, vielseitige Datentransfersysteme und ganze Problemlösungen für modernste Laborautomation.



Abb.2. Die Tagung leitete Herr Dr. E. Mettler mit einem kurzen Überblick über die Entstehung seiner Unternehmung ein

Dr. h.c. Erhard Mettler (Abb.2) begrüßte über 100 Teilnehmer zur Eröffnung der Tagung und vermittelte, teilweise mit persönlichen Reminiszenzen, einen Überblick über die Anfänge und die Entstehung seines Unternehmens. Der Werdegang vom Einmannbetrieb zum heutigen blühenden Unternehmen dürfte einzigartig sein. E. Mettler, der den ganzen Tag mit den Chemikern verbrachte und auch für das Mittagessen Gastgeber war, konnte denn auch immer wieder die Glückwünsche seiner dankbaren Besucher entgegennehmen.

Die gehaltenen Referate sind hier auszugsweise wiedergegeben:

Automation in Labor und Betrieb

Dr. R. W. Arndt, Leiter der Abteilung Forschung/Entwicklung für Instrumente

Das Bestreben, mit einer Serie von Produkten beim Benützer eine große Zahl von Anwendungsproblemen lösen zu können, hat bei Mettler-Produktelinien zu einer modularen Bauweise geführt. Solche modularen Baueinheiten bestehen schon seit einiger Zeit bei den Waagen, den Titrationsgeräten und den DTA-Geräten (Differenz-Thermoanalyse).

Während bei Apparaturen komplexerer Art wie z. B. Spektrometer die Automatisierung schon frühzeitig zur Integration eines Rechners geführt hat, der Kontrollfunktionen und die automatische Meßwertverarbeitung übernimmt, ist man bei Geräten mit geringer Datenrate gezwungen, nach anderen Lösungen zu suchen. Resultat ist bei Mettler die kleine Laborautomation mit ebenfalls modularer Bauweise der Datentransfergeräte. Je nach Anforderung lassen sich die Meßdaten «off-line» oder «on-line» verarbeiten, im einen Fall mit Hilfe verschiedener peripherer Geräte wie z. B. Lochstreifenstanzer oder Teletype, im anderen Fall mit Hilfe von Tischrechnern oder einem Minicomputer.

Eine sinnvolle Ausnützung automatisierter Meßsysteme führt indessen zu weiteren Forderungen. Zunächst erlaubt die ungemein vergrößerte Rechenkapazität die Anwendung differenzierter Auswerteverfahren, die zweckmäßigerweise vom Instrumentenhersteller auszuarbeiten sind. Bei Mettler sind in der Folge verkäufliche Computerprogramme für Titrations- und DTA-Probleme entstanden (Auswertung von Gleichgewichtstitrationen bzw. Reinheitsanalyse mit Differenz-Thermoanalyse [DTA]).

Weiter erlaubt der verringerte Meßaufwand die serienmäßige Durchführungen von Messungen, sofern auch der Probentransport mechanisiert werden kann. Mettler bietet heute Transportsysteme für Titration und die Tabletten- oder Kleinteilewägung an. Allerdings führt die Serienanalyse oft auf das Problem der Probenidentifikation, das von Mettler zur Zeit mit Hilfe eines Reflexions- und eines Kärtchenlesers gelöst wird – Einheiten, die ebenfalls den Datentransfergeräten zuzuordnen sind. Damit läßt sich jetzt z. B. fehlerfrei Einwägung und Titrationsresultat miteinander verbinden.

Meßresultate werden häufig dazu benützt, um einen Abgleich oder eine Korrektur an einem System durchführen zu können. Es ist also notwendig, Signale von der Meßwertverarbeitung den Instrumenten zurückführen zu können. Die Mettler-Datentransfergeräte sind bereits dafür vorgesehen. Jetzt ist es möglich, kleine kompakte Anlagen mit Signalrückführung zusammenzustellen. Beispiele von solchen Anlagen, die von Mettler ausgeliefert wurden, sind die automatische Dosierung von Pulvern (Rückführsignal zur Steuerung der Zuführrinne)

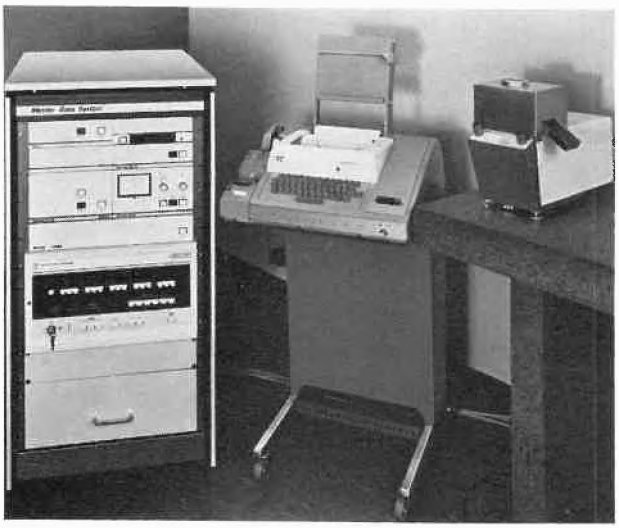


Abb. 3. Gewichtskontrolle von Pulver auf der Waage rechts, Soll-Ist-Vergleich mittels Rechner links und Wägeprotokollierung auf dem Terminal in der Mitte des Bildes

und die automatische Kleinteile- oder Tablettensortierung (Rückführsignal zur Steuerung eines Sortiermechanismus).

Obschon die modulare Bauweise einen stufenweisen Aufbau eines Systems erlaubt, ist der Benützer bei komplexeren Systemen, die auch einen Kleinrechner umfassen, gut beraten, einen schlüsselfertigen Auftrag zu erteilen, bei dem *eine* Firma die Gesamtverantwortung trägt. Das gilt speziell für Wägeprobleme außerhalb des Labors, z. B. im Rahmen einer Fertigpackungskontrolle. Mettler ist heute bereit, eine solche Gesamtverantwortung zu übernehmen und Systeme aufzubauen, die neben Instrumenten, Datentransfergeräten und Rechnern auch die Programmierung umfassen. Unser Bild (vgl. Abb. 3) zeigt eines der Systeme, das von Mettler ausgeliefert wurde.

Die Zukunft wird es vermehrt nötig machen, zu automatisieren. Dabei ist darauf zu achten, daß alle Bereiche, und vor allem die arbeitsintensiven Routinevorgänge, berücksichtigt sind. Das bedeutet, daß nicht nur die Verarbeitung der Meßwerte zu automatisieren ist, sondern ebenso Mechanisierungen, Probenidentifikation, Auswertungen und kleine Prozeßkontrollen durchzuführen sind.

Rationelle Wägetechnik

H. Menzi, Leiter der Abteilung Forschung/Entwicklung für elektrische Waagen

Die Gewichtsbestimmung ist in den meisten Anwendungen nur eine Teilfunktion in einer Kette von Tätigkeiten. Rationell wägen heißt den Wägeablauf so konzipieren, daß er zur Wirtschaftlichkeit des ganzen Systems beiträgt. Bei der Planung und Realisierung von kompletten Anlagen werden heute in der Industrie und im Labor vermehrt solche ganzheitlichen Lösungen angestrebt.

Eine Wägestation in einem verzweigten Prozeß stellt immer eine Datenquelle dar, die sich an irgendeiner Stelle in den Materialfluß einfügt. Die anfallenden Daten werden für Steuer- und Regelprozesse verwendet oder dienen informativen Zwekken. Daraus ergeben sich Kriterien, die für die Auswahl des Meßsystems und der Methode der Resultaterfassung wesentlich sind. Mit den heutigen Elektronikbausteinen lassen sich Waagenkonzepte realisieren, die bisher aus technologischen Gründen keine kommerzielle Bedeutung erlangten. Bei den Meßprinzipien hat in den letzten Jahren vor allem die elektromagnetische Kraftkompensation eine starke Position eingenommen. Daneben gewinnen Methoden wie z. B. der elektromechanische Schwinger, piezoelektrische Geber usw. zunehmend an Bedeutung. Bei der Resultaterfassung hat sich die digitale Elektronik durchgesetzt und wird künftig mit der Integrationstechnik mehr oder weniger Schritt halten.

Bei der Planung von modernen Wägestationen, die in Systeme eingegliedert werden, müssen Waagen verfügbar sein, die im wesentlichen über folgende Eigenschaften verfügen:

- möglichst einfache und sichere Bedienung, selbsttätige Wägeresultaterfassung;
- kurze Wägezeit;
- Möglichkeiten zur Datenübertragung;
- Möglichkeiten zur Fernbedienung.

Seit einiger Zeit sind von Mettler neue Waagenmodelle (PT1200, PS1200) auf dem Markt, die den gestellten Zielsetzungen weitgehend entsprechen.

Neben den eigentlichen Waagen muß der Hersteller auch die Probleme des Wägeguttransportes studieren, um einerseits den Verwender von Waagen zu beraten oder um ihm sogar ganze Lösungen anbieten zu können. In diesem Zusammenhang ist der sogenannte Tablettenwägeautomat zu erwähnen, der aus mehreren Bausteinen besteht: Vorratsmagazine mit Fördersystem, Waage, Auffangmagazin, Transportsteuergerät, Waagensteuergerät und Sortierweichen. Mit diesen Elementen lassen sich etwa ein Dutzend Kombinationen zusammenstellen. Durch einen Tischrechner ergänzt, können sehr leistungsfähige, in sich abgeschlossene Wägeanlagen gebaut werden.

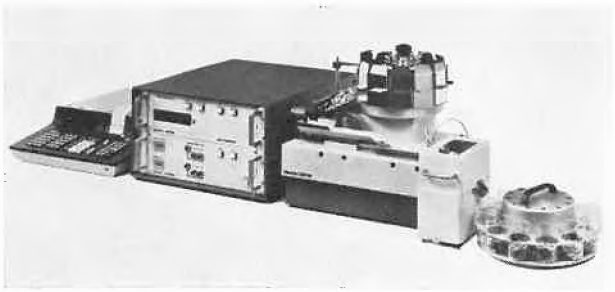


Abb. 4. Tablettenwägeautomat, bestehend aus (v. l. n. r.) Tischrechner, Steuergerät für Waage und Transporteinheit, Transporteinheit mit Vorratsmagazin, Tablettenwaage sowie Auffangmagazin

Mit einigen Zusatzgeräten zu Elektrowaagen, wie z. B. Komparator, Zählzusatz, Stillstandskontrolle usw., lassen sich heute schon einige Teillösungen der Automation realisieren, die auch in einem kleinen Budget Platz finden. Vor allem können mit einer solchen Kleinanlage wertvolle Informationen und Erfahrungen für ein späteres System höherer Ordnung gesammelt werden.

Was leistet quantitative Differenz-Thermoanalyse?

Dr. W. Perron, Leiter des Forschung/Entwicklung-Zweiges Thermoanalytik

Die thermoanalytischen Meßmethoden umfassen heute die Differenz-Thermoanalyse, die Thermo-Gravimetrie, die Dilatometrie, die Thermo-Mikroskopie, die Röntgendiffraktion und die Kalorimetrie. Die Liste könnte erweitert werden, denn auch die dielektrischen Eigenschaften, elektrische oder thermische Leitfähigkeit und Gasabgabe als Funktion der Temperatur, werden gelegentlich gemessen.

Der Anstieg der Anzahl der jährlich erscheinenden Publikationen auf dem Gebiete der Thermoanalyse spiegelt die zunehmende Bedeutung wider. Diese Zahl lag noch in den fünfziger Jahren unter 100, stieg dann exponentiell an auf etwa 300 im Jahre 1960, 500 im Jahre 1965 und liegt heute bei ungefähr 1300 Publikationen pro Jahr. Viele der in den letzten Jahren erschienenen Publikationen befaßten sich mit neuen Instrumenten für die Differenz-Thermoanalyse.
Alle diese Instrumente basieren auf der Messung der Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer inerten Referenz. Um die neuen Systeme von den traditionellen DTA-Instrumenten zu unterscheiden, wurden willkürlich neue Namen geschaffen wie Mikrokalorimeter, Differential Enthalpic Analyzers, Differential Scanning Calorimeters, usw. Obwohl viele der neu auf dem Markt erschienenen Geräte wesentlich verbesserte Spezifikationen aufwiesen, wurden zur Messung der Temperaturdifferenz noch immer Drahtthermoelemente verwendet. 1971 brachte Mettler das erste kommerzielle Instrument mit einem aufgedampften Differenztemperaturfühler auf den Markt. Eine Fünffach-Thermosäule von Gold-Nickel-Thermoelementen mißt die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz. Die Vorteile einer solchen Anordnung sind einleuchtend: Der Wärmekontakt zwischen Probe und Thermoelement ist wesentlich besser. Die Ansprechzeit ist sehr kurz, da die Thermoelemente praktisch masselos sind. Aus dem gleichen Grund erfolgt praktisch keine unerwünschte Wärmeableitung durch die Thermoelemente, und außerdem funktioniert die Fünffach-Thermosäule als Vorverstärker, so daß höchste Empfindlichkeiten bei sehr kleinem Rauschen resultieren. Ein DTA-System ist dann als quantitativ zu bezeichnen, wenn Fouriers Gleichung für den Wärmefluß gilt: Wenn der Wärmefluß zur Probe jederzeit proportional zur Temperaturdifferenz ist. Anders ausgedrückt: Die DTA-Auslenkung ist immer proportional dem Wärmefluß zur Probe. Die Fläche unter der DTA-Kurve stellt also nichts anderes dar als das Zeitintegral eines Wärmeflusses, also eine Wärmemenge. Selbstverständlich sind auch die Anforderungen an die Genauigkeit der Absoluttemperatur in einem quantitativen DTA-Instrument entsprechend höher. Die typischen Anforderungen an ein quantitatives DTA-Instrument sind:

- Genauigkeit der absoluten Probentemperatur: ± 0,5 °C;
- Standardabweichung der Messung des Wärmeflusses zur Probe: ≦ ± 5 %;
- Standardabweichungen der Bestimmung von Enthalpieänderungen: ≦ ± 2 %.

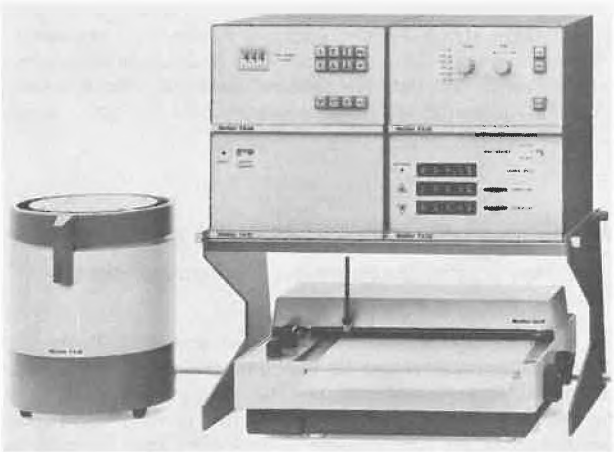


Abb. 5. Modulares Thermoanalysensystem mit Universalschreiber

Ein DTA-Instrument, das diese hohen Anforderungen erfüllt, ist das Mettler TA2000-System. Ihm eröffnet sich ein sehr breiter Einsatz in Forschung, Entwicklung und Qualitätskontrolle. Im Vortrag wurden einige typische Routineanwendungen in der chemischen Industrie, der Pharmaindustrie und der Kunststoffindustrie behandelt. Aus den gegebenen einfachen Beispielen kann man den Schluß ziehen, daß DTA eine einfache und schnelle Methode für Routinemessungen in Forschung und Qualitätskontrolle geworden ist. Moderne Instrumente, unterstützt durch Computer oder programmierbare Tischrechner, sind heute in der Lage, quantitative, kalorische und thermometrische Daten hoher Genauigkeit zu liefern.

Moderne Titrationsmethoden

W. Rellstab

Zwei Werkzeuge haben es eigentlich erst ermöglicht, die Titrimetrie zu einer modernen, automatischen analytischen Methode zu wandeln:

1. die Potentiometrie mit ihrem reichen Angebot an ionensensitiven Elektroden und
2. die Einführung der Motorkolbenbürette.

Der Vortrag beschrieb ein Titriersystem, dessen Zentrum eine impulsgesteuerte Schrittmotorkolbenbürette ist. Die dazugehörigen Peripheriegeräte wie Ventilsteuerung, Meßverstärker, AD-Wandler, E-px-Konverter, Titrationssteuerungen für Endpunkts- und Gleichgewichtstitrationen sowie analoge und digitale Geräte zur Registrierung sind Bausteine in einem modularen Konzept. So lassen sich verschiedene problemorientierte Kombinationen zusammenstellen. Die Automatisierung erschöpft sich aber nicht in der Automatisierung des Detektionsvorganges. Diverse elektronische Waagen zur Einwaage der

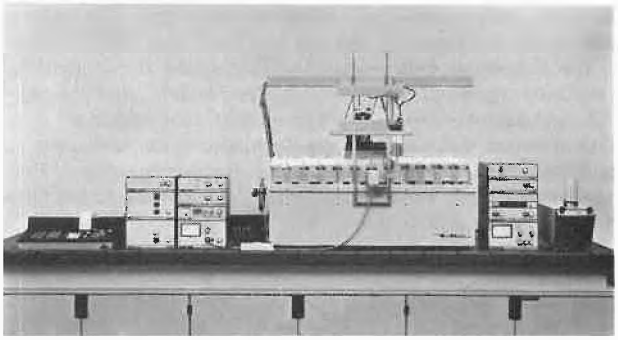


Abb. 6. Automatisches Titriersystem für Routineanalysen

Proben und drei verschiedene Systeme zur Probenidentifikation sind als gleichartige vollkompatible Module in das Titriersystem integrierbar. Die Organisation der anfallenden Daten übernimmt ein ebenso modulares Datentransfersystem, welches einige gebräuchliche Schnittstellen für die Daten-off-line- und -on-line-Verarbeitung aufweist.

Führungen

In acht Gruppen wurden die Tagungsteilnehmer am Nachmittag durch die Anlagen (siehe Abb. 1) der Mettler Instrumente AG geführt und durch kompetente Fachleute am Objekt erneut über die Erzeugnisse des Unternehmens unterrichtet. In der abgegebenen Dokumentation fällt eine besonders geschickt besprochene Schallplatte auf, in der Stefan Schmid, der Beauftragte für PR und Presse, zu «Das ist Mettler» spricht.



Die natürlichen Energiequellen und ihre Beziehungen zur organischen Chemie

Von Hans Vogel*

Lange bevor von einem gewerblichen Energiebedarf gesprochen werden konnte, hatte der Mensch die Möglichkeiten einer Nutzung von Energie für seinen unmittelbaren Bedarf erkannt und sie in immer größerem Umfange anzuwenden gelernt.

Am Anfang der Energienutzung stand der Gebrauch des Feuers zum Wärmen und zur Bereitung der Nahrung, später zur Beleuchtung der Wohnstätten. Auch bei der Abwehr feindlicher Einflüsse (Raubtiere, Insekten) bot das Feuer willkommene Hilfe.

Erster Energieträger: Das Holz

Als erste Energieträger dienten dem Menschen das Holz und ihm verwandte Stoffe wie Laub, Gras oder Torf, also Naturstoffe, wie sie die unmittelbare Umgebung bot. Durch Jahrhunderttausende hindurch waren sie die einzigen nutzbaren Energiequellen. Das «Heilige Feuer» und die überragende Stellung einer Gottheit des Feuers in den Frühreligionen beweisen seine Bedeutung für das Leben und die Lebenssicherheit der Menschen bis zur Metallzeit.

Es ist unbekannt, wann die sekundäre Nutzung der Holzenergie – die ja im Grunde gespeicherte Sonnenenergie ist – begann. Die Möglichkeit, mit Hilfe des Holzrauches Fleisch zu konservieren, die Herstellung von Holzkohle als praktisches Brennmaterial, die Verwendung von Ruß zu Schmink- und Malzwecken und schließlich die Technik, mit Hilfe des Holzkohlen- oder Holzfeuers haltbares Fett aus dem Fleisch der Jagdbeute herauszuschmelzen, kann man als die Anfänge einer chemischen Nutzung des Holzes in Verbindung mit der Energienutzung betrachten.

Fett selbst diente schließlich ebenfalls als Energielieferant. Gleichzeitig wurde es als Rohstoff zur vorindustriellen Herstellung von Schminken, Farben, Haut- und Sonnenschutzmitteln und später von Seifen benutzt. Über die Anfänge der Gewinnung von Seife, dieses später so wichtigen chemischen Produktes, weiß man nichts. Vielleicht ergab sie sich zufällig aus der Vermischung von Fett und Asche bei dem in der Vorzeit angewandten Verfahren zum Ausschmelzen von Fett aus Fleisch.

Zufällige Beobachtungen und deren Auswertung durch den denkenden Menschen dürften auch zur Entdeckung des gebrannten Tones und zur Herstellung der ersten Keramikwaren, zur Gewinnung von Kolophonium aus harzreichem Holz und manchen anderen Errungenschaften der frühen Menschheit geführt haben. Sie alle gründen sich auf die Verwendung von brennbarem Holz. Es blieb bis zum Aufkommen der Kohlegewinnung praktisch der einzige Rohstoff, eine Art «chemische Technik», die man der organischen Chemie zuordnen könnte.

Man sollte sich gelegentlich daran erinnern, daß im Grunde genommen die gesamte industrielle Entwicklung vom Holz und seiner Nutzung ausgegangen ist. Die anorganische Industrie, die Metallurgie, die Herstellung von keramischen Produkten, die Gerberei und die Färberei, die Textilherstellung und schließlich der Bau von Wohnhäusern, die Verwendung von Mörtel und gebranntem Kalk, der Schiffsbau, die Möbelherstellung usw. begannen damit, daß der naturgewachsene Rohstoff Holz und seine Verwandten entweder die Energie lieferten oder direkt als Rohstoff zu dienen hatten.

Auch heute noch spielt Holz in der Chemie eine gewisse Rolle. Es sei nur an die Gerbstoffe, an die Papierindustrie, die gesamte Zellstoffchemie, an die Holzverzuckerung und die anschließende Gewinnung von Alkohol und Futtermitteln, an die Destillationsprodukte des Holzes, das Lignin und seine Anwendungen erinnert. Die Kunststoffverarbeitung hat Verbundwerkstoffe mit Holz entwickelt.

Holz ist, nach der Menge, das häufigste organische Naturprodukt. Ein Drittel des Festlandes, rund 40 Millionen km², sind mit Wäldern bedeckt. 30% davon sind erschlossen, und nur 14% werden intensiv genutzt.

Der Weltverbrauch an Holz beträgt derzeit rund 1,2 Milliarden Tonnen pro Jahr. Leider werden von dieser Menge fast die Hälfte zu Heizzwecken verbrannt, eine Verschwendung wertvollen Rohstoffs. Es gibt rund 5000 Verwendungsmöglichkeiten für Holz. Papierherstellung und Verwendung als Bau- und Industrieholz stehen dabei mengenmäßig an erster Stelle. 1966 betrug die Weltproduktion an Papier 96 Millionen Tonnen. Rund 3,5 Prozent gehen in die organisch-chemische Industrie. Der Bedarf an Holz steigt ständig, und für gewisse Verwendungszwecke wie Papier, Möbel und Bauhölzer, werden bereits Ausweichstoffe eingesetzt, die aus anderen Rohstoffquellen stammen.

Vom Holz- ins Kohle-Zeitalter

Mit dem Übergang vom 18. ins 19. Jahrhundert trat das Holz seine führende Rolle als Energieträger und Chemierohstoff an die Kohle ab. Schon im 16. und 17. Jahrhundert war Holz infolge des wachsenden Bedarfs an Gütern aller Art als Brenn- und Heizstoff knapp geworden. Der Zwang, diesen Mangel zu beheben, führte zur Intensivierung des Abbaues von Kohle. Kohlevorkommen waren seit dem Altertum bekannt. Die Römer betrieben wahrscheinlich ihre Metallschmelzanlagen in Britannien mit der dort vorkommenden Steinkohle. China kannte die Kohle seit Christi Geburt als Brennmaterial. Im Jahre 215 v. Chr. berichtete der Historiker Theophrastus, daß man Steinkohlen als Heizmittel sowie zum Schmelzen und Gießen von Metallen verwendete. Im 9. Jahrhundert ist die Verwendung von Steinkohlen in England zu Heizzwecken verbürgt. In Belgien und im Aachener Raum wurde schon Anfang des 12. Jahrhunderts bergmännisch nach Kohlen gegraben. Im Ruhrgebiet begann der Kohlenbergbau im 14. Jahrhundert, die schlesische Steinkohle wurde erstmalig im 16. Jahrhundert gefördert.

* Dr. Hans Vogel, D-5204 Lohmar 21, Neuhonrath

Braunkohle, die als geologisch junges Produkt unter oft sehr dünnen Oberschichten liegt, wurde schon im Mittelalter als Brennstoff genutzt. Die Ausbeuten waren jedoch gering, und man kam über eine rein örtliche Nutzung kaum hinaus. Erst mit der Erfindung des Dampfkessels und der Dampfmaschine (1764, Watt) sowie nach der Erfindung der Eisenbahn (1825, Stephenson) und der steilen Entwicklung der Eisen-, Stahl- und Buntmetallindustrien, die ihrerseits wiederum nur einer billigen und in großen Mengen vorhandenen und transportablen Energiequelle zu verdanken war, konnte man die Kohlenförderung unter Einsatz aller verfügbaren Mittel soweit steigern, daß sie zum beherrschenden Energiefaktor wurde.

Parallel zur Steigerung der Kohlegewinnung entwickelte sich das Verkehrswesen. Die moderne Verkehrstechnik wiederum erleichterte den Transport der geförderten Kohle an die verschiedenen Orte des Verbrauchs. Dampfschiffe (Fulton, 1807) konnten Riesenmengen von Kohlen auch an sehr entfernte Orte bringen und sie dort der Industrie und der Heizung dienstbar machen. Der Wohlstand der Menschen stieg. Die Einführung der Gasbeleuchtung am Anfang des 19. Jahrhunderts erforderte die Errichtung großer Gaswerke. Zur selben Zeit wurden die ersten großen Kokereien errichtet, die den Koks für Hütten- und Metallindustrie lieferten. Abfallprodukte der Kokereien und der Gasfabriken waren die gasförmigen, flüssigen, halbflüssigen und festen Destillationsprodukte neben dem als Beleuchtungs- und Heizmittel verwendeten Leuchtgas. Dessen Reinigung ergab wiederum eine Reihe von Nebenprodukten. Der Kohlenteer und die gasförmigen Nebenprodukte (Benzol) wurden zunächst als lästige Abfallstoffe angesehen, erwiesen sich aber bald als Rohstoffe von ungeahnter Ergiebigkeit. Sie wurden zur Basis der nun in stürmischer Aufwärtsentwicklung begriffenen organischen Chemie und der organisch-chemischen Industrie.

Es entstanden Farbstoffe aus Steinkohlenteer, Pharmazeutika aus demselben Material. Die Kohle wurde Rohstoff zur Erzeugung von Synthesegas für Ammoniak und Methanol. Die Fischer-Tropsch-Synthese und die Oxosynthese wurden entwickelt; Folgeprodukte bereicherten die Palette der organischen Erzeugnisse.

Steinkohlenteer enthält etwa 10000 Einzelstoffe, die schwer zu trennen sind. Die meisten Stoffe kommen nur in ganz geringen Prozentsätzen vor; nur wenige sind in einer Menge von 1% und darüber enthalten. An erster Stelle stehen mit etwa 7% Naphthalin, mit 3,5% Phenanthren und mit 1% Anthracen. Die bisher bekanntgewordenen Verbindungen machen etwa 26 bis 30% vom Gewicht des Teers aus.

Neben den Kohlen selbst wurde das aus Kohle und Kalk gewonnene Calciumcarbid zum Ausgangsstoff einer großen Zahl von chemischen Produkten. Die erste Synthese des Acetylens aus Calciumcarbid gelang Wöhler im Jahre 1862. Heute wird Carbid für organische Produkte kaum noch verwendet.

Die Acetylenchemie, die vor allem den Arbeiten von Reppe nach 1945 großen Auftrieb verdankt, ist bis heute ein wichtiger Sektor der organisch-chemischen Industrie. Die Fülle der auf dem Acetylenstammbaum dargestellten Produkte umfaßt Aldehyde, Säuren, Ester, Alkohole, Farbstoffe, Arzneimittel, Synthesekautschuk und Kunststoffe in vielfältigen Arten.

Der Kohleverbrauch wuchs mit der Einführung von Wärmekraftwerken um die Jahrhundertwende stark an. Die gegenwärtigen Schätzungen des Welt-Steinkohlenvorrates bewegen sich um 3800 Milliarden Tonnen und für Braunkohlen auf etwa 1200 Milliarden Tonnen. Die Steinkohlenförderung betrug 1968 rund 1750 Millionen Tonnen.

Die Braunkohlenförderung in der ganzen Welt betrug 1968 rund 750 Millionen Tonnen pro Jahr. Der Kohlenverbrauch in der Schweiz sank von 3,1 Millionen Tonnen im Jahre 1956 auf 1,24 Millionen Tonnen im Jahre 1967. Im gleichen Jahre wurden 1,05 Millionen Tonnen im Werte von 94,2 Millionen Franken benötigt. Der Anteil der Kohle am gesamten Energieverbrauch in der Schweiz verminderte sich von 42,2% im Jahre 1951 auf nur noch 7,2% im Jahre 1967.

Die umständliche und lohnintensive Förderung der Steinkohlen ist heute kaum noch konkurrenzfähig gegenüber Energieträgern, die sich in den letzten Jahrzehnten zu wichtigen Rohstoffen der Energieerzeugung und der organisch-chemischen Industrie entwickelt haben: Erdöl und Erdgas.

Petrochemie – der große Umbruch

Auch diese beiden Energieträger kennt die Menschheit seit Jahrhunderten, wenn nicht Jahrtausenden. Aber erst seit dem Beginn dieses Jahrhunderts werden sie planmäßig genutzt. Und erst in den dreißiger Jahren begann in den USA – und noch einmal zwei Jahrzehnte später in Europa – ihr unaufhaltsamer Siegeszug in Form der Petrochemie: der Grundlage unserer gesamten modernen Chemie.

Erdgas tritt meist zusammen mit Erdöl auf und enthält bis zu 95% Methan, neben leichten Kohlenwasserstoffen, Kohlendioxid, Stickstoff und etwas Schwefelwasserstoff und Helium. Der Heizwert beträgt im Durchschnitt 8000 kcal je Normalkubikmeter. Die Weltvorräte werden auf rund 30000 Milliarden Kubikmeter geschätzt, davon 5000 Milliarden in Westeuropa.

Schon vor 4000 Jahren wurde Erdgas zu Heizungszwecken in Südwest-China aus einer Tiefe von tausend Metern erbohrt. Die Feueranbetung nordiranischer Völkerstämme beruhte auf aus Endspalten austretendem und durch Blitzschlag entzündetem Erdgas. Im Mittelalter waren Erdgasquellen in Italien bekannt, die zu Heizungszwecken genutzt wurden. In neuerer Zeit wird Erdgas in riesigen Mengen gewonnen und ebenfalls vor allem als Heiz-Brennstoff verwendet. Es ersetzt zunehmend das aus Kohle gewonnene sogenannte Stadtgas, ist weniger giftig und fast geruchlos. In Frankreich, England, in der Bundesrepublik und in Holland ist die Umstellung auf Erdgas nahezu abgeschlossen.

Die chemische Industrie setzt Erdgas in steigendem Umfang als Rohstoffbasis für Ammoniak, Alkohole, Ester, Ketone, Wachse usw. ein. Zunehmend dient es zur Erzeugung von Äthylen, Acetylen, Propylen, Butadien usw.

Erdöl: Energieträger Nr. 1

Das Erdöl ist heute der wichtigste Energieträger und auch als Industrierohstoff unentbehrlich. Was bis 1900 kaum mehr als der Rohstoff für Leuchtpetroleum war, ist seither zum meistgebrauchten Träger der Energiewirtschaft geworden. In den zwanziger Jahren begann die Umwandlung von Erdöl in chemische Verbindungen von erheblichem Interesse und steigender Anwendungsmöglichkeit. Im Zweiten Weltkrieg zwang der Mangel an gewissen chemischen Grundstoffen (Toluol, Grundstoffe zur Kautschuksynthese, für Kunststoffe usw.) die Amerikaner, durch geeignete Methoden die Inhaltsstoffe des Erdöls aufzuspalten. So entstand die heute so bedeutengsvolle Petrochemie. Im Laufe der Zeit wurden drei Hauptverfahren zur Herstellung chemischer Grundstoffe aus Erdöl bzw. aus Erdgas entwickelt:

1. Die Umsetzung von Erdöl oder Erdgas mit Wasserdampf und Sauerstoff zu Synthesegasen für Ammoniak, Methanol usw.
2. Die thermische Behandlung (Kracken) zur Erzeugung von Olefinen, Acetylen, Aromaten.
3. Katalytisches Reformieren von Benzinen zur Erzeugung von Aromaten (Benzol, Phenol usw.).

Wirtschaftliche Erwägungen haben dazu geführt, daß sich die großen Erdölproduzenten vielfach mit der chemischen Großindustrie zu Verarbeitungsgesellschaften verbanden. Als Standorte wurden verkehrstechnisch günstige Lagen gewählt: Seehäfen oder die Ufer schiffbarer Flüsse. Dort entstanden riesige

Anlagen, deren äußeres Bild heute zum Begriff moderner Industrielandschaften wurde.

Die Weltreserven an Erdöl werden heute auf 90 Milliarden Tonnen geschätzt; man glaubt aber, daß sich diese Menge auf das Fünffache steigern wird. Die Vorkommen verteilen sich praktisch auf die ganze Erdoberfläche und ziehen sich bis unter den Meeresgrund hin. Besonders die flachen Randmeere am Persischen Golf sind ergiebige Fundstätten.

Die weltweite Erdölförderung liegt heute bei 2,5 Milliarden Tonnen pro Jahr. Sie soll bis 1980 auf 5 Milliarden Tonnen gesteigert werden. Ob sie dennoch mit dem sprunghaft steigenden Bedarf Schritt halten kann, ist in jüngster Zeit Gegenstand lebhafter Diskussionen geworden. Heute decken Erdöl und Erdgas rund 55% des gesamten Energiebedarfs. Der Anteil der festen Brennstoffe, die 1955 noch 80% beisteuerten, war bis 1971 auf 37% zurückgegangen und sinkt weiter. Der dritte natürliche Energieträger, die Wasserkraft, liefert demgegenüber nur wenige Prozent des Gesamtbedarfs. Realistische Schätzungen lassen erwarten, daß Erdöl und Erdgas bis 1980 einen Anteil von 75 bis 80% am Weltenergiepotential haben werden. Eine faszinierende Perspektive, die gleichwohl auch zu Besorgnissen Anlaß gibt, weil damit der Besitz von Erdgas- und Erdölvorkommen noch mehr als schon bisher zu einem Politikum ersten Ranges wird.

Ungeachtet der zentralen Bedeutung der Petrochemie innerhalb der gesamten chemischen Produktion wird doch nur ein Bruchteil der gesamten Erdöl- und Erdgasproduktion – mengenmäßig 8% – in chemische Erzeugnisse umgewandelt. Der weitaus größte Teil wird zu Treibstoffen für Erd- und Luftfahrzeuge sowie zu Heizöl verarbeitet.

Es ist also nicht der Bedarf der chemischen Industrie, welcher die Erdölförderung in den letzten Jahren so rapide ansteigen ließ. Es ist vielmehr der scheinbar unersättliche Energiehunger unseres Zeitalters, welcher das Erdöl als billigen und leicht anwendbaren «Kraftstoff» zum Welthandelsprodukt ersten Rangs werden ließ.

Die Weiterentwicklung der jetzigen jährlichen Zunahme des Ölverbrauches dürfte nach vorsichtigen Schätzungen zu einem Jahresbedarf von 4,5 Milliarden Tonnen im Jahre 1985 und zu einem Bedarf von rund 10 Milliarden Tonnen im Jahre 2000 führen. Es müßten also bis zur Jahrtausendwende rund 140 Milliarden Tonnen Erdöl verfügbar sein. Nimmt man an, daß der Weltvorrat an Erdöl jährlich um 5% zunimmt, der Verbrauch aber um 6%, so reichen die Vorräte allenfalls noch für 25 Jahre. Nimmt aber der Verbrauch um 6 % zu und die neuentdeckten Vorkommen nur um 4%, so sind die Ölquellen der Erde schon nach 17 Jahren erschöpft.

Eine Frage wird im Zusammenhang mit dieser Verteilung immer dringlicher gestellt: Kann sich die Menschheit diese «gigantische Verschwendung» – nämlich die schlichte Verbrennung eines hochwertigen, aus heutiger Sicht unersetzlichen Rohstoffs für zahllose lebenswichtige Produkte von Arzneimitteln bis zu Textilien und Baumaterialien – überhaupt noch lange leisten?

Am Beginn des «Kern-Zeitalters»?

Eine Antwort auf diese Frage ist zumindest in wichtigen Teilbereichen in Sicht. Für die Erzeugung von elektrischem Strom bieten sich schon heute einige interessante und technologisch aussichtsreiche Alternativen an. An erster Stelle ist hier die Kernenergie zu nennen. Ihr Anteil an der Stromerzeugung beträgt heute zwar erst wenige Prozent, doch werden in den Industrieländern immer mehr Kernkraftwerke in Auftrag gegeben. Mit Hilfe dieser modernen Anlagen wird es möglich sein, den ständig steigenden Bedarf an elektrischer Energie langfristig zu decken.

Kernkraftwerke liefern aber nicht nur elektrischen Strom, sondern können auch – wenn sie in unmittelbarer Nähe der Fabriken errichtet werden – den von der chemischen Industrie benötigten Prozeßdampf abgeben. Bei der Entsalzung des Meerwassers kann die preiswerte Kernenergie ebenfalls eingesetzt werden. So ergeben sich bereits für die «konventionellen» Kernkraftwerke eine Reihe von wirtschaftlich interessanten Anwendungsmöglichkeiten. Die größten Chancen räumen Fachleute jedoch den sogenannten Hochtemperaturreaktoren ein, die Uran-235 und Thorium als Brennstoff sowie Helium als Kühlmittel verwenden. Diese «fortgeschrittenen» Reaktoren können nämlich die Wärme auf einem wesentlich höheren Temperaturniveau – man glaubt 1000 °C erreichen zu können – bereitstellen. Damit würden sich diesem Reaktortyp besonders in der chemischen Industrie neue Einsatzmöglichkeiten eröffnen. So denkt man beispielsweise schon heute daran, einmal die nukleare Wärme zur Veredelung der Kohle oder zur Eisenerzverhüttung einzusetzen. In der Kernforschungsanlage Jülich beispielsweise arbeiten Wissenschaftler gemeinsam mit der Bergbauforschung und den Rheinischen Braunkohlenwerken an Verfahren zur Umwandlung fester fossiler Rohstoffe mit der Wärme aus Hochtemperaturreaktoren. Im Rahmen eines Versuchsprogramms, das sich über etwa sechs Jahre erstreckt, will man die Kohle so aufschließen, daß die «veredelten» Produkte als Rohstoffe von der chemischen Industrie verwendet werden können. Man denkt dabei an die Erzeugung von Wasserstoff, Methan und Äthylen.

Wenn man Wasser verbrennen könnte ...

Der Kernenergie wird ganz allgemein eine große Zukunft vorausgesagt. Dabei hat man aber nicht nur die bereits «konventionellen» Kernkraftwerke mit Siede- oder Druckwasserreaktoren und die Hochtemperaturreaktoren im Auge, sondern denkt auch an die Verwirklichung noch weiter fortgeschrittener Konzepte. Die ersten Schnellen Reaktoren – auch Brüter genannt –, die mehr spaltbaren Brennstoff erzeugen als sie für die Stromerzeugung selbst benötigen, sind bereits im Bau. Mit großem finanziellem Aufwand wird aber auch an der kontrollierten Kernverschmelzung gearbeitet. Sollten sich die noch anstehenden technologischen Probleme eines Tages lösen lassen, dürfte der Verbrennung des Wassers nichts mehr im Wege stehen. Dann wäre der Energievorrat der Welt praktisch unbegrenzt. Kohle, Erdgas und Erdöl müßten dann nicht mehr verbrannt werden, sondern ständen der chemischen Industrie voll und ganz als Rohstoffe zur Verfügung.

Die jüngste Entwicklung auf dem Gebiet der Mineralölförderung und -wirtschaft hat diese Perspektiven sehr deutlich gemacht und Wissenschaft, Forschung und Technik ein primäres Programm aufgezeigt. Dieses Programm ist, neben dem Problem des Umweltschutzes und der Nahrungsversorgung der Menschheit, der dritte Imperativ jeder menschlichen Zukunft.

Gerade die organisch-chemische Industrie ist hier in ihrem Zusammenhang mit der Energieversorgung ins Licht gerückt. Sie braucht Holz, Kohle und Erdöl als Rohstoffe für die breite Palette ihrer Produkte. Wer kann sich eine Zukunft ohne die Errungenschaften der organisch-chemischen Industrie vorstellen? Wer kann freiwillig auf alle die Produkte der Kunststoffindustrie, der Textilindustrie, des Möbelbaues, der Farben- und Anstreichstoffe, der Gerberei und der Pharmazie, der Bekämpfung von Nahrungsschädlingen und vieles mehr verzichten? Selbst wenn man es wollte, man darf es nicht, denn dies würde das Schwinden des Wohlstands, die Rückkehr in die Primitivität früherer Jahrhunderte, den Verzicht auf die Ergebnisse menschlicher Intelligenz bedeuten.

Aber auch die chemische Industrie kann nicht ohne Energieträger auskommen, denn wenn Holz, Kohle und Erdöl als Energieträger ausfallen, muß eine andere Kraft gefunden werden und muß eine andere Energiequelle eingesetzt werden, die billigen, umweltsauberen und leicht zu handhabenden Heiz- und Antriebsstoff liefert. Die Natur ist sicherlich bereit, ihn uns zu geben.

Wirtschaft

Die Sorgen der Schweizer Chemie 1973 widerspiegeln sich in ihrer Exportkurve

Zum dritten Mal im gleichen Jahr verzeichnete der Export schweizerischer chemischer Erzeugnisse im Dezember 1973 einen Rückgang gegenüber dem Vergleichsmonat des Vorjahres (506,2 Mio. Franken: −8,8%). Dies dürfte als Folge der auf dem Weltmarkt – namentlich im Sektor Petrochemie – eingetretenen Rohmaterialverknappung zu bewerten sein.

Aus den provisorischen Zahlen 1973 ergibt sich somit eine eindeutige Verlangsamung des Wachstums in der Ausfuhr chemischer Erzeugnisse, die total 6488 Mio. erreichte. Die Zuwachsrate (+10%) liegt unter derjenigen von 1972 (+16,3%), unter dem durchschnittlichen Wachstum der gesamtschweizerischen Exportindustrie (+14,3%) und auch unter der Zunahme der Einfuhr chemischer Produkte (+13,5%); letztere beliefen sich auf 3900 Mio. Immerhin weist die Handelsbilanz im Sektor chemische Produkte einen Aktivsaldo von 2588 Mio. zugunsten der Schweiz aus, das sind 5% mehr als 1972 (2465 Mio.).

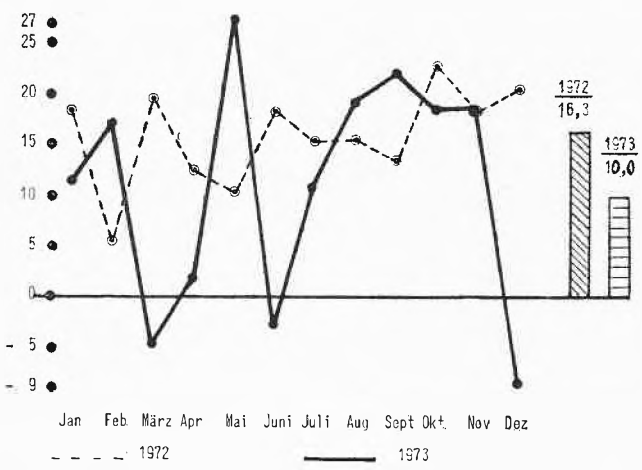
Die Verantwortlichen der chemischen Industrie in der Schweiz dürften mit gemischten Gefühlen ans Jahr 1973 zurückdenken – ein Jahr reich an außergewöhnlichen Ereignissen, die sich zu den üblichen Sorgen der ausfuhrmäßig so bedeutenden Branche gesellten – sie exportierte 75% ihrer Produktion und leistete damit einen nicht zu verachtenden Beitrag zur Verminderung des Passivsaldos unserer Handelsbilanz (Aktivsaldo des Sektors Chemie 1973: 2588 Mio. Franken.

Drei harte Schläge, aber auch ein positives Element, beeinflußten von Monat zu Monat die Entwicklung unserer Ausfuhr, deren «Fieberkurve» extreme, besorgniserregende Schwankungen der Zuwachsraten gegenüber 1972 aufzeigt.

Das Jahr begann mit einem heftigen Sturm im Währungssektor. Als die Wellen sich legten, wurde unsere Exportindustrie mit dem Floating des Schweizer Frankens konfrontiert, dessen spürbare Folgen nun aus den konsolidierten Rechnungen der multinationalen Gesellschaften für das Geschäftsjahr 1973 ersichtlich sind. Im März 1973 registrierte man erstmals einen Rückgang der Exporte (−4,7%). Die Erklärung dafür dürfte in den erwähnten monetären Unruhen liegen und vielleicht auch im damals bevorstehenden Inkrafttreten – am 1. April – des Freihandelsabkommens zwischen der Schweiz und den Europäischen Wirtschaftsgemeinschaften. Dieser Schritt war verbunden mit einer ersten, 20 prozentigen Senkung der bisherigen Zollbelastung von 12% bei der Einfuhr schweizerischer chemischer Produkte in die EWG-Staaten. Dieser wahrscheinlichen Zurückhaltung im Export folgte im April – und noch deutlicher im Mai – eine beachtliche Zunahme der Ausfuhr, wovon ein bedeutender Anteil auf die EWG entfiel.

Der zweite Rückschlag des Jahres 1973, im Juni (−2,3%) ist vermutlich der von der Kostenexplosion im Sektor organische Rohstoffe (+30% zwischen März 1972 und September 1973) verursachten Teuerung unserer Erzeugnisse sowie den Auswirkungen der Inflation im Inland zuzuschreiben.

Nach diesen Erschütterungen nahm die Nachfrage auf dem Weltmarkt erfreulich zu, und unsere Chemieexporte stiegen wieder munter an. Doch nach fünf Monaten relativer Ruhe, die allerdings gekennzeichnet waren durch die wachsenden Sorgen um die Rohmaterialbeschaffung (dieses Problem war bekanntlich bereits vor Beginn der Nahostkrise entstanden), bekam man die Auswirkungen der Weltkrise konkret zu verspüren: Unser Export im Dezember erlitt einen spektakulären Rückschlag (−8,8%), der einerseits auf die Knappheit der für die Herstellung fast aller Schweizer Spezialitäten notwendigen petrochemischen Produkte zurückzuführen ist und anderseits auf die Schließung einiger Großbetriebe – namentlich in Basel –, um während der Feiertage Industrieheizöl zu sparen. Die Statistiken der Monate Januar und Februar 1974 werden zeigen, inwiefern der im Dezember registrierte Rückgang sich teilweise durch eine Zurückhaltung der Exporte nach der EWG im Hinblick auf die zweite 20 prozentige Zollsenkung per 1. Januar 1974 erklären läßt.



Das also waren die Hauptmerkmale des Jahres 1973: Per Saldo erreichte die Zuwachsrate der Chemieausfuhr +10% gegenüber +16,3% im Jahre 1972. Damit blieb sie unter der Zuwachsrate für die gesamtschweizerische Ausfuhr (+14,3%) und auch geringer als die Zunahme der Chemieimporte (+13,5%). Diese Tatsachen mahnen daran, daß unsere Exportindustrien – und namentlich die Chemie mit einem Anteil von 21,7% im Jahre 1973 – niemals auf ihren «Lorbeeren» ausruhen können, sondern ihre Stellung stets verteidigen müssen.

Infochemie

Notizen

Vitamin E – ein Mittel gegen Nebelvergiftungen?

Ratten, die eine spezielle Dosis Vitamin E erhalten hatten, lebten in einer dem Nebel in großen Agglomerationen ähnlichen Atmosphäre zweimal länger als die übrigen Ratten. Dies ist das Ergebnis von Versuchen, die englische Wissenschafter im Rahmen ihrer Forschungsarbeiten über die Wirkung des Vitamins E auf den Organismus durchführten.

Man nimmt an, daß das Vitamin E antioxydierende Eigenschaften besitzt; dies würde seine Wirkung als Vorbeugungsmittel gegen «Nebelvergiftungen» erklären.

Infochemie

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Eberhard Aebischer, dipl. Chem. HTL, Postfach 1820, 3001 Bern
Fritz Altorfer, dipl. Chem. HTL, Steinentorstraße 26, 4051 Basel
Peter Bär, dipl. Chem. HTL, alte Landstraße 53, 8802 Kilchberg
Urs Bischofberger, dipl. Chem. HTL, St. Georgenstraße 55, 8400 Winterthur
Karl Bräuninger, dipl. Chem. HTL, Schupfen, 9042 Speicher AR
Emil Engeler, dipl. Chem. HTL, Gorenmattstraße 41, 4102 Binningen
Sergio Fabbri, dipl. Chem. HTL, Pelikanweg 6, 4054 Basel
Peter Fehr, Dr. phil. II, Bohlstraße 20, 6300 Zug
Werner Haerdi, Prof. Dr., Ing.-chimiste, 15, chemin François-Lehmann, 1218 Grand-Saconnex GE
André Heer, Stud. Chem., route du Jura 2, 1700 Fribourg
Urs Heinimann, dipl. Chem. HTL, Geiselweidstraße 10, 8400 Winterthur
Nikolaus Jehle, dipl. Chem. HTL, Vogelmattstraße 16, 4133 Pratteln
Roland Keller, dipl. chem. HTL, Affolterstraße 30, 4708 Luterbach
Hanspeter Ledergerber, dipl. Chem. HTL, Zilstraße 8, 9016 St. Gallen
Emil Nill, dipl. Chem. HTL, Wülflingerstraße 48, 8400 Winterthur
Reinhard Pedrazzi, dipl. Chem. HTL, Grabenmattweg 59, 4123 Allschwil
Hanspeter Probst, dipl. Chem. HTL, Klusstraße 26, 4142 Münchenstein
Peter Roth, dipl. Chem. HTL, Weingartenstraße, 3411 Rüegsau
Ernst Schenkel, dipl. Chem. HTL, Kleegärtenstraße 25, 3930 Visp
Karl Schmid, dipl. Chem. HTL, Angensteinerstraße 21, 4153 Reinach
Hellmut Spatz, dipl. Chem. HTL, Gäbelbachstraße 43, 3027 Bern
Armin Spühler, dipl. Chem. HTL, Eigerweg 12, 3700 Spiez
Paul Stolz, dipl. Chem. HTL, (bis 31. 5. 74) 28, avenue de l'industrie, 1870 Monthey, (ab 1. 6. 1974) Croix du Nant, 1872 Troistorrents
Markus Urech, dipl. Chem. HTL, Hinterfeld 5a, 8852 Altendorf
Rudolf Walder, dipl. Chem. HTL, untere Heslibachstraße 34, 8700 Küsnacht

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

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1974

Der Preis im Betrag von 5000 Franken wird im Frühjahr 1975 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

Anorganischen Chemie

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens am 1. November 1974 zusammen mit den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten im Doppel an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission, Prof. Dr. W. Simon, Universitätsstraße16, 8006 Zürich, eingereicht werden. Die Kandidaten sollen am Tage der Einreichung der Bewerbung das 40. Altersjahr noch nicht vollendet haben. Die Arbeit muß in der Schweiz ausgeführt worden sein oder von einem Schweizer Bürger im Ausland stammen. Hochschulprofessoren und Privatdozenten kommen als Bewerber nicht in Frage. Auskünfte erteilt der Vorsitzende der begutachtenden Kommission.

Chronik

Ansprache beim Präsidentenwechsel und der Ernennung Herrn Dr. Max Lüthis zum Ehrenpräsidenten anläßlich der GV 1974 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Greifensee vom 9. 2. 1974

Meine Damen und Herren,

Sie haben soeben einen neuen Vorstand und einen neuen Präsidenten gewählt. Wir danken Ihnen für das uns damit ausgesprochene Vertrauen. Am 30. März werden wir unsere erste Vorstandssitzung abhalten und uns konstituieren. Danach können wir Ihnen das neue «Regierungsprogramm» vorlegen. Dieses wird sich nicht wesentlich von der bisherigen Marschrichtung unterscheiden. Wir sind bemüht, den von Herrn Dr. Max Lüthi eingeschlagenen Weg weiterzuverfolgen, und wir sind uns schon jetzt darüber im Klaren, daß dies nicht so einfach ist. Um zu Erfolgen zu kommen, benötigen wir Ihre Unterstützung und Ihre Mitarbeit. Es ist unumgänglich, daß wir unseren Vorstand weiter verjüngern. Die Neuwahl der Herren Professoren W. Richarz, ETH-Z, und E. Schumacher, Universität Bern, ist ein erster Schritt in dieser Richtung. Wir benötigen weitere «Zukunftsbäume» – verantwortungsbewußte, einsatzfreudige und arbeitswillige Menschen.

Und nun nehmen wir Traktandum 6, «Ehrung», in Angriff. Dabei befindet sich Ihr neuer Präsident erstmals in einer Notsituation. Unser verdienter zurückgetretener Präsident, Herr Dr. Max Lüthi, hat gefordert, daß er bei seiner Verabschiedung «ni fleurs, ni couronnes» wünsche.

ilmac
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 neue Präsident, Dr. Max Rutishauser, verabschiedet an der Generalversammlung vom 9. Februar 1974 in Greifensee seinen Vorgänger, Dr. Max Lüthi, der von der Generalversammlung zum Ehrenpräsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes ernannt wurde

Alle, die Herrn Dr. Lüthi kennen, wissen, daß man gut tut, seine Wünsche zu respektieren. Ich will versuchen, dies zu tun. Bitte aber schon vorgängig um Verständnis und eine gewisse Nachsicht.
Also:

Lieber Herr Doktor Max Lüthi,

Vor 28 Jahren (1946) sind Sie in unseren Verband eingetreten. An der GV 1948 wurden Sie als Beisitzer in den Vorstand gewählt. 1950 übernahmen Sie das Amt des Sekretärs, und 1956 wurden Sie zum Präsidenten auserkoren.

Dies geschah in einem Zeitabschnitt, in welchem sich der Verband in einer ernsthaften inneren Krise befand.

In meiner Laudatio zu Ihrem 60. Geburtstag (siehe *Chimia 18* [1964] 73) habe ich Ihre großen Verdienste für unsere Belange ausführlich zu würdigen versucht. Aber was bedeuten schon Worte, wenn es gilt, eine 26jährige, erfolgreiche Tätigkeit in unserem Vorstand – davon ganze 18 Jahre als Präsident – zu beleuchten. Ich kann es nicht unterlassen, heute nochmals einige mir besonders wichtig erscheinbare Marksteine zu erwähnen.

Etwas vom Wesentlichsten ist wohl, daß Sie dem Verband eine *neue Zielsetzung* gaben. Diese sah vor, die Hauptakzente unserer Tätigkeit auf die Vermittlung neuester wissenschaftlicher und verfahrenstechnischer Erkenntnisse zu legen. In Ihrer Amtszeit wurden u. a. die Internationalen Symposien über *Makromolekulare Stoffe* (1958), *Farbstoffchemie* (1960) und *Chromatographie* (1969) geschaffen, die erfolgreich wiederholt wurden und bereits über die Grenzen unseres Landes hinaus großes Interesse gefunden haben.

Etwas vom Wichtigsten, nicht nur für den Verband, sondern für den «chemischen Durchschnittsbürger» der Schweiz, ist die Schaffung der ILMAC (1958/59) und die in diesem Zusammenhang durchgeführten Fachtagungen. Die 6. ILMAC vom kommenden September (10./14. 9.) verspricht wiederum guten Erfolg. – Es darf hier einmal mehr darauf hingewiesen werden, daß die ILMAC-Erträge den finanziellen Rückhalt unserer ganzen wissenschaftlichen Tätigkeit, sowie des Ausbaus und überhaupt der Existenz der *Chimia* bedeuten.

Eine etwas späte, aber deshalb um so willkommenere Anerkennung des von Ihnen gesteuerten Kurses bedeutete die Aufnahme des Verbandes ins «Schweizerische Komitee für Chemie» (1966).

Ein weiterer wichtiger Markstein Ihrer Zeit ist das *50. Jubiläum des Verbandes,* gefeiert am 28./29. August 1970 in Bern. Sie haben dazu nicht nur einen geschichtlichen Abriß über die Verbandstätigkeit verfaßt *(Chimia 24* [1970] 281), sondern auch die Hauptakzente dieses für alle Teilnehmer unvergeßlichen Festes gesetzt.

Bei dieser Gelegenheit wurde erstmals der «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes», eine Auszeichnung für hervorragende Arbeiten auf unseren Fachgebieten, verliehen.

Wir, die mit Ihnen während Jahren im Vorstand mitgearbeitet haben, könnten noch viele markante Verdienste aufzählen – aber eben, «ni fleurs, ni couronnes»!

Was haben wir denn für Möglichkeiten, Ihren unentwegten erfolgreichen Einsatz in angemessener Form zu «belohnen»? Das Resultat unserer Überlegungen ist folgendes: Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes betrachtet es als wünschenswert, auch in Zukunft auf Ihren klugen Rat und Ihre gelegentliche Mitarbeit zählen zu können. Es liegt uns aber ganz besonders daran, Ihre großen Verdienste für unsere Ziele gebührend zu würdigen. Aus diesen Gründen schlagen wir der GV 1974 vor, Herrn Dr. Max Lüthi spontan und mit Akklamation zum *Ehrenpräsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes* zu ernennen.

M. Rutishauser

Ernennungen

Universität Basel. Mit Amtsantritt auf den 1. April 1974 wurde PD Dr. phil. *Hans-Joachim Güntherodt,* Dozent an der ETH Zürich, zum ordentlichen Professor *ad personam* für Experimentelle Physik der kondensierten Materie gewählt.

Universität Bern. Prof. Dr. *Gerd Herziger* wurde zum Ordinarius für angewandte Physik befördert. – Dr. *W. Bürgi* hat sich für Biochemie und klinische Chemie an der medizinischen Fakultät habilitiert.

Universität Genf. Zu Lehrbeauftragten wurden ernannt: Dr. *André Boschung* und Dr. *Ulrich Burger* für organische Chemie; Dr. *Jean-Pierre Eckmann* für theoretische Physik.

Universität Zürich. Prof. Dr. *Wolfgang von Philipsborn,* Extraordinarius für organische Chemie, wurde zum Ordinarius befördert.

Marcel-Benoist-Stiftung. An Stelle des zurückgetretenen Prof. Dr. Rudolf Signer, Bern, hat der Bundesrat Prof. Dr. *Ernst Lüscher,* Ordinarius für Biochemie an der Universität Bern, in die Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung gewählt.

Schweizerisches Institut für Krebsforschung. Der Bundesrat hat Dr. *Jean-Paul Perret,* Stellvertretender Direktor des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, zu seinem Vertreter

im Stiftungsrat des Schweizerischen Instituts für experimentelle Krebsforschung in Lausanne ernannt. Dr. Perret tritt in diesem Gremium die Nachfolge von Dr. A. Sauter, dem früheren Direktor des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, an.

Nationales Komitee des Codex Alimentarius. Der Bundesrat hat vom Rücktritt von Dr. Pierre Borgeaud, La Tour-de-Peilz, als Mitglied und Vizepräsident des Schweizerischen Nationalen Komitees des Codex Alimentarius unter Verdankung der geleisteten Dienste Kenntnis genommen. An seiner Stelle ist Frau *Monique Legras,* Vertreterin des Schweizerischen Konsumentenbundes, Freiburg, für den Rest der bis Ende 1976 laufenden Amtsdauer zur Vizepräsidentin gewählt worden. Als neues Mitglied wurde Dr. *Gian Franco Schubiger,* Dipl. Ing. chem. ETH, Vizedirektor der Société d'assistance technique pour produits Nestlé SA, La Tour-de-Peilz, ernannt.

Gestorben

† Dr. J. R. Frey, Basel. Am 8. Februar 1974 ist nach langer Krankheit Dr. Johann Rudolf Frey, Stellvertretender Direktor der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, gestorben. Während seiner 27jährigen Tätigkeit bei seiner Firma hat der Verstorbene sich mit Hingabe und Weitblick der dermatologischen und immunologischen Forschung gewidmet. Die Firma verdankt ihm auch die Gründung zahlreicher Zentren der klinischen Prüfung in den lateinamerikanischen Ländern.

Berichte Informationen

Die Fachmesse für den Chemiker: Ilmac 74 in Basel

Je tiefer der Mensch in die Geheimnisse der Natur einzudringen versucht, um so umfangreicher wird das Requisit an technischen Hilfsinstrumenten, die er dazu benötigt. Und je größer der Anteil der Forschung an den Aktivitäten eines Unternehmens ist, um so notwendiger wird neben der Rationalisierung und Automatisierung in der Produktion und im kaufmännischen Bereich auch der Einsatz rationeller Methoden in den Laboratorien.

Das ist der Ansatzpunkt und der Grund für den von Veranstaltung zu Veranstaltung wachsenden Erfolg der Ilmac, Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, die seit dem Jahre 1958 in dreijährigem Turnus in Basel stattfindet. 389 Aussteller aus 17 Ländern beteiligten sich an der Ilmac 71: ebensoviele dürften es für die kommende, sechste Veranstaltung vom 10. bis 14. September 1974 sein.

Basel, als wichtigster Ort der schweizerischen chemischen Industrie, stellt einen bedeutenden Anteil an Besuchern der Ilmac. Die Chemiker, Ingenieure und Laboranten schätzen es besonders, sich hier über die Gesamtheit der für ihre Arbeit verfügbaren Hilfsmittel zu informieren, die letzten Neuerungen und Verbesserungen kennenzulernen und ihre Erfahrungen und Probleme mit den Fachleuten der Instrumenten- und Apparateindustrie zu besprechen. Aber sie sind nicht die einzigen Besucher: 23 000 Fachleute aus 25 Ländern wurden bei der Ilmac 1968 registriert, 24 500 waren es 1971, und 1974 ist eine abermals gesteigerte Besucherzahl zu erwarten; denn nach den Feststellungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, der die Ilmac in Zusammenarbeit mit der Schweizer Mustermesse veranstaltet, hat das Angebot an Laborgeräten und Apparaten in den letzten drei Jahren wiederum eine bedeutende Erweiterung und Vervollkommung erfahren. Daneben wird auch das Angebot aus dem Gebiet der Verfahrenstechnik, die 1968 in die Messethematik mit aufgenommen wurde, wiederum einen bedeutenden Anteil am Ausstellungsgut der Ilmac 74 haben.

T.

1. Schweizerisches Symposium über kunstharzgebundene Putze

Im Auditorium des neuen Verwaltungsgebäudes der Plüß-Staufer AG in Oftringen fand am 12. Februar 1974 das 1. Schweizerische «Putz-Symposium» statt. Ziel der Veranstaltung war es, den Herstellern kunstharzgebundener Putze den heutigen Stand der Technik aus der Sicht des Rohstoffproduzenten und -vermittlers zu beleuchten.

Direktor A. Wettler konnte nahezu alle maßgebenden Hersteller und ein halbes Dutzend Referenten aus der Bundesrepublik Deutschland und aus dem eigenen Hause begrüßen und in seiner Einleitung darauf hinweisen, daß die noch relativ junge Branche, welche aus der Lack- und Farbenindustrie hervorgegangen ist, trotz Baustopp und trotz gewisser vorübergehender Beschaffungsschwierigkeiten gute Zukunftsaussichten hat.

Zusammenfassung der Referate

Dr. H. Pfaff (Farbwerke Hoechst AG) sprach über die Möglichkeiten zur Prüfung von kunstharzgebundenen Putzen für außen und innen. Die dickschichtigen Anstrichsysteme erlauben eine weite Variation von Farbtönen und Strukturen. Sie werden gebrauchsfertig geliefert und sind einfach zu verarbeiten, wasserabweisend, elastisch und schnellhärtend, erfordern aber eine laufende Herstellungskontrolle. Einheitliche Prüfungsbestimmungen fehlen zur Zeit noch. Der Referent schilderte unter Nennung von Mindestwerten die Durchführung der Prüfungen des Bindemittelgehaltes, der Rißfreiheit, Regendichtigkeit, Atmungsfähigkeit, Elastizität, Frost- und Taubeständigkeit sowie Filmbildungstemperatur, Lager- und Wetterbeständigkeit. Dieser letztgenannte Wert kann nur bedingt im Labor festgestellt werden – lediglich die Praxis selbst beweist und hat es auch bewiesen, wie gut sich kunstharzgebundene Putze am Wetter halten.

P. Zschunke (Grace GmbH, Werk Worms), «Sylodex in kunstharzgebundenen Putzen». Der Referent stellte die Sylodextypen als faserförmige, wasserunlösliche Thixotropierungs- und Verdickungsmittel vor. Er schilderte den Herstellungsprozeß, die physikalischen Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten dieser Asbeste und nimmt abschließend zur Asbestosekampagne Stellung, wobei unterschieden werden muß zwischen den gefährlichen Crokidolit- und den harmloseren Chrysotilfasern, wie sie bei Sylodex vorliegen.

A. Zeh (Kalle AG, Wiesbaden) referierte über die Rolle der Methylcellulose in mineralischen Trockenputzen und in kunstharzgebundenen Putzen. Nach der Schilderung von Chemismus und Herstellung der verschiedenen Celluloseäther wurde der Einfluß von Methylcellulose auf die Eigenschaften von Putz- und Spachtelmassen sowie Trockenputzen als Verdickungs-, Haft- und Wasserretentionsmittel geschildert. Der Referent ging anhand von Lichtbildern auf die praxisüblichen Meßmethoden, die zu beobachtenden verschiedenen Untergründe und Auftragsarten sowie die Auswahl der Tylosetypen ein. Er besprach die einzusetzenden Mengen für Innen- und Außenanwendungen und stellt

neue, anquellverzögerte Marken vor, deren ausgewählte Korngrößen eine kontinuierliche Fertigung von Fabrikationschargen bis 2 t ermöglichen.

R. Werner (Plüß-Staufer AG) referierte über die Möglichkeiten zur Ermittlung optimaler Füllstoffzusammensetzungen für kunstharzgebundene Putze. Dabei wandte er sich insbesondere an den Praktiker, der sich im Labor und im Betrieb mit dem Problem der Rezeptierung und der Herstellung von Putzen auseinandersetzen muß. Er stellte neue Typen aus dem Omya-Füllstoffprogramm vor und zeigte an verschiedenen Beispielen die Optimierung von Putzrezepturen. *D. Strauch* und seine Mitarbeiter zeigten im Anschluß daran in den Laboratorien der Plüß-Staufer AG in einer praktischen Demonstration die Kornanalyse von Füllstoffen und die Berechnung von Kornverteilungskurven in Putzsystemen mittels Computer. Hier handelt es sich um ein neues Verfahren, das wesentlich zur Rationalisierung beiträgt und das die empirische Laborarbeit auf ein Minimum beschränkt. Den Abschluß des fachlichen Teils der Veranstaltung bildet die Demonstration von verschiedenen Fertigputzen und das Besprechen individueller Probleme in kleinen Gruppen. P.-S.

Versorgungsschwierigkeiten der Industrie für organische Chemikalien in den USA

Schon jetzt rechnet man damit, daß die petrochemische Industrie in den Vereinigten Staaten allein durch die Verknappung von Energie und Rohöl einen Verlust von 1,6 bis 1,8 Millionen Arbeitskräfte erlitten hat, was einem Produktionswert von 65 bis 70 Milliarden Dollar im Jahr entspricht. Diese Schätzung beruht auf der Annahme, daß die Industrie für organische Chemikalien eine Produktionseinbuße von nur 15 % erleidet. Auch wenn sich die zuständigen diplomatischen Stellen und die Industrie nachhaltig bemühen, die Versorgungsschwierigkeiten so bald wie möglich zu erleichtern oder zu beheben, ist nach dem gegenwärtigen Stand der Verhältnisse kaum anzunehmen, daß sich diese Zahlen mit der Wirklichkeit decken; vielmehr muß man wohl erwarten, daß die Verluste durch die Drosselung der Rohölzufuhren ein um einiges größeres Ausmaß annehmen.

Diese Angaben stammen aus einer im Auftrag der Petrochemical Energy Group ausgearbeiteten Untersuchung eines bekannten amerikanischen Unternehmens für Forschung und technische Entwicklung.

Produktionseinschränkungen

Eine Reihe amerikanischer Firmen, darunter auch bedeutende Erzeuger von Kunstharzen ebenso wie Verarbeiter, wurde von der überraschend verhängten Ausfuhrsperre der Überschußländer zu einem Zeitpunkt betroffen, als ihre Lagerbestände weitgehend abgebaut waren. Zum Teil beruhte das auf ihrer zurückhaltenden Marktpolitik, zum Teil auf dem Bestreben, nicht zu viel Kapital in Vorräten festzulegen, zum Teil auch auf anderen Erwägungen. So ist es gekommen, daß manche Unternehmen gezwungen sind, von Woche zu Woche oder sogar von Tag zu Tag zu disponieren und sich mit dem Gedanken vertraut zu machen, die Betriebe zu schließen, bis die Versorgung wieder günstiger ist. Damit sind natürlich weitere Entlassungen nicht zu vermeiden. In diesem Sinne empfiehlt auch die erwähnte Untersuchung, mit weiteren Verknappungen in naher Zukunft zu rechnen. Jedenfalls hat die amerikanische Bundesregierung vorsorglich Maßnahmen getroffen, um Brennstoffe, darunter auch Propangas, den Bedürfnissen der Volkswirtschaft entsprechend zuzuteilen. Allerdings wurde dabei der Bedarf der petrochemischen Industrie nur wenig berücksichtigt, was sich nicht nur bei dieser selbst, sondern bei ihren Abnehmern und bei den Verbrauchern in gesteigertem Maße bemerkbar machen muß.

Hoffnungen auf Einfuhren

Nimmt man an, daß sich die Zufuhr an Rohöl auf nur 5 % beschränkt – was sich inzwischen als überholt erwiesen hat –, dann sollte es möglich sein, sie durch Auslandseinfuhren zu mildern oder sogar auszugleichen. Allerdings würde das wahrscheinlich bedeuten, daß der erfreuliche Ausfuhrüberschuß von 1,3 Milliarden Dollar durch Auslandslieferungen der petrochemischen Industrie ganz oder teilweise verschwinden würde. Da aber sämtliche Zuschußländer in der gleichen oder in ähnlicher Lage sind, machen sich Kenner der Verhältnisse keine allzugroßen Hoffnungen auf eine Auslandshilfe in dieser Form. Es mag sein, daß sich unter dem Zwang der Verhältnisse gewisse Ausweichmöglichkeiten finden, um den oder jenen Rohstoff zu ersetzen, doch ist es fraglich, ob die erforderlichen Mengen zur Verfügung stehen.

Von dem Mangel an Ausgangsrohstoffen betroffen sind alle Gebiete der organischen Chemie, seien es Chemiefasern, Chemiegummi, Kunststoffe für landwirtschaftliche Erzeugnisse ebenso wie Handelsdünger, Seifen, Detergenzien und Anstrichmittel.

Welche Größenordnung die Verluste bei einer nur mit 15 % angenommenen Verknappung der Rohstoffe erreichen, mag daraus hervorgehen, daß das einem jährlichen Produktionsausfall im Wert von 645 Millionen Dollar gleichkommt. Das entspricht, auf Fertigerzeugnisse umgelegt, einem Produktionswert von schätzungsweise 1,05 Milliarden Dollar.

Gliedert man diesen Ausfall von 15 % auf, dann ergibt sich für Chemiefasern allein ein Verlust von 425 Millionen Dollar, für Chemiegummi von 150 Millionen Dollar, was einem Wert von 690 Millionen Dollar in Form von Fertigerzeugnissen entspricht. Bei Seifen und Detergenzien bedeutet ein Ausfall der Produktion von 450 Millionen Dollar einen Verkaufswert von 515 Millionen Dollar, und bei Anstrichmitteln würde ein Ausfall der Produktion im Betrag von 510 Millionen Dollar einem Wert von 6 Milliarden Dollar in Form von Fertigerzeugnissen entsprechen. Bi

130 neue Doktoren der ETH Zürich

Die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich feierte am 8. Februar die Promotion von 130 neuen Doktoren. Die Abteilungen für Chemie, Mathematik und Physik sowie für Naturwissenschaften stellten mit 87 weitaus am meisten der Promotionen.

Nach dem Rektor, Professor P. H. Zollinger, sprach Prof. Dr. *Hans W. Tobler* über «Was geht uns die Geschichte an?» Die zweckfreie Beschäftigung mit der Geschichte, ihr «eigenes Schwergewicht» (Golo Mann), erschöpft nach Ansicht des Referenten ihre möglichen Aufgaben und Beiträge keineswegs. Die moderne Geschichtswissenschaft hat sich in Richtung einer Öffnung auf die systematischen Sozialwissenschaften entscheidend ausgeweitet.

Politische Geschichte im engeren Sinn wird dadurch zunehmend in einen breiteren kultur-, sozial- und wirtschaftsgeschichtlichen Kontext eingebettet. So wird eine Perspektive angestrebt, die gerade für den Entstehungszusammenhang komplexer Gegenwartsprobleme unabdingbar ist. Die historische Betrachtungsweise, mit ihrer Betonung der zeitlichen Dimension und dem immanenten Zwang zu «konkretem Denken» (Jürgen Kocka), vermag einen wesentlichen Beitrag zu praktischem politischem Denken und Verhalten zu leisten. Am Beispiel der Geschichte Lateinamerikas – seinem engeren Forschungsbereich – zeigte Professor Tobler, wie stark die ungelösten Gegenwartsprobleme in der bis in die Kolonialzeit zurückreichenden Vergangenheit wurzeln. Hier verhelfe gerade eine historische Analyse zu einem realitätsnahen Gegen-

wartsverständnis, der Voraussetzung für eine vernünftige Zukunftsgestaltung.

Neben den Promotionsurkunden konnte der Rektor an sieben der neuen Doktoren für ihre vorzügliche Doktorarbeit die Medaille der ETH übergeben: *Urs Flury, Paul Nösberger* (beide Abteilung für Naturwissenschaften), *Karl Hartmann* (Abteilung für Elektrotechnik), *Hans-Jakob Lüthi* (Abteilung für Mathematik und Physik), *Hans Maag, Ulrich Suter, Fritz Winkler* (alle Abteilung für Chemie). Für ihre vorzügliche Diplomarbeit wurden ausgezeichnet: *Thomas Boller* (Abteilung für Naturwissenschaften) und *Alexander Mauderli* (Abteilung für Chemie).

Wir brauchen das DDT!

DDT ist jahrelang als umweltschädlich verteufelt worden. Als Nervengift, als krebserregende Substanz, als Umweltfeind und Vogeltöter wurde es verschrien. Meist handelte es sich um Sensationsmeldungen ohne exakte Quellenangaben, und so war es an der Zeit einmal zu prüfen, was es wirklich mit dem DDT auf sich hat.

Dieser Mühe hat sich jetzt Professor Thomas H. Jukes von der University of California in Berkeley mit seinem Aufsatz «Insecticides in Health, Agriculture and the Environment» im Januarheft 1974 der *Naturwissenschaften* unterzogen. Anhand einer umfangreichen Literatur und belegt durch zahlreiche offizielle Statistiken kommt er zu dem Resultat, daß allein durch die Ausrottung der Malaria DDT mehr menschliches Leben gerettet und vor Krankheit geschützt hat als irgendeine andere Chemikalie je zuvor in der Geschichte der Menschheit. Als Beispiel darf die Insel Ceylon gelten, wo es vor der DDT-Anwendung im Jahre 1956 rund 2 800 000 Malariafälle gab. 1963 wurden noch 17 Malariafälle registriert. Dann wurde der DDT Verbrauch dort verboten. Jetzt gibt es auf Ceylon fast schon wieder soviele Malariafälle wie vor der Einführung des DDT. Auch die Behauptung der Umweltgefährdung durch DDT läßt sich nicht halten; zahlreiche weitverbreitete Behauptungen erweisen sich heute als unqualifiziert, übertrieben bzw. falsch. SV

Neues Institut für Zellbiologie an der ETH-Z

Auf Jahresbeginn 1974 wurde an der ETH Zürich ein neues Institut für Zellbiologie gegründet. Es vereinigt das ehemalige Labor für Entwicklungsbiologie (des Zoologischen Institutes) sowie das ehemalige Labor für Elektronenmikroskopie I (des Institutes für allgemeine Botanik). Bei dieser Neugründung ging man von der Überzeugung aus, daß es in vielen Beziehungen von Vorteil wäre, über die traditionellen Grenzen hinaus die Interessen an den Mechanismen zusammenzufassen, die in der lebendigen Zelle ablaufen. Die Abgrenzungen gegenüber Zoologie, Botanik, Medizin usw. sollen fallengelassen werden zugunsten einer Beschäftigung mit Gegenständen auf einer bestimmten biologischen Organisationsstufe, nämlich jener der Zelle.

In Lehre und Forschung werden sich die Erfahrungen der Institutsmitglieder mit verschiedenen biologischen Organismengruppen (Pflanzen, Tiere, Menschen) vorteilhaft auswirken und helfen, das Gemeinsame in der Biologie aufzuzeigen. Es wird durch die Vereinigung möglich sein, physiologische, biochemische, molekularbiologische, zytologische und zytogenetische Arbeitsmethoden auf das gemeinsame Ziel hin – die Erforschung der Zelle – zusammenzufassen und erfolgreich einzusetzen.

Die Probleme, die von den Mitarbeitern des neuen Institutes bearbeitet werden, erstrecken sich derzeit von der Darstellung der Genaktivität mittels zytogenetischer und elektronenoptischer Methoden über das Studium der Muskelzellenentwicklung in biochemischer und zytogenetischer Hinsicht; aber auch über Untersuchungen der Zellmembranen und deren Veränderung während der Entwicklung mittels der Gefrierätzmethode bis hin zur Untersuchung der Synthese und des Abbaues bestimmter Eiweiße (Enzyme) innerhalb der Zelle.

Mit dem neuen Institut wird ein Schritt zur vermehrten Koordination der biologischen Grundlagenforschung unter den Zürcher Hochschulen getan, gesamtschweizerisch gesehen zudem der bestehende Schwerpunkt verstärkt.

Auskunft: Professor H. Eppenberger, Institut für Zellbiologie, Tel. 01 32 62 11, intern 3897.

Stipendium zum Besuch des Postgraduate Course in Nutrition, University of Cambridge

Die Stiftung zur Förderung der Ernährungsforschung in der Schweiz stellt jungen Ärzten und Naturwissenschaftern Stipendien zur Verfügung zwecks Besuch des «Postgraduate Diploma Course in Nutrition» an der Universität Cambridge (England). Der nächste Kurs beginnt im September 1974; 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 1974 an den Präsidenten der Stiftung, Prof. Dr. med. H. Aebi, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern, Postfach, 3000 Bern 9, zu richten.

PRE-Standardproben feuerfester Erzeugnisse für die chemische Analyse

Aufgrund eines 1968 gefaßten Beschlusses der Technisch-wissenschaftlichen Kommission der PRE (Fédération Européenne des Fabricants de Produits Réfractaires) wurden homogene Lose folgender Substanzen aufbereitet:

PRE-Standard 72 – 1 Quarzit
PRE-Standard 72 – 2 Ton
PRE-Standard 72 – 3 eisenarme Schamotte
PRE-Standard 72 – 4 eisenreiche Schamotte
PRE-Standard 72 – 5 Schieferschamotte
PRE-Standard 72 – 6 Bauxit
PRE-Standard 72 – 7 Cyanit
PRE-Standard 72 – 8 Sinterdiaspor
PRE-Standard 72 – 9 Mullit
PRE-Standard 72 – 10 Zirkonsilicat *
PRE-Standard 72 – 11 eisenarme Magnesia
PRE-Standard 72 – 12 eisenreiche Magnesia *
PRE-Standard 72 – 13 Chrommagnesia
PRE-Standard 72 – 14 Chromerzfilterstaub *

* zur Zeit noch in Vorbereitung

Eine Arbeitsgruppe von 10 europäischen Laboratorien haben Vergleichsuntersuchungen durchgeführt und die Gehalte aller Hauptbestandteile bestimmt. Deshalb werden, in einem die Standardproben begleitenden Zertifikat, Mittelwerte, Varianz, Standardabweichung und Variationskoeffizient angegeben.

Jedes interessierte Laboratorium kann an Hand der Standardproben

- die Genauigkeit des eigenen Analysenergebnisses,
- die Konstanz der Analysenergebnisse,
- die Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Laboratorien, die nach der gleichen Methode arbeiten,
- und die Eichung physikalischer Schnellbestimmungsmethoden

kontrollieren.

Die Standardproben sind zum Preis von Fr. 50.– pro 100 G + Portospesen zu beziehen durch das Sekretariat PRE, Postfach 3361, 8023 Zürich.

Veranstaltungen

Inland

5. Internationales Makromolekulares Symposium

Interlaken (Schweiz)

6./7. Juni 1974

organisiert vom Schweizerischen Chemiker-Verband

Hauptthema: «Präparative Makromolekulare Chemie» in 5 Teilen: Allgemeines, Biosynthese, Fasern, Kunststoffe, Elastomere

Auskunft: Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Höschgasse 53, CH-8008 Zürich.

Ausland

Analytica 74

Internationale Fachausstellung für Biochemische und Instrumentelle Analyse

In Verbindung mit Biochemische Analytik 74 und 1. Europäischen Kongreß für Klinische Chemie

München, 22. bis 26. April 1974

Auskunft: Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, München, Messegelände, Telephon (0811) 76 71-1, Telex 5 212 086 ameg d.

3. Düsseldorfer Hygienetage

25. und 26. April 1974 veranstaltet von der Firma Henkel Die Hauptthemen und die Moderatoren dieser wissenschaftlichen Veranstaltung – von der Henkel & Cie GmbH als Diskussionsforum für Wissenschaft und Praxis 1970 ins Leben gerufen – sind:

Hygiene des Krankenhauses

Moderator: Prof. Dr. F. Dosch,
Hygienisch-Bakteriologische Untersuchungsanstalt, Wien

Hygiene bei der Erzeugung und Verteilung von Lebensmitteln

Moderator: Prof. Dr. Th. Schließer,
Institut für Hygiene und Infektionskrankheiten der Tiere, Universität Gießen

Hygiene in öffentlichen Einrichtungen

Moderator: Prof. Dr. P. R. Hofstätter,
Psychologisches Institut der Universität Hamburg

Auskünfte: Henkel & Cie GmbH, Abteilung Presse, D-4 Düsseldorf, Postfach 1100.

EUCHEM-Konferenz «Molten Salts»

9. bis 13. September 1974 in Freising/Obb. Wissenschaftlicher Vorsitz von Herrn Prof. Dr. A. Klemm, Mainz. Unterthemen:
Computer simulation
Short time dynamics
Reactions
Transport properties
Spectroscopy
Thermodynamics
Applications
Recent advances.

Auskünfte: Gesellschaft Deutscher Chemiker, D-6000 Frankfurt am Main 90, Postfach 90 04 40.

Analytikertagung Deutschland-Österreich-Schweiz
10. bis 12. Juni 1974 in Lindau

Die Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im Verein Österreichischer Chemiker, die Schweizerische Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie und die Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie veranstalten eine gemeinsame Analytikertagung. Hiermit wird die vor einigen Jahren begonnene Reihe der erfolgreichen Drei-Länder-Tagungen im Bodenseeraum fortgesetzt. Das wissenschaftliche Programm der Tagung steht unter dem Thema «Strukturanalyse organischer und anorganischer Verbindungen» und ist unterteilt in die Hauptthemen:
a) Strukturanalyse organischer Verbindungen,
b) Strukturanalyse anorganischer Verbindungen,
c) Computereinsatz in der Strukturanalyse.

Organisation und Auskünfte: Gesellschaft Deutscher Chemiker, D-6000 Frankfurt am Main 90, Postfach 90 04 40.

Bücher

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie. System-Nr. 21: Natrium. Register. VI + 167 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 226,–.

Die Lieferungen der System-Nr. 21 «Natrium», zu denen ein Hauptband und sieben Ergänzungsbände gehören, wurden nur durch einen Registerband abgeschlossen. Dieser besteht aus einem Sachregister der deutschen sowie der englischen Stichworte und einem Formelregister. Das Sachregister enthält über 1200 Stichworte, die sich auf die Eigenschaften von Natrium, seinen Ionen, Legierungen, Mineralien und technischen Produkten beziehen. Im Formelregister sind etwa 5000 definierte Verbindungen, Ionen und Verbindungssysteme aufgeführt, die unter der System-Nummer 21 «Natrium» oder im Ergänzungswerk Band 1 (Edelgasverbindungen) behandelt wurden. – Ohne Zweifel stellt der Registerband eine wertvolle Suchhilfe dar, durch die die vielen im Text verstreuten Angaben leicht zugänglich gemacht werden. H. Gamsjäger

Techniques of Combined Gaschromatography/(Mass Spectrometry: Application in Organic Analysis). Herausgegeben von *W. H. McFadden.* 463 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1973. Gebunden Fr. 83.–.

"To understand GCMS, the chemist must be knowledgeable in gaschromatography, mass spectrometry, vacuum technology, and computer science. In addition, he must have a feeling for interface problems and the neccessary operational modifications." Dies stellt W. H. McFadden in seinem Vorwort fest und gibt damit gleich einen Überblick

über den Inhalt des vorliegenden Werkes. 28 anerkannte Autoren bearbeiten die komplexe Materie – darunter K. Biemann, E. J. Bonelli, K. Habfast, E. L. Horning, Linus Pauling, J. Throck Watson u. a. In den ersten Kapiteln werden MS, GC, Vakuumtechnik und GC/MS-Interfaces eingehend besprochen. Physikalische Zusammenhänge sind durch ein Minimum an Formeln dargestellt, so daß auch der mathematisch weniger versierte Leser den Stoff leicht verstehen kann. Basierend auf diesen Grundlagen, wird darauf das Optimieren und der Betrieb der GC-MS-Anlage behandelt. Durch viele praktische Anleitungen – wie etwa für die Derivatisierung zersetzlicher Verbindungen – wird besonders der Anfänger viele wertvolle Hinweise finden. In einem weiteren Kapitel wird die Computerisierung der GC-MS durchbesprochen – wiederum nach dem schon oben beschriebenen Prinzip: zuerst Schaffen der Grundlagen durch Beschreibung von Einzelkomponenten, dann Aufzeigen der Einsatzmöglichkeiten des ganzen Systems. Am Schluß des Buches (etwa 100 Seiten) werden typische Anwendungen der GC-MS dargestellt (Aromastoffanalyse, Geochemie, Biochemie, Forensische Chemie, Ökologie) und einzige spezielle Techniken besprochen (Multiple Ion Detection bei der Prostaglandin-Analyse, Chemische Ionisation beim Metaboliten – Nachweis von Pharmaka, Hochauflösende GC-MS, usw.). Die Literatur (398 Zitate) ist bis 1973 berücksichtigt. Das vorliegende Werk füllt eine Lücke aus, indem alle wichtigen Gesichtspunkte der GC-MS übersichtlich in einem Band zusammengestellt sind. Durch Vergleich verschiedener Systeme ist sowohl dem Anfänger eine praktische Einführung wie auch dem Fortgeschrittenen eine ausgezeichnete Übersicht der physikalischen und chemischen Zusammenhänge der GC-MS-Computer-Technik in die Hand gegeben. U. P. Schlunegger

The Proton in Chemistry. By *R. P. Bell.* 2. Edition. 310 pages. Chapman und Hall, London 1973. Bound £ 6.30.

Brønsted made his theory for acids at a time when protons and electrons were believed to be the only elementary particles, and it was nice that the two major types of chemical reactions are transfer of protons and of electrons. The degree of certainty about the constitution of the proton adduct of a given solvent varies considerably; there is no doubt about regular tetrahedral ammonium ions; acetic acid presumably forms a di-hydroxo compound, but water is a much more complicated question though certain crystals contain monomeric H_3O^+ and symmetric $H_2OHOH_2^+$ comparable to FHF^-. An additional oddity in water is the very rapid exchange of protons (undoubtedly related to the high electric conductivity of acids) allowing species such as $H_9O_4^+$ to persist only for a very short time. Professor Bell is well known for studies of kinetic isotope effects of great informative efficiency for recognizing intermediate states and species in reaction mechanisms. Kinetic rates are also used for estimating high pK values of ammonia and hydrocarbons. Perhaps the only weak deficiency of the book is that the slow acidities mentioned are nitroalkanes and monomeric tautomers but not the formation of pyrophosphate (as contrasted to dichromate) nor polymeric hydroxo complexes of aluminium, chromium, iron, rhodium or tin. The opinion p. 92 defended by many authors that pK of monomeric acids is a characteristic function of the number of oxoligands has an alternative that important parameter is the oxidation number divided by the ionic radius (giving an electrostatic explanation of why protons are more readily chased away from hydroxo, and even more so from aqua, ligands for high values of this parameter). Proton transfer is of obvious interest to all chemists, and the book is remarkably clear and modern at the same time.

C. K. Jørgensen

Inorganic Biochemistry. Edited by *G. L. Eichhorn.* XXIV + 1263 pages. Elsevier, Amsterdam 1973. Two bound volumes, Dfl. 300 (US $ 120).

45 authors (among whom 34 from U. S. A.) have contributed 34 chapters to these two volumes. Independently of the French distinction between chemistry of compounds originating in minerals and in organisms (including residues such as oil) it is clear that specific properties of metallic elements are significant in biochemistry. Actually, active groups of bioinorganic chemists work in Basel and Oxford, mainly on simpler complexes as models for oxygen carriers, vitamin B_{12}, enzymes *etc.* and the movement has now great impetus, perhaps because of the sudden conversion of Leslie Orgel and other ligand field theorists and perhaps because of candid or camouflated hunting of grants and snarks. For the straightforward inorganic chemist, it is surprising how specialized most of the 34 chapters are. One chapter on siderochromes, another on ferritin, a third on transferrin, a fourth on hemerythrin and five subsequent chapters treating ferredoxins, hemes and hemins, hemoglobin and myoglobin, cytochromes *b* and *c*, peroxidases and catalases all involve iron complexes. By the same token, four chapters are devoted to copper chemistry. These are the two common elements most readily changing their oxidation state by one unit. However, cobalt and zinc are also specific for quite definite purposes. Life is complicated, but the two volumes are recommended as expression by a group of distinguished experts of the actual state of the art. C. K. Jørgensen

Quantitative Analysis by NMR Spectroscopy. Von *F. Kasler.* The Analysis of Organic Materials. VIII + 190 Seiten. Academic Press, London / New York 1973. Gebunden £ 4.50.

Obwohl die grundsätzliche Möglichkeit der Durchführung quantitativer Analysen mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie seit langem bekannt ist, wird diese Methode in der Praxis viel zu selten angewendet. Es ist dementsprechend zu begrüßen, daß mit dem vorliegenden Buch eine Monographie über dieses Gebiet erschienen ist. – Das Buch gibt im ersten Teil eine knappe Einführung in die Kernresonanzspektroskopie. Der wichtigste zweite Teil behandelt die praktischen Aspekte der quantitativen Analyse mit Kernresonanz. Im dritten und vierten Teil schließlich werden eine große Anzahl von Beispielen aus der Literatur diskutiert. – Leider fehlt im Buch eine detaillierte Fehleranalyse mit Diskussion der Fehlerquellen. Eine ausführlichere allgemeine Diskussion über das Vorgehen bei der Analyse hätte dem Analytiker auch viel mehr genützt als die Beschreibung einer großen Anzahl von Beispielen mit detaillierter Diskussion eher trivialer Berechnungen. Beim vorliegenden Buch muß die Substanz vom Leser selbst erarbeitet werden, indem er die große Anzahl von speziellen Beispielen durcharbeitet. E. Pretsch

Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds, Vol. 2. A Specialist Periodical Report (Senior Reporter: *P. Day).* IX + 372 pages. The Chemical Society, London 1973. Bound £ 8.00.

All the seven reporters are from the Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford. They have divided the subjects admirably according to their skills, and the series shows a considerable maturation compared with the first volume (reviewed in the ephemeric sub-journal *Nature Physical Science 239* [30. October 1972] 160) and is exceedingly useful for photon and photo-electron spectroscopists. Though literature "early 1972" is mentioned on the title page, the references are almost exclusively

from 1971 corresponding to an average age about 2 years when the volume appeared. The photo-electron spectra of gaseous molecules seem to have passed their climax, perhaps because of the exclusion of entirely organic compounds and because high-temperature beams had not started very much in 1971. The 77 pages on solids are remarkably complete with a wealth of informations. Electronic spectra (visible and ultra-violet) can be treated on 124 pages because of the lapidaric tabulation of less significant results from the very extensive literature. Optical activity (both natural and introduced by magnetic fields) and magnetic susceptibility are treated in short chapters. This year, the final chapter "Molecular Calculation" concentrates on *ab initio* results (this is not synonymous with high quality) and consists mainly of a Table with references, though some remarks are made about newer methods such as Johnson-Slater $X\alpha$. Even more than the other Specialist Periodical Reports, it is highly valuable to chemists by having an idea-oriented rather than compound classificatory character like more routine awareness galleys.

C. K. Jørgensen

A Textbook of Physical Chemistry. By *A. W. Adamson.* XI + 1079 pages. Academic Press, New York/London 1973. Bound $ 16.95.

This book is for the generalist having a very wide range of subjects. To the first approximation, it follows chronological order by beginning with classical, macroscopic "physical chemistry" and continuing with mainly spectroscopic "chemical physics" at an atomic level. It is valuable by emphasizing the behaviour of actual gases and mixtures in practice being as close to ideal gases that one can introduce the idea of a chemical potential containing a term proportional to the logarithm of the concentration. It is perhaps a recognition of actual difficulty that electrolyte solutions are not treated before p. 486. The contents run parallel with a series of "special topics" and the author undoubtedly has confidence in a certain impertinent curiosity in the students reading what they are not supposed to. The chapters on wave mechanics, molecular symmetry and bonding, molecular spectroscopy and photochemistry (one of the major research interests of the author), the solid state, and even more so, colloids and macromolecules, and nuclear chemistry and radiochemistry, all seem to be superficially soldered ornaments, though the character tables and symmetry arguments certainly are useful. There is a large number of interesting and carefully selected excersizes and problems. The book is exceedingly well written. From the point of view of undergraduate training in Switzerland, it is particularly relevant that it shows in action why understanding is even more important than acquiring experimental skills.

C. K. Jørgensen

Magnetic Interactions in Solids. By *H. J. Zeiger* and *G. W. Pratt.* International Series of Monographs in Physics. XV + 660 pages. Clarendon Press, Oxford 1973. Bound £ 19.50.

After a hundred pages of solid classical introduction, magnetic properties of individual d and f group ions are treated on 160 pages in fairly conventional crystal field theory. Most of the subsequent material is based (with an equal absence of critical remarks) on the energy band model and aimed at metals and low-energy-gap semiconductors. Obviously, this is rather much a book for physicists, but the topic should not be neglected by chemists. Thus the collective magnetic effects in oligomeric complexes containing two or more paramagnetic ions can be quite fascinating. The tetranuclear chromium (III) "rhodoso" complex was suggested *(J. Physic. Soc. Japan 30* [1971] 1587) to form a rhomb without reference to the crystal structure (Eva Bang, *Acta Chem. Scand. 22* [1968] 2671) reminding one about Werner. By the same token, Jørgen Glerup, *Acta Chem. Scand. 26* (1972) 3775 pointed out that the antiferromagnetic coupling in the binuclear "basic rhodo" ion can be quantitatively explained as the second-order perturbation of interelectronic repulsion by excited diagonal elements having the oxidation states Cr (II) and Cr (IV) rather than two Cr (III) as the lower excited and the groundstate. Magnetism should not be left to physicists alone.

C. K. Jørgensen

Röntgenstrukturanalyse organischer Verbindungen. Von *G. Habermehl, S. Göttlicher* und *E. Klingbeil.* XII + 268 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Gebunden DM 76,–.

Die Röntgenstrukturanalyse organischer Verbindungen hat sich zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung, selbst der kompliziertesten organischen Verbindungen, der Proteine, entwickelt. Das vorliegende Buch stellt eine ausgezeichnete Einführung in diese Methodik dar. In den sieben ersten Kapiteln werden die kristallographischen Grundlagen, die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen, die wichtigsten Aufnahmeverfahren, die Anwendung von Fourierreihen, die Absolutbestimmung der Strukturamplituden und der Symmetriezentrumstest (Wilson-Statistik), die Phasenbestimmung der Strukturamplituden und die Verfeinerung der Lage- und Schwingungsparameter der Atome besprochen. Besonders glücklich ist auch das achte Kapitel gelungen, welches auf 56 Seiten eine große Zahl von Beispielen gibt, welche mit Hilfe der verschiedenen Methoden (Schweratome, isomorpher Ersatz, Faltmoleküle, Bildsuch- und direkte Methoden) gewonnen werden konnten. – Dieser Fortschritt in der röntgenographischen Konstitutionsermittlung ist einerseits den tiefgehenden theoretischen Untersuchungen, andererseits der Einbeziehung der Computertechnik zu verdanken. Das Buch kann jedem Interessenten für dieses Gebiet sehr empfohlen werden.

W. Nowacki

Physikalische Organische Chemie. Von *L. P. Hammett.* X + 422 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 59,–.

In der Regel ist es unschwer, in der 2. Auflage eines Lehrbuches die 1. Auflage wieder zu erkennen. Dies gilt nur bedingt für das vorliegende Werk, das eine Zeitspanne von 30 Jahren von seinem Vorläufer trennt. Wie früher befaßt sich Hammett wieder mit Reaktionsgeschwindigkeiten, Gleichgewichten und Mechanismen. Indessen: Was früher noch blosse Hypothese war ist heute experimentell gesichert, was früher noch grobe Näherung war ist heute durch Beziehung ersetzt, die der umfangreicher gewordenen «Wirklichkeit» besser gerecht werden. Und Hammett hat es meisterhaft verstanden, sein vor 30 Jahren erstmals formuliertes Anliegen aus der heutigen Sicht der Dinge zu reformulieren. Es ist das Verdienst des Übersetzers, daß dies im allgemeinen auch in sprachlicher Hinsicht in der vorliegenden deutschen Übersetzung zum Ausdruck kommt. – Zum Inhalt: Im 2. Kapitel wird eine Einführung in die Thermodynamik gegeben. Hier wird u. a. richtig darauf aufmerksam gemacht, daß der numerische Wert von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten davon abhängig ist, was als Reaktant betrachtet wird. So kann im dynamischen Gleichgewicht $A \rightleftarrows B$ A allein oder aber A und B als Reaktanten bezeichnet werden. Die entsprechend zu verwendenden Konzentrationen werden als «primitive» oder aber «raffinierte» bezeichnet, eine Wortwahl übrigens, die uns nicht sehr glücklich erscheint. Diese Zweiteilung

führt aber offensichtlich bei mehr als zwei interkonvertierenden Species zu Problemen, die nicht erörtert sind. Einmal mehr zeigt es sich, daß in der Thermodynamik keine einheitliche Nomenklatur herrscht. Eine solche würde wohl kaum Symbole wie K^{00}, μ^{00} oder pK^{00} enthalten. Weiter fällt auf, daß viele partielle Ableitungen mit den δ-Zeichen geschrieben werden. Dieser Druckfehler findet sich auch in anderen Kapiteln. – Kapitel 3 behandelt die statistische Mechanik in eher knapper Form. – Kapitel 4 beschreibt Methoden zur Bestimmung kinetischer Parameter. Die didaktisch ausgezeichnet geführte Diskussion mündet schließlich in einen historischen Abriß der Kinetik, für die man Hammett sehr dankbar ist. – In Kapitel 5 wird die Theorie des Übergangszustandes skizziert. An einem klaren Beispiel wird illustriert, daß die Kinetik keine Informationen über den Teil des Reaktionsprofiles liefern kann, der zwischen Edukt und Übergangszustand liegt. Die Kapitel 6 bis 10 bieten die heute vermutlich geschlossenste Übersicht über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel, dies unter Einschluß von Säuren und Basen. Hier wird auch über den heutigen Status der Aciditätsfunktion berichtet, die in der 1. Auflage vor 30 Jahren erstmals beschrieben wurde. – Ähnliches gilt für Kapitel 11, wo der jetzige Status der ϱ-σ-Theorie entwickelt wird. Eine Theorie muß Voraussagekraft haben. Man hätte somit erwartet, daß der Vater sein 30jähriges Kind auch bezüglich dieses Aspektes wertet, denn gerade ein Wort von Hammett wird gebraucht in einer Zeit, wo die kritischen Stimmen angesichts der Proliferation von σ-Wert-Skalen sich mehren. Leider findet sich keine Grundsatzerklärung, sondern nur eine allerdings äußerst lesenswerte «Entwicklungsgeschichte» der ϱ-σ-Theorie. – In Kapitel 12 wird nach dem Effekt von Struktur auf Enthalpie- und Entropieänderungen gefragt. Mit einer ausgezeichneten Diskussion von isokinetischen, isotropischen und isoenthalpischen Beziehungen schließt das Buch. – Der jüngere Leser kann sich beim Lesen dieser 2. Auflage unschwer vorstellen, daß die 1. Auflage seinerzeit eine ganze frühere Generation von Chemikern in ihrer Arbeit stimuliert hat.

E. Haselbach

Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. Ein Seminarbuch. Von *H. Höver.* XII + 565 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Broschiert DM 48,–.

Es sind in den letzten Jahren verschiedene, allen Stufen der chemischen Ausbildung angeglichene Lehrbücher über Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie herausgegeben worden. Der Aufbau der meisten dieser Lehrbücher gleicht sich und folgt einem didaktischen Schema, das sich offenbar während Jahren bewährt hat. Das Buch von H. Höver (es ist zuerst in englischer Sprache erschienen: *Problems in Organic Reaction Mechanismus,* Wiley Interscience, 1970) beschreitet in der Gliederung des Stoffes neue Wege. Es werden Reaktionsabläufe mit Formelbildern geschildert und die Produkte durch deren Summenformel sowie, wenn dies zur Lösung erforderlich ist, ergänzt mit spektroskopischen Daten, charakterisiert. Der Leser hat zunächst aus den gegebenen Daten die Konstitution des Reaktionsproduktes abzuleiten und den Verlauf des Syntheseweges zu interpretieren. Die Art der Fragestellung gleicht somit dem Ablauf der Arbeit in einem präparativen Labor. In gesonderten Kapiteln werden die Lösungen der Fragen eingehend diskutiert, wobei die zahlreichen, sorgfältig ausgewählten Literaturzitate eine gute Einführung in die theoretischen Grundlagen der präparativen Chemie vermitteln. Die Durcharbeitung dieses Lehrbuches bedeutet nicht nur für den Studierenden, sondern auch für den in der Praxis tätigen Forschungschemiker einen Gewinn.

O. Schindler

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 10: *Zirkonium-Organische Verbindungen,* III + 88 Seiten. – Band 11: *Hafnium-Organische Verbindungen,* II + 22 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden in einem Band DM 169,–.

Der vorliegende, englisch abgefaßte Doppelband bringt eine ausführlich gehaltene Zusammenfassung über die metallorganischen Verbindungen der Elemente Zirkonium und Hafnium. Die sehr übersichtliche Präsentation ist nach der Anzahl der in den Verbindungen enthaltenen Zentralatome geordnet. In den einzelnen Abschnitten wird systematisch nach zunehmender Zahl der in den zentralen Koordinationseinheiten auftretenden Kohlenstoffatome vorgegangen. Jeder dieser Abschnitte führt am Anfang allgemeine einschlägige Literatur auf, die Originalliteratur ist am Schluß der Behandlung einzelner Substanzgruppen zusammengestellt. Am meisten Platz wird den Verbindungen mit zwei Cyclopentadienyl-Liganden eingeräumt. Die Synthesen werden hier teilweise fast in der Ausführlichkeit von Arbeitsvorschriften beschrieben. Anschließend werden die physikalisch-chemischen Daten der Substanzen aufgeführt und ihre Reaktionen, oft in übersichtlich tabellarischer Darstellung, zusammengefaßt. In Einzelfällen, z. B. bei π-Allylkomplexen, finden sich Hinweise auf katalytische Eigenschaften (bei der Äthylenpolymerisation). Dieser Doppelband behandelt ein recht junges Gebiet der metallorganischen Forschung, die Literatur stammt zum überwiegenden Teil aus den Jahren 1969–1972.

A. Ludi

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. Band 9: *Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente,* Teil 1. *Verbindungen von Schwefel.* VIII, III + 217 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 296,–.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie. Band 12: *Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente,* Teil 2. *Verbindungen von Schwefel (Fortsetzung), Selen, Tellur.* VI, IV + 247 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 331,–.

Die vorliegenden zwei Bände stellen in sich geschlossene Monographien dar, wie sie in der letzten Zeit ab und zu in der Gmelin-Reihe erschienen sind. Band 9, Teil 1, ist ausschließlich den Perfluorhalogenorgano-Schwefel-Verbindungen gewidmet mit der zusätzlichen Einschränkung, daß Schwefel nur in der Oxydationsstufe II auftritt. Band 12, Teil 2, fährt fort mit der Übersicht über dieselben Schwefel(II)-Verbindungen, die zusätzlich Se, B, P, As, Sb, Si, Ge und Metalle enthalten. Anschließend werden die analogen Substanzen mit Schwefel in höheren Oxydationsstufen behandelt. Der Schluß von Teil 2 bringt zwei kurze Abschnitte über Perfluorhalogenorgano-Selen- und -Tellur-Verbindungen. Die einzelnen Verbindungen bzw. Verbindungsgruppen werden der Reihe nach bezüglich Darstellung, wobei zum Teil sehr ausführliche Angaben gemacht werden, Struktur und Spektren, physikalischen Eigenschaften und chemischem Verhalten besprochen. Sehr oft werden die wichtigen physikalischen Daten einzelner Verbindungsgruppen in übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt. Die Originalliteratur, die bis ins Jahr 1972 reicht, ist nach jedem Verbindungsabschnitt zusammengestellt. Bei beiden Bänden handelt es sich um Nachschlagewerke für ein ausgesprochenes Spezialgebiet der Chemie. Da diese Zusammenstellung teilweise recht exotische Verbindungen referiert, wird sie den generellen Anorganiker weniger ansprechen als den ausgesprochenen Fachmann auf diesem Spezialgebiet.

A. Ludi

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. 2, 86. Jahrgang, Zweites Januar-Heft 1974: Elektronische Umwandlungen in Übergangsmetallverbindungen bei hohem Druck, H. G. Drickamer. – Die Vielfalt thermischer pericyclischer Reaktionen, J. B. Hendrickson.
Nr. 3, 86. Jahrgang, Erstes Februar-Heft 1974: Wo steht die makromolekulare Wissenschaft? P. J. Flory. – Biopolymere: Entstehung, Chemie und Biologie, M. Calvin. – Die mechanische Verarbeitung von thermoplastischen Polymeren, T. Alfrey.

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, 46. Jahrgang, Januar 1974: Verfahren zur Voraussage der Wärmeübertragung durch Strahlung in Flammen, J. M. Beér und R. G. Siddall. – Das Entwerfen von Flammen und Feuerräumen, R. Günther. – Synopsen: Adsorption von Kohlendioxid an Molekularsieb 5 A, K. Martin. – Zum Verhalten des Dephlemators an den Grenzen des Konzentrationsintervalles, G. A. M. Wondrak. – Strömungen in Überlauf-Zentrifugen und ihr Einfluß auf die Sedimentation, W. Gösele. – Über das Rühren von nicht-Newtonschen Fluiden mit hoher Geschwindigkeit: Einfluß von Elastizität und Trägheit des Fluids, D. D. Kale, R. A. Mashelkar und J. Ulbrecht. – Standardpotentiale und Polarisationsverhalten der Thalamid-Bezugselektrode (3,5 mol/l und ges. KCl) zwischen 5 und 90 °C, F. G. K. Baucke. – Vergleich verschiedener Methoden zur Ermittlung der Parameter in der Wilson- und NRTL-Gleichung, E. Schubert.
Nr. 3, 46. Jahrgang, Februar 1974: Tendenzen und Konsequenzen zukünftiger Energiebedarfsdeckung, H. Schaefer. – Technische und wirtschaftliche Gesichtspunkte bei der Stromerzeugung aus Kernenergie, A. W. Eitz. – Technische und wirtschaftliche Gesichtspunkte bei der Dampferzeugung aus Kernenergie, H. Günther. – Zur Deckung des zukünftigen Spitzenbedarfs elektrischer Energie mittels elektrochemischer Energiespeicher, Kl.-D. Beccu. – Teilchengrößenanalyse, K. Leschonski, W. Alex und B. Koglin. – Synopsen: Chemisch und elektrochemisch aufladbare Wasserstoff/Luft-Zelle, G. Gutmann. – Untersuchung des Membranbildungsmechanismus asymmetrischer Filtrationsmembranen, H.-D. Saier und H. Strathmann. – Zündgrenzen von Kohlenwasserstoff/Sauerstoff/Stickstoff-System bei erhöhten Drücken und Temperaturen, H. Große-Wortmann. – Verbesserung von Selektivität und Ausbeute durch periodische Prozeßführung, A. Renken. – Formalkinetik der thermischen Zersetzung kondensierter Phasen, W. Klose, E. Schütt und U. Wiesmann.

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, 98. Jahrgang, Januar 1974: Pflanzliche Rauschgifte und ihre Erkennung, E. Stahl und R. Kunde. – Rauschdrogen/Rauschgifte. Pharmakologische und toxikologische Aspekte, F. H. Kemper, I. Reimann und M. L. Weischer. – Pharmakologische Untersuchungen zur sedativ-tranquilisierenden Wirkung des Rauschpfeffers *(Piper methysticum* Forst), R. Kretzschmar und H.-J. Teschendorf. – Massenspektrometrische Charakterisierung populärer Rauschmittel, D. H. Hunneman. – Forensisch-toxikologische Aspekte des Erkennens und Identifizierens natürlicher Rauschmittel, insbesondere von Cannabis-Präparaten, K. D. Pohl.

CZ – Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredaktuer: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas unter Mitarbeit von Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 1, 3. Jahrgang, Januar 1974: Wärmerohre für den Einsatz in der Glasindustrie, K.-P. Schubert. – Trennwirkung im Dünnschichtverdampfer mit extrem kurzer Produktverweilzeit, R. Billet. – Theoretische Grundlagen für den Einsatz von Wärmeaustauschern aus Polyolefin-Kunststoffen, J. Hapke. – Möglichkeiten der Kreislaufführung von Kühlwasser, H. Wupperfeld. – Thermische und katalytische Reduktion der Stickoxide aus Abgasen der Industrie, G. Kurz. – Ionensensitive Elektroden in der Betriebsmeßtechnik, F. Oehme.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 1, 61. Jahrgang, Januar 1974: The Unified Field Theory of Elementary Particles: Some Recent Advances, W. Heisenberg. – Insecticides in Health, Agriculture and the Environment, Th. H. Jukes. – Die Archosaurier, B. Krebs. – Solvent-Polymeric Membranes, D. Vofsi, J. Jagur-Grodzinski.

verfahrens-technik. 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. 1, 8. Jahrgang, Januar 1974: Auswahl eines Rührers für die Emulsionspolymerisation, A. Zopf, F. Moser. – Hydrodynamisches Modell der Filtration von Fasersuspensionen, A. Cernansky. – Systematische Variation von Teilchengrößen-Verteilung zur Untersuchung verfahrenstechnischer Gesetzmäßigkeiten, M. H. Pahl. – Leckfreie oszillierende Verdrängerpumpen für Prozeßbetrieb, G. Vetter, A. Müller und H. Fritsch. – Gegenstromwaschung von eingedickten Suspensionen bei Anwendung wiederholter Verdünnung und Trennung durch Sedimentation, H. Trawinsky.

Forschung Wissenschaft

Nonbenzenoid Aromatic π-Electron Systems[1]

By F. SONDHEIMER

Department of Chemistry, University College, 20 Gordon Street, London WC1H OAJ (England)

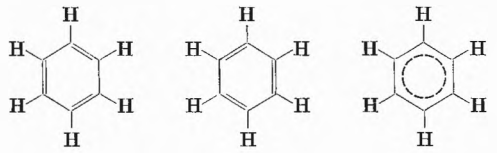
Summary

The field of nonbenzenoid aromatic π-electron systems is reviewed. The groups of compounds selected for discussion are annulenes, dehydroannulenes, bridged annulenes, ionic systems and heteroaromatic systems. Some conclusions about the concept of aromaticity are made.

I. Introduction

The field of nonbenzenoid aromatic compounds is now a very large one, and it is impossible to cover the whole field in a review of this nature.[2] It has therefore been necessary for me to be rather selective, and I will concentrate on the high-lights and on the more recent advances. Furthermore, since I am essentially an experimentalist, I will stress the experimental rather than the theoretical side of the subject.

Before discussing *nonbenzenoid* aromatic systems, I would like to say a few words about benzene itself. Benzene may, of course, be represented by the KEKULÉ structures (**1a**) and (**1b**), or more accurately by formula (**1c**), which indicates the equivalence of all of the ring atoms and bonds. Benzene is the classical aromatic molecule, it is π-electron delocalized, and its aromaticity is shown in a number of ways.

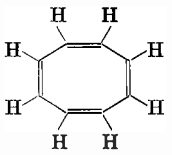


1a **1b** **1c**

Thus, benzene is unusually stable, it is inert, the type is retained in its reactions, and it undergoes electrophilic substitution rather than addition reactions. These might be called the classical "19th century" aromatic properties of benzene. It was this type of behaviour, so different from that of ordinary olefinic compounds, which puzzled chemists in the last century, and which caused the term "aromatic" to be applied to benzenoid compounds in the first place.

Among other, more recently determined aromatic properties of benzene may be mentioned: (a) all the carbon and hydrogen atoms are equivalent, all the carbon-carbon and carbon-hydrogen bonds are equivalent, it is planar, and it shows diamagnetic anisotropy. Moreover, (b) benzene has a high resonance energy, it shows a diamagnetic ring current as evidenced by the proton nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum (such compounds we call "diatropic"), and it shows exaltation of the diamagnetic susceptibility. I have divided these properties into two, since those in group (a) may be observed directly, while those in group (b) depend on the difference in properties of benzene with those of a hypothetical nonaromatic model.

Ever since the structure of benzene was determined by KEKULÉ over one hundred years ago,[3] chemists have speculated whether it was unique in having these aromatic properties, or whether related substances would show similar behaviour. It was in this connection that WILLSTÄTTER early in this century[4] prepared cyclooctatetraene (**2**), the next higher vinylogue. He found that this substance was not at all like benzene, but behaved like an ordinary olefin.



2

At this stage, for the sake of clarity, I would like to anticipate a conclusion of this review. If we consider a compound to be aromatic only if it shows *all* of the

[1] Based on a lecture given on September 24th 1973 at the 5th International Colour Symposium organized in Basel by the Association of Swiss Chemists.

[2] For recent more extensive reviews, see G.M. BADGER, *Aromatic Character and Aromaticity*, Cambridge University Press, Cambridge 1969; *Nonbenzenoid Aromatics* (Ed. J.P. SNYDER), Academic Press, New York, Vol. I, 1969; Vol. II, 1971; *International Symposium on the Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, Sendai (Japan) 1970, *Pure Appl. Chem. 28* (1971); *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*, Vol. III: *Aromaticity, Pseudo-aromaticity, Antiaromaticity* (Ed. E.D. BERGMANN and B. PULLMAN), Jerusalem Academic Press, Jerusalem 1971; P.J. GARRATT, *Aromaticity*, McGraw-Hill Book Co. (U.K.) Ltd., Maidenhead 1971; MTP *International Review of Science*, Vol. 3: *Aromatic Compounds* (Ed. H. ZOLLINGER), Butterworths, London 1973.

[3] A. KEKULÉ, *Bull. Soc. Chim. France* [2] *3* (1865) 98; *Liebigs Ann. Chem. 137* (1866) 129.

[4] R. WILLSTÄTTER and E. WASER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 44* (1911) 3423; R. WILLSTÄTTER and M. HEIDELBERGER, *ibid. 46* (1913) 517; A.C. COPE and C.G. OVERBERGER, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 1433.

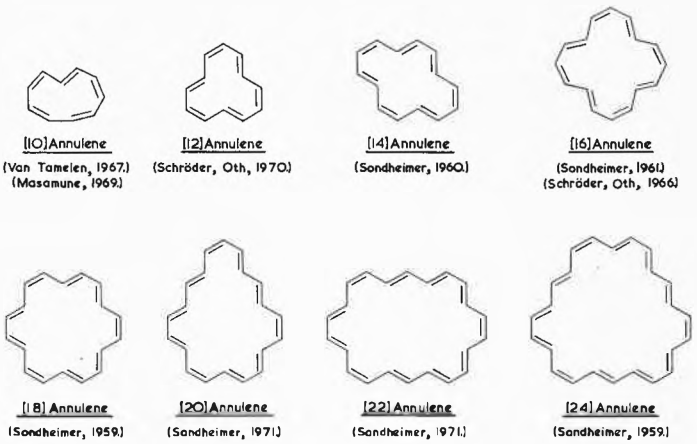
properties of benzene just mentioned, then undoubtedly benzene is the only truly aromatic compound, since it is the only substance to show all of these properties. However, we will see that other substances show some, though not all, of the aromatic properties of benzene.

After the synthesis of cyclooctatetraene by WILLSTÄTTER in 1911[4] the next major advance in this field was a theoretical one, made by HÜCKEL in 1931.[5] He classified planar fully unsaturated carbocyclic systems into two types: (a) those with $(4n+2)$ π-electrons have filled electronic shells with all the electrons in bonding orbitals, and are *aromatic:* (b) those with $4n$ π-electrons have partially filled electronic shells with electrons in non-bonding orbitals, and are *nonaromatic* (and, it is now realized, they may even be antiaromatic; *i.e.*, destabilized by cyclic delocalization).[6] This is the now well-known "HÜCKEL's rule", which, I belive, has been one of the most successful theoretical predictions made in organic chemistry. It explains, of course, why benzene, a $(4n+2)$ π-electron system $(n = 1)$, is aromatic, whereas cyclooctatetraene, a $4n$ system $(n = 2)$, is not. Unfortunately, at the time these were the only two monocyclic conjugated polyenes known, and the validity of the rule could not be tested more widely.

II. Annulenes

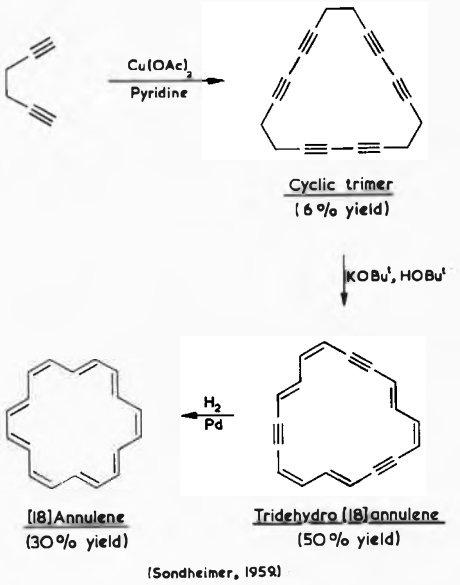
More recently, a wide range of monocyclic conjugated polyenes, which we have named "annulenes"[7] have been synthesized, as shown in Scheme I. A possible configuration is indicated for each annulene in the formulae, and the names of the discoverers and the dates of publication are also given. It may be mentioned that all of the larger annulenes are highly coloured compounds, and this is therefore a suitable subject to be discussed at a Colour Symposium!

Scheme I



Essentially two basic synthetic methods were used for the synthesis of these annulenes. The first, developed by us, involves oxidative coupling of a terminal diacetylene as the key step. Its application to the synthesis of [18]annulene, the first higher annulene to be prepared, is indicated in Scheme II. Oxidation of hexa-1,5-

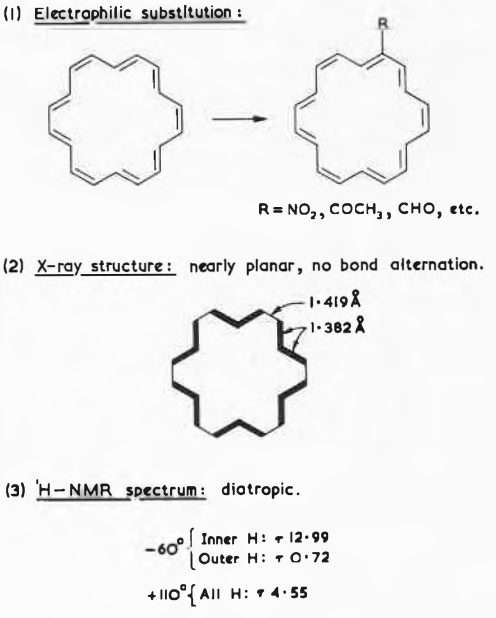
Scheme II. Synthesis of [18]Annulene by Acetylene Coupling



diyne with cupric acetate in pyridine yielded the corresponding cyclic trimer in *ca.* 6% yield, besides other products.[7] Rearrangement of the trimer with potassium *t*-butoxide in *t*-butyl alcohol led to the symmetrical 1,7,13-tridehydro[18]annulene, which was finally converted to the brown-red [18]annulene by catalytic partial hydrogenation over a palladium catalyst.[7]

[18]Annulene was presumably reasonably planar, and it contains $(4n+2)$ π-electrons $(n = 4)$. The question

Scheme III. "Aromatic" Properties of [18]Annulene



was: is it aromatic, in the same way as benzene? The answer to this question it that [18]annulene resembles benzene in some ways, but not in others. Thus, some "aromatic" properties of [18]annulene are indicated in Scheme III. Under suitable conditions it undergoes electrophilic substitution reactions,[8] the substituent, of course, being introduced on an external position. An X-ray crystallographic analysis[9] shows it to be nearly planar, and there to be no bond alternation in the classical sense. On the other hand, all the carbon-carbon bonds are not exactly equal in lengths, the "cisoid" bonds indicated by thin lines in Scheme III having a little more single bond character (1.419 Å) and the "transoid" bonds indicated by thick lines having a little more double bond character (1.382 Å). The proton NMR spectrum taken at low temperatures shows [18]annulene to be strongly diatropic, the inner protons resonating at very high field and the outer protons at low field.[10] At higher temperatures an average value is seen, due to the relatively rapid interchange of the protons.[10] It may be mentioned that, from an experimental point of view, the determination of the proton NMR spectrum to observe whether a substance is diatropic or not, is usually the simplest way to establish its possible aromaticity.

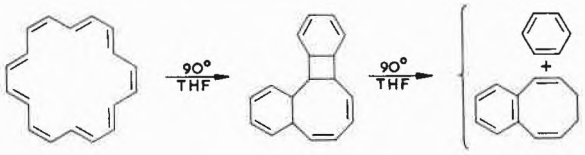
By contrast, some "nonaromatic" properties of [18]-annulene are shown in Scheme IV (the structure indicated for the tetracyclic isomer obtained by heating [18]annulene at 90° is one of several possibilities).[11] It can be seen that [18]annulene in its properties and reactions is certainly not as inert as bezene, and would not have puzzled the 19th century chemists the way benzene did.

Scheme IV. "Non-Aromatic" Properties of [18]Annulene

(1) Not particularly stable, solid decomposes on standing.

(2) Rapidly reacts with bromine, potassium permanganate, maleic anhydride, etc.

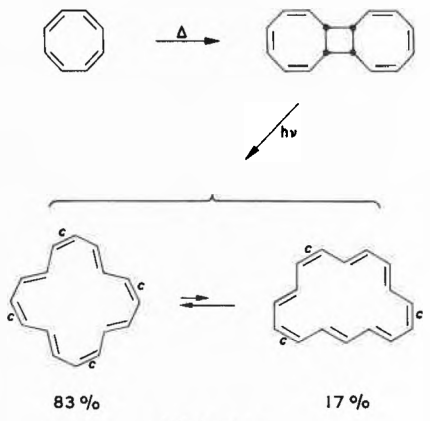
(3) Valence isomerization:



(Sondheimer, Oth, 1972.)

The second type of annulene synthesis involves photolysis of a bicyclic or polycyclic valence isomer. Its application to the synthesis of [16]annulene, by SCHRÖDER ant OTH, is shown in Scheme V. Heating cyclooctatetraene yielded the dimer indicated, as well as another dimer.[12] Photolysis of this dimer at 0° then gave the purple coloured [16]annulene in 60% yield,[13,14] which

Scheme V. Synthesis of [16]Annulene by Photolysis



[16]Annulene
(60% yield)
(Schröder, Oth, 1966)

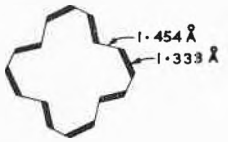
in solution was shown to be an equilibrium mixture of the tetra-*cis* and tri-*cis* isomers (83 : 17 at $-140°$).[15,16]

[16]Annulene, of course, is a $4n$ π-electron system ($n=4$), which should be nonaromatic or even antiaromatic. It may be argued that this annulene should therefore not be mentioned in a review of nonbenzenoid *aromatic* compounds. However it is appropriate briefly to discuss this substance since its clearly nonaromatic properties (Scheme VI) make some of the aromatic properties of [18]annulene more significant. Thus, the X-ray crystallographic analysis of [16]annulene shows

[5] E. HÜCKEL, *Z. Physik 70* (1931) 204; *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin 1938.
[6] R. BRESLOW, *Accounts Chem. Res. 6* (1973) 393.
[7] F. SONDHEIMER and R. WOLOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 260; F. SONDHEIMER, R. WOLOVSKY and Y. AMIEL, *ibid. 84* (1962) 274.
[8] I. C. CALDER, P. J. GARRATT, H. C. LONGUET-HIGGINS, F. SONDHEIMER and R. WOLOVSKY, *J. Chem. Soc. (C) 1967*, 1041; E. P. WOO and F. SONDHEIMER, *Tetrahedron 26* (1970) 3939.
[9] J. BREGMAN, F. L. HIRSCHFELD, D. RABINOVICH and G. M. J. SCHMIDT, *Acta Crystallogr. 19* (1965) 227; F. L. HIRSCHFELD and D. RABINOVICH, *ibid. 19* (1965) 235.
[10] Y. GAONI, A. MELERA, F. SONDHEIMER and R. WOLOVSKY, *Proc. Chem. Soc. 1964*, 397; F. SONDHEIMER, *Proc. Roy. Soc. A 297* (1967) 173; F. SONDHEIMER, I. C. CALDER, J. A. ELIX, Y. GAONI, P. J. GARRATT, K. GROHMANN, G. DI MAIO, J. MAYER, M. V. SARGENT and R. WOLOVSKY, *Aromaticity*, The Chemical Society, Special Publication *21* (1967) 75; J. M. GILLES, J. F. M. OTH, F. SONDHEIMER and E. P. WOO, *J. Chem. Soc. (B) 1971*, 2177.
[11] K. STÖCKEL, P. J. GARRATT, F. SONDHEIMER, Y. DE JULIEN DE ZÉLICOURT and J. F. M. OTH, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 8644.
[12] W. O. JONES, *Chem. & Ind.* (London) *1955*, 16; G. SCHRÖDER and W. MARTIN, *Angew. Chem. 78* (1966) 117.
[13] G. SCHRÖDER and J. F. M. OTH, *Tetrahedron Letters 1966*, 4083.
[14] G. SCHRÖDER, W. MARTIN and J. F. M. OTH, *Angew. Chem. 79* (1967) 861.
[15] J. F. M. OTH and J. M. GILLES, *Tetrahedron Letters 1968*, 6259.
[16] J. F. M. OTH, G. ANTHOINE and J. M. GILLES, *Tetrahedron Letters 1968*, 6265; J. F. M. OTH, H. BAUMANN, J. M. GILLES and G. SCHRÖDER, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 3498.

Scheme VI. [16]Annulene

(1) X-ray structure: nonplanar, bond alternation.



(2) ^{1}H-NMR spectrum: paratropic.

$-120°$ { Inner H: τ −0·53; Outer H: τ 4·60, 4·89

$+30°$ { All H: τ 3·27

(3) Diamagnetic susceptibility exaltation:

Λ −4·6

classical bond alternation, single carbon-carbon bonds of length 1.454 Å alternating with double bonds of length 1.333 Å.[17] The proton NMR spectrum at low temperature shows the molecule to be paratropic, the inner protons now resonating at low field and the outer protons at high field.[13,15] This, of course, is a reversal of the behaviour of [18]annulene and has been explained theoretically for $4n$ π-electron systems[18] (at higher temperatures, an average is observed again). The diamagnetic susceptibility exaltation of [16]annulene has been determined,[19] and its negative value shows the substance also to be nonaromatic. Finally, [16]annulene is also nonaromatic in the more classical sense, since (unlike [18]annulene) it undergoes valence isomerization already at room temperature,[14] and no electrophilic substitution reactions have been reported.

Scheme VII summarizes all of the annulenes, from [10]- to [24]annulene, which have been prepared during the last fifteen years or so, using either of the two general routes described.[20] The Scheme indicates whether the annulene is a $4n$ or a $(4n+2)$ π-electron system, and its proton NMR spectral behaviour, which, as already mentioned, is probably the most convenient way to establish aromaticity. The only exceptional compounds are the two isomers of [10]annulene prepared by MASAMUNE.[21]

Scheme VII

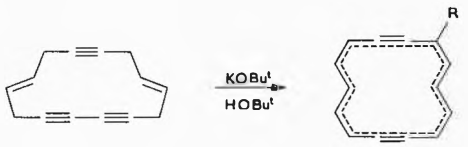
Annulene	π − Electrons	^{1}H-NMR Spectrum
[10]Annulene, all-*cis*	$4n+2$	Atropic
mono-*trans*	$4n+2$	Atropic
[12]Annulene	$4n$	Paratropic
[14]Annulene, tri-*cis*	$4n+2$	Diatropic
tetra-*cis*	$4n+2$	Diatropic
[16]Annulene, tri-*cis*	$4n$	Paratropic
tetra-*cis*	$4n$	Paratropic
[18]Annulene	$4n+2$	Diatropic
[20]Annulene	$4n$	Paratropic
[22]Annulene	$4n+2$	Diatropic
[24]Annulene	$4n$	Paratropic

Although they are $(4n+2)$ π-electron systems, they show no ring current (= atropic), and they are also very unstable. Presumably these medium size ring compounds are nonplanar, due to steric and/or ring angle strain in the hypothetical planar structures. It can be seen for the other annulenes that all the $(4n+2)$ π-electron systems proved to be diatropic, and all the $4n$ systems paratropic. This provides striking experimental confirmation of the validity of HÜCKEL's rule.

III. Dehydroannulenes

I now turn to the dehydroannulenes; *i.e.*, annulenes in which one or more of the double bonds have been replaced by acetylenes. The particular compounds I would like to mention are the symmetrical didehydroannulenes. The first known member was the dark red 1,8-didehydro[14]annulene (Scheme VIII), which was obtained

Scheme VIII



1,8-Didehydro[14]annulene (R=H)

(1) Electrophilic substitution: R = NO_2, $COCH_3$, SO_3CH_3.

(2) X-ray structure: planar, centre of symmetry.

(3) ^{1}H-NMR spectrum: diatropic.

Inner H: τ 15·48
Outer H: τ 0·36, 1·46

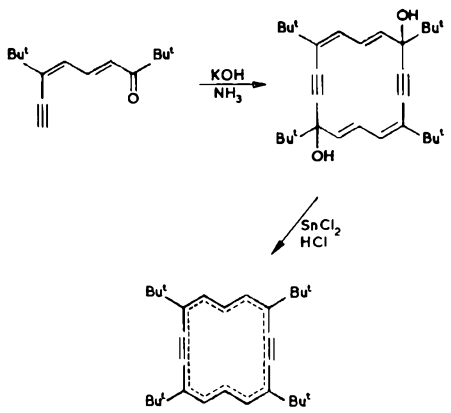
(Sondheimer, 1962.)

by us in poor yield through base treatment of the unconjugated 14-membered ring precursor shown.[22,23] No centrosymmetrical classical structure can be written for this dehydroannulene, and the most convenient structural representation is the one shown in Scheme VIII.

The same criteria for aromaticity discussed for the annulenes apply, of course, also to the dehydroannulenes as far as the out-of-plane π-electrons are concerned. 1,8-Didehydro[14]annulene was expected to be a relatively rigid planar 14 π-electron system, and should therefore be aromatic. In fact, it proved to be one of the most aromatic monocyclic nonbenzenoid systems known. It was relatively stable, underwent electrophilic substitution reactions at the positions indicated in Scheme VIII,[24] and an X-ray crystallographic analysis showed it to be planar and centrosymmetrical.[25] Most conveniently, the proton NMR spectrum indicated it to be strongly diatropic, the inner protons resonating at very high field and the outer protons at low field.[23]

Quite recently, NAKAGAWA[26] has reported an efficient synthesis of such 1,8-didehydro [14]annulenes, as shown in Scheme IX. Treatment of the indicated acetylenic

Scheme IX

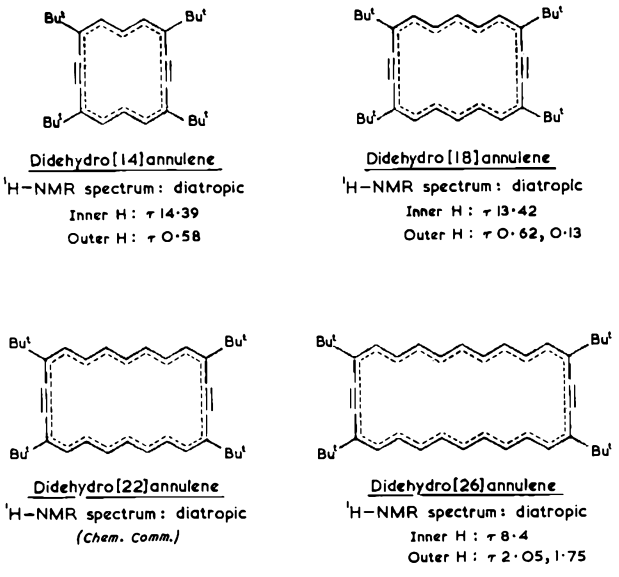


Tetra-*t*-butyl-1, 8-didehydro[14]annulene
67% over-all yield
(Nakagawa, 1972.)

ketone with potassium hydroxide in liquid ammonia gave rise to the two possible stereoisomers of the cyclic dimeric diol. Reduction with stannous chloride then produced the tetra-*t*-butyl-1,8-didehydro [14]annulene in an over-all yield of 67%.[26]

This method has been applied by NAKAGAWA to the synthesis of the corresponding symmetrical tetra-*t*-butyldidehydro [18] annulene,[27] -didehydro [22] annulene,[28] and -didehydro [26] annulene,[29] as indicated in Scheme X. Unlike the various annulenes, all these di-

Scheme X



(Nakagawa, 1972.)

dehydroannulenes have essentially the same geometry. This makes it possible to study the effect of increasing the value of n in aromatic $(4n+2)$ π-electron systems, keeping the geometry largely unchanged. It can be seen from the proton NMR spectra (Scheme X) that the diamagnetic ring current becomes progressively less as the value of n is increased, although the ring current is still evident in the 26-membered ring compound. Unfortunately, the NMR spectrum of the 22-membered ring compound cannot be compared with the others, since this substance was reported in *Chemical Communications*,[28] and the authors were only permitted to state that its NMR spectrum indicated it to be aromatic. It should also be mentioned that the didehydroannulenes shown in Scheme X become progressively more coloured, the 26-membered ring compound being black-violet.[29]

IV. Bridged Annulenes

All the nonbenzenoid aromatic compounds discussed so far have been monocyclic. I would now like to pass on to bicyclic and polycyclic systems, which may be considered as bridged annulenes. Probably the best known examples are the 1,6-bridged [10]annulenes prepared by VOGEL. His synthesis of 1,6-methano [10]annulene[30] is shown in Scheme XI. The starting material was naphthalene, which was reduced with sodium in liquid ammonia to tetrahydronaphthalene.[31] Addition of dichlorocarbene to the central double bond led to a dichlorocyclopropane derivative, which was reduced to the corresponding hydrocarbon with sodium in liquid ammonia. Finally, a bromination-dehydrobromination sequence yielded 1,6-methano [10]annulene, presumably by valence isomerization of the initially formed tricyclic

[17] S.M. JOHNSON and I.C. PAUL, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 6555; S.M. JOHNSON, I.C. PAUL and G.S.D. KING, *J. Chem. Soc. (B) 1970*, 643.

[18] J.A. POPLE and K.G. UNTCH, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 4811; F. BAER, H. KUHN and W. REGEL, *Z. Naturforsch. A 22* (1967) 103; H.C. LONGUET-HIGGINS, *Aromaticity*, The Chemical Society, Special Publication *21* (1967) 109.

[19] H.J. DAUBEN, J.D. WILSON and J.L. LAITY, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 811, *91* (1969) 1991.

[20] For references, see F. SONDHEIMER, *Accounts Chem. Res. 5* (1972) 81.

[21] S. MASAMUNE and R.T. SEIDNER, *Chem. Commun. 1969*, 542; S. MASAMUNE, K. HOJO, K. HOJO, G. BIGAM and D.L. RABENSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc. 93* (1971) 4966.

[22] F. SONDHEIMER and Y. GAONI, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 5765.

[23] F. SONDHEIMER, Y. GAONI, L.M. JACKMAN, N.A. BAILEY and R. MASON, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 4595.

[24] Y. GAONI and F. SONDHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 521.

[25] N.A. BAILEY and R. MASON, *Proc. Chem. Soc. 1963*, 180; *Proc. Roy. Soc. A 290* (1966) 94.

[26] K. FUKUI, T. NOMOTO, S. NAKATSUJI and M. NAKAGAWA, *Tetrahedron Letters 1972*, 3157.

[27] M. IYODA and M. NAKAGAWA, *Tetrahedron Letters 1972*, 3161.

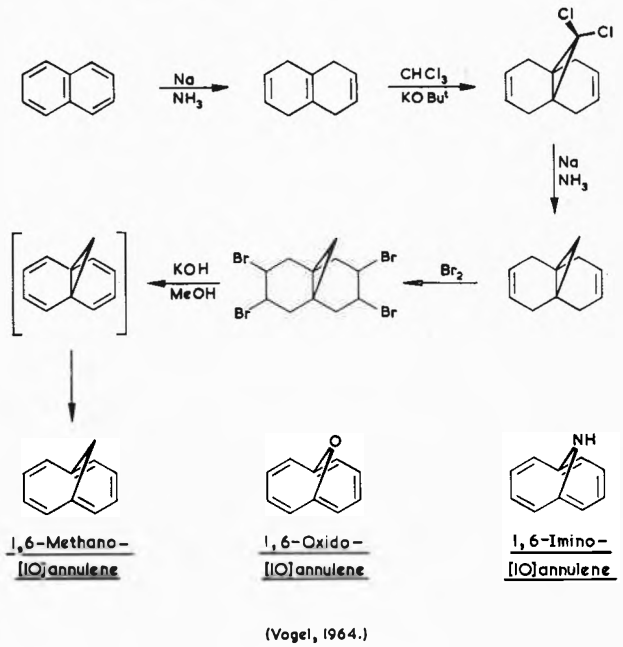
[28] M. IYODA and M. NAKAGAWA, *Chem. Commun. 1972*, 1003.

[29] M. IYODA and M. NAKAGAWA, *Tetrahedron Letters 1972*, 4253.

[30] E. VOGEL and H.D. ROTH, *Angew. Chem. 76* (1964) 145.

[31] W. HÜCKEL and H. SCHLEE, *Chem. Ber. 88* (1955) 346; C.A. GROB and P.W. SCHIESS, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 1546.

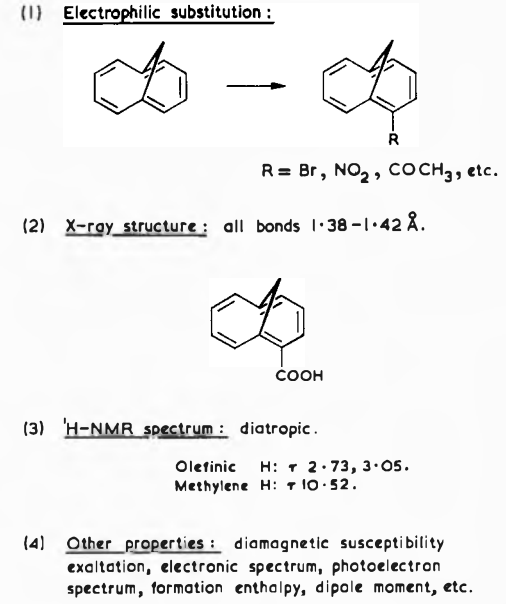
Scheme XI. Bridged Annulenes



tetraene.[30] Other 1,6-bridged [10]annulenes, such as the 1,6-oxido[32] and the 1,6-imino[33] compounds, shown in Scheme XI, were prepared by essentially analogous methods.

The steric strain present in the hypothetical di-*trans* [10]annulene should be absent in the corresponding 1,6-bridged [10]annulenes, and these were therefore expected to be aromatic 10 π-electron systems. Indeed, this proved to be the case, as indicated in Scheme XII for

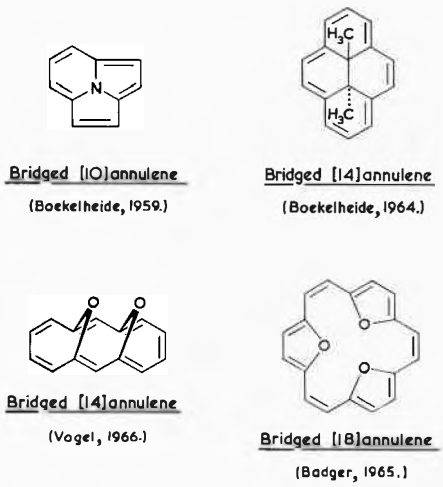
Scheme XII
"Aromatic" Properties of 1,6-Methano [10]annulene



1,6-methano [10]annulene. This was a stable colourless substance, which readily underwent electrophic substitution reactions at the 2-position.[34] An X-ray crystallographic analysis of the corresponding 2-carboxylic acid showed there to be no appreciable bond alternation (all perimeter carbon-carbon bonds are of lengths 1.38 to 1.42 Å).[35] The proton NMR spectrum clearly showed 1,6-methano [10]annulene to be diatropic, the olefinic protons resonating at low field and the methylene protons at high field.[30, 36] Many other properties of the substance point to its aromatic nature, such as the diamagnetic susceptibility exaltation,[19] the electronic spectrum,[37] the photoelectron spectrum,[38] the formation enthalpy,[39] the dipole moment,[40] *etc.* In fact, 1,6-methano [10]annulene is probably the most intensively studied of all nonbenzenoid aromatic compounds.

A variety of other aromatic bridged annulenes have been prepared, some of which are shown in Scheme XIII. Thus, cycl [3.2.2]azine, another bridged [10]annulene, was reported, by BOEKELHEIDE[41] almost 15 years ago. The same investigator synthesized a variety of 15,16-dihydropyrene derivatives, such as the *trans* 15,16-dimethyl derivative shown,[42] which are bridged [14]annulenes. Bridged [14]annulenes with the anthracene perimeter, such as the syn dioxide[43] indicated in Scheme XIII, were prepared by VOGEL. Finally, some

Scheme XIII. Other Aromatic Bridged Annulenes

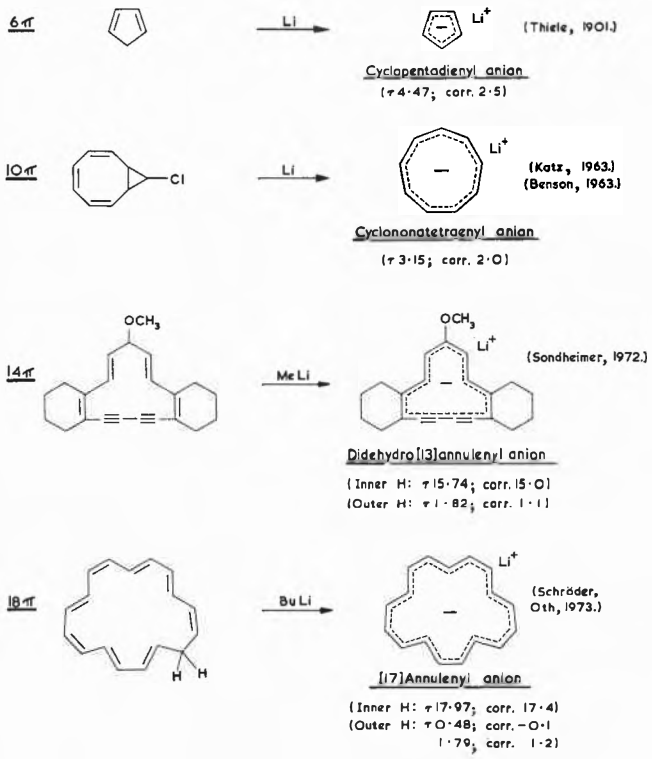


bridged [18]annulenes, like the trioxide shown, were synthesized by BADGER,[44] and another type has recently been reported by BOEKELHEIDE.[45] All of these bridged $(4n+2)$ π-electron systems proved to be aromatic in a number of ways, such as in their stability, presence of a diamagnetic ring current as evidenced by proton NMR spectroscopy, and by their ability to undergo electrophilic substitution reactions.

V. Ionic Systems

All the above described compounds have been neutral ones. I would now like to turn to charged nonbenzenoid aromatic systems, some of which were the first such systems to be prepared after benzene. If we consider a conjugated odd-membered ring containing $(4n+1)$ carbon atoms, then the anion will possess $(4n+2)$ π-electrons and should be aromatic. The best known member of this type of aromatic anion is the cyclopentadienyl anion (Scheme XIV), which was prepared (as the potassium salt) by THIELE already over 70 years ago.[46] This 6π-electron system is indeed aromatic, as shown by its ease of formation and by its stability (in the absence of air or moisture). As usual, the most convenient measurement is the proton NMR spectrum,[47, 48] which shows the ion to be diatropic if a correction for the negative charge is made (see Scheme XIV). Similarly, the cyclononatetraenyl anion, containing 10 π-electrons, prepared by the method shown,[49] was found to be diatropic. The fact that this is an aromatic planar system is in marked contrast to the nonaromatic properties of the isoelectronic nonplanar [10]annulenes.[21] The next higher homologue, the [13]annulenyl anion is still unknown. The closest analogue is the substituted didehydro[13]-annulenyl anion shown.[50] This deep red 14 π-electron system is strongly diatropic and this effect can be especially well seen since the ion now contains inner as well as outer protons. Finally, the deep green [17]annulenyl anion, containing 18 π-electrons, was reported very recently by SCHRÖDER and OTH.[51] As expected, this ion proved to be strongly diatropic, and was quite stable in the absence of air or moisture (*e.g.*, it could be heated to 100° for 1 hour without change).

Scheme XIV. Aromatic Anions



I now come to the subject of aromatic cations. Conversely to the anions just mentioned, if we consider a conjugated odd-membered ring containing $(4n+3)$ carbon atoms, it is the cation which will contain $(4n+2)$ π-electrons and should be aromatic. The smallest such cation known is the 2π-electron cyclopropenium cation shown in Scheme XV, prepared by BRESLOW[52] by the method indicated. The next higher homologue, the 6π-electron tropylium cation, was made as shown in Scheme XV over 80 years ago by MERLING,[53] although the nature of this species was recognized only in 1954 by DOERING.[54, 55] The unmodified higher cations are still un-

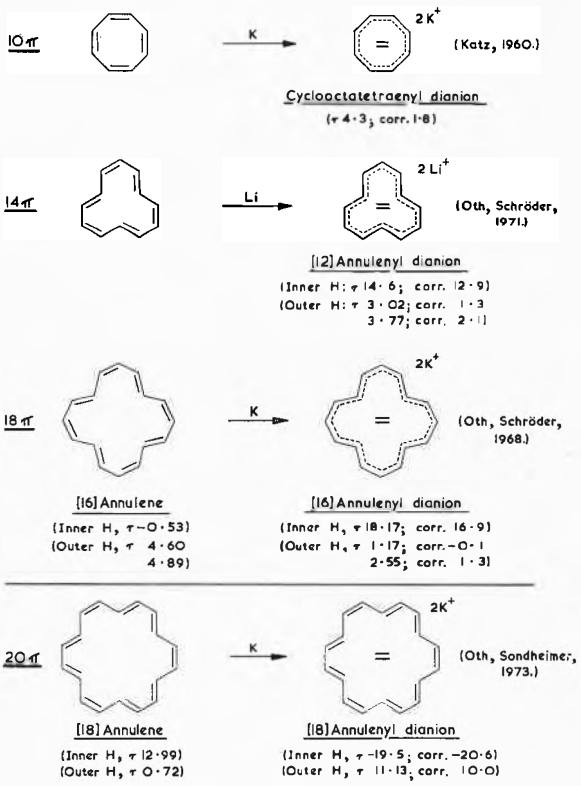
[32] E. VOGEL, M. BISKUP, W. PRETZER and W. A. BÖLL, *Angew. Chem. 76* (1964) 785; F. SONDHEIMER and A. SHANI, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 3168; A. SHANI and F. SONDHEIMER, *ibid. 89* (1967) 6310.
[33] E. VOGEL, W. PRETZER and W. A. BÖLL, *Tetrahedron Letters 1965*, 3613.
[34] See E. VOGEL and W. A. BÖLL, *Angew. Chem. 76* (1964) 784; E. VOGEL, W. A. BÖLL and M. BISKUP, *Tetrahedron Letters 1966*, 1569.
[35] M. DOBLER and J. D. DUNITZ, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1429.
[36] H. GÜNTHER, *Z. Naturforsch. B 20* (1965) 948.
[37] H. R. BLATTMANN, W. A. BÖLL, E. HEILBRONNER, G. HOHLNEICHER, E. VOGEL and J. P. WEBER, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 2017.
[38] R. BOSCHI, W. SCHMIDT and J. C. GFELLER, *Tetrahedron Letters 1972*, 4107.
[39] W. BREMSER, R. HAGEN, E. HEILBRONNER and E. VOGEL, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 418.
[40] W. BREMSER, H. T. GRUNDER, E. HEILBRONNER and E. VOGEL, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 84.
[41] R. J. WINDGASSEN, W. H. SAUNDERS and V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 1459.
[42] V. BOEKELHEIDE and J. B. PHILLIPS, *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA *51* (1964) 550; *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 1695; J. B. PHILLIPS, R. J. MOLYNEUX, E. STURM and V. BOEKELHEIDE, *ibid. 89* (1967) 1704; R. H. MITCHELL and V. BOEKELHEIDE, *Tetrahedron Letters 1970*, 1197.
[43] E. VOGEL, M. BISKUP, A. VOGEL and H. GÜNTHER, *Angew. Chem. 78* (1966) 755; E. VOGEL, *Chimia 22* (1968) 21.
[44] G. M. BADGER, J. A. ELIX, G. E. LEWIS, U. P. SINGH and T. M. SPOTSWOOD, *Chem. Commun. 1965*, 269; G. M. BADGER, J. A. ELIX and G. E. LEWIS, *Austral. J. Chem. 19* (1966) 1221.
[45] J. LAWSON, R. DUVERNET and V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 956.
[46] J. THIELE, *Ber. dtsch. chem. Ges. 34* (1901) 68.
[47] G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. MCLACHLAN and J. H. RICHARDS, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 5846.
[48] R. C. HADDON, V. R. HADDON and L. M. JACKMAN, *Fortschr. chem. Forsch. 16* (1971) 103.
[49] T. J. KATZ and P. J. GARRATT, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2852, *86* (1964) 5194; E. A. LALANCETTE and R. E. BENSON, *ibid. 85* (1963) 2853, *87* (1965) 1941.
[50] E. LEGOFF and F. SONDHEIMER, *Angew. Chem. 84* (1972) 996.
[51] G. SCHRÖDER, G. PLINKE, D. M. SMITH and J. F. M. OTH, *Angew. Chem. 85* (1973) 350.
[52] R. BRESLOW, J. T. GROVES and G. RYAN, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 5048; see also D. G. FARNUM, G. MEHTA and R. G. SILBERMAN, *ibid. 89* (1967) 5048.
[53] G. MERLING, *Ber. dtsch. chem. Ges. 24* (1891) 3108.
[54] W. VON E. DOERING and L. H. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 3203.
[55] T. SCHAEFER and W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem. 41* (1963) 966.

known. However, the 10 π-electron briged [11]annulenium cation and the 14 π-electron didehydro[15]annulenium cation, both shown in Scheme XV, have been synthesized as indicated by VOGEL[56] and by us,[57] respectively. All of the $(4n+2)$ π-electron cations shown in Scheme XV proved to be aromatic in a number of ways. This is most easily seen from the proton NMR spectra, given in the Scheme, which proved all the cations to be diatropic (again, a correction for the charge has been made).

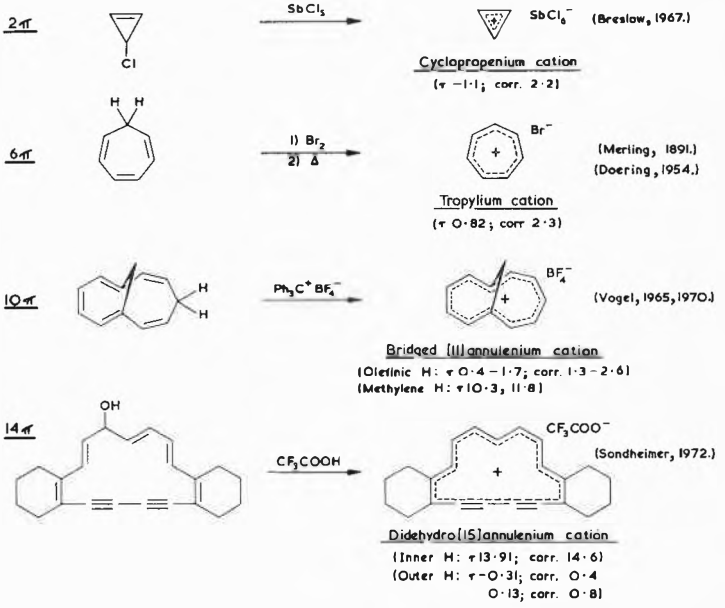
In addition to the aromatic *monoionic* annulenes just described, it is possible to prepare aromatic *diionic* annulenes, the most widely studied being the dianions. Thus, it was found by KATZ[58] that treatment of cyclooctatetraene with potassium leads to the diatropic 10π-electron cyclooctatetraenyl dianion (Scheme XVI). Similarly, OTH and SCHRÖDER[59] showed that reaction of the very unstable [12]annulene with lithium gives rise to the relatively stable diatropic 14π-electron dianion (Scheme XVI). In a similar way, these workers converted [16]annulene to the 18π-electron dianion,[16] which could be heated at 100° for 2 days without change, and proved once again to be strongly diatropic (Scheme XVI). It is instructive to compare the NMR resonances of the inner protons of the *diatropic* [16]annulenyl dianion with those of the inner protons of the *paratropic* [18]annulenyl dianion, a $4n$ π-electron system recently prepared from [18]annulene with potassium.[60] These resonances are at $\tau+18.2$ in the $(4n+2)$ π-dianion, but at $\tau-19.5$ in the $4n$ π-dianion, which is a really dramatic difference!

Some success has also been achieved in the synthesis of aromatic dications. In 1969, OLAH[61] obtained some evidence (mainly from ^{13}C NMR spectroscopy) that the tetramethylcyclobutadienium dication, prepared as shown in Scheme XVII, is an aromatic 2π-electron system. However, the corresponding unsubstituted dication has not been obtained. Similarly, the cyclooctatetraenium dication (which should contain 6π-electrons) has not been made, since treatment of cyclooctatetraene with strong acids instead leads to the homotropylium cation.[62] In view of these results, it was rather surprising when OTH and SCHRÖDER[63] reported very recently that treatment of [16]annulene with fluorosulphonic acid at

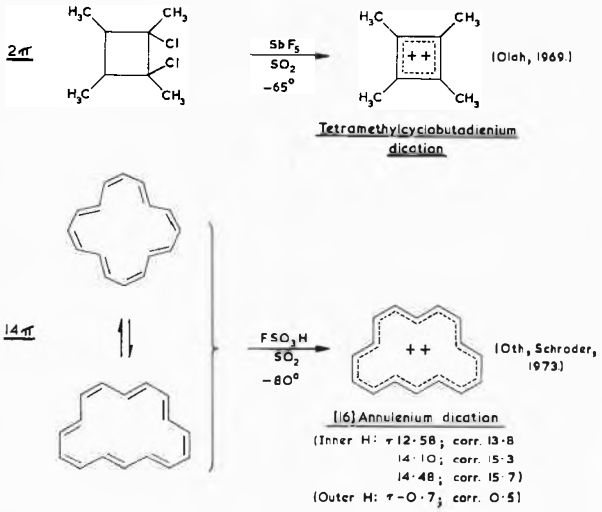
Scheme XVI. Aromatic Dianions



Scheme XV. Aromatic Cations



Scheme XVII. Aromatic Dications



$-80°$ smoothly leads to the corresponding dication, which possesses the configuration shown in Scheme XVII. This is the first unsubstituted annulenium dication to be observed, and, as expected of a 14π-electron system, its proton NMR spectrum showed it to be strongly diatropic.

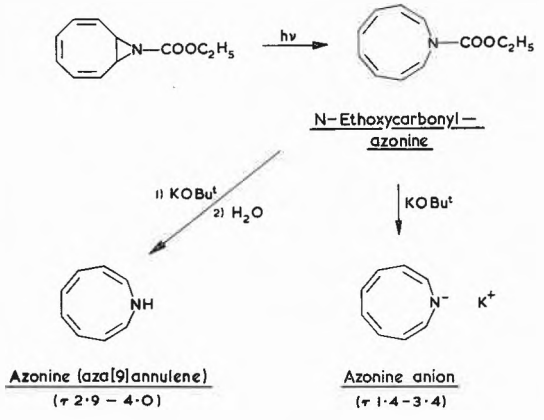
VI. Heteroaromatic Systems

All the nonbenzenoid aromatic systems discussed so far have been carbocyclic. I would now like to describe some recent advances that have been made in the field of heteroaromatic chemistry. There are essentially two types of such heterocyclic systems that may be considered. The first type is formally derived from an annulene by replacement of a carbon-carbon double bond by the heteroatom, which contributes two electrons to the π-system. Well known examples are thiophene, pyrrole and furan, which are 5-membered 6π-electron systems. The second type is formally derived from an annulene by replacement of a CH group by the heteroatom, which contributes one electron to the π-system. A representative of this type is pyridine, which, like benzene, is a 6-membered 6π-electron system. I will not mention these common heteroaromatic compounds further, since their aromatic properties are quite well known and a discussion of them is hardly appropriate in a review of this nature.

However, there has been considerable interest in recent years in the synthesis and study of potentially aromatic higher homologues of heterocyclic systems of the thiophene-pyrrole-furan type. Thus, it was found by ANASTASSIOU[64, 65] and by MASAMUNE[66] that irradiation of N-ethoxycarbonyl-9-azabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene (Scheme XVIII) gives rise to N-ethoxycarbonylazonine, the monocyclic valence isomer. Treatment of this urethane with potassium *t*-butoxide followed by addition of water yielded 1H-azonine,[65, 67] which, for clarity, we may call aza[9]annulene. This is a potential 10π-electron system, and it was found to be aromatic in certain ways. For instance, the proton NMR spectrum indicated it to be diatropic and it was relatively stable to valence isomerization to a bicyclic isomer.[65, 67, 68] As expected, the corresponding anion (Scheme XVIII) was even more aromatic in these respects.[65, 68, 69, 70] The aromatic properties of these compounds is in contrast to the nonaromatic behaviour of the N-ethoxycarbonylazonine precursor[64, 65, 66, 68] or the corresponding oxa[9]annulene (oxonin),[65, 68, 71, 72] presumably because of the electron withdrawing properties of the heteroatoms in these substances.

Quite recently SCHRÖDER and OTH have succeeded in the synthesis of an N-ethoxycarbonylaza[13]annulene,[73] as well as three isomers each of N-ethoxycarbonylaza[17]annulene[74] and oxa[17]annulene,[75] through photolysis of corresponding tetracyclic valence isomers (Scheme XIX). These are all coloured compounds, the 13-membered one being yellow, and the 17-membered ones being red. Although these are potentially 14 and 18π-electron systems, they did not appear to be aromatic and the proton NMR spectra revealed little, if any, diamagnetic ring current. This may be due to the fact that in these heteroannulenes, containing relatively strongly electron withdrawing groups, the difference in energy between the localized and delocalized form will not be great. In view of the steric interaction of the internal

Scheme XVIII. Heteronins (Hetero[9]annulenes)



(Anastassiou, Masamune, 1969–1972.)

[56] W. GRIMME, H. HOFFMANN and E. VOGEL, *Angew. Chem. 77* (1965) 348; E. VOGEL, R. FELDMANN and H. DÜWEL, *Tetrahedron Letters 1970*, 1941.

[57] P. D. HOWES and F. SONDHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 8261.

[58] T. J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 3785.

[59] J. F. M. OTH and G. SCHRÖDER, *J. Chem. Soc.* (B) *1971*, 904.

[60] J. F. M. OTH, E. P. WOO and F. SONDHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 7337.

[61] G. A. OLAH, J. M. BOLLINGER and A. M. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 3667.

[62] J. L. VON ROSENBERG, J. E. MAHLER and R. PETTIT, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 2842.

[63] J. F. M. OTH, D. M. SMITH, U. PRANGE and G. SCHRÖDER, *Angew. Chem. 85* (1973) 352.

[64] A. G. ANASTASSIOU and J. H. GEBRIAN, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 4011.

[65] A. G. ANASTASSIOU, *Accounts Chem. Res. 5* (1972) 281.

[66] S. MASAMUNE, K. HOJO and S. TAKADA, *Chem. Commun. 1969*, 1204.

[67] A. G. ANASTASSIOU and J. H. GEBRIAN, *Tetrahedron Letters 1970*, 825.

[68] A. G. ANASTASSIOU, S. W. EACHUS, R. P. CELLURA and J. H. GEBRIAN, *Chem. Commun. 1970*, 1133.

[69] A. G. ANASTASSIOU and S. W. EACHUS, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 2537.

[70] R. T. SEIDNER and S. MASAMUNE, *Chem. Commun. 1972*, 149.

[71] A. G. ANASTASSIOU and R. P. CELLURA, *Chem. Commun. 1969*, 903.

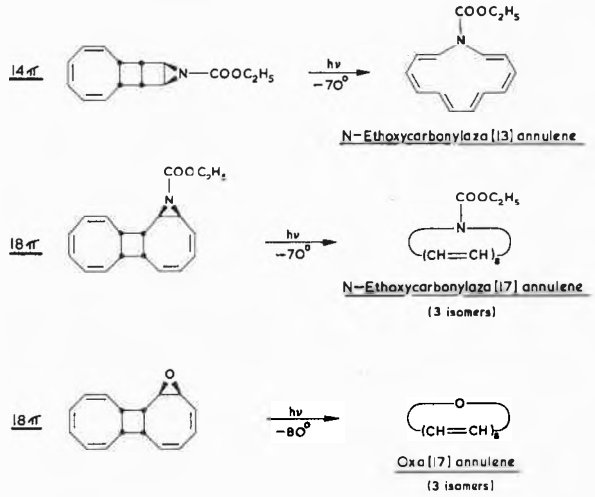
[72] S. MASAMUNE, S. TAKADA and R. T. SEIDNER, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 7769.

[73] G. SCHRÖDER, G. FRANK and J. F. M. OTH, *Angew. Chem. 85* (1973) 353.

[74] G. SCHRÖDER, G. HEIL, H. RÖTTELE and J. F. M. OTH, *Angew. Chem. 84* (1972) 474.

[75] G. SCHRÖDER, G. PLINKE and J. F. M. OTH, *Angew. Chem. 84* (1972) 472.

Scheme XIX
Hetero[13]annulenes and Hetero[17]annulenes



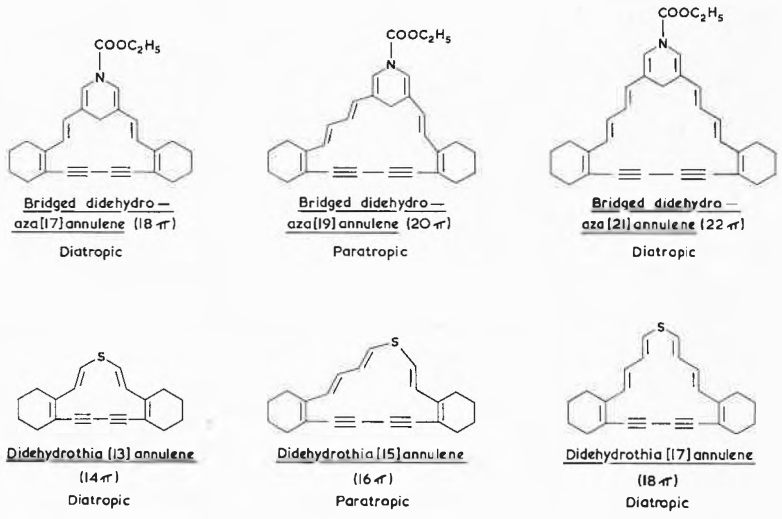
Little, if any, diamagnetic ring current.
(Schröder, Oth, 1972–1973.)

protons in a relatively planar structure, the heteroannulenes may well exist as nonaromatic nonplanar molecules.

In view of these results, it was of interest to synthesize related heteroannulenes in which the macrocyclic rings are more rigid, through incorporation of a bridge and/or acetylenic bonds. Towards this end, we have recently prepared the methylene bridged didehydroaza[17]annulene[76] shown in Scheme XX, as well as the corresponding didehydroaza[19]annulene[77] and didehydroaza-[21]annulene[78] (Scheme XX). These are potentially 18π-, 20π- and 22π-electron systems, respectively, and they should therefore be aromatic, nonaromatic, and aromatic, respectively. In the event, the theoretically aromatic aza[17]- and aza[21]annulenes were found to be diatropic,[76, 78] whereas the theoretically nonaromatic aza[19]annulene was found to be paratropic.[77] This shows that the same alternation of electromagnetic properties between $(4n+2)$ and $4n$ π-electron systems takes places in these heteroannulenes, as has already been found in the carbocyclic series.

Methylene bridging is actually unnecessary for ring current effects to be observed in macrocyclic heteroannulenes. Thus, we have quite recently prepared the unbridged didehydrothia[13]annulene[79] shown in the lower part of Scheme XX, as well as the corresponding didehydrothia[15]annulene[79] and didehydrothia[17]-annulene[80] (Scheme XX). Again, the potentially aromatic $(4n+2)\pi$-systems proved to be diatropic, and the potentially nonaromatic $4n$ system was paratropic, in agreement with theory.

Scheme XX. Dehydroaza-annulenes and Dehydrothia-annulenes



(Sondheimer, 1972–1973.)

VII. Conclusion

There are, of course, a variety of nonbenzenoid aromatic π-electron systems I have not had time to mention. For instance, it has not been possible to deal with cyclic conjugated ketones such as cyclopropenone, with bicyclic and polycyclic hydrocarbons containing "zero" bridges such as azulene, with polycyclic ions such as the pentalenyl dianion, with metallo-organic compounds such as ferrocene, with bicycloaromatic systems, with aromatic transition states, *etc.*[2] As already mentioned at the beginning of this review, I have had to be quite selective in the choice of topies to be covered, and I hope I will be forgiven if the reader does not agree with the exact selection I have decided to make.

In conclusion, I would like to make a few remarks about aromaticity. There is no doubt in my mind that there is only one completely aromatic molecule, and that is benzene. Had most of the other systems I have discussed been investigated by the 19th century chemists, instead of benzene, the term "aromatic" would probably never have been coined. Nevertheless, the concept of aromaticity has been a very useful one. It has stimulated much theoretical work and even more experimental work, and it has greatly advanced the field of organic chemistry. In my opinion, that is what really matters, even if there is still no general agreement about what exactly is meant by aromaticity.

[76] P. J. Beeby and F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 2128.
[77] P. J. Beeby and F. Sondheimer, *Angew. Chem. 85* (1973) 406.
[78] P. J. Beeby and F. Sondheimer, *Angew. Chem. 85* (1973) 404.
[79] P. J. Beeby and F. Sondheimer, unpublished experiments.
[80] R. H. McGirk and F. Sondheimer, *Angew. Chem. 84* (1972) 897.

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie organischer Pigmentfarbstoffe*

Von F. KEHRER

Farbstoff- und Chemikalien-Forschung, SANDOZ AG, Basel

Summary

The patent literature for the period 1960–1972 is surveyed and areas of structural emphasis in organic pigment research are summarized. Representative syntheses of quinacridone, metalcomplex and anthraquinone pigments, and newer chromophoric systems with pigment character are discussed in detail. The industrial consequences of these new developments are noted and the expected future directions of organic pigment research are outlined.

1 Ziel und Basis der vorliegenden Arbeit

In einer Übersicht wird für die Periode 1960–1972 festgestellt, in welchen Strukturbereichen Forschungsschwerpunkte lagen, und in einigen ausgewählten Pigmentklassen ermittelt, mit welchen Konstitutionen die wichtigsten Eigenschaftsanforderungen für hochwertige Pigmentfarbstoffe erreicht werden konnten. Schließlich werden noch Bilanz bezüglich Fortschritte gezogen und in einem Ausblick mögliche künftige Entwicklungen angedeutet.

1.1

Als Quellen für diese Darstellung dienten in erster Linie die Patenterstanmeldungen mit Prioritätsdatum ab 1.1.1960, die bis 31.12.1972 veröffentlicht und bei SANDOZ AG registriert waren, und ferner etwa 20 Publikationen über pigmentfarbstoffchemische Probleme.

Aus den ersten beiden Tabellen geht die Anzahl Patenterstanmeldungen hervor, aufgegliedert nach Kontinent- bzw. Länderzugehörigkeit der Anmeldefirmen.

Es läßt sich somit feststellen, daß der Innovationsbeitrag von europäischen Firmen am größten ist, wobei in Europa die BRD- und Schweizer Firmen anteilmäßig an der Spitze stehen. Bemerkenswert ist ferner der starke Vormarsch der japanischen Firmen ab 1965.

1.2

In der Tabelle Abb. 3 ist das Total der Erstanmeldungen in 20 Pigmentfarbstoff-Unterklassen aufgeteilt, so daß ersichtlich wird, in welchen Klassen die Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte lagen.

Im Rahmen dieser Publikation wird aus dem vorstehend skizzierten, umfangreichen Material neuer Pigmententwicklungen die detailliertere Behandlung auf die folgenden Pigmentklassen beschränkt:

- Chinacridone und verwandte Pigmente
- Metallkomplexpigmente (ohne Cu-Phthalocyanine)
- Anthrachinonpigmente
- Neue chromophore Systeme mit Pigmentcharakter

Vier weitere Pigmentklassen sind mit einem kurzen textlichen Hinweis erwähnt, unter Zitierung der neuesten einschlägigen Publikationen.

* Hauptvortrag am 5. Internationalen Farbensymposium, Basel, 27.9.1973.

Abb. 1. Anzahl organischer Pigmentfarbstoff-Patenterstanmeldungen von Firmen der folgenden Kontinente bzw. Länder, veröffentlicht und registriert bis 31.12.1972 (ohne Applikationspatente)

Zeitraum	Total weltweit	Europa	Japan	USA	Diverse*
1960 – 1964	437	273	55	83	26
1965 – 1969	632	329	133	92	15
1970 – 1972**	116	90	6	20	–
Total 1960 – 72	1'185***	755	194	195	41
Total in %	100%	64%	16%	16%	4%

Quelle: Literaturdienst SANDOZ

* hauptsächlich Einzelerfinder

** zahlreiche Erstanmeldungen noch nicht veröffentlicht resp. registriert

*** im gleichen Zeitraum 4 650 Textilfarbstoffpatente

Abb. 2. Anzahl organischer Pigmentfarbstoff-Patenterstanmeldungen von Firmen der folgenden europäischen Länder, veröffentlicht und registriert bis 31.12.1972 (ohne Applikationspatente)*

Zeitraum	Total Europa	BRD	CH	F	GB	UdSSR	übriges** Europa
1960 – 1964	273	111	105	4	19	25	9
1965 – 1969	392	167	123	12	24	55	11
1970 – 1972***	90	47	30	4	5	1	3
Total 1960 – 72	755	325	258	20	48	81	23
Total in %	100%	43%	34%	3%	6%	11%	3%

Quelle: Literaturdienst SANDOZ

* Patente von Tochtergesellschaften dem Stammhaus zugezählt

** Dänemark, Holland, Italien, Ostblock

*** zahlreiche Erstanmeldungen noch nicht veröffentlicht resp. registriert.

Abb. 3. Anzahl Erstanmeldungen 1960 bis 1972 für verschiedene organische Pigmentfarbstoffklassen, bis 31.12.1972 veröffentlicht und registriert

Klasse	Anzahl Patente	Klasse	Anzahl Patente
* Azo	378	* Azomethine (exkl. Isoindolinone und Me–Komplexe)	15
* Phthalocyanine	200	* Chinophtalone	8
* Chinacridone und Verwandte	160	* Indigoide	7
* Anthrachinone	109	* Nitrofarbstoffe	4
* Perylen- und andere Polycarbonsäurepigmente	56	* Acridone	3
* Makromolekulare Pigmente	51	* Übrige Pigmente	13
* Metallkomplexe (exkl. Cu–Pc)	38	* Neue Chromophore	9
* Azine (inkl. Dioxazine)	35	* Allg. Konditionierungen	9
* Imidazole/Perinone/Perimidone	34	* Pigmentpräparate (allg. Herstellungsmethoden)	9
* Isoindolinone und Verwandte	24	Total	1'185
* Pthaloylindolizine	23		

1.3

Aus den zahlreichen Anforderungen, die an hochwertige Pigmente zu stellen sind, seien diejenigen ins Zentrum dieser Betrachtung gestellt, die in erster Linie von der chemischen Struktur her zu beeinflussen sind. In der folgenden Tabelle sind sie mit einem Hinweis aufgezeichnet, weshalb diese Eigenschaften von Bedeutung sind.

Abb. 4. Wichtige Eigenschaftsanforderungen an hochwertige organische Pigmentfarbstoffe

Geforderte Eigenschaften	Grund der Anforderung
Reiner Farbton	Verwendbar für brillante Einzel- oder Mischfärbungen
Hohe Lichtechtheit	Verwendbar in hellen Tönen
Hohe Wetterechtheit	Außenverwendung möglich (z.B. in Autolacken)
Perfekte Überlackierechtheit	Mehrschichtenaufbau ohne Verfärbung möglich (z.B. Autolacke)
Perfekte Migrationsechtheit (in PVC)	Verschweißung ohne nachträgliche Verfärbung möglich (z.B. zweifarbige Bälle)
Hohe Hitzestabilität	Pigmentierung von Material mit hohen Verarbeitungstemperaturen (z.B. Spinnfärben von PP)

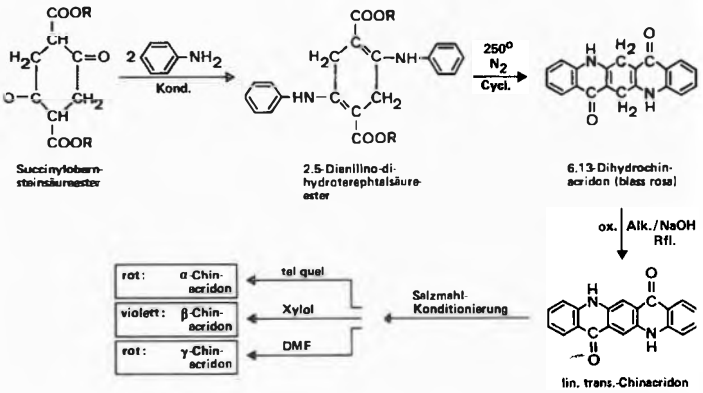
Es ist zu betonen, daß für die Ermöglichung der wirtschaftlichen Auswertung von Forschungsergebnissen noch viele zusätzliche Faktoren eine entscheidende Rolle spielen. Bei unseren folgenden Betrachtungen ist in erster Linie festzustellen, mit welchen Strukturen einzelne oder mehrere dieser wichtigsten Eigenschaften erreicht wurden, unabhängig davon, ob die Forschungsergebnisse zu neuen Handelsprodukten geführt haben oder führen werden.

2 Chinacridone und verwandte Pigmente

2.1 *Ausgangslage*

Diese Pigmentklasse hat 1958 erstmals technische Verwendung gefunden, als DuPont drei Handelsprodukte, basierend auf dem unsubstituierten lin. *trans*-Chinacridon, in den Handel brachte. Die violetten bzw. blaustichig roten Pigmenten zeigen Cu–Pc-ähnliche Eigenschaften und erregten bei Pigmentverbrauchern und Konkurrenzfirmen von Anfang an großes Interesse. Es liegt ihnen ein chromophores System zugrunde, das 1934 von H. LIEBERMANN und N. ANITSCHKOFF an der Technischen Hochschule Berlin gefunden und publiziert wurde[1]. Zur formelmäßigen Einführung in die Chinacridonchemie diene die nachstehend angegebene DuPont-Synthese[2].

Abb. 5. DuPont-Synthese



2.2 *Weiterentwicklungen*

Die Pigmentklasse erlebte in den sechziger Jahren eine weltweite stürmische Bearbeitung, die durch 160 weitere Erstanmeldungen mit folgenden Bearbeitungsrichtungen gekennzeichnet ist:

- Neue Synthesewege
- Neue Konditionierungsmethoden
- Synthese substituierter Chinacridone zwecks Nuancenerweiterung
- Nuancenerweiterung auf der Basis von Mischkristallen (oft auch feste Lösungen genannt)
- Einbau des Chinacridonstrukturprinzipes in neue Verbindungen, ebenfalls mit dem Ziel der Nuancenerweiterung bzw. Eigenschaftsverbesserung

In den folgenden Formelschematas werden einige dieser Entwicklungen im Sinne einer groben Skizzierung verfolgt.

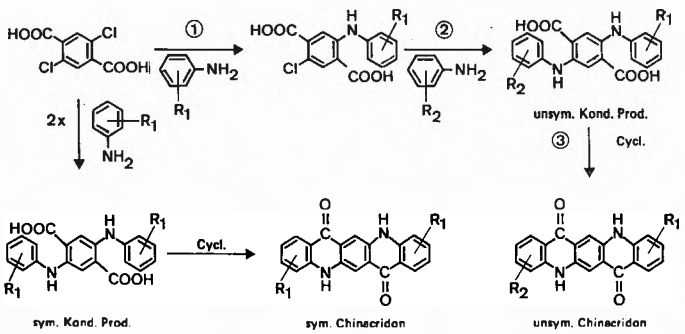
2.2.1 Neue Herstellungsverfahren

Von den zahlreichen entwickelten Synthesevarianten werden zwei herausgegriffen, die sich hinsichtlich Ausgangsmaterial, Leistungsfähigkeit und Syntheseweg von der DuPont-Synthese unterscheiden.

Zunächst ist ein Syntheseweg aufgezeichnet, der bei SANDOZ[3] entwickelt wurde (Abb. 6).

Interessant daran ist die Möglichkeit der Herstellung reiner unsymmetrischer Chinacridone. Bei entsprechend gewählten Reaktionsbedingungen gelingt es, die Kon-

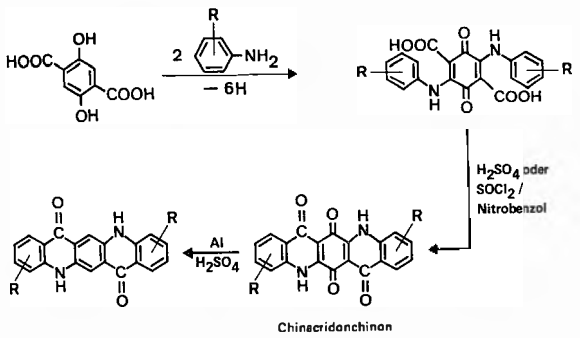
Abb. 6. SANDOZ-Synthese



densation ein- oder zweistufig zu führen und gegebenenfalls in der zweiten Kondensationsstufe ein vom ersten aromatischen Amin verschiedenes *zweites Amin* zu verwenden. Unsymmetrische Chinacridone sind zwar auch nach anderen Herstellungsverfahren erhältlich, jedoch immer im Gemisch mit symmetrischen Chinacridonen.

Anschließend sei auf eine neue Synthese von BASF[4] hingewiesen.

Abb. 7. BASF-Synthese



Interessant ist vor allem, falls R = H, der Ringschluß mittels Schwefelsäure, ohne daß gleichzeitig Sulfonierung erfolgt. Im Gegensatz dazu werden bei der Zyklisierung der entsprechenden 2,5-Diarylaminoterephthalsäuren in Schwefelsäure oft Chinacridonsulfonsäuren erhalten, welche in einer zusätzlichen Verfahrensstufe, mit zum Teil nur schlechten Ausbeuten, wieder desulfoniert werden müssen. Bemerkenswert ist ferner bei dieser Synthese die Chinacridonchinon-Zwischenstufe. Sie spielt, wie später noch gezeigt wird, zur Herstellung von Chinacridon-Mischkristallphasen eine wichtige Rolle.

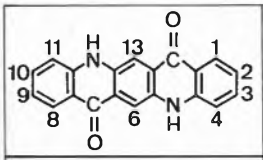
2.2.2 Konditionierung

68 Patenterstanmeldungen befassen sich mit Konditionierungsproblemen, auf die, trotz ihrer großen Bedeutung gerade in dieser Pigmentklasse, nicht eingegangen wird, da sie vom synthetischen Standpunkt wenig interessant sind.

2.2.3 Strukturen neuer Handelsprodukte

Die wichtigsten Strukturen, die zur Ausdehnung des Nuancenbereiches vom ursprünglichen Violett in hypsochromer Richtung bis nach Goldgelb beigetragen haben, gehen aus der nächsten Tabelle hervor:

Abb. 8

	Farbe	Erstmals in den Handel gebracht	Bemerkungen
2,9-Dimethyl-Derivat	blaurot	Harmon	
2,9-Dichlor-Derivat	blaurot	Casella	
2-Methyl-Derivat	blaustichig rot	SANDOZ	
3,10-Dichlor-Derivat	gelbstichig rot	HOECHST	Isomerengemisch 3,10/1,8/1,10
A = 4,11-Dichlor-Derivat B = Chinacridonchinon	scharlach	DuPont	Mischkristall-Phasen: 40% A + 60% B
C = unsubstituiertes Chinacridon	goldgelb	DuPont	75% B + 25% C

Beim 3,10-Dichlor-chinacridon handelt es sich um ein Isomerengemisch, bestehend aus den beiden symmetrischen 3,10- und 1,8- und ferner dem unsymmetrischen 1,10-Dichlor-chinacridon. Dies läßt sich mit Hilfe einer NMR-Untersuchungstechnik bestimmen, die bei SANDOZ entwickelt wurde[5]. Es kann hier auf diese Isomerie nicht näher eingegangen werden, es soll lediglich festgehalten werden, daß es sich um eine Ringschlußisomerie handelt.

Das farbschwache gelb-beige Chinacridonchinon zeigt als Pigmentfarbstoff nur eine unbefriedigende Lichtechtheit. Durch Mischkristallphasenbildung mit dieser Verbindung, zusammen mit Chinacridonen, ist es jedoch DuPont[6] gelungen, hochwertige Pigmente herzustellen und den Nuancenbereich in hypsochromer Richtung bis nach Goldgelb zu erweitern. Mischkristallphasenbildung zwischen 60% Chinacridonchinon und 40% 4,11-Dichlor-chinacridon führt zu einem ausgezeichnet lichtechten Scharlach, während aus 75% Chinacridonchinon und 25% unsubstituiertem Chinacridon ein Pigment mit interessantem Goldton erhalten wird.

[1] H. LIEBERMANN, *Ann. Chem. 518* (1935) 245.

[2] DuPont: AP 2821529, 22. 7. 1955; 2821541, 22. 7. 1955, AP 2844484, 22. 7. 1955; 2844485, 22. 7. 1955, AP 2844581, 22. 11. 1957.

[3] SANDOZ: SP 372316, 29. 7. 1958, SP 404034, 15. 5. 1962.

[4] BASF: DAS 1195425, 24. 4. 1963; DAS 1440300, 25. 6. 1960; DAS 1187755, 22. 10. 1960.
Siehe auch: W. BRAUN und R. MECKE, *Chem. Ber. 99* (1966) 1991.

[5] R. H. ALTIPARKMAKIAN, H. BOHLER, B. L. KAUL und F. KEHRER, *Helv. Chim. Acta 55* (1972) 85–100.

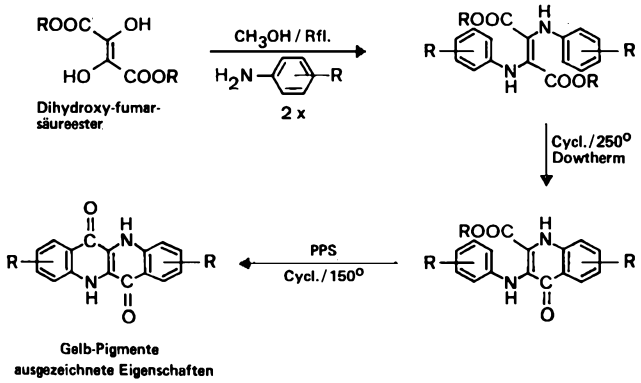
[6] DuPont: AP 3160510, 25. 4. 1960, AP 3607336, 20. 12. 1965,

Durch Mischkristallphasenbildung von Chinacridonen untereinander werden gemäß ICI-Patentanmeldungen[7] reinere Farbtöne erhalten als durch einfaches Mischen der Einzelkomponenten.

2.3 *Chinacridon-verwandte Verbindungen*

Neben der eben aufgezeigten direkten Substitution am Chinacridon-Molekül wurde auch versucht, das Strukturprinzip der Chinacridone in neue Verbindungen einzubauen. Als Vertreter dieser Entwicklungsrichtung sei eine Struktur herangezogen, die einen interessanten Übergang zum Indigochromophor aufweist. Es handelt sich um Epindolidion-Pigmente, die auch als Chinolonochinolone bezeichnet werden und die nach dem folgenden Formelschema hergestellt werden können:

Abb. 9. Chinolonochinolon-Pigmente (Epindoldione)



Diese Pigmentstruktur unterscheidet sich von den Chinacridonen dadurch, daß der mittlere Benzolring fehlt und die beiden heterozyklischen Ringe unmittelbar kondensiert sind. Im DuPont-Patent[8] und in der zugehörigen Publikation von E.E. JAFFE und H. MATRICK[9] sind mehrere Synthesewege aufgeführt; der wichtigste führt über die im Formelschema gezeigten Stufen. Es handelt sich um grünstichige bis rotstichige Gelbpigmente mit ausgezeichneten Eigenschaften, z.B. hoher Unlöslichkeit und hervorragender Lichtechtheit. Bezüglich Neuheit der Strukturen ist festzuhalten, daß der 2,8-Dimethyl-substituierte Grundkörper, das sogenannte 2,8-Dimethyl-epindolidion-6,12 schon 1934 von A.D. AINLEY und R. ROBINSON[10] auf einem schwer gangbaren Weg synthetisiert worden ist. Vom farbtheoretischen Standpunkt aus liegt eine dem Indigo sehr nahe verwandte Struktur vor, indem in beiden Systemen an jedem C-Atom einer Äthylenbrücke, je die gleichen Elektronenakzeptor- und -donatorgruppen sitzen, mit dem einzigen Unterschied, daß deren Verknüpfung im Molekül unterschiedlich ist[11].

3 Metallkomplexpigmente

In dieser Übersicht werden die Kupferphthalocyaninpigmente trotz ihrer in jeder Beziehung dominierenden Stellung ausgeschlossen, weil über sie wiederholt und umfassend berichtet worden ist[12].

Im Grunde ist es sehr erstaunlich, daß andere Metallkomplexpigmente in der Vergangenheit nur eine sehr bescheidene Bedeutung erlangt haben, wenn man bedenkt, welche wichtige Rolle die Metallkomplexe bei den wasserlöslichen Textilfarbstoffen spielen. Bis Ende der fünfziger Jahre ist über die altbekannten Metallkomplexe Parabraun und Pigmentgrün B nur noch ein weiterer Metallkomplex von größerer Bedeutung in den Handel gekommen, nämlich das 1941 von DuPont patentierte Greengold, der 1:2-Nickelkomplex des Azofarbstoffes aus *p*-Chloranilin und 2,4-Dihydroxychinolin. Der Grund für dieses bescheidene Ergebnis dürfte wohl darin liegen, daß es auf diesem Gebiet sehr schwierig ist, in *einer* Struktur, für technische Zwecke hinreichende Komplexstabilität, hohe Reinheit des Farbtones, Unlöslichkeit und hohe Lichtechtheit zu vereinen. In den letzten rund fünfzehn Jahren sind trotzdem die Anstrengungen wieder intensiviert worden; wobei vor allem die Beiträge der BASF hervorzuheben sind. Sie führten schließlich im Jahre 1969 zur Ausgabe eines neuen Metallkomplexsortimentes mit bisher drei Vertretern, nämlich:

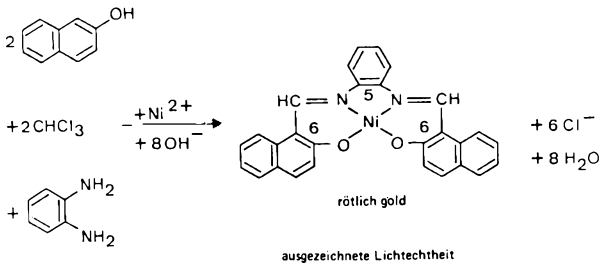
- Paliotolgelb 4G (heute: 1070) [Cu-Komplex]
- Paliotolgelb 3R (heute: 1770) [Ni-Komplex]
- Paliotolrot 3G (heute: 3170) [Ni-Komplex]

Aber auch andere Firmen sind in dieser Zeit nicht untätig geblieben; so hat z.B. CIBA-GEIGY an der OCCA 1973 ebenfalls ein neues Cu-Komplexpigment, unter der Bezeichnung Irgazingelb 5GT, in den Handel gebracht.

Anhand ausgewählter Beispiele werden im folgenden einige dieser Arbeiten kurz skizziert, vor allem unter Berücksichtigung der verschiedenen Strukturtypen.

Zur nachfolgenden Erläuterung sei im nächsten Formelschema vorerst auf die rechte Seite mit dem Metallkomplex hingewiesen.

Abb. 10



Ganz allgemein scheinen die Schwerpunkte der Entwicklung bei Komplexen zu liegen, die aus zweiwertigen Übergangsmetallionen (vor allem Cu, Ni, Zn) und organischen Liganden bestehen, bei denen das Metallion an

zwei deprotonierte phenolische Gruppen oder deprotonierte Aminogruppen und zusätzlich an Azomethin-Stickstoffe gebunden ist. Ein diesbezügliches typisches Strukturbeispiel ist durch den oben aufgezeichneten Metallkomplex illustriert.

Schon in den dreißiger Jahren ist von PFEIFFER eine große Zahl von Komplexen dieses Typs hergestellt worden. In den letzten Jahren sind die PFEIFFERschen Arbeiten meist durch Einsatz von neuen *o*-Hydroxyaldehyden oder neuen *o*-Diaminen und schließlich durch neue Synthesewege ergänzt worden.

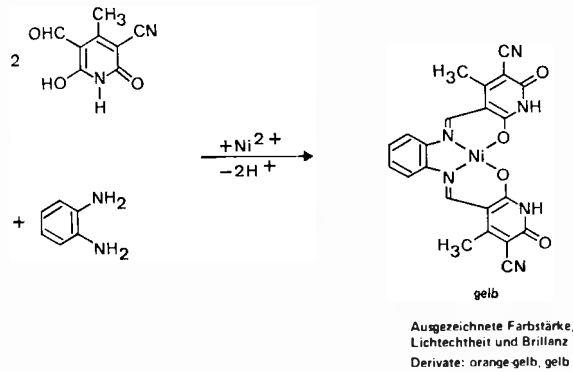
3.1

Ein Beispiel für eine solche Struktur mit neuem Syntheseweg ist im vorstehenden Formelschema enthalten, nämlich der 1956 von Interchemical zum Patent angemeldete Nickelkomplex der Di-Schiffschen Base aus 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd und *o*-Phenylendiamin. Sehr elegant wurde hier die Synthese (Formylierung, Kondensation und Metallisierung) in einem Schritt ausgeführt[13]. Charakteristisch für diesen Strukturtyp ist das Vorliegen von zwei äußeren Chelat-6-Ringen mit einem mittleren 5-Ring. Bis in die jüngste Zeit sind immer wieder Varianten dieser Grundstruktur zum Patent angemeldet worden.

3.2

Ein neuer heterozyklischer *o*-Hydroxy-aldehyd ist von BASF für die Darstellung von Bis-hydroxy-bis-azomethin-Komplexen verwendet worden, wie das folgende Beispiel zeigt[14]:

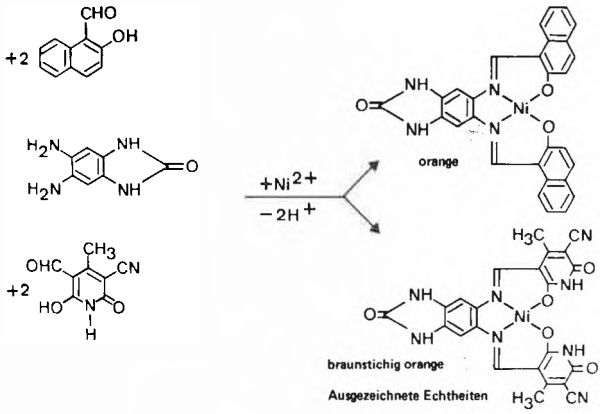
Abb. 11



3.3

Bei SANDOZ wurden durch Umsetzung von heterozyklischen Diaminen mit aromatischen oder heterozyklischen *o*-Hydroxyaldehyden und nachfolgender Metallisierung ebenfalls Pigmente mit ausgezeichneten Echtheiten gefunden. Zwei Beispiele gehen aus dem folgenden Formelschema hervor[15]:

Abb. 12

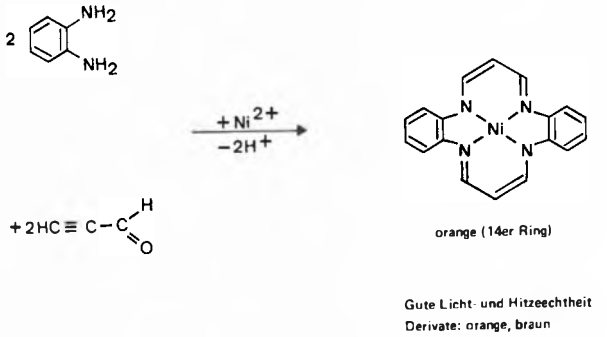


Daß die Benzimidazolon-Gruppierung die Pigmenteigenschaften günstig beeinflußt, ist in der Azopigment-Chemie seit der Einführung der HF-Marken von Hoechst bekanntgeworden; hier wurde diese Gruppierung zum erstenmal bei den Metallkomplexen eingesetzt.

3.4

Eine für das Pigmentgebiet ganz neue Komplexstruktur ließ sich 1967 die BASF schützen, wie im nächsten Formelbild gezeigt ist[16].

Abb. 13



Bei diesem Beispiel handelt es sich um den einzigen bekannten neuen makrozyklischen Komplextyp, der in den letzten Jahren zu einem Patent geführt hat.

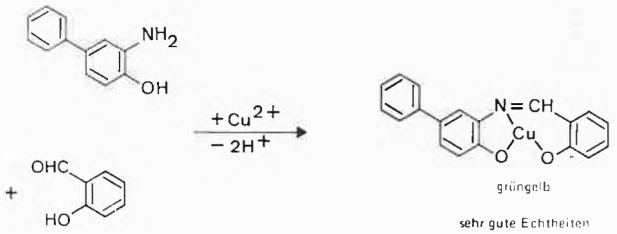
[7] ICI: EP 896916, 29.4.1959 und 16.3.1960.
[8] DuPont: AP 3334102, 27.2.1964.
[9] E.E. JAFFE und H. MATRICK, *J. Org. Chem. 33* (1968) 4004.
[10] A.D. AINLEY und R. ROBINSON, *J. Chem. Soc. 1934*, 1508.
[11] Siehe auch M. KLESSINGER und W. LÜTTKE, *Tetrahedron 19* (1962) Suppl. 2, 334.
[12] z.B.
- Phthalocyanine Technology, YALE L. MELTZER, *Chemical Process Review 42* (1970).
- Phthalocyanine Compounds, F.H. MOSER und A.L. THOMAS, ACS *Monograph 157* (1963).

[13] Interchemical Corp.: AP 2993065, 24.10.1956.
[14] BASF: DOS 2008938, 26.2.1970.
[15] SANDOZ: CH-Patentanmeldung 31.12.1971.
[16] BASF: DOS 1569667, 23.3.1967.

3.5

Ein weiterer interessanter Strukturtyp wurde in einigen Patenten von BASF[17] und GEIGY[18] beschrieben; ein diesbezügliches BASF-Beispiel ist nachstehend aufgezeichnet.

Abb. 14

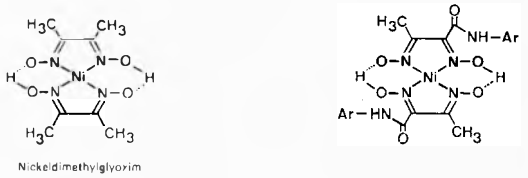


Das Metallion ist in diesen Komplexen nur dreifach koordiniert. Es ist daher nicht sehr überraschend, daß die vierte Koordinationsstelle durch einen weiteren einzähnigen Liganden, in Form eines Monoamines, abgesättigt werden kann. Es war aber nicht vorauszusehen, daß das Pigment auch dann noch überlackiertecht bleibt, wenn ein sehr langkettiges Amin, wie z. B. Stearylamin, angelagert wird[19].

3.6

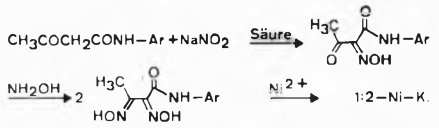
Ein letzter Strukturtyp, über den hier kurz berichtet werden soll, leitet sich vom altbekannten, als Pigmentfarbstoff unbrauchbaren, roten Nickeldimethylglyoxim ab, wie aus der Formelgegenüberstellung hervorgeht[20].

Abb. 15



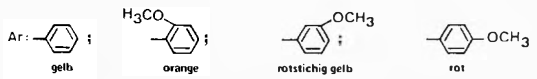
Die Synthese dieser neuen Metallkomplexpigmente ist auf folgendem Wege möglich:

Abb. 15a



Durch Variation des Ar-Restes kann ein relativ großer Farbtonbereich abgedeckt werden, wie die nachstehenden Beispiele zeigen:

Abb. 15b



Diese Metallkomplexpigmente zeichnen sich durch bemerkenswert gute Allgemeinechtheiten aus.

4 Anthrachinonpigmente

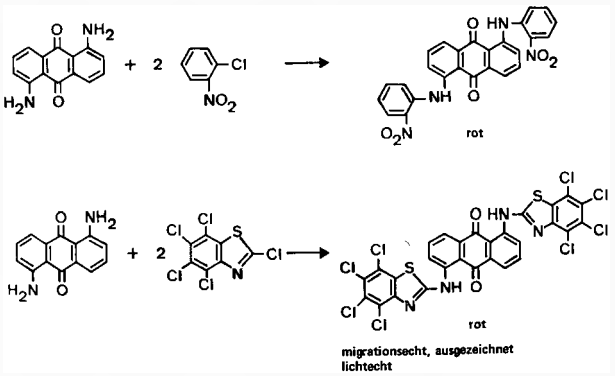
In diesem Kapitel werden einfache Anthrachinon- und Acylaminoanthrachinon-Pigmente behandelt.

4.1

Einfache Anthrachinonderivate

Es werden hier Farbkörper berücksichtigt, die sich vom 1-Aminoanthrachinon, 1,4-, 1,5- und 1,8-Diaminoanthrachinon ableiten, deren Aminogruppen durch Alkyl-, Aralkyl- und Arylreste substituiert sind und eigentlichen Pigmentcharakter besitzen. In diesem Bereich sind in den letzten zwölf Jahren 21 Patente erschienen. Die beiden interessantesten Pigmentfarbstoffe sind nachstehend aufgezeichnet[21]:

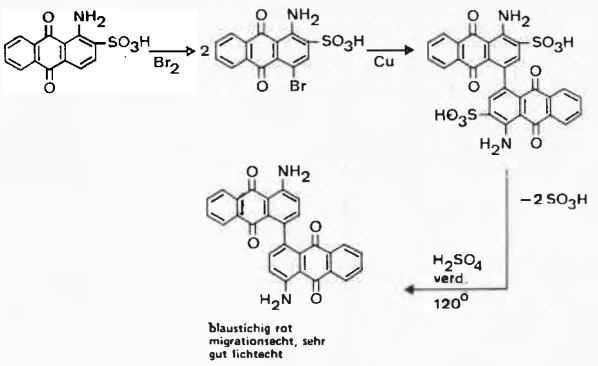
Abb. 16



Es ist überraschend, daß ein so einfaches Nitroderivat genügend unlöslich ist und als migrierechtes Vollpigment eingesetzt werden kann; gleich gute Eigenschaften werden auch dem symmetrischen, hochchlorierten Abkömmling zugeschrieben.

Mit dieser Reihe nah verwandt ist das in dem folgenden Formelschema aufgeführte blaustichigrote Pigment, mit verhältnismäßig einfachem Bau, und das als einziges Handelspigment freie Aminogruppen aufweist[22].

Abb. 17



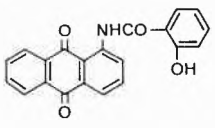
Das Pigment ist, in Kombination mit Molybdatorange, sehr geeignet zur Herstellung von neutralen Rottönen.

4.2 *Acylamino-anthrachinonpigmente*

4.2.1 Hydroxyl-haltige Abkömmlinge

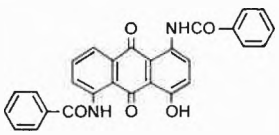
Von den fünf mit chemischer Struktur im Colour Index aufgeführten Acylamino-anthrachinon-Pigmenten enthalten drei Pigmente Hydroxylgruppen, von denen zwei typische Vertreter die folgenden Konstitutionen besitzen:

Abb. 18



Pigment Yellow 23
CI Nr. 60520

Helioechtgelb 6GL
(BAYER)



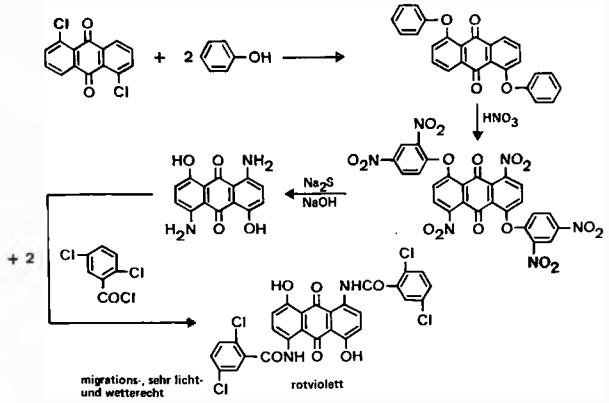
Pigment Red 85
CI-Nr. 63350

Indo Red MV-6640
(HARMON)

Im Strukturbereich dieser Pigmente sind eine Reihe von Erstanmeldungen bekanntgeworden, deren Ziele in Eigenschaftsverbesserungen liegen.

Als Weiterentwicklung von Pigment Yellow 23 sind diejenigen zu bezeichnen, bei denen der Salicylsäurerest zusätzlich mit Halogen[23] oder Benzoylaminogruppen[24] substituiert oder wo Diamino-anthrachinone mit halogenierten Salicylsäurechloriden acyliert wurden[25]. Ein neues Handelsprodukt hat sich daraus nicht ergeben. Pigment Red 85 wurde seinerseits weiterentwickelt durch Halogenierung im Benzoesäurerest allein[26] oder in Kombination mit einer zusätzlichen Hydroxylgruppe im Anthrachinonkern[27], wobei das folgende rotviolette Pigment interessante Eigenschaften aufweist. Im Formelschema ist zugleich noch ein möglicher Syntheseweg angegeben zum 4,8-Diaminoanthrarufin, dem eigentlichen Pigmentausgangsmaterial.

Abb. 19



4.2.2 Abkömmlinge mit mehrfacher –CONH-Gruppierung

Ein ziemlich sicheres Rezept, eine Verbesserung der Migrations- und Überlackierechtheit zu erzielen, ist eine Häufung von in organischen Lösungsmitteln unlöslich machenden Carbonamidgruppierung. In der nächsten Tabelle ist am Beispiel von Acylamino-anthrachinon leicht zu sehen, wie diese beiden Eigenschaften mit zunehmender Zahl der Carbonamidgruppen besser und schließlich perfekt werden.

Abb. 20

	Farbe	Migration PVC	Überlackierechtheit	Licht PVC
X = –NHCO–⟨⟩ Y = –H	gelb	1	4	2 – 3
X = –NHCO–⟨⟩–NHCO–⟨⟩ Y = –H	gelb	2 – 3	5	2 – 3
X = –NHCO–⟨⟩–NHCO–⟨⟩–NHCO–⟨⟩ Y = –H	gelb	5	5	3
X = –NHCO–⟨⟩–CONH–⟨⟩–NHCO–⟨⟩ Y = –NHCO–⟨⟩	scharlach	5	5	8

Mit dem letzten Tabellenbeispiel soll gezeigt werden, daß im Rahmen eines solchen generellen Aufbauschemas es oft gelingt, durch subtile Feinstrukturierung auch weitere zunächst noch nicht befriedigende Eigenschaften (in unserem Beispiel die Lichtechtheit) zu optimalisieren. Es ist allerdings zu erwähnen, daß im vorliegenden Falle mehr als 300 Pigmentstrukturen synthetisiert werden mußten, um ans Ziel zu kommen[27a].

Es sind denn auch in den letzten Jahren in 8 Patenten eine Reihe von Anthrachinonpigmenten mit steigender Zahl –CONH-Gruppen, und zwar 1-Acylamino- bzw. 1,4- und 1,5-Diacylamino-anthrachinone patentiert worden, die in der Acylkette mehr als eine Carbonamidgruppe enthalten, wie aus der nächsten Tabelle hervorgeht.

[17] BASF: DOS 1544404, 5.7.1966.
[18] GEIGY: Bg.P. 750914-16, Pr.E. 23.5.1969.
[19] CIBA-GEIGY: DOS 2133070, Pr.E. 3.7.1970 und 15.1.1971.
[20] BASF: DBP 1252341, 14.6.1966.
[21] BAYER: Bg.P. 703548, Pr.D. 7.9.1966.
BAYER: DOS 2059726, 4.12.1970.
[22] CIBA: SP 396264, 5.5.1960.
[23] American Cyanamid: AP 2833789, Pr. USA 30. 1.1956.
[24] GEIGY: Bg.P. 738784, Pr. CH 13. 9.1968.
[25] GEIGY: DOS 1951249, Pr. CH 11.10.1968.
CIBA-GEIGY: DOS 2116168, Pr. CH 3. 4.1970.
[26] CIBA: FP 1431276, Pr. CH 26. 3.1964.
[27] BAYER: Bg.P. 751408, Pr. D 3. 6.1969.
[27a] SANDOZ: DAS 1277477, Pr. CH 13.9.1963.
SP 452754, 3.7.1964.

Abb. 21

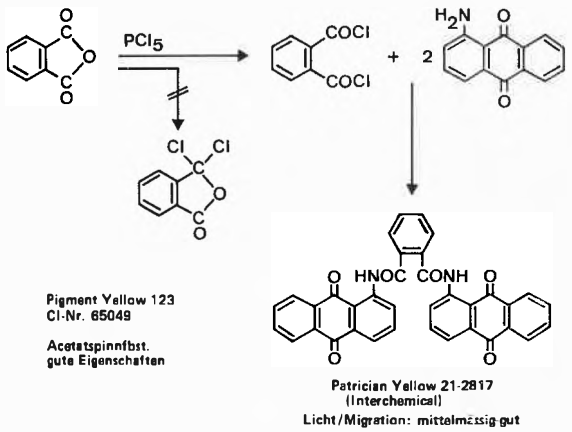
Typischer Acyl-Rest	Prioritätsjahr	Firma	
$-NHCO-C_6H_4-CONH_2$	1962	CIBA	28
$-NHCO-C_6H_4-NHCO-C_6H_4-NHCO-C_6H_4$	1963	SANDOZ	29
$-NHCO-C_6H_4-CONH-C_6H_4-NHCO-C_6H_4$	1964	SANDOZ	30
$-NHCO-C_6H_3(C_2O_2NH)$	1964	BASF	31
$-NHCO-C_6H_4-CONHC_4H_9$	1968	BAYER	32
$-NHCO-C_6H_4-CONH-NHCO-C_6H_4(Cl)$	1969	BAYER	33

Aus diesen Arbeiten ist bis jetzt noch kein Handelsprodukt hervorgegangen. Es zeigt einmal mehr, wie schwierig es ist, neben perfekter Migrations- und Überlackierechtheit noch eine Reihe weiterer wichtiger Eigenschaften, wie hohe Licht- und Wetterechtheit, hohe Hitzestabilität, interessante Farbnuance, gute Farbstärke, usw. in einer Struktur gleichzeitig unterzubringen und den Gestehungspreis in vertretbaren Grenzen zu halten.

4.2.3 Abkömmlinge mit zwei Carbonamidgruppen, kombiniert mit hohem Molekulargewicht

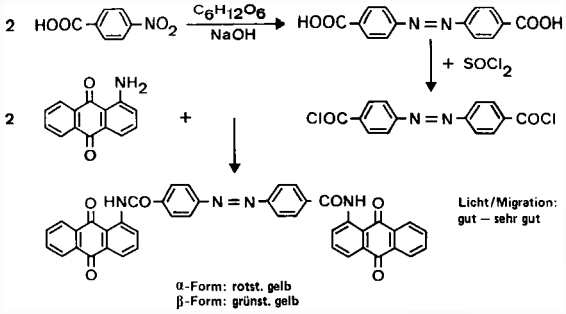
Acylamino-anthrachinonpigmente mit hohem Molekulargewicht und 2 Carbonamidgruppierungen lassen sich leicht durch Kondensation von 2 Mol Aminoanthrachinonen mit 1 Mol Dicarbonsäurechloriden herstellen. Ein bekanntes Handelsprodukt zeigt das nächste Formelbild.

Abb. 22



Dieses Grundschema ist zwecks Eigenschaftsverbesserungen sowohl im Anthrachinonteil wie in der Dicarbonsäure in den letzten zwölf Jahren in 12 Patenten abgewandelt worden. Man hat hier ebenso, wie in anderen Klassen, Pigmente mit verschiedenen Kristallmodifikationen entdeckt. Ein Beispiel eines solchen polymorphen Pigmentes ist im folgenden Schema mit seiner Synthese aufgezeichnet[34].

Abb. 23



Das Pigment ist rotstichig gelb, wenn es kalt in organischen Lösungsmitteln, in Gegenwart von Salz, gemahlen wird, dagegen grünstichig gelb, wenn es trocken und heiß mit Salz gemahlen wird. Die Röntgenspektren zeigen eindeutig, daß es sich um zwei verschiedene Kristallmodifikationen handelt.

5 Neue chromophore Systeme mit Pigmentcharakter

Es wird hier der Begriff «Neuer Chromophor» relativ großzügig gehandhabt und auch dann von einem neuen Chromophor gesprochen, wenn er bekannte Elektronendonatoren- und -akzeptoren aufweist wie beispielsweise diejenigen des Indigos, jedoch in eine neue Struktur eingebaut ist, oder wenn er erstmals in Pigmentfarbstoffen zur Anwendung kommt.

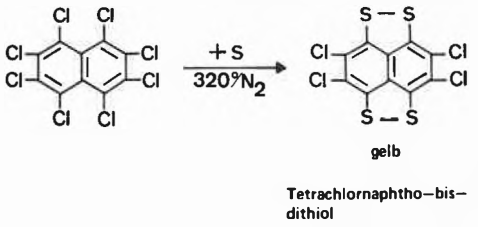
Neue chromophore Systeme interessieren den Pigmentsynthetiker ganz besonders, können doch von ihnen außerordentliche Impulse und neue Möglichkeiten ausgehen. In diesem Zusammenhang seien als Beispiele etwa die Beiträge und deren Auswirkungen erwähnt von H. de Diesbach und K. van der Weid im Jahre 1927 im Kupferphthalocyaninbereich, von H. Liebermann 1934 auf dem Chinacridongebiet und B. D. Tilak und E. F. Pratt in den Jahren 1953–55 durch die Auffindung und Strukturaufklärung des Phthaloylindolizin-Chromophors.

Anhand der folgenden Formelschematas wird auf einige dieser neuen Chromophore formal in Aufbau, Struktur und Eigenschaften, geordnet nach erzielbaren Farbtönen, hingewiesen.

5.1

Im Gelbbereich konnte eine einfache Bis-dithiolstruktur gefunden werden, wie aus dem nächsten Schema hervorgeht[35]:

Abb. 24

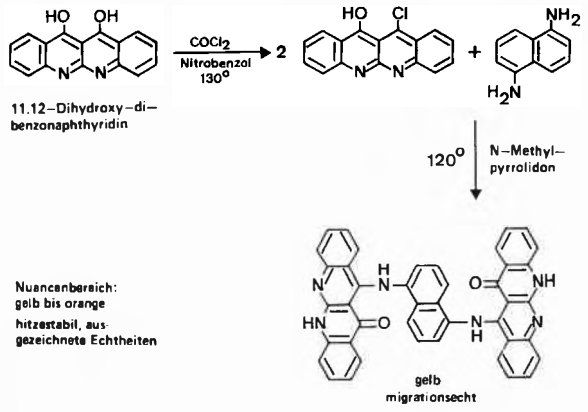


Bemerkenswert ist die gute Lichtechtheit, die in Lacken das Niveau des Pigment Yellow 108, CI-Nr. 68420 (Anthrapyrimidingelb), erreicht.

5.2

Ebenfalls Gelbpigmente mit sehr guten Eigenschaften sind auf folgendem Weg herstellbar[36]:

Abb. 25

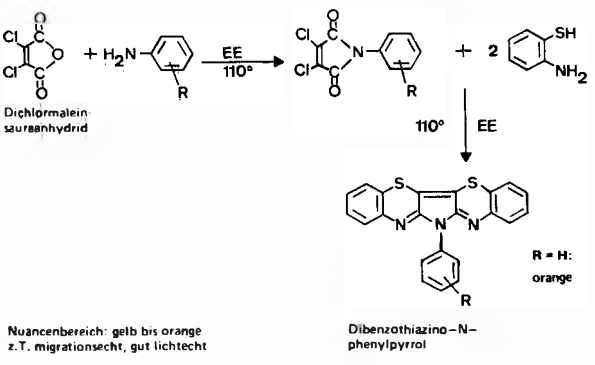


Es resultiert ein verbrücktes Bis-(dibenzonaphthyridinon).

5.3

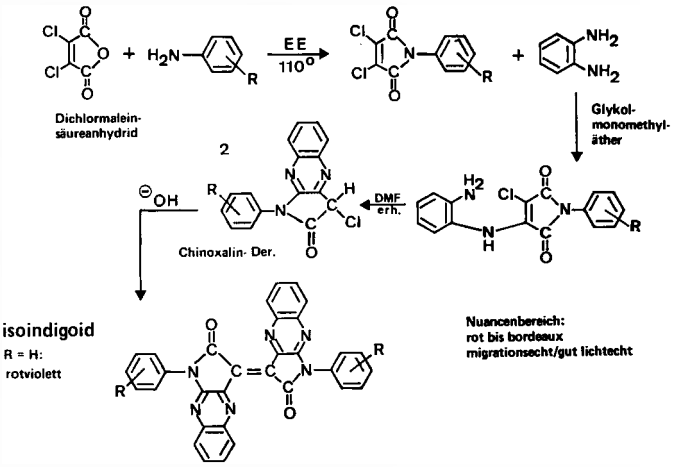
Der Bereich der gelben bis bordeaux Farbtöne ist neu erschlossen worden mit Strukturen, deren maßgebliche Ausgangsmaterialien Dichlormaleinsäureanhydrid und *o*-Aminothiophenol bzw. *o*-Phenylendiamin sind, wie aus den nächsten beiden Formelbildern hervorgeht[37]:

Abb. 26



Einen anderen Reaktionsverlauf erhält man, wenn anstelle von *o*-Aminothiophenol *o*-Phenylendiamin verwendet wird[38]:

Abb. 27

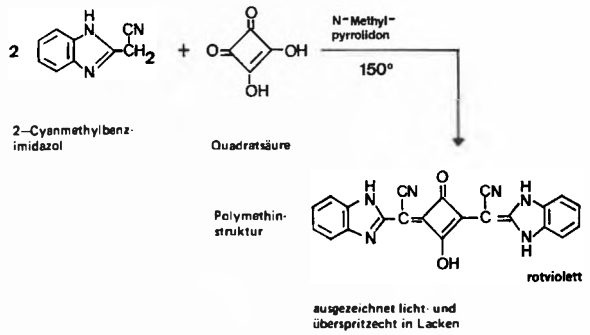


Es resultiert eine isoindigoide Struktur mit eingebautem Chinoxalin-Bestandteil. Es sind auf dieser Basis rote bis bordeaux-farbene Pigmente herstellbar, mit gut migrations- und lichtechten Spitzenvertretern.

5.4

Zu neuen rotvioletten Pigmenten, mit Polymethinstruktur, in Lacken ausgezeichnet licht- und überlackierecht, gelangt man durch Kondensation von 2 Molen 2-Cyanmethylbenzimidazol mit 1 Mol Quadratsäure, auf folgendem Weg[39]:

Abb. 28

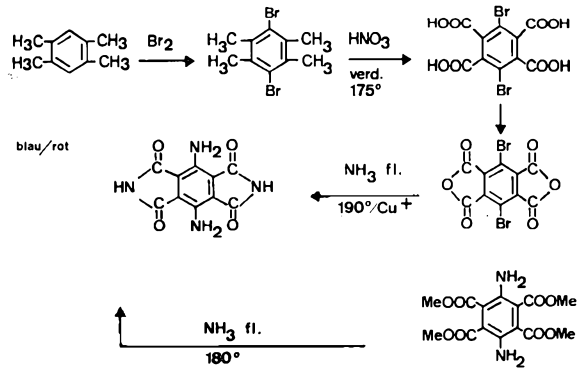


[28] CIBA: Bg.P. 629484, Pr. CH 13.3.1962/15.2.1963.
[29] SANDOZ: FP 1407958, Pr. CH 13.9.1963.
[30] SANDOZ: FP Add. 88611, Pr. CH 3.7.1964/17.7.1964.
[31] BASF: FP 1428199, Pr. D 25.2.1964/5.12.1964.
[32] BAYER: Bg.P. 735216–8, Pr. D 26.6.1968.
[33] BAYER: Bg.P. 750485, Pr. D 17.5.1969.
[34] SANDOZ: Bg.P. 744022, 14.1.1969.
[35] Amer. Cyanamid: AP 3636048, 29.1.1968 und 15.7.1970.
[36] BASF: DAS 1246912, 11.9.1964.
[37] BASF: FP 2005669, Pr. D 5.4.1968;
[38] BASF: FP 1410733, Pr. D 8.10.1963. Siehe auch: P. DIMROTH und F. REICHENEDER, *Angew. Chem. 81* (1969) 742.
[39] BASF: DOS 2010095, 4.3.1970.

5.5

Neue blaue Pigmente wurden in Form von Pyromellitsäure-Abkömmlingen gefunden. Als Beispiel für diese Klasse ist nachstehend das 1,4-Diamino-pyromellitsäure-di-imid mit seiner Synthese aufgeführt[40].

Abb. 29



Das Pigment färbt PVC migrationsecht rotstichig blau; es ist dank seiner hohen Hitzestabilität ferner geeignet zum Spinnfärben von Polyamid- und Polyesterfasern. Man erhält bei dieser Applikation jedoch rote Farbtöne, weil sich das Pigment in der Faser löst und in monomolekularer Schicht rote Farbe besitzt.

6 Bilanz und Ausblick

6.1 *Bilanz*

Es wird nun noch für die Periode 1960–1972 die Bilanz gezogen und festgestellt, welche Ergebnisse die Fortschritte in der Chemie organischer Pigmentfarbstoffe gebracht haben. Neben den schon betrachteten Gruppen ziehen wir noch vier weitere Pigmentklassen in unsere Beurteilung ein, nämlich: Azopigmente, Isoindolinone, Azine (inkl. Dioxazine) und Phthaloylindolizine. Diese letzteren Gruppen deshalb, weil sie im gleichen Zeitraum ebenfalls entscheidende Weiterentwicklungen erfahren haben, wie auch aus Publikationen der Herren K. RONCO[41], A. PUGIN[42, 43], J. VON DER CRONE[42] und W. JENNY[44] hervorgeht.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen:

1. Grundlegende Erfindungen und Forschungsergebnisse der fünfziger Jahre haben Anlaß gegeben zu erweiterten und vertieften Forschungsanstrengungen in diesen Gebieten mit dem Ergebnis, daß in der Beurteilungsperiode zahlreiche neue hochwertige Handelsprodukte zur Ausgabe gelangten. Als Beispiele solcher Entwicklungen seien erwähnt:
   - Azo-Kondensationspigmente im Cromophthalsortiment der CIBA
   - Azopigmente mit heterozyklischen Kupplungskomponenten im Permanent-HF-Sortiment von Hoechst
   - Isoindolinonpigmente im Irgazinsortiment von GEIGY
   - Chinacridonpigmente in Sortimenten von DuPont, Hoechst, SANDOZ und anderen Firmen.
2. Durch maßgebliche chemische Weiterentwicklungen in an sich bekannten Strukturbereichen oder auf der Basis schon vorhandener, aber nicht voll befriedigender Handelsprodukte wurden zahlreiche Erfindungen gemacht, denen der Charakter hochwertiger Pigmente zukommt. Einzelne dieser Forschungsergebnisse liegen schon heute in Form neuer Handelsprodukte vor, anderen sind solche potentielle Möglichkeiten zuzuschreiben.

   Als Beispiele wären hier etwa zu erwähnen:
   - Neue Anthrachinonpigmente mit Eingang in die Sortimente von BAYER und CIBA
   - Neue Azin- und Dioxazinpigmente in den Sortimenten von BAYER, CIBA und GEIGY
   - Neue Metallkomplexpigmente vom Typus der Paliotole von BASF
   - 2,3-Phthaloylindolizinpigmente, mit potentiellen Möglichkeiten zu Handelsprodukten
3. Die gefundenen neuen chromophoren Systeme haben neue wertvolle Pigmentstrukturen eröffnet, die an sich oder in Form von Weiterentwicklungen zu neuen interessanten Handelsprodukten führen können.
4. Es wurden wertvolle generelle Zusammenhänge gewonnen zwischen Konstitution und bestimmten Pigmenteigenschaften (z. B. Migrations- und Überlackierechtheit), welche heute die Strukturierung neuer Modellpigmente mit perfekten Eigenschaften in diesen Richtungen sehr viel leichter machen. Bei anderen wichtigen Eigenschaften, wie etwa bei Farbton, Licht- und Wetterechtheit, Stabilität gegen Lösungsmittel, sind die Beziehungen zur Konstitution noch immer wenig durchsichtig.

6.2 Ausblick

Versucht man zu beurteilen, welche Faktoren für die künftige Entwicklung der Chemie der Pigmentfarbstoffe maßgeblich sein könnten, so sind in erster Linie drei Faktoren zu berücksichtigen: 1. die von den Pigmentfarbstoff-Verarbeitern gestellten Ansprüche, die heute noch nicht voll befriedigt sind, 2. Anforderungen, die sich aus neuen künftigen Applikationstechniken ergeben könnten, und 3. Probleme, die aus der Ökologie und Toxikologie resultieren.

Bei den ungelösten Echtheitsproblemen wäre etwa hinzuweisen auf Pigmente mit extremen Licht- und Wetterechtheiten im Bereich der grünstichigen Gelb-, neutralen Orange-, Rot- und Carmin-Töne, verbunden mit hoher Farbtonreinheit.

Ein beträchtlicher Teil der Forschungskapazität wird beansprucht werden zur Lösung von ökologischen und toxikologischen Problemen, die sich im Zusammenhang

mit der Produktion von Pigmentfarbstoffen oder deren Verwendung ergeben. Sollten durch gesetzliche Verfügungen chrom- und bleihaltige anorganische Pigmente teilweise oder gänzlich verboten werden, so wären durch die organische Pigmentchemie und -physik dringende und anspruchsvolle Probleme zu lösen. Sie werden zum Teil schon jetzt vorsorglich bearbeitet.

Wenn man annimmt, daß im kommenden Jahrzehnt die wirtschaftliche Bedeutung der organischen Pigmentfarbstoffe im Vergleich zu den Textilfarbstoffen mindestens gleichbleibt – eine Annahme, die durch die zu erwartende Entwicklung der Verbraucherindustrien sehr gerechtfertigt scheint – und man ferner die noch zu lösenden Probleme berücksichtigt, so sind auch weiterhin beträchtliche Forschungsanstrengungen im Bereich der Chemie der organischen Pigmentfarbstoffe nötig. Für den engagierten, fähigen und phantasievollen Synthetiker bleibt somit nach wie vor ein weites, zwar anspruchsvolles, aber stets sehr interessantes Betätigungsfeld offen.

[40] SANDOZ: SP 421987, 28.11.1961.
B. MANUKIAN, *Helv. Chim. Acta 44* (1961) 1922.

[41] K. RONCO, Neue Möglichkeiten zur Herstellung von Azopigmenten, *XIe Congrès Fatipec 1972*, S. 219.

[42] A. PUGIN und J. VON DER CRONE, Chemie und Eigenschaften von neuen Pigmenten der 4,5,6,7-Tetrachlorisoindolin-1-on-Reihe, *Farbe u. Lack 72* (1966) 206.

[43] A. PUGIN, Influence de la constitution sur la nuance et les propriétés des pigments dioxaziniques, *Double liaison*, 1963, S. 59.

[44] W. JENNY, Zur Bildungsweise der 1-substituierten 2,3-Phthaloylpyrrocoline, *Österr. Chem.-Ztg. 64* (1963) 295.

Kurze Mitteilungen

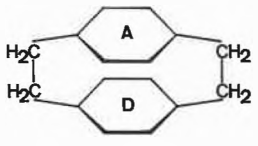
Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Zwei isomere 4,7,12,15-Tetramethoxy-[2.2] paracyclophane*

Summary

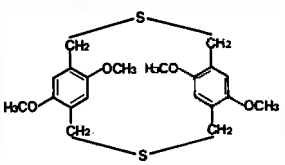
The Hofmann-1,6-elimination reaction of 2,5-dimethoxy-4-methyl-benzyl-trimethylammonium hydroxyde led to a mixture of 2,5-dimethoxy-4-hydroxymethyl-toluene, di-(2,5-dimethoxy-4-methyl-benzyl)-ether and the two possible cyclic dimers of 2,5-dimethoxy-quinodimethane. The structure of these compounds was confirmed by NMR and mass spectra analyses.

Wir haben uns im Rahmen einer Untersuchung «intramolekularer Charge-Transfer-Komplexe» in der Cyclophanreihe auch mit der Synthese von [2.2] Paracyclophanen beschäftigt, in welchen der eine Benzolring (D) Elektronendonator- und der andere Benzolring (A) Elektronenakzeptoreigenschaften besitzt[1].

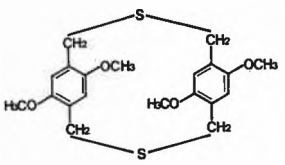


Substituenten:
in A: NO_2, CN, Keto-O
in D: CH_3, OH, $N(R)_2$

Eine kürzlich von REBAFKA und STAAB[2] publizierte Arbeit über ein «intramolekulares Chinhydron» veranlaßt uns, nachfolgend über die Synthese der zwei isomeren 4,7,12,15-Tetramethoxy-[2.2]paracyclophane 6a und 6b zu berichten. Die genannten Autoren haben sowohl bei der direkten Photolyse der beiden Tetramethoxy-dithia-[3.3]paracyclophane 1a und 1b in Triäthylphosphit als auch bei der Gasphasenpyrolyse der entsprechenden Disulfone nur das Isomere 6b mit gestaffelter Anordnung der Methoxygruppen erhalten.



(1a)

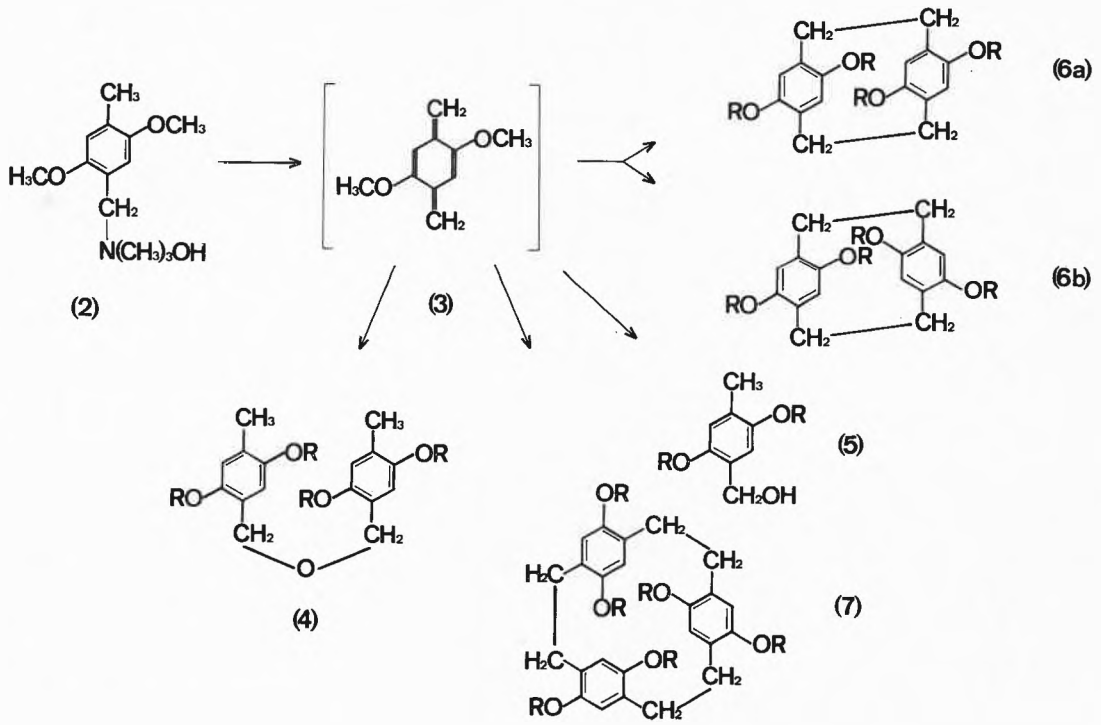


(1b)

* Eingegangen am 25. Februar 1974. Teilweise vorgetragen am 5. Internationalen Farbensymposium in Basel (24. bis 28. September 1973). Vgl. auch *Chimia 27* (1973) 641.

[1] Zur Problemstellung vgl. auch J.W. VERHOEVEN *et al.*, *Tetrahedron Letters 1973*, 1649. Zu dem Fall der «intramolekularen Chinhydrone» vgl. die Anmerkung am Schluß dieser Mitteilung.

[2] W. REBAFKA und H.A. STAAB, *Angew. Chem. 85* (1973) 831.



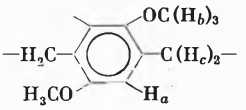
Wir haben gefunden, daß das Isomere mit pseudogeminaler Konfiguration (6a) durch Hofmann-1,6-Eliminierung mit 2,5-Dimethoxy-4-methyl-benzyl-trimethylammonium-hydroxyd (2) darstellbar ist. Diese Eliminierungsreaktion wurde schon von TAYLOR und KOLESINSKI[3] beschrieben. Die Autoren begnügten sich aber mit der Isolierung und Untersuchung der schwerlöslichen linearen Polymere.

Der toluollösliche Anteil (etwa 50%) aus der Eliminierungsreaktion wurde säulenchromatographisch (Alox II neutral, Hexan/Essigester 80/20) aufgetrennt. In den ersten Fraktionen konnte durch gekoppelte GC/MS die Anwesenheit der isomeren zyklischen Dimere 6a und 6b nachgewiesen werden. Die Ausbeuten der beiden Ringsysteme betragen 34% für 6b und 2 bis 3% für 6a. Diese Fraktionen enthalten noch zyklisches Trimeres 7 und den Dibenzyläther 4 (Ausbeute $< 1\%$). In den letzten Fraktionen der Säulenchromatographie liegt der Benzylalkohol 5 rein vor (Ausbeute etwa 1%, Smp. 76 bis 78°). Zur Gewinnung der reinen Verbindungen 6a und 6b müssen diese vom zyklischen Trimeren 7 und dem Dibenzyläther 4 getrennt werden. Dies gelingt gaschromatographisch (3% XE-60) und durch fraktionierte Kristallisation aus absolutem Äthanol.

Die beiden Tetramethoxy-[2.2]paracyclophane ergeben – auch in bezug auf die Intensität der Fragment-Ionen – praktisch identische Massenspektren. Ein merklicher Unterschied zeigt sich in den R_f-Werten auf Kieselgelplatten ($\Delta \sim 0{,}1$) und im Schmelzverhalten. Kristalle des Ringsystems 6a schmelzen – im Gegensatz zu 6b (Smp. 120 bis 121°) – erst bei etwa 230° (unkorr.)[4].

Einen weiteren, für die Strukturzuordnung wichtigen Unterschied zwischen 6a und 6b zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1). In den beiden isomeren Dithia-[3.3]paracyclophanen 1a und 1b findet man für die aromatisch gebundenen Protonen (H_a) die gleiche chemische Verschiebung (δ 6,61 ppm). Mit dem Übergang in die [2.2]Paracyclophan-Struktur ist erwartungsgemäß eine diamagnetische Verschiebung der H_a-Protonen verbunden. Der δ-Wert des Isomeren mit pseudo-

Tabelle 1. Chemische Verschiebung der Protonen in 1a, 1b, 6a, 6b und 4. Vergleich mit 2,5-Di-chlormethyl-hydrochinondimethyläther (8), 2,11-Dithia-[3.3]paracyclophan (9) und [2.2]-paracyclophan (10). Spektren aufgenommen in $CDCl_3$ mit TMS als internem Standard (100 MHz, δ in ppm)



	H_a	H_b	H_c
8	6,88 (S)	3,81 (S)	4,58 (S)
1a[d]	6,61 (S)	3,74 (S)	4,07/3,92/3,52/3,37[e]
1b[d]	6,61 (S)	3,67 (S)	4,51/4,36/3,34/3,19[e]
9[f]	6,84 (S)	–	3,80 (S)
6a	5,88 (S)	3,64 (S)	3,57/3,48/2,64/2,56[e]
6b	6,10 (S)	3,66 (S)	3,20/3,12/2,69/2,61[e]
10[g]	6,37 (S)	–	3,03 (S)
4	6,71/6,98 (2S)	3,80/3,77 (2S)	4,62 (2,22 Aryl-CH_3)

d Versuchsweise Zuordnung (Smp. 1a: 215 bis 217°, 1b: 242 bis 246°; vgl. dazu auch REBAFKA und STAAB, *loc. cit.*[2]). *e* AA'BB'-Spektrum (angegeben sind die vier intensivsten Signale). *f* F. VÖGTLE, *Chemiker-Ztg. 94* (1970) 316. *g* Aufgenommen in $CDCl_3$ + DMSO

geminaler Konfiguration (6a) liegt bei 5,88 ppm, derjenige für die *pseudoortho*-Konfiguration (6b) bei 6,10 ppm. Eine verstärkte Abschirmung der H_a-Protonen wurde auch im analog aufgebauten 4,7,12,15-Tetramethyl-[2.2]paracyclophan (mit verdeckter Anordnung der Methylgruppen) gefunden[5]. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß sich die unterschiedliche Stellung der Methoxygruppen in den zwei Isomeren auch auf die chemische Verschiebung der aliphatisch gebundenen Brückenprotonen (H_c) auswirkt. Beim Isomeren 6a liegen A- und B-Teil des AA'BB'-Spektrums merklich weiter auseinander.

Anmerkung bei der Korrektur: REBAFKA und STAAB haben inzwischen auf photochemischem Wege auch das pseudogeminale Tetramethoxy[2.2]paracyclophan darstellen können. Aus dieser Verbindung wurde das intramolekulare Chinhydron mit pseudogeminaler Konfiguration synthetisiert (Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Freiburg im Breisgau am 14. Januar 1974 und Privatmitteilung).

Wir sind den Herren Dr. H. ABEGG, F. RASCHDORF (GC und GC/MS-Kopplung), Dr. H. FUHRER (NMR) und Dr. H. HÜRZELER (MS) aus der Zentralen Funktion Forschung der CIBA-GEIGY AG in Basel für instrumentalanalytische Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

ALEXANDER DAVATZ und
WALTER JENNY*

Institut für organische Chemie der Universität Bern und CIBA-GEIGY AG, Basel,
Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe und Chemikalien

* Anfragen sind zu richten an W. J., CIBA-GEIGY AG, Basel.

[3] L. D. TAYLOR and H. S. KOLESINSKI, *Polymer Letters 1* (1963) 117–9.

[4] Die beiden isomeren 4,7,12,15-Tetramethyl-[2.2]paracyclophane zeigen eine Schmelzpunktdifferenz ähnlicher Größenordnung (*pseudoortho*-Konfiguration: 105 bis 107°, pseudogeminale Konfiguration 230 bis 231°). Vgl. TETSUO OTSUBO *et al.*, *Tetrahedron Letters 1971* (Nr. 50) 4805.

[5] TETSUO OTSUBO *et al.*, *Tetrahedron Letters 1971* (Nr. 50) 4803.

An Electronically Integrating Actinometer for Quantum Yield Determinations of Photochemical Reactions *

Summary

An electronically integrating actinometer is described which is designed to provide routinely continuous reading under daylight conditions of the light flux absorbed in the photochemical sample solution and to exclude experimental errors due to manual handling in chemical actinometry. The detector system is based on the measuring of the flux difference in front and behind the sample cell using the absorption-fluorescence capacity of rhodamine B scintillator coupled with silicon semiconductor photoelements. The differential flux measurement is independent of incident wavelength and proportional to the light quanta absorbed, and it can be programmed to proceed until a preset number of light quanta is absorbed.

Introduction

Conventional determinations of photochemical quantum yields (Φ) are based on the measurement of the total light quanta absorbed in the sample solution as compared to a photochemical reference system of known quantum yield (chemical actinometer)[1]. The principal drawbacks of such measurements are that they are time consuming and that they must be done in the dark. This often results in relatively low precision.

In the following we describe an electronically integrating ("black box" instrument) actinometer designed to provide continuous recording of the light flux absorbed in the sample solution, and to exclude experimental errors due to manual handling. The system also includes the following features: (1) A compact and mechanically solid housing for the optical components, sample cell, etc., which fits neatly behind the exit of a light source in such a way that readings can also be taken under daylight conditions. (2) Provision for adequate measuring accuracy at relatively broad incident wavelength bandwidths (< 50 nm) as available from interference filter systems and monochromators. (3) Differential measurements of the light flux in front and behind the sample cell. (4) Flux measurement independent of incident wavelength. (5) Initial calibration of the integrator using conventional chemical actinometry. (6) Additional operating convenience such as automatic interruption of the photolysis at a preset number of light quanta absorbed.

Some of these features have been incorporated in other counters described in the literature. YIP and DICKINSON[2] constructed a simple digital integrator for the determination of the light flux. However, measurements were restricted to the direct use of a photomultiplier and to the light entering the sample cell. A similar approach was chosen by SCHULTZE and VOGEL[3] in which a photoresistor was substituted for a

* Received March 12, 1974.

[1] J. G. CALVERT and J. N. PITTS, Jr., *Photochemistry*, John Wiley & Sons, New York 1966, p. 587, 795.

[2] R. W. YIP and D. R. DICKINSON, *J. Sci. Instrum. 43* (1966) 758.

[3] H. SCHULTZE and H.-R. VOGEL, *Mol. Photochem. 5* (1973) 223.

photomultiplier. This modification appears to be even less satisfactory since the linearity of the integrator function cannot easily be obtained. BIRGE and JOHNSON[4] introduced a differentially measuring and wavelength-independent thermistor system at the expense of the integration function. Alternatively, the use of optical scintillators, which completely absorb light of a wide range of wavelengths and convert it with constant quantum efficiency to fluorescence emission, offers a more convenient way to operate an actinometer system at constant wavelength independent of the wavelengths used photochemically. YGUERABIDE[5] and MELHUISH[6] have shown that solutions of rhodamine B in ethylene glycol can serve as an adequate light-stable scintillator. The quantum efficiency of fluorescence proved to be completely independent of incident wavelength in the region 220–590 nm. Fluorescence of rhodamine B centers at 600 nm, in which region a variety of optoelectronic measuring elements are available. HEINZELMANN and LABHART[7] have used rhodamine B successfully in combination with electrical light measurements for actinometric purposes.

Instrumental Design

The design of our instrumentation is given in Figs. 1 to 3. Figs. 1 and 2 show the *detector unit (D)* composed of a thermostated *(T)* black anodized aluminium housing attached to the exit slit *(S_2)* of a monochromator *(Mo)*, and an electronically controlled shutter *(Sh)* behind which a beam splitter *(B)* (a polished thin quartz plate) reflects a portion of the radiation *(ca.* 4,9% at 300 nm[8]) onto a quartz cell C_1 (path length 4 mm) containing a 3 g/liter solution of rhodamine B in ethylene glycol[5]. The main beam continues through the sample quartz cell *(C_3*, path length 1 cm) to a closely fitted second scintillator cell *(C_2)* similar to C_1, which compensates for incomplete absorbance in C_3. A magnetic stirring motor *(SM)* is placed below C_3. The fluorescence photon fluxes are measured by silicon semiconductor photoelements, P_1 and P_2 (AEG BPY 71[9]), which are mounted at a distance of *ca.* 5 mm behind C_1 and C_2. These photoelements were chosen instead of photomultipliers in order to avoid the necessity for a highvoltage power supply. They exhibit a very satisfactory linear relationship between the incident quanta flux and the voltage produced (0 to 100 mV at 2 KΩ). Moreover, the dimension of the light-sensitive photoelement surface (9 × 20 mm) suffices to cover the entire lighted region of a conventional rectangular 1-cm uv cell. The edges of the cells are masked *(M)* in order to prevent incident flux being piped through the cell walls directly to the photoelements.

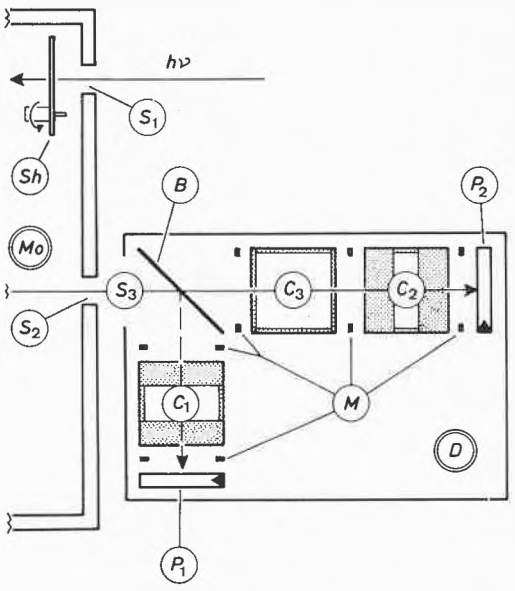


Fig. 1. Diagram of the detector unit *(D)*

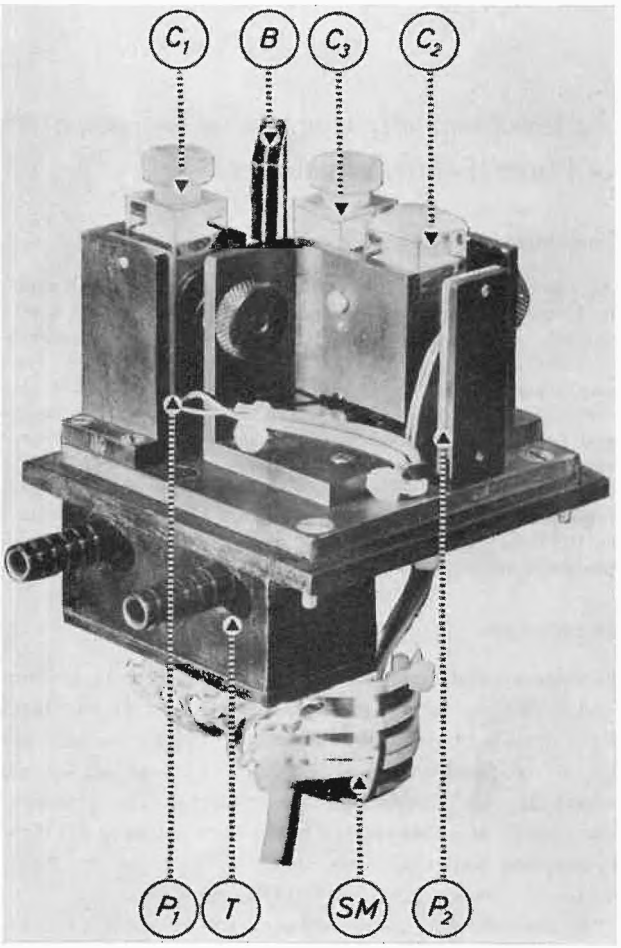


Fig. 2. View of the detector unit (without removable top)

B = Beam splitter, $C_{1,2}$ = scintillator cells, C_3 = sample cell, *M* = cell masks, *Mo* = monochromator, $P_{1,2}$ = photoelements, $S_{1,2}$ = entrance and exit slits of monochromator, S_3 = window of detector housing, *Sh* = mechanical shutter, *SM* = magnetic stirring motor, *T* = thermostated platform

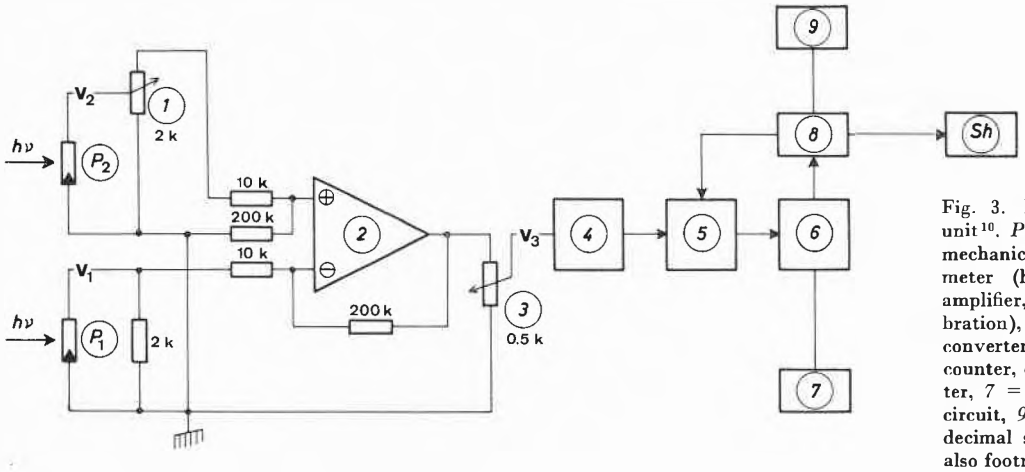


Fig. 3. Diagram of the integrator unit[10]. $P_{1,2}$ = Photoelements, *Sh* = mechanical shutter, *1* = potentiometer (balance), *2* = differential amplifier, *3* = potentiometer (calibration), *4* = voltage-to-frequency converter, *5* = decimal-place pre-counter, *6* = four-digit decimal counter, *7* = counter display, *8* = logic circuit, *9* = four-digit binary coded decimal switch (preset selector); see also footnote[11]

The diagram of the *integrator unit* is shown in Fig. 3. The parallel arrangement of the compensating photoelement P_2 and the 10-turn potentiometer *1* (Beckman Helipot 7246) provides for balancing of the differential amplifier *2* (gain 20) to 100 % light transmission in the sample cell *(C_3)*, and the second precision potentiometer *3* for the additional choice of a correction factor (calibration). Converter *4* operates with a minimum convertible voltage of 1 mV and exhibits linearity of the output frequency with input voltage in the range of 10 mV to 1 V within ±1 %. The temperature drift (−0,2 %/°C) of the four-layer diode (Motorola-1N5158) in *4* is eliminated by thermostatic control. The sawteeth pulses are received by a four-digit decimal counter *(6)*, with display *(7;* Omnicont Mo 5P), *via* a signal converter to TTL standards and an adjustable decimal-place pre-counter *(5)*. The displayed pulse sum is consequently[11] proportional to the number of light quanta absorbed in the sample cell *(C_3)* at any moment during the irradiation experiment, and it is independent of intensity fluctuations of the light source and changes in extinction of the sample solution. The logic circuit *8* interrupts as soon as the displayed pulse sum reaches a value which can be preset with a four-digit binary coded decimal switch *(9;* Omnicont CS 401-001), and it activates the mechanical shutter *Sh*.

Applicatory Extensions and Restrictions

Several complementary alterations to this actinometer system are possible without major changes in the basic units (detectors and integrators). *E.g.*, uv spectrometric product analysis in the present version requires transfer of the sample cell *(C_3)* into a spectrophotometer. Appropriate slits in the cell holder of C_3 and the removable top of the detector housing could allow for simultaneous spectrophotometric monitoring of the sample solution with irradiation, using the cross beam principle *(cf.*[3]*)*. In a simpler version, albeit limited to monitoring the optical density changes of the sample solution at the excitation wavelength, the necessary modification would be restricted to a minor addition to the differential amplifier circuit. Thus, the light intensity measurements at P_1 could be used to normalize the transmission value obtained at the exit of the amplifier *2 via* a variable gain amplifier.

Quantum yield measurements of strongly fluorescent photochemical systems require that the sample solutions are fully absorbing the incident light. In addition, recording of light emission by photoelement P_2 has to be avoided, *e.g.* by setting potentiometer *1* to zero.

Control Measurements and Calibration

The linearity of the reading of light transmission at 366 nm was checked using ethanolic solutions of MICHLER ketone of various concentrations. For this

[4] R.R. BIRGE and D.C. JOHNSON, *Rev. Sci. Instrum. 41* (1971) 1231.
[5] J. YGUERABIDE, *Rev. Sci. Instrum. 39* (1968) 1048.
[6] W.H. MELHUISH, *J. Opt. Soc. Amer. 52* (1962) 1256, *54* (1964) 183; *J. Physic. Chem. 65* (1961) 229.
[7] We thank Professor H. LABHART and Dr. W. HEINZELMANN for discussions and informations concerning their apparatus.
[8] *Cf.* W. SLAVIN, R.W. MOONEY and D.T. PALUMBO, *J. Opt. Soc. Amer. 51* (1961) 93, for the wavelength dependence of reflection from polished quartz surfaces.
[9] F. ECKOLDT and R. GEBHARDT, Telefunken-Applikationsbericht *Optoelektrische Bauelemente* (1970).
[10] The values of the resistor network were chosen to insure linearity in response for light fluxes of *ca.* $0.2 \cdot 10^{-6}$ to $1 \cdot 10^{-4}$ Einstein/min, appropriate for the emission intensity above 230 nm of the light source normally used in our system (a Hanovia 1000 W HgXe lamp with a single grating monochromator).
[11] The following consideration confirms that the integrated voltage is proportional to the number of quanta absorbed:

$$V_2 = \beta \cdot P(1-R)\, T \cdot I_0$$
$$V_1 = \beta \cdot R \cdot I_0$$
$$V_3 = K(V_1 - V_2) = K \cdot \beta [R \cdot I_0 - P(1-R)\, T \cdot I_0]$$

For $T = 1 \therefore V_3 = 0$ (balance condition),
consequently $P(1-R) = R$
and $V_3 = K \cdot \beta \cdot R(1-T)\, I_0$.

$V_{1,2}$ = Voltages at $P_{1,2}$, V_3 = voltage at entrance of *4*, β = proportionality factor for light conversion to V_1 and V_2, P = proportionality factor introduced by *1*, R = fraction of light reflected from *B*, T = transmission, I_0 = incident light intensity, K = proportionality factor given by gain of *2* and setting of *3*; *cf.* Fig. 3.

Table 1. Comparison of Quantum Yield Measurements with Literature Data [a]

Starting material	Products	Solvent	Φ 313 nm This work	Literature value
2-Phenyl-2-methylpropionaldehyde	Isopropyl benzene + CO	Iso-octane	0.83 [b]	0.76 ± 0.02 [13]
Valerophenone	Acetophenone + propene	Benzene	0.35 [c]	0.33 [14]
	1-Phenyl-2-methylcyclobutan-1-ols	*t*-Butyl alcohol	0.89 [c]	1.0 [14]
		t-Butyl alcohol	0.09 [c]	
		Benzene	0.06 [c]	0.07 [14]

[a] Sample solutions degassed by 4–6 freeze-pump(10^{-5} Torr)-thaw cycles; irradiation at 313 nm and 25° to 10–15% conversion; analyses by vapor phase chromatography.
[b] Quantum yield of decrease in starting material. This reaction is very sensitive to the presence of dissolved molecular oxygen.
[c] Quantum yield of product formation.

purpose, a digital voltmeter was connected to the differential amplifier *(2)*, and the ratio U_c/U_∞ (U_c = voltage at concentration c, U_∞ = voltage at infinite concentration, *i.e.*, at 0% transmission) was plotted against the transmissions measured spectrophotometrically at the same wavelength. A linear plot of unity slope was obtained within ± 1% over the full range of transmission, thus confirming a satisfactory correction of the integration at incomplete light absorption in the sample solution.

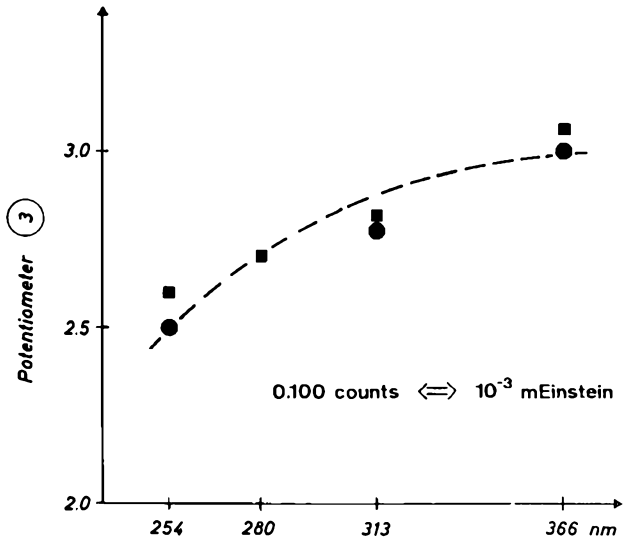


Fig. 4. Results of calibration with ferrioxalate actinometer (●, ■) matched against the curve obtained from calculated values for reflection at the quartz plate (---, inverse percentage of total light intensity arbitrarily fitted to coincide with one experimental calibration value at 366 nm)

Ferrioxalate actinometry[12] at wavelengths 254, 280, 313, and 366 nm was used for calibration. The integrator sensitivity was adjusted with the potentiometer *3* in such a way as to obtain a simple relation between the counter reading and the amount of absorbed light quanta *(i.e.*, 0.100 counts equal 10^{-3} mEinstein). The experimental results are given in Fig. 4. They show an excellent agreement with the values calculated (normalized to 366 nm) for reflection at the quartz plate *(B)*[8]. Similarly satisfactory results were obtained with the uranyl oxalate actinometer.

As an additional control, the quantum yields of two examples taken from the literature, the photodecarbonylation of 2-phenyl-2-methylpropionaldehyde[13] and the type II fragmentation and cyclization of valerophenone[14], were remeasured; see Table 1.

Acknowledgements

Financial support for this work by the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique and by Firmenich S.A., Geneva, is gratefully acknowledged. We thank Professors H. Labhart, W. Simon, and U. Wild for critical reading of the manuscript, and Mr. Ch. Bullinger for technical assistance.

Walter Amrein, Jean Gloor, and Kurt Schaffner

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

[12] C. G. Hatchard and C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. A 235* (1956) 518.
[13] H. Küntzel, H. Wolf and K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 868.
[14] P. J. Wagner and A. E. Kemppainen, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 7495.

Dehydration of γ-FeOOH: Direct Observation of the Mechanism *

Summary

The dehydration of γ-FeOOH to γ-Fe_2O_3 has been investigated by thermoanalytical, electron microscopic and X-ray diffraction methods, using single crystals of suitably small size as a starting material, in order to maintain short diffusion paths. While kinetical data alone are not conclusive, the electron micrographs show unambiguously how the reaction proceeds in the crystals: Strings of perfectly oriented γ-Fe_2O_3 crystallites of about 70 Å diameter and disordered lithium site vacancies extend into the undecomposed matrix crystal which can be distinguished from decomposed parts by direct imaging of the (120) lattice planes of 3 Å spacing. An atomistic interpretation of this result is given.

* Received March 13, 1974.

1 Introduction

A comprehensive study of reactions involving solids should, in our opinion, include formal kinetics as well as morphological, textural and structural investigations. In order to exclude the influence of the surface, there is a tendency to use fairly large crystals. Under such conditions, however, diffusion paths are too long and will *eo ipso* influence the reaction mechanism. Such kinetic data, however good, will thus be of little help to decide between several possible mechanisms. FEITKNECHT[1] has pointed out that *small* single crystals will be the most suitable substrate to investigate solid state reactions. Only one reaction, however, has been studied along these lines, namely the oxidation of Fe_3O_4 to γ-Fe_2O_3[2,3].

We have studied a basically different reaction, i.e. the thermal decomposition 2 γ-FeOOH→ γ-Fe_2O_3 + H_2O. The relations between the two lattices involved are well known[4,5]. More recently GALLAGHER[6] has concluded from spectroscopic investigations that the γ-FeOOH lattice contains a considerable percentage of molecular water due to the peculiar arrangement of the OH...O bonds which yields, through a temperature dependent equilibrium, water molecules already at room temperature.

2 Experimental

γ-FeOOH was prepared by adding 0,15 L $FeCl_2$ 0,2 M to 0,1 L H_2O and 0,1 L NH_3/NH_4Cl buffer (pH 7,5), and introducing air at a rate of 0,5 L/min at 50 C in a waterbath. To maintain pH 6, NH_3 0,1 M was added dropwise from a buret (about 0,66 L altogether) while the pH was observed continuously with a glass electrode. After about 2 h the suspension proved free of Fe^{2+} (o-phenthroline test), i.e. the reaction was completed. The yellow-brown precipitate was isolated in a centrifuge, washed, and dried at 60 C. Its BET surface was about 14 m^2/g.

For X-ray diffraction a de Wolff-Guinier camera and FeK_α radiation were used. Reflection profiles from a Philips-Norelco goniometer served to calculate crystallite size and lattice disorder. Direct observation of the crystals was undertaken using a Siemens Elmiskop I, a Hitachi HU-11 A, and a Hitachi HU-12 A electron microscope.

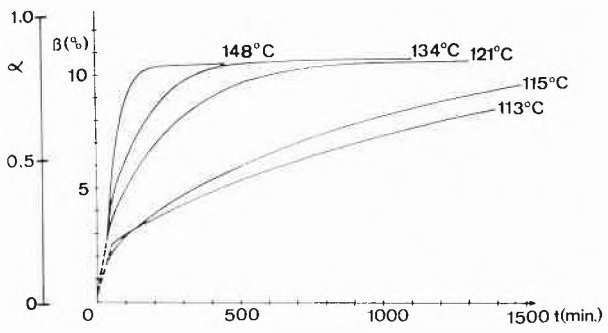


Fig. 1. Set of isothermal decomposition runs of γ-FeOOH. Abscissa: Time as measured, in minutes. Ordinates: β = weight loss in percent, before correction for adsorbed water. α = Reaction rate going from 0 to 1 (or 0 to 100%) without corrections

Unisothermal and isothermal decomposition was produced on a Mettler Thermoanalyzer TA 1 *in vacuo* (about 10^{-5} torr). Pt–Rh (10%) crucibles of 3, 12 and 16 mm diameter were used, with sample thickness not exceeding a few tenths of a mm. Evacuation and, under unisothermal conditions, heating rates, were as small as possible.

3 Results

Fig. 1 represents a typical set of decomposition curves under isothermal conditions. The reaction always ended sluggishly, and some residual water cannot be removed at all unless α-Fe_2O_3 nucleates.

When such results are plotted in a coordinate system with reduced time scale ($t/t_{½}$) on the abscissa and reaction rate 0 to 1 on the ordinate, fig. 2 results.

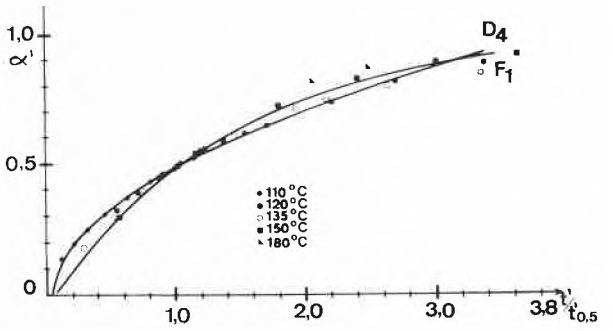


Fig. 2. Reduced time representation, after correction for adsorbed water, for isothermal decomposition of γ-FeOOH. The data used are a set different form that in fig. 1. Two calculated curves for different mechanism models from fig. 7 are also shown. α' = corrected reaction rate from 0 to 1 (or 0 to 100%)

The X-ray powder patterns of the samples undergoing decomposition (not shown here) are superpositions of the initial γ-FeOOH, with sharp reflections vanishing towards the end of the reaction, and of the γ-Fe_2O_3 pattern with extremely broad reflections. The profile analysis yields a crystallite size of the order of 70 Å and strong evidence for disorder, most probably in the vacant Lithium sites. It thus seems obvious that the tetragonal superlattice reflections of γ-Fe_2O_3 do not appear.

Electron micrographs of partly decomposed crystals show peculiar contrast phenomena which might be explained by strings of pores. As the crystals produce perfectly oriented electron diffraction textures (not shown here), these strings must be crystallites of γ-Fe_2O_3. Undecomposed crystals and, in partly decompo-

[1] W. FEITKNECHT, *Pure Appl. Chem. 9* (1964) 423.
[2] W. FEITKNECHT and U. MANNWEILER, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 570.
[3] K. J. GALLAGHER, W. FEITKNECHT and U. MANNWEILER, *Nature 217* (1968) 1118.
[4] J. D. BERNAL, D. R. DASGUPTA and A. L. MACKAY, *Nature 180* (1957) 645.
[5] D. R. DASGUPTA, *Ind. J. Physics 35* (1961) 401, and: T. TAKADA, M. KIYAMA and S. SHIMIZU, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 42* (1964) 505.
[6] K. J. GALLAGHER and D. N. PHILLIPS, unpublished.

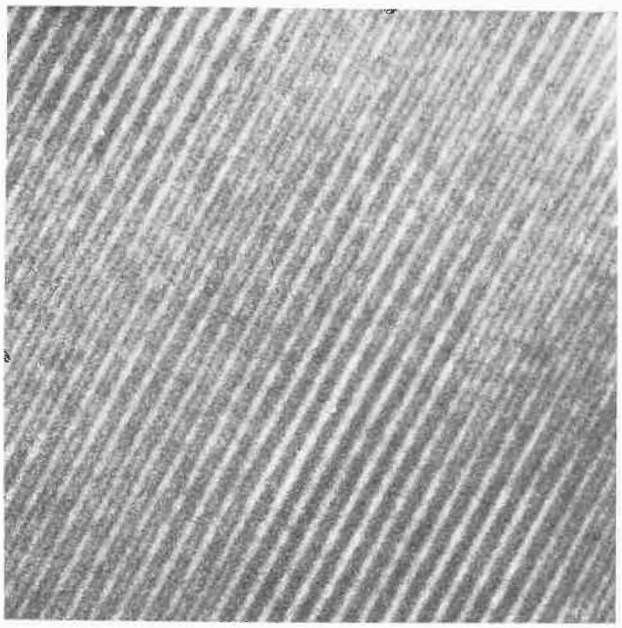


Fig. 3. Electron micrograph of undecomposed γ-FeOOH showing (120) lattice planes of spacing 3,3 Å. Hitachi HU-12A. Magnification 5 000 000

sed platelets, the undecomposed regions, exhibit the usual extinction contours (Bragg fringes) which show that this part of the lattice is scattering coherently*. In a few cases it was possible to make directly visible the (120) lattice planes of γ-FeOOH in undecomposed crystals (fig. 3).

4 Discussion and conclusions

The kinetical data (fig. 2) fit equally well into quite different functions as shown in the representation of SHARP *et al.*[8] (Fig. 5). An unambiguous answer from these results alone, hence, is impossible.

The additional evidence from electron micrographs, X-ray diffraction, electron diffraction and BET surface measurements, however, suggests the following mechanism.

In order to form the γ-Fe_2O_3 lattice, the corrugated layers of edge and corner sharing (FeO_6) octahedra of γ-FeOOH must collapse in the manner shown schematically in fig. 6. By the introduction of more edge and corner sharing, O^{2-} ions in the form of water are set free. The considerable lattice strain visualized in fig. 6 accompanied by additional shear in the two other directions of the lattice leads to the total disruption of the dehydrated region of γ-FeOOH. The front of such a region being under strain is a suitable nucleus for further reaction; the process thus continues along the needle axis *c*, starting usually from cracks or other defects at the edge of the crystal. The strings of 70 Å large γ-Fe_2O_3 crystallites produce the mentioned contrast phenomenon since their neighbourhood has to support

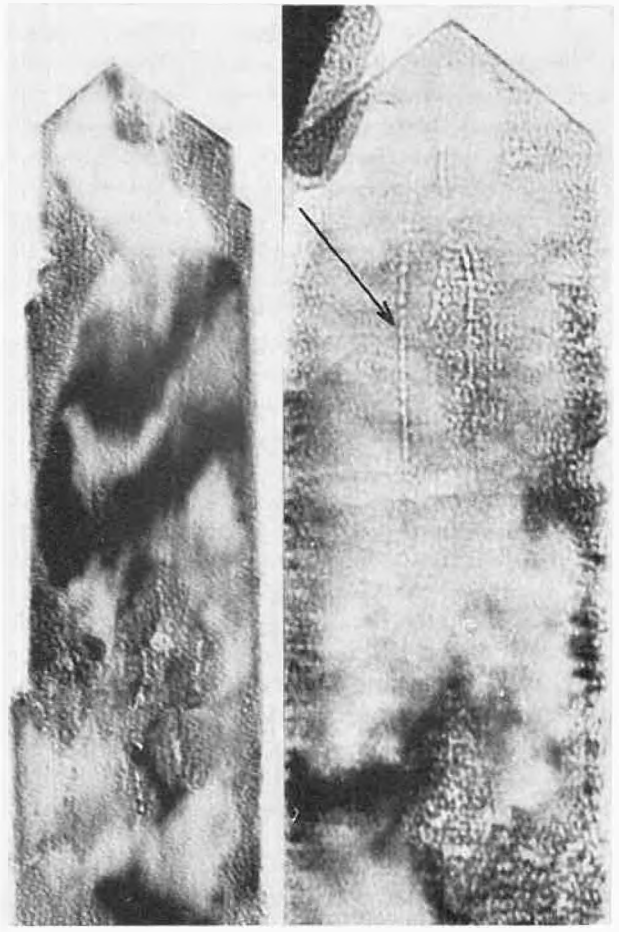


Fig. 4 Electron micrographs of partly decomposed γ-FeOOH crystals. Uniform grey regions with black extinction contours (Bragg fringes) are unaltered; other regions indicate complete dehydration. Instead of a sharp phase boundary, pearl-like strings intrude from decomposed regions into regions of unaltered γ-FeOOH. The visible crystallite size is consistent with 70 Å found from X-ray reflection profiles. BET measurements of the specific surface show that these features are not pores; hence they are crystallites of γ-Fe_2O_3 producing a considerable strain on the surrounding matrix, thus giving the contrast phenomenon. Arrow indicates strings of γ-Fe_2O_3. Magnification 200 000

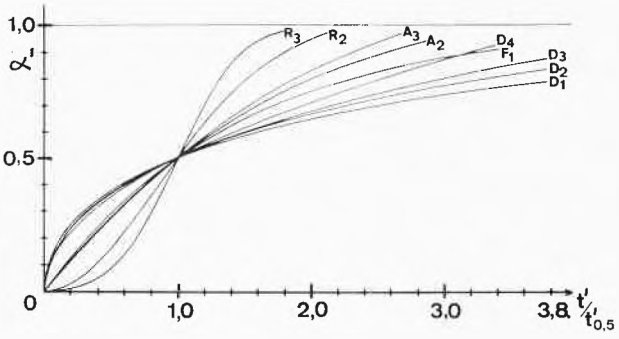


Fig. 5. Calculated rate curves representing various models of reaction mechanisms, after SHARP *et al.*[8] Reduced time scale and ordinate as fig. 2. *F* 1 = First order law (Random nucleation), *D* 1 to 4 = diffusion controlled mechanisms, *A* = Avrami equations, *R* = boundary controlled mechanism. For full explanation see reference [8]

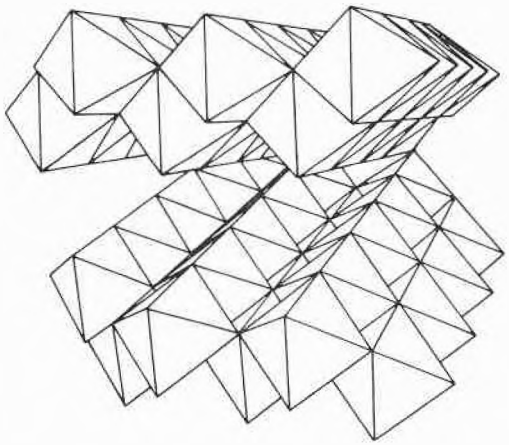


Fig. 6. Schematic three-dimensional representation of interface between undecomposed γ-FeOOH and final γ-Fe_2O_3, producing the considerable strain in the γ-FeOOH crystal and the contrast effect in the electron micrograph. The front of the picture represents the boehmite type lattice of γ-FeOOH (hydrogen bonds holding together the corrugated layers are omitted). Towards the background these layers approach each other until they collapse (in the back end of the figure).

From there the octahedra would extend further backwards forming essentially a cubic dense packing, i. e. the γ-Fe_2O_3 lattice. This representation showing the transition between the two lattices makes evident the total disruption of the initial crystal into numberless microcrystallites consisting of only about 5 to 10 unit cells. It also makes evident that in these microcrystals ordering to the perfect γ-Fe_2O_3 structure is not possible.

considerable shear and other strain. The contrast is best visible in the early stage of the dehydration, when it shows particularly well against the Bragg fringes uf the surrounding undecomposed matrix.

The final product has still a crystallite size of 70 Å. The residual water is therefore chemisorbed and cannot take off even *in vacuo*, hence the sluggish end part of the reaction. This might lead to the erroneous conclusion that γ-Fe_2O_3 is stable only in the presence of protons. FEITKNECHT[1,2] and GALLAGHER[3] have, however, shown that this view is incorrect.

The small crystallite size and the low temperature seem to suppress the rearrangement of the lattice disorder, as opposed to the ordering observed in γ-Fe_2O_3 cubes of about 30 times larger size in O_2 atmosphere.

A full account on this subject will be submitted to *Thermochimica Acta*.

We thank Professor W. FEITKNECHT and Dr. K. J. GALLAGHER for helpful discussions, Dr. H.-G. WIEDEMANN (Mettler Ltd). for permission to use apparatus and for other support, Mr. T. KAMINO for help to obtain lattice resolution, Miss ETTINGER for photographic work, and the Swiss National Fund for financial support.

RUDOLF GIOVANOLI und RUDOLF BRÜTSCH

Laboratory of Electron Microscopy
Institute of Inorganic Chemistry
University of Berne
Freiestrasse 3
P.O.B. 140, CH-3000 Berne 9 (Switzerland)

* Bragg fringes are bands in which the Bragg condition for diffraction is fulfilled and where coherently scattered parts of the electron beam are caught at the contrast aperture. Such "extinction contours" are therefore dark[7].

[7] L. REIMER, *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*, 2nd Edition, Springer, Berlin 1967, p. 191 ff.
[8] J. H. SHARP, G. W. BRINDLEY and B. N. NARAHARI ACHAR, *J. Amer. Ceram. Soc. 49* (1966) 379.

Vortragsreferate

Berner Chemische Gesellschaft

18. Januar 1974

J. T. CLERC (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Der Computer als Hilfsmittel für die Strukturanalyse organischer Verbindungen*

Bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden setzt der Chemiker bereits heute schon das Instrument als «black box» ein. Die Interpretation der anfallenden Daten hingegen ergfolt heute noch weitgehend semiempirisch. Der Wunschtraum des Analytikers wäre eine zweite «black box», die ihm aus den spektroskopischen Daten die fertige Struktur oder doch wenigstens Struktuvorschläge liefert. Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Realisierung dieser zweiten «black box», die zum Teil in der strukturanalytischen Praxis mit wechselndem Erfolg eingesetzt wurden. Einmal kann man versuchen, mit Hilfe von verhältnismäßig einfachen Algorithmen alle denkbaren Lösungen eines Struktuproblems zu erzeugen, daraus jeweils einige spezifische spektroskopische Merkmale abzuleiten und diese jeweils mit den Spektren der Unbekannten zu vergleichen. Aus dem Satz der möglichen Strukturen werden dann jene herausgegriffen, bei denen dieser Vergleich am besten ausfällt. In dieser Weise wird bei der Sequenzanalyse von Peptiden mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie vorgegangen[1]. Dieses Verfahren ist aber nur dann mit tragbarem Aufwand zu realisieren, wenn die Anzahl der zu kombinierenden Strukturelemente klein bleibt und wenn für den größten Teil aller Kombinationen charakteristischen spektroskopische Merkmale vorhanden sind. Diese Voraussetzungen sind im genannten Beispiel alle erfüllt. Als Bausteine kommen nur die natürlichen Aminosäuren in Frage, die Sequenzen sind nicht zu lang (Beschränkung durch die für MS-Untersuchungen notwendige Flüchtigkeit), es kommen in der Kette keine Verzweigungen vor, und die Fragmentierung erfolgt überwiegend an der Peptid-Bindung, wobei Bruchstücke mit charakteristischen Massen entstehen.

Sind die genannten Voraussetzungen nicht mehr erfüllt, wird die Anwendung vollständiger Algorithmen unwirtschaft-

[1] B. SHELDRIK, *Quart. Rev. 24* (1970) 454 und dort zitierte Referenzen.

lich. Es müssen dann Wege gefunden werden, die die Anzahl der möglichen Strukturen drastisch einschränken. Hier bieten sich Lösungen an, bei denen wenig Erfolg versprechende Strukturtypen frühzeitig erkannt und von der weiteren Bearbeitung ausgeschlossen werden. Die von der Stanford-Gruppe beschriebenen Methoden zur Interpretation von niedrig aufgelösten Massenspektren benutzen solche heuristischen Verfahren[2]. Die Anwendung ist auf einige besonders einfache Substanzklassen beschränkt (z.B. gesättigte, azyklische Verbindungen mit einem einzigen N-, O- oder S-Atom). Die Auswahl der in Betracht zu ziehenden Strukturen wird dadurch eingeschränkt, daß zuerst aufgrund der prominenten Peaks im Massenspektrum die Substruktur im Bereich des Heteroatoms bestimmt wird. Dazu werden alle möglichen Kombinationen der Heteroatome mit α-Kohlenstoffatomen unterschiedlichen Verzweigungsgrades in Betracht gezogen. Die am besten mit dem Spektrum vereinbarte Substruktur wird nun mit Alkylfragmenten so kombiniert, daß die Gesamtmolekel die sich aus dem Spektrum ergebende relative Molmasse aufweist. Für alle denkbaren Kombinationen wird das Massenspektrum aufgrund einfacher Fragmentierungsregeln vorausgesagt und das Resultat mit dem Spektrum der Unbekannten verglichen. Die am besten übereinstimmenden Strukturvorschläge werden dann ausgegeben. Die Leistungsfähigkeit dieser Programme ist innerhalb der zulässigen Substanzklassen verblüffend gut. Allerdings sind die Spektren solcher Verbindungen so einfach, daß ihre Interpretation auch für den nicht spezialisierten Analytiker völlig problemlos ist.

Bei der Anwendung von «pattern recognition» verzichtet man auf eine explizite Angabe des Zusammenhangs zwischen Spektrum und Struktur. Vielmehr wird ein abstraktes Rechenverfahren gesucht, mit dem ein gegebenes Spektrum aufgrund von meist willkürlich gewählten Merkmalen einer bestimmten Substanzklasse zugeordnet wird. Als Merkmale für die Klassierung von Massenspektren können beispielsweise die Intensitäten von Peaks bei ausgewählten Massenzahlen verwendet werden. Ein einfaches Rechenverfahren zur Klassierung von Massenspektren kann darin bestehen, daß die Intensitäten mit ihnen zugeordneten Koeffizienten multipliziert und die Produkte aufsummiert werden. Bei geeigneter Wahl dieser Koeffizienten kann erreicht werden, daß diese Summe für Spektren der einen Klasse positiv, für Spektren der anderen Klasse negativ wird. Ein Satz von Koeffizienten, der sich in dieser Weise für die Klassierung von Spektren eignet, nennt man Entscheidungsvektor. Das Problem besteht nun offensichtlich darin, geeignete Koeffizienten zu finden. Ein mögliches Vorgehen besteht darin, von willkürlich ausgewählten Werten auszugehen und mit Hilfe eines Satzes von Spektren bekannter Klassenzugehörigkeit die Komponenten des Entscheidungsvektors so lange zu korrigieren, bis seine Entscheidungen mehrheitlich richtig sind. Man unterwirft also den Entscheidungsvektor einem Lernprozeß. Auf diese Weise sind beispielsweise Entscheidungsvektoren bestimmt worden, die aufgrund massenspektrometrischer Daten feststellen können, ob die entsprechende Verbindung Sauerstoff enthält oder nicht[3]. Die Entscheidungssicherheit ist wiederum erstaunlich gut. Leider versagen diese Entscheidungsvektoren gerade bei jenen Verbindungen, bei denen auch der Analytiker Mühe hat und wo er aus einer Computerhilfe bei der Interpretation am ehesten Nutzen ziehen könnte. Eine Gefahr aller dieser iterativen Verfahren, bei denen aufgrund eines Satzes klassierter Spektren eine Entscheidungsvorschrift bestimmt wird liegt darin, daß ihre Anwendung auf ein zu wenig umfangreiches, nicht repräsentatives Datenmaterial zu völlig irrelevanten Resultaten führen kann (z.B. «Beweis» eines Zusammenhangs zwischen spektralen Daten einer Verbindung und ihrem Trivialnamen)[4].

Eine andere Art von «pattern recognition» verzichtet auch auf die Vorgabe von Klassen, denen die unbekannte Verbindung zugeordnet wird. Statt dessen verwendet man eine Sammlung von Verbindungen bekannter Struktur, eine Referenzspektrensammlung als Basis. Die Spektren der unbekannten Verbindung werden mit diesen Referenzspektren verglichen, wobei aufgrund geeigneter Merkmale für jedes Paar ein Ähnlichkeitsmaß errechnet wird. Diejenigen Verbindungen aus der Bibliothek, deren Spektren den höchsten Ähnlichkeitsgrad aufweisen, werden als Referenzen ausgegeben. Die Interpretation dieser Referenzstrukturen, also das Erkennen jener den Referenzen gemeinsamen Strukturmerkmale, die auch in der Struktur der Unbekannten erwartet werden, bleibt dem Benützer überlassen[5]. Methoden dieser Art, meist als «Bibliothekssuche» bezeichnet, können heute in der Praxis schon recht brauchbare Resultate liefern. Voraussetzung ist, daß eine genügend umfangreiche und in ihrer Zusammensetzung gut ausgewogene Referenzspektrensammlung vorliegt, und daß ein geeignetes Ähnlichkeitsmaß verwendet wird. Da bei der Bearbeitung einer Unbekannten ihre Spektren mit sämtlichen in der Bibliothek vorhandenen Referenzspektren verglichen werden müssen, kommt der Art des verwendeten Vergleichsalgorithmus entscheidende Bedeutung zu, indem er weitgehend die notwendige Rechenzeit und damit die Kosten bestimmt.

Der Einsatz des Computers als Hilfsmittel für die Interpretation von Spektren bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen steht heute noch am Anfang der Entwicklung. Mit der zunehmenden Verfügbarkeit computerlesbarer Datensammlungen, die mit dem Einzug des Computers ins analytische Labor rasch ansteigen wird, kann aber mit einer stürmischen Entwicklung fest gerechnet werden.

Autoreferat

[2] D.H. Smith, B.G. Buchanan, R.S. Engelmore, A.M. Duffield, A. Yeo, E.A. Feigenbaum, J. Lederberg und Carl Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 5962 und dort zitierte Referenzen.
[3] P.C. Jurs, *Anal. Chem. 43* (1971) 1812 und dort zitierte Referenzen.
[4] J.T. Clerc, P. Nägeli und J. Seibl, *Chimia 27* (1973) 639.
[5] J.T. Clerc end F. Erni, *Topics in Current Chemistry 39* (1973) 91 und dort zitierte Referenzen.

Biochemische Vereinigung Bern

January 18, 1974

Carl-Ivar Brändén (Department of Chemistry I, Agricultural College of Sweden, S-750 07 Uppsala 7, Sweden), *Liver alcohol dehydrogenase: Structure, function and evolutionary relation to other dehydrogenases*

The various members of the dehydrogenase family of enzymes exhibit a surprising variety in their molecular properties such as subunit size, number of subunits per molecule, and metal content. Despite extensive sequence studies no significant sequence homology has been found between those members of this family that have different substrate specificity. Crystal structure comparisons, however, have now revealed a basic three dimensional homolgy first between lactic dehydrogenase, LDH[1], and liver alcohol dehydrogenase, LADH[2], and later extended to glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase, GAPDH[3].

The subunits of all three dehydrogenases are built up from one coenzyme binding domain that recognizes and binds the coenzyme molecule, NAD^+, and one catalytic domain that recognizes and binds the substrate. These domains are separated by an active site cleft where the catalytic activity occurs. The catalytic domains have widely different structures whereas the coenzyme binding domains in all three dehydrogenases have the same general arrangement of the polypeptide chains.

The absence of sequence homology in these domains is in all probability due to the enormous time since the evolutionary divergence of the coenzyme binding domains of the various dehydrogenases. Thus, there may have been an ancient nucleotide binding precursor to this family of enzymes which was evolved before the existence of the most primitive cell. The number of mutations have been so large that sequence homology is very difficult to observe, but the functionally important three dimensional homology has been conserved throughout all this time. In view of the structural results to be described on the dehydrogenases and kinases, it seems probable that multifunctional enzymes have evolved by gene fusion of ancestral genes for monofunctional units.

The main elements of secondary structure in the coenzyme binding domains are six strands of parallel pleated sheet and four helices, two on each side of the sheet. Most important is that these structural elements are arranged in the same sequential order in all three dehydrogenases. By superimposing these domains it is found that the structures of the pleated sheet regions are well conserved and that at least two of the four helices occupy very similar regions in space with respect to the sheets. Structural differences in the remaining regions can be correlated with functional differences.

From these comparisons it is possible to determine structurally equivalent amino acid residues in the coenzyme binding domains of LDH, LADH and GAPDH and align their sequences accordingly. Certain striking invariances are then found which can be correlated with structure or function of these domains.

The structural similarities described here are reflected in similarities in coenzyme binding. In GAPDH and LADH the coenzyme binds in the same orientation with respect to the sheet and with the same open conformation that was first described for NAD^+ binding to LDH by ROSSMANN and coworkers.

The catalytic domains of the three dehydrogenases occupy different regions in space when the coenzyme binding domains are superimposed. This gives rise to different modes of subunit interaction and differences in the distribution of the coenzyme molecules on the surfaces of the enzymes. The exciting recent X-ray work on phosphoglycerate kinase, PKG, by BLAKE and EVANS, in Oxford strongly indicates that this enzyme has en ATP binding domain with the same general fold as the NAD^+ binding domains in the dehydrogenases. Furthermore, the reactive terminal phosphate of bound ATP occupies approximately the same position with respect to the domain structure in PGK as the nicotinamide part of NAD^+ in the dehydrogenases. It thus seems quite possible that the nucleotide binding domain might be a very general one for recognizing and binding, cofactors having an adenosine part such as NAD^+, ATP, FAD and coenzyme A.

The coenzyme binding domain is separated into two similar mononucleotide binding halves[4]. Structural elements similar to those halves have been found in flavodoxin, rhodanase and subtilisin.

The active site cleft of LADH is very wide and deep. In the bottom of this cleft, 25 Å from the surface of the molecule, there is a zinc atom, the active site zinc. This zinc coordinates two sulphur atoms of two cysteine residues, the nitrogen of one histidine and the oxygen of one water molecule or hydroxyl ion. This is the first instance where an enzymatically active zinc atom has been shown to coordinate to cysteine. Chelating agents such as orthophenantroline, which are substrate competetive inhibitors, bind to this zinc atom and displace the water molecule. The side chains lining the active site clefts are mainly hydrophobic.

The two tryptophans of each subunit are widely separated in space. Trp 314 is part of the coenzyme binding domain and is buried close to the two-fold axis in the very hydrophobic subunit contact area. Trp 15 on the other hand is in the catalytic domain far from the two-fold axis in a more polar environment. This geometric arrangement of the tryptophans offer a simple explanation for the nonlinear behaviour of the protein fluorescence quenching by coenzyme or orthophenantroline.

Summarized by the author

[1] M. J. ADAMS, G. C. FORD, R. KOEKOEK, P. J. LENTZ Jr, A. MCPHERSON Jr, M. G. ROSSMANN, I. E. SMILEY, R. W. SCHEVITZ and A. J. WONACOTT, *Nature 227* (1970) 1098–103.

[2] C.-I. BRÄNDÉN, H. EKLUND, B. NORDSTRÖM, T. BOIWE, G. SÖDERLUND, E. ZEPPEZAUER, I. OHLSSON and Å. ÅKESON, *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA *70* (1973) 2439–42.

[3] M. BUEHNER, G. C. FORD, D. MORAS, K. W. OLSEN and M. G. ROSSMANN, *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA *70* (1973) 3052–4.

[4] S. T. RAO and M. G. ROSSMANN, *J. Mol. Biol. 76* (1973) 241–56.

Société chimique de Genève

21 janvier 1974

Dr.-Ing. ANDRÉ FERRERO (Délégué permanent de la C.I.C. auprès du B.I.T. et Secrétaire général de la F.I.C.C.I.A, Genève), *L'organisation et défense des cadres universitaires en Europe, notamment de la Chimie*

Comme introduction, l'auteur a fourni tous les détails désirables concernant l'organisation et les buts de l'Organisation Internationale du Travail (O.I.T.) et du Bureau International du Travail (B.I.T.) qui, à Genève, fonctionne comme le Secrétariat de l'Organisation et centre des activités pratiques.

Il a particulièrement insisté sur le système «tripartite» de l'O.I.T. où chacun des 123 pays membres doit prévoir et mettre à disposition une délégation gouvernementale, une délégation d'employeurs et une délégation de travailleurs. Depuis 1959 la Conférence Internationale du Travail a été saisie du problème des Cadres salariés qui sont rattachés aux groupements des travailleurs comme travailleurs intellectuels «non manuels». Après explication de l'Organisation de l'O.I.T. et du B.I.T., il a été souligné le caractère essentiel de la déclaration de Philadelphie en 1944. Les Cadres s'y rattachent également fidèlement.

Avant d'aborder le problème des Cadres universitaires de la chimie, l'auteur a communiqué les renseignements essentiels sur la fondation et les buts de la «Confédération Internationale des Cadres» (C.I.C.). – voir texte sur la «Fédération Internationale des Cadres de la chimie et industries annexes» F.I.C.C.I.A.

En conclusion, la Suisse fait partie de l'O.I.T. et du B.I.T.; elle fait partie de la A.E.L.E. (Association Européenne de Libre Echange) et elle a conclu un accord de libre échange industriel avec la C.E.E. (Communauté Européenne Economique). – Au moment où l'Europe se crée, au moment où la science et la technique se développent énormément, il est infiniment regrettable que les Cadres salariés suisses ne soient pas représentés ni à la C.I.C. générale, ni à la F.I.C.C.I.A. chimique.

Concernant l'Europe, la C.I.C. et la F.I.C.C.I.A. sont prêtes à reconnaître et à recevoir dans leur sein toutes organisations professionnelles d'ingénieurs et cadres salariés, qui pourraient se constituer en Suisse.

Autoréféré

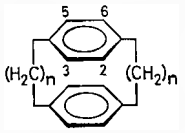
Chemische Gesellschaft Fribourg

22. Januar 1974

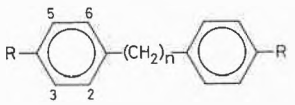
F. GERSON (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), *Spindelokalisierung in Radikal-Anionen der Paracyclophane und spirokonjugierter Verbindungen*

In einer Verbindung, welche zwei formell isolierte π-Systeme enthält, besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, daß nach einer gewissen Zeitspanne ein Elektron von einem π-System auf das andere überwechselt. Um eine solche Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, muß in die Verbindung eine Sonde eingeführt werden, wofür sich ein ungepaarter Elektronenspin ausgezeichnet eignet. Die Einführung der Spinsonde erfolgt durch Reduktion der neutralen diamagnetischen Verbindung zu ihrem Radikal-Anion; dabei besetzt das zusätzliche Elektron, dem man den ungepaarten Spin zuordnet, das unterste antibindende π-Orbital.

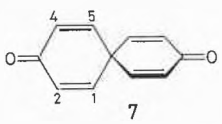
Die von uns untersuchten Verbindungen **1** bis **8** weisen zwei gleichwertige π-Systeme auf, die durch ein oder mehrere sp^3-hybridisierte Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Die beiden π-Systeme nehmen in den einzelnen Verbindungen unterschiedliche gegenseitige Orientierung ein. Als Grenzfälle können das [2,2]Paracyclophan (**1**, Symmetrie D_{2h}) und die spirokonjugierten Verbindungen (**7** und **8**, Symmetrie D_{2d}) betrachtet werden, in denen die π-Systeme in einer parallelen bzw. senkrechten Orientierung fixiert sind.



1 : n = 2
2 : n = 3
3 : n = 4



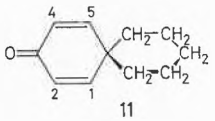
4 : n = 1, R = H
5 : n = 2, R = H
6 : n = 2, R = CH_3



7



8



11

Wird im ESR-Spektrum eines entsprechenden Radikal-Anions (**1**$^{\ominus}$ bis **8**$^{\ominus}$) eine Hyperfeinwechselwirkung ausschließlich (oder fast ausschließlich) mit den Protonen des *einen* π-Systems beobachtet, so spricht man von *Spinlokalisierung*. Tragen dagegen die Protonen der *beiden* π-Systeme in gleichem Maße zur Hyperfeinstruktur des Spektrums bei, so nennt man das *Spindelokalisierung*. Die Bezeichnungen beziehen sich auf die ESR-Zeitskala: Spindelokalisierung bedeutet demnach, daß ein Elektron häufiger als etwa 10^7 sec^{-1} von einem π-System auf das andere hinüberwechselt, Spinlokalisierung, daß es dies weniger häufig als etwa 10^6 sec^{-1} tut.

Tabelle 1 gibt die Kopplungskonstanten an, welche für die Protonen in den Stellungen 2, 3, 5 und 6 der Radikal-Anionen **1**$^{\ominus}$ bis **6**$^{\ominus}$ gemessen wurden[1]. Zwecks Vergleich sind auch die analogen Daten für die Radikal-Anionen des Äthyl-(**9**) und des *p*-Diäthylbenzols (**10**) aufgeführt. Die Klassifizierung der Verbindungen **1** bis **6** als I oder II beruht auf der Spindelokalisierung bzw. Lokalisierung in den entsprechenden Radikal-Anionen. Zur Klasse I gehören die [2,2]- und [3,3]Paracyclophane (**1** und **2**) sowie das Diphenylmethan (**4**), während das [4,4]Paracyclophan (**3**) sowie das Bibenzyl (**5**) und sein 4,4′-Dimethylderivat (**6**) die Klasse II vertreten. In den Radikal-Anionen der [*n*,*n*]Paracyclophane wird somit eine Kette aus *vier* Methylengruppen benötigt, um den Elektronenspin an einem Benzolring zu lokalisieren. Hingegen genügen *zwei* Methylengruppen, um eine solche Lokalisierung in den Radikal-Anionen der offenkettigen Verbindungen zu erreichen. Es ist anzunehmen, daß in diesen Verbindungen der intramolekulare Elektronentransfer vorwiegend *via* Alkylketten erfolgt und deshalb relativ langsam ist. Anderseits sollte in den [2,2]- und [3,3]Paracyclophanen ein direkter Elektronenübergang in Richtung senkrecht zu den Benzolringen bevorzugt sein, wodurch sich eine höhere Transferfrequenz ergibt.

Tabelle 1. Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ der Protonen in den Stellungen $\mu = 2,3,5$ und 6 der Radikal-Anionen **1**$^{\ominus}$ bis **6**$^{\ominus}$ sowie **9**$^{\ominus}$ und **10**$^{\ominus}$

Radikal-Anion von	Anzahl Protonen	$a_{H\mu}$ (Gauß)	Klasse
[2,2]Paracyclophan (**1**)	acht	2,97	I
[3,3]Paracyclophan (**2**)	acht	2,92[a]	I
Diphenylmethan (**4**)	acht	2,23	I
[4,4]Paracyclophan (**3**)	vier	5,35	II
Bibenzyl (**5**)	vier	4,83	II
Bis(4-methylbenzyl) (**6**)	vier	5,20	II
Äthylbenzol (**9**)	vier	5,09[a]	
p-Diäthylbenzol (**10**)	vier	5,29	

[a] Mittelwert

Die ESR-Spektren von **1**$^{\ominus}$ bis **6**$^{\ominus}$ wurden unter Bedingungen aufgenommen, die eine starke Assoziation der Radikal-Anionen mit ihren Gegenionen ausschließen. Es liegt auf der Hand, daß eine solche Assoziation die Spinverteilung merklich beeinflussen kann. Dies wurde am Beispiel des [2,2]Paracyclophans (**1**) veranschaulicht, dessen zwei Benzolringe sich in einem Abstand von nur 3 Å befinden. Im Radikal-Anion **1**$^{\ominus}$ kann das Gegenion ($K^{\oplus}$) nicht die energetisch günstigste zentrale Lage zwischen den Ringen einnehmen und muß sich mit einer Außenposition in der Nähe nur eines Ringes begnügen. Wird die Aufenthaltsdauer des Gegenions in dieser Position durch Verwendung eines unpolaren Mediums verlängert, so weisen die Protonen der beiden Ringe unterschiedliche Hyperfeinwechselwirkung auf[1], was einer partiellen Spinlokalisierung gleichkommt.

Die Assoziation mit dem Gegenion ist von entscheidender Bedeutung für die Spinverteilung in den Radikal-Anionen der spirokonjugierten Verbindungen **7** und **8**, deren unterste antibindende Orbitale in Abwesenheit einer äußeren Störung zweifach entartet sind. Für das Radikal-Anion des Spiro[5,5]undeca-1,4,6,9-tetraen-3,8-dions (**7**) bleibt eine starke Assoziation selbst in polaren Medien bestehen, da sich das Gegenion an das freie Elektronenpaar des einen Sauerstoffatoms anlagern kann[2]. Dadurch wird nicht nur die Orbital-Entartung aufgehoben, sondern auch eine Spinlokalisierung an *einem* 1,4-Pentadien-3-on-π-System von **7** erzielt. Dies geht aus Ta-

belle 2 hervor, in der die Kopplungskonstanten der Protonen in den Stellungen 1,2,4 und 5 von $7^{\ominus}$ mit den analogen Daten für die Radikal-Anionen des Spiro[5,5]undeca-1,4-dien-3-ons (**11**) und des 6,6-Dimethylcyclohexa-1,4-dien-3-ons (**12**) verglichen werden[2].

Tabelle 2. Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ der Protonen in den Stellungen $\mu = 1,2,4$ und 5 der Radikal-Anionen $7^{\ominus}$, $11^{\ominus}$ und $12^{\ominus}$

Radikal-Anion von	Anzahl Protonen	$a_{H\mu}$ (Gauß)	
		$\mu=1,5$	2,4
Spirotetraendion (**7**)	je zwei	7,62	1,32
Spirodienon (**11**)	je zwei	7,11	0,94
Cyclohexadienon (**12**)	je zwei	7,08	1,14

Erwartungsgemäß ist die Assoziation weniger stark für das Radikal-Anion eines reinen Kohlenwasserstoffes, wie dies durch die Untersuchungen an der zweiten, spirokonjugierten Verbindung, dem Bis(*o,o'*-phenylen)methan oder Spirobifluoren (**8**), bestätigt wurde[3]. Im Falle von $8^{\ominus}$ beobachtet man sowohl ESR-Spektren, die für Lokalisierung des Elektronenspins in *einer* Fluoren-Hälfte charakteristisch sind (**b** und **c**), als auch solche, die Spindelokalisierung über *beide* Fluoren-Hälften anzeigen (**a**). Die Protonen-Kopplungskonstanten für diese Spektren sind – neben den analogen Werten für die Radikal-Anionen von Vergleichsverbindungen, des 9,9-Dimethyl- (**13**) und des 9,9-Diphenylfluorens (**14**) – in Tabelle 3 zusammengefaßt[3]. Lösungsmittel geringer Polarität und hohe Konzentrationen, d.h. experimentelle Bedingungen, welche die Assoziation eines Radikal-Anions mit seinem Gegenion fördern, begünstigen auch das Auftreten der Spektren **b** und **c** anstelle von **a**. Damit wird einmal mehr der Zusammenhang zwischen einer solchen Assoziation und Spinlokalisierung aufgezeigt.

Tabelle 3. Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ der Protonen in den Radikal-Anionen $8^{\ominus}$, $13^{\ominus}$ und $14^{\ominus}$

Radikal-Anion von		Anzahl Protonen	$a_{H\mu}$ (Gauß) $\mu=1,8$[a]	2,7	3,6[a]	4,5
Spirobifluoren (**8**)	**a**	je vier	0,39	2,66	0,42	1,93
	b	je zwei	0,78	5,33	0,80	3,82
	c	je zwei	0,89	5,22	0,91	3,98
Dimethylfluoren (**13**)		je zwei	0,91	5,22	0,91	4,06
Diphenylfluoren (**14**)		je zwei	0,62	5,20	0,76	3,73

[a] Zuordnung unsicher

Zum Schluß sei vermerkt, daß die kleinen Differenzen in den Kopplungskonstanten für die Spektren **b** und **c** (Tabelle 3) von einer unterschiedlichen Solvatation der Gegenionen herrühren könnten.

[1] F. Gerson und W. B. Martin, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 1883.
[2] F. Gerson, R. Gleiter, G. Moshuk und A. S. Dreiding, *ibid. 94* (1972) 2919.
[3] F. Gerson, B. Kowert und B. M. Peake, *ibid. 96* (1974) 118.

5. Februar 1974

M. Schlosser (Université de Lausanne, Institut de chimie organique), *Bemerkungen über Organometalle*

Über das Zustandekommen einer organometallischen Reaktion entscheidet vorab natürlich das «chemische Potential», also die Basizität des «latenten Carbanions». In welcher Richtung und mit welcher Geschwindigkeit sie dann wirklich abläuft, hängt jedoch noch von vielen anderen Faktoren ab, insbesondere vom Schicksal des Metalls vor und während der Umsetzung[1].

Die von Metallen bevorzugte Form chemischer Wechselwirkung ist die Partialbindung oder – eine Abart – die Elektronenmangelbindung. Damit schließen sich Organometalle zu dimeren, tetrameren oder hexameren Übereinheiten («Aggregaten») zusammen[1]. Zur Entfaltung typisch organometallischer Reaktivität – nukleophiler Angriff auf kohlenstoffgebundenen Wasserstoff oder hetero-gebundenen Kohlenstoff – müssen die Aggregatstrukturen aufgelöst und die Elektronen der organometallischen Bindung vom Metall abgezogen werden. Dafür gibt es mehrere praktische Möglichkeiten:

1. Austausch des (Erd-)Alkalimetalls gegen ein Übergangsgruppenelement, das aus seiner großen und «beweglichen» Schale leicht Elektronen zur Verfügung stellen und zugleich weitere Elektronen darin aufnehmen kann. Beispiel: Katalyse der CC-verknüpfenden Kondensation zwischen Grignard-Reagenzien und Alkyl-tosylaten (-halogeniden) oder Allyl-acetaten mit Kupfersalzen[2].
2. Entschädigung des Metalls durch benachbarte Elektronenpaare, wie etwa in Metall-amiden und Organometallen vom Allyl-, Benzyl- oder Mercapto-Typ vorhanden. Beispiel: Metallierungskatalyse durch Lithium-dihydrobiphenylylid und andere «Radikalanionen».[3]
3. Umhüllung des Metalls, vor allem während der Reaktionsphase, durch ein basisches Lösungsmittel oder noch wirksamere Elektronendonoren. Beispiel: Aktivierung des Butyllithiums durch Zusatz von Kalium-*tert*-butanolat; eine Reagenzmischung, die gestattet, selbst so wenig acide Kohlenwasserstoffe wie Benzol zu metallieren, eine Vielzahl neuer oder präparativ nützlicher Organometall-Verbindungen bequem herzustellen und neue regio- und stereoselektive Synthesewege zu erschließen[3,4]. Autoreferat

[1] M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Verlag Springer, Heidelberg 1973.
[2] G. Fouquet und M. Schlosser, *Angew. Chem. 86* (1974) 50.
[3] J. Hartmann, Dissertation, Universität Heidelberg, 1974.
[4] M. Schlosser, *J. Organomet. Chem. 8* (1967) 9.

Chemische Gesellschaft Zürich

13. Februar 1974

Jeremy R. Knowles (The Dyson Perrins Laboratory, University of Oxford), *Evolutionary Perfection: The Energetics of Triose Phosphate Isomerase*

For a chemist, the complete description of an enzyme-catalysed reaction requires the synthesis of information of two kinds: kinetic and structural. By themselves, neither the rate constants for the catalysed reaction nor the structural parameters of the enzyme at atomic resolution, can provide a 'mechanism of action', since this is a description of how the static structure that is observed experimentally leads to a

particular sequence of dynamic events. With the promise of solutions to high resolution of the crystal structures of the enzyme triose phosphate isomerase and (independently) of its complex with substrate, it has been our aim to solve the energetics of the catalysed reaction completely. That is, we wish to describe all the kinetically significant transition states and intermediates, and define the free energy surface which the system follows in the course of the catalysis. This has proved possible by virtue of the remarkably fine balance amongst the rates of the different elementary steps, and has revealed—as an unexpected bonus—that this enzyme appears to have arrived at the end of its evolutionary development.

The interconversion of the two triose phosphates involves the breaking (and making) of the carbon-hydrogen bond on C-2 of D-glyceraldehyde-3-phosphate and on C-1 of dihydroxyacetone phosphate. If, for instance, specifically-labelled 1-*R*[^{3}H]-dihydroxyacetone phosphate is isomerised by the enzyme under conditions where the reaction is irreversible, the product has only 3 to 6% (depending on the extent of the reaction) of the specific radioactivity of the starting material. There is thus very little transfer of tritium from C-1 of dihydroxyacetone phosphate to C-2 of glyceraldehyde phosphate, most of the label having equilibrated with the solvent. Since neither substrate nor product will exchange tritium with the solvent in the absence of enzyme, there must be a reaction intermediate that *can* exchange, rapidly. This simple fact opens the door to a series of experiments that allows us to define all the rate constants for this reaction. These experiments are: *a* isotope transfer (when the fate of a specific isotopic label in one or other substrate is followed), *b* isotopic discrimination (when the radioactivity of the product from a reaction of unlabelled substrate in tritiated water, is determined), *c* exchange-conversion (when the radioactivity arriving from tritiated solvent into the substrate remaining after incomplete reaction, is determined), and *d* steady-state rates (when the k_{cat} and K_m values for unlabelled and for specifically deuterium-labelled substrates are found). These data, from experiments using the three hydrogen isotopes, together lead to a solution of the problem.

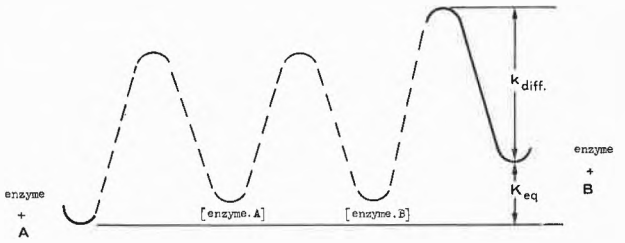


Figure 1. Notional Free Energy profile for a 'perfect' catalyst that interconverts A and B

What we find, is a free energy profile (resembling the figure) for the isomerase-catalysed reaction, for which the overall activation free energy for the isomerisation of glyceraldehyde phosphate by the enzyme corresponds to a rate constant of 4×10^8 M^{-1} sec^{-1}, which is that expected for a simple diffusion process. Further, the transition state for the covalency changes within the enzyme substrate complexes is less than 1 kcal lower than that of the "substrate-on" step, and the free energy levels of the enzyme-substrate complexes are not much higher than the level for the enzyme + predominant substrate. It therefore seems that the free energy barriers have been eroded away and the intermediates destabilised, *just* to the point where they have a minimal effect on the reaction flux.

From figure 1, it is evident that there are only two limitations on the flux that can be achieved in a catalysed reaction: the ΔG_0 for the process (which depends only upon the chemical nature of the substrates A and B) and the $\Delta G^{\ddagger}$ for the diffusion to the enzyme of the thermodynamically less stable substrate, B. Once the catalyst has *a* lowered the free energies of all transition states below that of the non-erodable diffusion step represented by k_{diff}, and *b* raised the free energy levels of all intermediate steps above that for the (enzyme + A) level, then there is no way to increase the flux more. We conclude, therefore, that triose phosphate isomerase, effecting as it does the acceleration of the isomerisation by a factor of 3×10^7, has reached a state where evolutionary pressure is no longer being exerted upon it.

Summarized by the author

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne

13 février 1974

F. Hofmänner «Holderbank» Gestion et Conseils
Pétrographie et minéralogie du clinker Portland utilisé dans la fabrication du ciment

Le clinker est le produit intermédiaire de la fabrication du ciment. Il reçoit l'appelation «ciment» après broyage et addition de 4 à 5% de gypse. Fondamentalement, le clinker est une roche artificielle comme toute une série d'autres produits tels que les réfractaires, les céramiques, les briques, etc. Ces roches artificielles sont produites en appliquant un traitement thermique à des roches naturelles.

Le calcaire et la marne ou l'argile, qui constituent les matières premières, sont moulus, mélangés et enfin envoyés dans le four rotatif dans lequel règne une température qui croît de façon continue jusqu'à un minimum de 1450–1550°C. Après la cuisson, le produit sortant du four – le clinker – est refroidi et enfin broyé avec le gypse pour obtenir le ciment.

Les réactions qui se produisent dans le four entre la chaux (calcaire) et la silice (marne, argile) sont les suivantes:

– 100°C:	évaporation de l'eau libre
150– 300°C:	évaporation de l'eau liée
– 600°C:	séparation des groupes (OH)
900–1000°C:	dissociation du $CaCO_3$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
900–1500°C:	formation d'une phase liquide et des silicates de calcium
1500–1000°C:	refroidissement; à environ 1200°C cristallisation de la phase liquide

La clinkérisation dans le four est obtenue à partir des phases de fusion partielle (environ 10 à 20%) seulement et non d'une fusion totale. Les réactions entre les corps solides jouent un rôle important.

La composition chimique moyenne du clinker se représente approximativement comme suit:

$CaO = 65\%$ $SiO_2 = 22\%$ $Al_2O_3 = 6\%$ $Fe_2O_3 = 3\%$
$MgO = 2\%$ $Na_2O = 1\%$ $K_2O = 1\%$

Dans la chimie du ciment, il est courant de simplifier les oxydes par les initiales:

CaO = C, SiO_2 = S, Al_2O_3 = A, Fe_2O_3 = F, MgO = M, etc.

Considérons le système ternaire $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ (fig. 1). On constate que la composition relative au clinker se trouve à l'intérieur du triangle $3\,CaO \cdot SiO_2 - 2\,CaO \cdot SiO_2 - 3\,CaO \cdot Al_2O_3$ ou avec les abréviations notées $C_3S - C_2S - C_3A$.

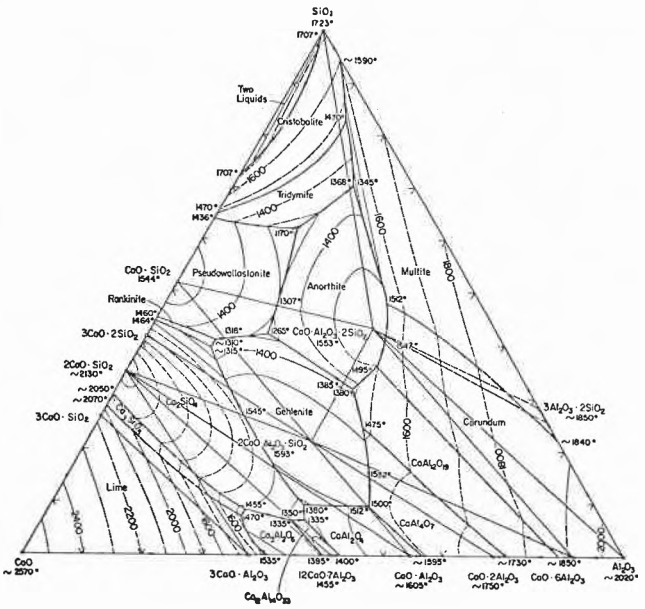


Fig. 1. Système ternaire $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$

Par conséquent ces trois phases doivent être formées dans le clinker.

Avec le quatrième composant Fe_2O_3, le système ternaire devient quaternaire, une quatrième phase dite ferrique faisant son apparition. Cette phase forme une série de solutions solides dont la composition va de C_2F à C_6A_2F en passant par C_4AF. On peut désigner cette phase comme C_2R.

Si la teneur en chaux est plus haute que celle indiquée par la droite $C_3S - C_3A$, ces domaines du clinker sont liés dans le triangle $C_3S - C - C_3A$ (fig. 1). En plus des phases déjà citées, on doit alors encore calculer le CaO (appelé chaux libre).

Le MgO intervient comme phase indépendante, dite périclase. Le Na_2O forme avec le C_3A une solution solide de la formule NC_8A_3 où le sodium peut être en partie remplacé par le potassium.

Le clinker présente alors les phases C_3S, C_2S, C_3A, C_2R, auxquelles s'ajoutent dans certaines conditions C, M, NC_8A_3. Le périclase (M) et la chaux libre (C) sont en grande quantité nuisibles, leur hydratation est accompagnée d'une augmentation de volume, ce qui provoque des fissures dans le béton.

Dans le clinker cependant on ne trouve pas les phases si simples que C_3S, C_2S, etc. On désigne les phases réelles du clinker par alite, bélite, ferrite et aluminate. YAMAGOUCHI et TAKAGI ont trouvé les compositions minéralogiques moyennes:

alite: $Ca_{106}Mg_2(Na_{1/4}K_{1/4}Fe_{1/2})O_{36}(Al_2Si_{34}O_{144})$
bélite: $Ca_{87}MgAlFe(Na_{1/2}K_{1/2})(Al_3Si_{42}O_{180})$
aluminate: $Ca_{78}Mg_4Na_6K_2(Al_{44}Fe_8Si_8O_{180})$
ferrite: $Ca_{66}Mg_4(Na_{1/2}K_{1/2}Fe)(Al_{40}Fe_{22}Si_5Mg_5O_{180})$

Les caractéristiques minéralogiques des phases réelles sont:

Alite: Trois modifications polymorphes: trigonale – monoclinique – triclinique. Grandeur des cristaux entre 20 et 60 μ sous forme idiomorphique. A la transformation trigonale – monoclinique formation de macles simples et à la transformation monoclinique – triclinique formation de macles polysynthétiques. Dans certaines conditions décomposition en bélite et en chaux libre.

Bélite: Quatre modifications polymorphes: trigonale (α) – rhombique (α') – monoclinique (β) – rhombique (γ). Grandeur des cristaux entre 10 et 15 μ, forme arrondie. Transformation $\alpha - \alpha'$ liée à la formation en lamelles croisées, transformation $\alpha' - \beta$ à la formation de macles polysynthétiques. Transformation $\beta - \gamma$ est liée à une grande augmentation de volume, clinker tombe en poussière.

Aluminate: cubique, cristaux panxénomorphe, comme phase interstitielle entre les silicates calciques. A la présence d'alcalins (Na^+) les cristaux sont aiguillés.

Ferrite: rhombique, cristaux panxénomorphes, comme phase interstitielle entre les silicates calciques. Distinction entre les différentes solutions solides seulement possible à l'aide de rayons X.

Par une expérience, il est possible de suivre le déroulement de la formation des phases pendant le processus de cuisson. Des échantillons de matière première sont portés à différentes températures et brusquement refroidis. Les phases correspondant à chaque température choisie sont ainsi gelées et les échantillons peuvent être examinés au microscope et aux rayons X.

Les stades qu'il est possible d'observer sont les suivants:

1000–1200 °C: particules de calcaire calciné, accompagnées de fragments de quartz. De petites particules de quartz ont déjà réagi avec CaO pour former de la bélite (réaction entre corps solides)
1200–1300 °C: stade principal de la formation de bélite
1300–1350 °C: stade principal de la formation de la phase liquide, formation de l'alite (cristallisation à partir du liquide)
1350–1450 °C: croissance des cristaux d'alite et de bélite
Refroidissement
1200 °C: cristallisation de la phase liquide en aluminate et ferrite

Si on compare des clinkers d'origines différentes, on voit que leurs structures peuvent présenter des différences appréciables. Ceci est dû au fait que les conditions de fabrication ne sont pas exactement les mêmes dans les différentes usines. Les principaux facteurs qui influencent fortement la structure du clinker sont:

- composition chimique: difference à la composition quantitative des phases et à la paragenèse
- finesse du cru: trop grosses particules (0,1–0,2 mm) causent une migration insuffisante. Il reste dans le clinker des nids de chaux libre et de bélite qui montrent les contours des grains initiaux.
- homogénéité du cru: mélange cru mal homogénéisé donne une distribution hétérogène des phases du clinker
- cendres (charbon comme combustible): à la périphérie du grain de clinker il y a des couches ou des «Schlieren» de bélite dues à la sédimentation des cendres très riches en SiO_2
- vitesse de refroidissement: refroidissement lent donne de gros cristaux d'aluminate et de ferrite et une décomposition de l'alite en bélite et CaO, refroidissement rapide par contre donne une cristallisation très fine de la phase liquide

Autoréféré

Littérature

A. YAMAGOUCHI et S. TAKAGI, The Analysis of Portland Cement Clinker, *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo (1968)*, vol. 1, p. 181–218.
A. GUINIER et M. REGOURD, Structure of Portland Cement Minerals, *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo (1968)*, vol. 1, p. 1–32.
F. HOFMÄNNER, Portlandzement-Klinker, *Kleine Gefügekunde*, Holderbank 1973.

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

21. Februar 1974

EKKEHARD KRAMP (CIBA-GEIGY Photochemie AG, Fribourg),
Elektrochemische Untersuchungen zur Kinetik der farbphotographischen Verarbeitung

Eine wichtige Aufgabe der photographischen Verarbeitungsforschung ist es, herauszufinden, in welchem Maße die verschiedenen Teilprozesse eines farbphotographischen Verarbeitungsvorgangs die Kinetik der Bildentstehung sowie die photographischen Eigenschaften des fertigen Bildes beeinflussen. Mit elektrochemischen Methoden können die Teilvorgänge in Modellsystemen unterschiedlicher Komplexität und Produktnähe isoliert und unter kompatiblen Bedingungen untersucht werden. Die Vorgehensweise wird am Beispiel des Silberfarbbleichverfahrens im Detail diskutiert.

1. Homogene Reaktionen

Der Farbbild-bildende Schritt des Silberfarbbleichverfahrens besteht in der Übertragung der Reduktionsäquivalente des entwickelten Silbers auf den diffusionsfest in die Gelatineschicht eingebauten Azofarbstoff durch das als Redoxüberträger wirkende Diazin A. Der raum-zeitliche Ablauf dieses Vorgangs wird wesentlich bestimmt durch die Fähigkeit des Azins, gemäß nachfolgendem Schema

$$A \xrightarrow{e} R \xrightarrow{e} H^* \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H;\ k_1 \gg k_2$$

$$A + H^* \rightleftarrows 2R;\ \frac{R^2}{A \cdot H^*} = K$$

aus der photographisch aktiven 1,4-Dihydroform H* in die tautomere, photographisch und elektrochemisch inaktive 1,2-Dihydroform H überzugehen (R = Radikal).

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 läßt sich aus der Drehzahlabhängigkeit des Übertragungsverhältnisses $N = i_{\text{Ring}}/i_{\text{Scheibe}}$ einer rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode sowie aus der zeitlichen Abnahme der in einer Zweielektroden-Dünnschichtzelle gemessenen Ströme durch digitale Simulation ermitteln.

k_2 kann ebenfalls mit einer Dünnschichttechnik bestimmt werden. Die mit der Reaktionsfolge

$$H \xrightarrow[\text{langsam}]{k_2} H^* \xrightarrow[\text{schnell}]{-2e} A$$

verbundenen zeitlichen Konzentrationsänderungen in der Dünnschicht lassen sich jedoch nicht direkt aus dem an der Generatorelektrode fließenden Strom berechnen; sie werden vielmehr mit Hilfe einer kleinflächigen Detektorelektrode durch potentiostatische Impulssequenzen bestimmt. Durch geeignete Wahl des Impulsprogramms wird sichergestellt, daß die Detektorelektrode «rückwirkungsfrei» arbeitet, d.h. den zu untersuchenden Reaktionsablauf nicht beeinflußt.

Sauerstoff und andere Oxidationsmittel fangen das an der Scheibe einer rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode durch Elektroreduktion von A gebildete H* ab und verringern so seine Lebensdauer und damit auch den aus der Reoxidation von H* zu A resultierenden Ringstrom. Sekundärprodukte wie H_2O_2 oder organische Disulfide, die aus gewissen, als Antioxidantien fungierenden Mercaptokörpern entstehen können, greifen in den Reaktionszyklus nicht ein.

Mercaptokörper wie Thioäpfelsäure können hingegen die Korrosionsaktivität von Gerätestahl so erhöhen, daß dieser sich wie ein starkes Reduktionsmittel verhält: An der Oberfläche von Stahlbehältern oder von stahlgefertigten Verarbeitungsmaschinen läuft dann die gleiche Reaktionssequenz ab wie am entwickelten Silber. Der Beweis läßt sich durch elektrochemische Simulation des Vorgangs in einer Dünnschichtzelle des zuletzt erwähnten Typs erbringen: Bei geeigneter Wahl des Potentials einer als Generatorelektrode fungierenden Glaskohlenstoffscheibe stimmt der elektrochemisch ausgelöste und mit einer kleinflächigen Detektorelektrode registrierte Verlauf der Konzentrationsabnahme von A im Dünnschichtvolumen mit demjenigen überein, den man im Fall einer korrodierenden Stahloberfläche unter «*open circuit*»-Bedingungen, d.h. bei ungeregeltem Potential, beobachtet.

2. Der Elektronenaustausch am Silber

Eine Silberelektrode nimmt in einem Bad, das neben Jodid auch das Diazin A sowie Oxidationsmittel wie Sauerstoff enthält, ein Mischpotential an. Das Zusammenwirken der verschiedenen kathodischen bzw. anodischen Elektrodenvorgänge bei der Potentialeinstellung läßt sich anhand von Tafeldiagrammen überblicken[1].

Der Elektronenaustausch zwischen Azin und Silber ist einer direkten dc-polarographischen Untersuchung wegen der im gleichen Potentialgebiet einsetzenden Silberoxidation nicht zugänglich. Durch Ringstrommessungen an Scheiben-Ring-Elektroden, deren Scheiben aus Silber, Gold oder Kohlenstoff gefertigt sind, kann man jedoch prüfen, wie schnell der Grenzflächenvorgang abläuft und in welchem Maße er durch die verschiedenen Badkomponenten beeinflußt wird[1].

3. Transport in Gelatineschichten

Der Anlaufvorgang der Eindiffusion von Diazinen in silberfreie Gelatineschichten wurde mit Hilfe rotierender Kohlenstoffstabelektroden untersucht, auf die trägerfreie, gehärtete Gelatinemembranen bekannter Dicke aufgezogen worden waren. Die Azinkonzentration an der Elektrodenoberfläche wurde nach dem Prinzip der Pulse-Polarographie impulspotentiostatisch registriert. Bei Berücksichtigung der lösungsseitig entstehenden Verarmungsrandschicht sowie eines sich schnell einstellenden, nur für die Gelatinephase geltenden Gleichgewichts zwischen einer frei beweglichen und einer lokalisierten Azinspezies stimmt der berechnete Verlauf der Azin-Konzentration gut mit den Meßwerten überein.

4. Zwischenschichteffekte

Man kann ohne Schwierigkeit mehrere Gelatineschichten nacheinander auf die gleiche Elektrode aufbringen und so nach dem Baukastenprinzip aus unterschiedlichen Einzelschichten (reine Gelatineschichten, farbstoffhaltige SW-entwickelte Emulsionsschichten, usw.) beliebige Schichtsysteme aufbauen, an denen sich die wechselseitige Beeinflussung von Bleichvorgängen studieren läßt, die in verschiedenen Schichten eines Mehrschichtenmaterials ablaufen.

Wendet man eine impulspotentiostatische Registriermethode der vorerwähnten Art an, so erhält man direkt die «partielle Gesamtkonzentration» $G_p \equiv A + R + H^*$. Messungen der zeitlichen Änderung dieses Ausdruckes geben Aufschluß über die transportverzögernde Wirkung einer in einer höher liegenden Schicht ablaufenden Bleichreaktion sowie über den modifizierenden Einfluß von Schichtfarbstoff und Oxidationsmitteln auf diesen «Abfangeffekt».

Wird die Membranelektrode jeweils zwischen zwei Meßimpulsen durch schnelle elektronische Schalter vom potentiostatischen Regelkreis abgetrennt, so kommt man zu einem «*open circuit pulse*» - polarographischen Registrierverfahren. Man erfaßt auf diese Weise die zeitliche Änderung der stöchio-

[1] E. KRAMP und R. SCHALLER, *Ber. Bunsenges.* 77 (1973) 899.

metrisch bewerteten Summe $(R + 2H^*)/2$ der photographisch aktiven reduzierten Formen R und H*. Die Meßwerte lassen sich quantitativ interpretieren, wenn man sie mit den Elektrodeneffekten vergleicht, die man nach Erweiterung des Impulsprogramms zu einer «*open circuit double potential step*»-Technik durch elektrochemische Reduktion des Azins erhält. Der Quotient aus dem während der Bleichphase gemessenen, grundstromkorrigierten anodischen Strom i_a und dem in der «*double potential step*»-Phase gemessenen, ebenfalls grundstromkorrigierten kathodischen Strom i_c ist ein quantitatives Maß für die Stärke des sogenannten «Bleichkopplungseffekts». Autoreferat

Berner Chemische Gesellschaft

1. März 1974

H. R. VON GUNTEN (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, und Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Bern), *Gibt es superschwere Elemente?*

In den letzten etwa dreißig Jahren gelang es, die Elemente 93 bis 105 mit künstlichen Methoden herzustellen. Dabei war die Voraussage der chemischen Eigenschaften anhand des periodischen Systems der Elemente von ausschlaggebender Bedeutung. Mit der Zunahme der Daten über die nuklearen und physikalischen Eigenschaften der Transuranelemente wurde beobachtet, daß die Stabilität der Elemente oberhalb der Ordnungszahl 90 sehr rasch abnimmt. Diese schweren Elemente zerfallen vorwiegend durch Emission von Alphateilchen oder durch Spontanspaltung. Die Halbwertszeiten für die schwersten Elemente werden so kurz, daß ihr Nachweis oder gar ihre chemische Abtrennung nur mit größten experimentellen Schwierigkeiten bewerkstelligt werden kann.

Seit etwa acht Jahren wurden theoretische Berechnungen an sehr schweren Kernen durchgeführt, die zeigen, daß die nukleare Stabilität bei Nukliden mit noch höheren Ordnungszahlen wieder zunehmen sollte. Diese Berechnungen beruhen auf Kernmodellvorstellungen, bei denen man im Kern eine Schalenstruktur annimmt. Sie haben bei den Actiniden-Elementen und bei den Elementen 104 und 105 eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Größen ergeben. Kerne, die aufgefüllte Schalen mit 2, 8, 20, 28, 50 und 82 Protonen oder 2, 8, 20, 28, 50, 82 und 126 Neutronen enthalten, besitzen eine ausgeprägt größere Stabilität; man nennt solche Kerne magisch. Ganz besonders stabil sind Kerne mit magischen Protonen- *und* Neutronenzahlen, die doppelt magischen Kerne (z.B. ^{208}Pb mit 82 Protonen und 126 Neutronen).

Berechnungen, die mit Einzelteilchen-Potentialen oder mit Zwei-Körper-Wechselwirkungen durchgeführt wurden, zeigen nun übereinstimmend, daß Konfigurationen mit 114 Protonen und 184 Neutronen doppelt magisch sein sollten. Solche Kerne würden sich wiederum durch große nukleare Stabilität auszeichnen und müßten entsprechend längere Halbwertszeiten aufweisen, was zu einer möglichen neuen Insel nuklearer Stabilität führen würde. Die Abschätzungen der Halbwertszeiten für die hypothetischen superschweren Elemente sind besonders für den Zerfall durch Spontanspaltung schwierig zu bewerkstelligen, weil die Höhen der Spaltbarrieren bekannt sein sollten. Solche Berechnungen weisen deshalb recht große Fehler auf. Für das Element 110 (Eka-Pt) mit einer Masse von 294 wurde eine Halbwertszeit von 10^8 Jahren vorausgesagt, allerdings mit einem möglichen Fehler von einigen Größenordnungen.

Wenn tatsächlich Elemente mit solchen Halbwertszeiten existieren würden, sollte es gerade noch möglich sein, sie in der Natur zu finden. Diese Möglichkeit hat in den letzten Jahren zu einer sehr intensiven, weltweiten Suche nach superschweren Elementen geführt. Einige der wichtigsten Experimente seien kurz beschrieben:

In Ballonexperimenten wurden großflächige photographische Emulsionen der kosmischen Strahlung ausgesetzt (P. FOWLER, England). Dabei wurden einige Spuren gefunden, die sehr schweren Elementen zugeordnet wurden. Die anfänglich als sicher geltende Zuordnung wurde aber neuerdings verschiedentlich angezweifelt.

Eine russische Gruppe (G.N. FLEROV) hat Glas- und Bleiproben untersucht. In beiden Materialien wurden mehr Spaltereignisse gefunden, als mit dem Gehalt an spaltbarem Material erklärt werden konnte. Die russischen Forscher haben diese Resultate mit möglichen, spontan spaltenden Eka-Elementen zu erklären versucht. Die Resultate wurden aber neulich zurückgezogen.

S. THOMPSON (USA) hat in einer großen Zahl von Proben nach Vielfach-Neutronenemission gesucht. Nach theoretischen Voraussagen sollten bei den superschweren Elementen bis zu 10 Neutronen pro Spaltung frei werden. Ein eindeutiger Nachweis solcher Ereignisse gelang nicht.

Eine indische Gruppe (N. BHANDARI) suchte in Meteoriten und Mondproben nach Spaltspuren und fand eine Anzahl von Spuren besonderer Länge, die als Evidenz superschwerer Elemente betrachtet wurden. Es zeigte sich aber, daß diese Spuren auch durch Fe- oder Ni-Ionen aus der kosmischen Strahlung entstanden sein könnten.

ANDERS (USA) fand in primitiven Meteoriten einen Überschuß an ^{134}Xe und ^{136}Xe. Die Menge des Xe-Überschusses war korreliert mit dem Gehalt an flüchtigen Elementen, woraus der Schluß gezogen wurde, daß das überschüssige Xe durch die Spaltung eines bereits zerfallenen superschweren Elementes mit Ordnungszahlen 112 bis 119 entstanden sein könnte.

MARINOV (U.K. und Israel) untersuchte Wolfram-Targets, die am CERN mit hohen Dosen von 24-GeV-Protonen bestrahlt worden waren. Er fand in der Quecksilberfraktion des aufgearbeiteten bestrahlten Materials ein spontan spaltendes Nuklid. Seine Resultate konnten jedoch bis jetzt nicht verifiziert werden.

In unserem Labor wurden Proben von Pt-, Au-, Tl-, Pb- und Bi-Salzen, Bleimineralien und bestrahlte Wolfram-Targets untersucht. Die Messungen wurden mit dem «Spinner»-Detektor durchgeführt, der erlaubt, Ereignisse der Spontanspaltung sehr empfindlich zu messen. Auch bei unseren Messungen waren die Resultate negativ oder ohne Aussagekraft.

Den theoretischen Voraussagen über die neue Stabilitätsinsel wird aber doch so großes Vertrauen entgegengebracht, daß zur Zeit in mehreren Ländern (USA, UDSSR, Deutschland) Großbeschleuniger gebaut werden. In diesen Maschinen können schwerste Ionen auf sehr hohe Energien beschleunigt werden. Es wird geplant, Uran-Targets mit hochenergetischen Uran-Ionen zu beschießen. Man hofft, daß sich bei der Kernreaktion der beiden Teilchen ein imaginärer Superkern bildet, der dann sehr rasch spaltet, wobei eines der Spaltprodukte ein doppelt magisches superschweres Element sein könnte. Über die Wahrscheinlichkeiten solcher Reaktionen liegen Berechnungen vor, doch weisen die Arbeiten der einzelnen Autoren noch recht große Unterschiede auf.

Wenn auch zur Zeit noch keine eindeutigen Resultate über die Existenz superschwerer Elemente vorliegen, so ist doch zu hoffen, daß die Beschleunigerexperimente schon bald erfolgreich verlaufen und zu einer nochmaligen Erweiterung des periodischen Systems führen werden.

Autoreferat

Editorial Rules for the Section "Research Science"

1. The Swiss Chemists' Association publishes monthly the journal *Chimia* through the Sauerländer Publishing Company in Aarau. Printed in the first section entitled «Research Science» are *Review Articles* concerning progress and problems in all branches of pure and applied chemistry as well as *Short Communications* about specific research results. The languages German, French and English are accepted.

2. Papers submitted to *Chimia* may not be under consideration for publication elsewhere, nor already published in the same form or with the same title.

3. *Manuscripts* are to be sent to the editorial staff or to the responsible editor. The addresses appear on the titel page of each *Chimia* issue. The author will be notified in writing of the receipt and the date of receipt of his manuscript.

4. The decision to accept a paper lies with the responsible editor. This decision is based either on his own judgement or made after consultation with experts in the particular field. The responsibility for the content of the paper remains with the author. There can be no legal claim that a submitted paper will be published.

5. The copyrights for all languages of articles published in *Chimia* belong to the Swiss Chemists' Association.

6. Review Articles should be no longer than 25 typewritten pages including diagrams and formulas. Short Communications are restricted to 6 typewritten pages with no more than 36 lines or the equivalent on each page.

7. Review Articles usually appear in the order in that they were received. Short Communications received by the fifteenth of a month appear at the earliest in the following month's issue.

8. The date of receipt of a Short Communication will be placed in a footnote. If the work is to appear later in a more complete form the remark «Preliminary Communication» should be made.

9. All manuscripts are to be typed on one side of the paper and double-or triple-spaced with substantial margins. It is recommended to submit two copies.

10. On each work submitted should appear the author(s) full name and the institution where the work was carried out the author's address. In the case of more than one author the footnote is to be used: Inquiries are to be addressed to... (name and full address).

11. For all papers, regardless of the language used, an English «*Summary*» must be included. It is important that this text conveys to the readers the necessary and relevant ideas or results found in the body of the paper.

12. Experimental or very detailed sections will be printed in a smaller print. The author himself can indicate which sections should be printed in this fashion with a blue mark next to the text in question. The final decision on layout will be made by the editor.

13. The number of *figures* must be kept to an absolute minimum and placed on separate sheets of paper. All drawings, numbers and lettering are to be made with black drawing ink. Complicated formulas, in particular stereo representations, must also be done in drawing ink. The costs incurred by the publisher for redrawing poor diagrams will be billed to the author. If extraordinarily high costs for reproducing figures result, the author can be asked for a contribution. Legends to figures should be placed on separate sheets of paper and numbered accordingly.

14. Stereotype plates remain the property of the publisher, unless the author pays two-thirds of the production costs in which case they are handed over to him.

15. References are to be numbered in the order of appearance in the text and to be written as follows: W. F. Berg, *Chimia 26* (1972) 611.

16. Corrections are to be made by the author. To avoid postponing of the publication the corrected proof must be returned by the date stated by the publisher. Additional major changes made by the author occur at his own expense.

17. The contributor of a Review Article or Short Communication receives 50 *reprints* free of charge. Additional reprints may be ordered. The conditions for delivery and an order blank will be included with the proof of the article. The reprints cannot be used for commercial purposes.



Praxis Technik Industrie

Nicht nur mit Rücksicht auf den Umweltschutz, aber auch im Bestreben, Material und Energie zu sparen und die Handhabung zu vereinfachen, sind heute die Probleme der

Verpackung

von besonderer Aktualität. Auf diesem Gebiet gilt wohl für einmal die Überlegung, «weniger und einfacher wäre mehr». Abbau der Luxusverpackung und Rationalisierung in der Zweckverpackung sind eine nicht immer leicht zu erfüllende Forderung unserer Zeit. Die nachfolgenden Beiträge und – so hoffen wir – die SWISSPACK 1974 sollen Ansporn zur Erfüllung dieser Forderung sein.

In der Zeit vom 11. bis 15. Juni 1974 findet in den Hallen der Schweizer Mustermesse die PRO AQUA – PRO VITA statt. Sie ist verbunden mit Fachtagungen. Das Maiheft der *Chimia* wird mit der Behandlung von Fragen des Umweltschutzes in diese Veranstaltungen einführen.



SWISSPACK 74

3. Internationale Verpackungsmesse
3e Salon international de l'emballage
3rd International Packaging Exhibition
3a Fiera internazionale degli imballaggi
14. bis 18. Mai 1974, Basel

Dr. Frédéric P. Walthard
Generaldirektor der Schweizer Mustermesse
macht über die SWISSPACK 74 folgende Angaben:

Entsprechend dem Begriff «Messen nach Maß» hält sich auch die SWISSPACK 74 streng an die gegebene Thematik. Das Fachgebiet ist klar ersichtlich herausgeschält; damit wird die Messe überschaubar und bietet ein Maximum an Informationen.

Mehrere Erfordernisse werden miteinander in Einklang gebracht. Die Verpackungsmesse umfaßt auf einer 30 000 m^2 Hallenfläche ein geordnetes Angebot: Zunächst die Verpackungen und Verpackungselemente, die aus den heute zu diesen Zwecken herangezogenen Basismaterialien hergestellt sind, also hauptsächlich Kunststoffe, Glas, Metall, Papier, Karton und Holz.

Dazu kommt das umfangreicher und umfassender gewordene Angebot an Verpackungsmaschinen. Es ist in der Hauptsache auf eine noch weiter vorangetriebene Rationalisierung sowie auf die Erleichterung der Bedienung und Verfeinerung der Steuerung ausgerichtet.

Neben dem «Swisspack-Inn», das als Verkaufsstätte, Verpflegungsort und «meeting place» konzipiert ist, wird namentlich ein großzügig aufgebautes Informationszentrum im Dienste sowohl der Besucher als auch der Aussteller stehen. Dieses Zentrum dient der Beratung in allen Verpackungsfragen. Es beteiligen sich daran die PTT, die Schweizerischen Bundesbahnen, die Schweizerische Zollverwaltung, das Eidgenössische Amt für Maß und Gewicht, die Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, das Schweizerische Verpackungsinstitut, das Lebensmittelinspektorat des Basler Kantonschemikers, die schweizerische Studiengesellschaft für rationellen Güterumschlag sowie die Aktion «Saubere Schweiz».

Eine weitherum beachtete Aufwertung gewinnt die «Swisspack» durch ihre instruktiven Fachtagungen sowie durch die in ihrem Rahmen stattfindenden Veranstaltungen der «European Packaging Federation» (EPF), die am 16. Mai auch ihre Generalversammlung in Basel abhält. Am Eröffnungstag der Messe werden die Urkunden des «Eurostars» und des «Certificate of merit» überreicht. Der «Eurostar» ist die höchste europäische Auszeichnung für eine gute Verpackung.

Das Messeangebot dieser dritten «Swisspack» ist also gut und attraktiv verpackt. Sein Inhalt hält, was der Rahmen verspricht.

Auskünfte und Programme der Tagungen sind erhältlich: Messesekretariat SWISSPACK 74, CH-4021 Basel, Telefon 061 323850, Telex 62685 fairs ch.



Die vielseitigen Verpackungsprobleme

Von F. Kutter*

In den seltensten Fällen gelangen die in enormen Mengen hergestellten Konsumgüter, im Gegensatz zu den Investitionsgütern, direkt vom Produzenten zum Konsumenten. Der Weg der Verbrauchsgüter führt über Produktions-, Zentral-, Wiederverkaufs- und Haushaltlager zum Bestimmungsziel, wobei kleinere und größere Transportwege die Lager verbinden. Denken wir an Getränke und Schüttgüter, dann weiß man, daß ein Gefäß oder allgemeiner ein Behältnis sie von ihrer Entstehung bis zum Konsum begleiten muß. Aber auch nicht deformierbare Verbrauchsgüter werden zweckmäßigerweise zu ihrem Schutz auf den verschiedensten Verteilungswegen verpackt. Aus Rationalisierungsgründen wird immer mehr das Verbrauchsgut am Produktionsort verpackt, die Packung wird Handelsobjekt, und erst im Moment des Verbrauchs gelangt man mit der Ware in Kontakt. Zwischen Produktion und Konsumation wird die Ware durch auf der Verpackung angebrachte Begriffe in bezug auf Qualität und Quantität charakterisiert. Da unzählige unterschiedliche Güter auf den verschiedensten Wegen und mit verschiedensten Transportmitteln auf verschiedenste Art gelagert und gehandelt werden, ist es klar, daß die Verpackungen eine ebenso große Vielfalt aufweisen und daß dementsprechend auch viele Begriffe entstanden sind, die jeweils bestimmte Aspekte einer Packung umfassen.

Diese Vielfalt ist mit gelösten und ungelösten Problemen verbunden, weil das Ganze nur funktioniert, wenn alle Teile dem Funktionsmechanismus entsprechen und somit ein wirkliches Teilstück vom Ganzen werden. In unserer raschlebigen Zeit können Fehlentwicklungen nur vermieden werden, wenn man bei allen Neukonstruktionen das gesamte Verpackungswesen sowohl in bezug auf den Materialeinsatz als auch im Hinblick auf die Zweckbestimmung vollumfänglich übersieht. Die am häufigsten gebrauchten Verpackungsmittel sind neben dem Papier die von den Chemikern erfundenen Kunststoffe. Deshalb ist es nicht abwegig, die Verpackungsprobleme auch in dieser Fachzeitschrift zu erörtern.

Begriffswirrwarr

Im *Duden* (17. Auflage 1973) finden wir die Begriffe: Verpakkung, Verpackungsmaterial; Pack (Gepacktes: Bündel und in zweiter Bedeutung: Pöbel); Packung, Päckchen, Päcklein, Paket; dann gibt es die Verbindungswörter, wie Packkiste, Packwerk, Packraum, Packpapier, usw.; ähnlich lautende Worte wie Packeis, Packelei, Packeln, Packfong oder Package Tour haben jedoch mit Packen oder Verpacken überhaupt nichts Gemeinsames. Im dreibändigen *Dudenlexikon* (1962) sind die Begriffe Packung und Verpackung nicht einmal aufgeführt worden. Nach *Meyers Konversationslexikon* (1908) bedeutet Verpackung noch soviel wie Packung (Steinsatz im Bauwesen, Stopfbüchsendichtung); dagegen finden wir bereits einen kurzen Artikel über die damaligen Packmaschinen zum Verpacken von körnigem oder pulverförmigem Material. Man sprach von Füllmaschinen, um erwärmte zähe Flüssigkeiten (Salben, Wichse) in Aufnahmebehälter oder Tuben abzufüllen. Packhüllen für Flaschen wurden aus aufgerollter Wellpappe zwischen Patrize und Matrize zu den gewünschten Formen gepreßt oder aus miteinander vernähten Strohhalmen, Binsen usw. hergestellt. In der neuen *Brockhaus-Enzyklopädie* (1972) wird die Packung als Dichtung oder als Einpackung des Körpers zur Erzeugung eines Hautreizes oder einer Wärmestauung erläutert. Packungsanteil bedeutet die relative Abweichung des Isotopengewichtes von der ganzzahligen Massenzahl. Pack ist auch ein englisches Gewicht für Wolle oder ein Garnlängenmaß.

Diese lexikalischen Hinweise erscheinen mir deshalb wichtig, weil nach der Begriffsnormung (Tabelle 1) unter Packung (brutto) das Ergebnis der Vereinigung von Verpackung (Tara) und Packgut (netto) zu verstehen ist und täglich einige Milliarden Packungen produziert werden. Der Band, in welchem der Begriff Verpackung erläutert wird, ist noch nicht erschienen.

Der Begriff Behälter bedeutet nach *Brockhaus* genormte Kästen mit einem Mindestrauminhalt von 1 m^3, in denen Güter lose oder wenig verpackt in Ladeeinheiten befördert werden. In DIN 55405 wird der Begriff Behälterglas als Sammelbegriff für Flaschen, Großglas, Weithalsgläser, Verpackungsflaschen usw.

Tabelle 1. *Begriffsabgrenzung (Definitionen und Usanzen)*

1) *DIN 55405* (2.1970)* Verpackung ist der Oberbegriff für die Gesamtheit der Packmittel und Packhilfsmittel. Packmittel sind Erzeugnisse aus Packstoff, die dazu bestimmt sind, das Packgut zu umschließen oder zusammenzuhalten, damit es versand- und lagerfähig wird. Die Packhilfsmittel dienen zusammen mit den Packmitteln zum Verpacken, Verschließen, Versandfertigmachen usw. einer Packung. Unter Packgut ist das zu verpackende Gut zu verstehen. Die Packung ist das Ergebnis der Vereinigung von Verpackung und Packgut.
2) *Handelsusanzen.*
Netto (Packgut) + Tara (Verpackung) = Brutto (Packung).
3) *Schweizerische Außenhandelsstatistik.* Die zur Anwendung gelangenden Gewichte basieren auf den Zolldeklarationen, denen die Tara-Verordnung vom 1.12.59 zugrunde liegt. Diese besagt: «Das zollpflichtige Bruttogewicht besteht aus dem Eigengewicht der Ware sowie aus dem Gewicht der Umschließung, des Füllmaterials und der Träger, auf denen die Ware aufgemacht ist. Das Nettogewicht besteht aus dem Eigengewicht der Ware, dem Gewicht der Warenträger und dem Gewicht der unmittelbaren Umschließungen, mit Ausnahme derjenigen unmittelbaren Umschließungen, deren alleiniger oder hauptsächlicher Zweck der Schutz der Ware während des internationalen Transportes ist. Als Tara oder Verpackung gilt die Differenz zwischen dem definierten zollpflichtigen Brutto- und Nettogewicht. Da eine Flüssigkeit nicht ohne eine Umschließung in den Verkehr gebracht werden kann, gehören Flasche, Kanister, Kanne usw. zum Nettogewicht. Wird ein pulverförmiges oder feinkörniges Produkt in einem Doppelsack transportiert, dann ist der innere Sack Warenträger und der äußere Sack Tara.»

* Die Vorarbeiten zu dieser Norm, welche auf 30 Seiten Umfang etwa 700 Begriffe erläutert, wurden publiziert in der *Neuen Verpackung 19* (1966) 1778–80. Für die Begriffe aus dem Bereich Papier und Pappe ist DIN 6730 zu berücksichtigen.

* Dr. Fritz Kutter, Ingenieurbüro, Mythenquai 22, 8002 Zürich

gebraucht. Die Entwicklung von Klein- oder Großbehältern führte zum rationellen Güterumschlag. Das Wort Behältnis ist nur im *Duden* aufgenommen und erscheint mir als zweckmäßiger Sammelbegriff für Flüssigkeitsbehälter, zu denen Glas- und Kunststoffflaschen sowie Metalldosen und Verpackungen aus beschichtetem Papier oder kombinierten Folien (Papier/Aluminium/Kunststoff) zu zählen sind. Dem Begriff Behältnis wären dann aber auch die großen Flüssigkeitsbehälter, wie Kannen, Fässer, kleine Container usw., unterzuordnen. Das ungleiche Verpackungsmaterial und die zahlreichen Unterschiede der Verpackungen nach Form und Rauminhalt führten zu einer Vielfalt von Begriffen, so daß es wahrscheinlich noch Jahre dauert, bis sich eindeutige Begriffe eingebürgert haben.

In der Urzeit und im Altertum gab es kaum Verpackungen, es sei denn, man betrachte die Amphoren aus gebranntem Ton zur Aufbewahrung von Wein, Öl oder Honig, wegen ihrer Form, als Vorläufer der heutigen Kannen oder Kübel und die Ampulla aus Glas als Vorläufer von Krügen und Flaschen. Vor den Griechen und Römern haben auch die Babylonier und Ägypter Tonkrüge hergestellt, die sie zur Herstellung von Met (vergorener Honig) und Bier (vergorene Getreideabkochung) benötigten. Zum Flüssigkeitstransport verwendete man gegerbte und zusammengenähte Tierfelle. Im späteren Mittelalter hat man aus Leder auch Krüge (Bombarde) sowie Kästchen und Koffern hergestellt. Aus Holzdauben hergestellte Fässer (Faß des Diogenes) existierten ebenfalls zu Beginn unserer Zeitrechnung. Behältnisse aus Bronze, Keramik und Glas hat es vor dem 8. Jahrtausend v. Chr. gegeben; es bestehen Überlieferungen, nach denen in jenem Zeitpunkt die Menschen bereits Erfahrungen mit dem Feuer besaßen. Aber schon früher mußten ja die Menschen trinken; sie benötigten also zum mindesten eine Kokosnußschale oder ein anderes Behältnis schon allein zum Wasserschöpfen.

Diese wenigen historischen Hinweise dürften genügen, um zu zeigen, daß zuerst Flüssigkeitsbehälter gebraucht wurden, die man dann selbstverständlich auch zur Aufbewahrung von Schüttgütern benützen konnte. Das Holzfaß dürfte wohl wegen der Zerbrechlichkeit von Glas und Keramik als ältestes Transportbehältnis angesehen werden. Säcke aus Fasern dürften als die ältesten Behältnisse für Körner und mit der Verbesserung des Webens auch für Mehl sein. So gibt es historisch eine Entwicklung vom Lagerbehälter über den Transportbehälter zur Verpackung. Die Änderungen wurden weitgehend durch den Zweck der Verpackung bestimmt (Tabelle 2).

Die heutigen Verpackungen

In der Tabelle 3 versuchte ich eine grobe Klassierung der Verpackungsmaterialien zu geben. Beim Papier sind die wichtigsten Papiersorten aufgeführt. Nach dem Gewicht eines Bogens von 1 m² unterscheidet man Papier, Halbkarton und Karton, wofür es aber noch keine international anerkannte Abgrenzung gibt. Je nach Dicke und Bearbeitung der Papierbahn entstehen verschiedene Pappen. Zu besonderer Bedeutung gelangten die Wellpappen und die vielen Kombinationen von Papier und Kunststoff bzw. die dichten Verbundfolien aus Papier, Aluminium und Kunststoff. Es würde zu weit führen, auf die verschiedenen Sorten von Gläsern und keramischen Materialien einzugehen oder all die Fasern aufzuzählen, welche rein oder gemischt zu Geweben verarbeitet und als Verpackungsmaterial benützt werden können. Verschiedene der aufgeführten Werkstoffe sind jedoch nicht nur Packstoffe, sondern auch Packhilfsmittel (Tabelle 4). Papier und Holzwolle sind gern gebrauchte Füllmittel, um undeformierbare Güter vor mechanischen Einwirkungen auf den Behälter zu schützen.

Eine der ältesten und somit am häufigsten gebrauchten Verpackung ist die Flasche, für welche man jedoch einen besonderen Verschluß benötigt. Die eingeschliffenen Glasstopfen sind derart kostspielig, daß man für den normalen Gebrauch Naturkorken, für spezielle Zwecke Gummistopfen, den Porzellankopf mit der Gummischeibe als Dichtung oder schließ-

Tabelle 2. *Zweck der Verpackung*

1) Flüssigkeiten und Schüttgüter benötigen ein Behältnis (Verpackung).
2) Die Verpackung ist Transportschutz a) gegen mechanische Einwirkungen (Erschütterungen, Stoß, Schlag, Stapelung); b) gegen chemische Einwirkungen (Feuchtigkeit, Luft, Licht); c) aus hygienischen Gründen (Reinhaltung, Abschirmung von Bakterien).
3) Die Verpackung ist Informationsträger und kann auch Werbeträger sein. Durch Beschriftung der Verpackung wird deren Inhalt gekennzeichnet. Mit der Einführung der Selbstbedienungsläden wurde die Verpackung immer mehr Werbeträger.
4) Eine Wiederverwendbarkeit der Verpackung (z. B. Flaschen, Schachteln, Säcke usw.) ist manchmal möglich.

Tabelle 3. *Packstoffe (Werkstoffe zur Herstellung von Verpackungen)*

1) *Pack- und Hüllpapier* (maschinenglatt, einseitig glatt oder satiniert) Kraft- und Sackp. aus Natron oder Sulfit-Zellstoff; Tauen- oder Manila-P. von sehr hoher Festigkeit aus Sulfit-Zellstoff (einseitig glatt); goudronné aus Altp.; Bast-, Schrenz-, Gelbstroh- und Braunschliffp. dienen als geringwertige P. für Beutel- und Tütenp., die eine gute Klebefähigkeit haben müssen; säure- und alkalifreie Nadelp. aus Zellstoff zum Verpacken von polierten Metallgegenständen; Pergamentersatz- oder Pergaminp.; imprägnierte P. (Asphalt-, Teer-, Stearin-, Öl-, Wachs-, Paraffin-, Diphenyl-Papiere; holzfreie oder holzhaltige Seidenp. von 12 bis 30 g/m²; Pack- und Sackkrepp aus guten Rohstoffen und geleimt.
   Karton > 250 g/m²; Grau- Nagel- und Packpappe von 950 bis 1050 mittlerer Wichte (m.W.); gewöhnliche Holzpappe (m.W. 700 bis 800); friktionierte Holzp. mit zweiseitigem Hochglanz (m.W. 800 bis 900); ungewalzte Holzp. (m.W. 480 bis 550); Lederp. (m.W. 780 bis 890); friktionierte Lederp. mit zweiseitigem Hochglanz (m.W. 900 bis 1000). Neben diesen Handpappen im Normalformat 70×100 cm gibt es noch die gedeckten oder ungedeckten mit oder ohne Einlagen, mit oder ohne Überzug, bedruckten beprägten und auch im Stoff gefärbten Maschinenpappen im Normalformat von 75×100 cm.
2) *Wellpappe.* Je nach Kombination der Wellen- und Deckenbahnen unterscheidet man einseitige Wellp., zweiseitig gedeckte oder einwellige, doppel-doppel- oder zweiwellige und dreiwellige Wellp. Verwendet werden Duplex- und Multiplexp., d. h. es werden zwei oder mehrere Papierbahnen im nassen Zustand zusammengepreßt. Man unterscheidet zwischen der Fein- oder B-Welle (Teilung etwa 6 mm, Höhe etwa 3 mm) und der Grob (A)-Welle (Teilung etwa 9 mm, Höhe etwa 5 mm).
3) *Kunststoffe.* Folien und Behälter. Polyäthylen (PE), Polyamid (PA), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyurethan (PUR), Polyester, Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid (PVDC).
4) *Aluminium* für Folien und Behälter.
5) *Verbund- oder PAK-Folien* (Papier außen für Aufdrucke, Aluminium Mitte für Dichtigkeit und Kunststoff innen zur Gewährung der Indifferenz gegenüber dem Packgut).
6) *Eisenblech.* Feinstblech < 0,5 mm (Oberfläche durch Glühen entfettet) zum Bedrucken oder Lackieren; Feinblech 0,5 bis 3 mm; Schwarzblech < 3 mm; verzinntes Blech; Weißblech = Feinstblech mit einer Zinnauflage von min. 99¾% Sn.
7) *Glas, Porzellan, Steingut.*
8) *Textilien:* Hanf, Jute, Baumwolle.
9) *Leder, Gummi, Kautschuk.*
10) *Holz* in Form von Brettern Latten; Ruten und Holzspäne zum Flechten von Körben.

Tabelle 4. *Packhilfsmittel*

1) *Füllstoffe.* Papier- und Holzwolle; Papierschnitzel; Stroh; Sägemehl; Schaumgummi und Kunststoffe.
2) *Einlagen,* d. h. Packstoffzuschnitte, die innerhalb einer Verpackung unter, zwischen, um oder auf das Packgut gelegt werden.
3) *Verschlüsse.* Bügel-, Hebel-, Kniehebel-, Kronen- und Kappenverschlüsse für Flaschen; Stülp- oder Übergreif-, Schraub-, Schnapp-, Schiebe-, Scharnier-, Teller- oder Eindrückdeckel für Dosen.
4) *Dichtmittel* zum Abdichten von Verschlüssen und Verbindungsstellen an Packmitteln, z. B. Gummiringe für Bügelverschlüsse von Flaschen oder Glasdeckel auf Konservengläser; aufgespritzte Kunststoffe auf Kronenkorken oder Blechdeckel für Weithalsgläser.
5) *Bindfaden* aus Hanf, Sisal, Papier, Kunststoff; Draht; Bänder aus Papier Kunststoff, Stahl; Klebebänder; Heftklammern; Nägel und Schrauben.
6) *Etiketten, Schilder, Plomben.*

Tabelle 5. *Verpackungsformen*

1) Für *Flüssigkeiten* haben wir Flaschen aus Glas und Kunststoffen; Glasballons >10 Liter mit Schutzhülle aus Weiden, Stroh, Holz, Metall; Krüge aus Steingut und Porzellan; Bottiche aus Holz, Metall, Keramik; Fässer, Container, Tanks aus verschiedenem Material mit verschiedenen Auskleidungen; Metalldosen; Kanister und Kannen.
2) *Schüttgüter.* Beutel, Tüten und Säcke sowie Schachteln, Dosen und Tuben aus Papier, Kunststoff, Aluminium und kombinierten Folien; Hobbock, Kübel, Packfässer (Sperrholz); Kisten und Harasse, Körbe.
3) *Nicht deformierbare Objekte* (technische Erzeugnisse). Schachteln, Kisten und Verschläge aus verschiedenen Materialien.
4) *Gase.* Metallflaschen mit entsprechendem Druckhaltevermögen.

lich die verschiedenartigsten Kappenverschlüsse aus Weißblech, Aluminium und Kunststoff zum Verschließen der Flaschen benötigt.

Was mit Papier oder anderen Folien eingewickelt werden kann, muß durch eine Verschnürung zusammengehalten werden. Die Bindfaden werden zwar immer mehr durch Klebbänder ersetzt. Schließlich können Papierbahnen auch verleimt und Kunststoffolien-verschweißt werden. Wir können ein Gut verpacken; wir können aber auch Verpackungen für nicht deformierbare Güter herstellen. Genauso wie die Behältnisse für Flüssigkeiten und Schüttgüter für sich industriell hergestellt werden (Glashütten, Blechdosenfabriken) kann man auch fertige oder zusammenlegbare Verpackungen (Kistenfabriken, Wellkartonboxenhersteller) als selbständige Fabrikate produzieren. Je nach Art und Menge des Packgutes wurden die verschiedensten Verpackungen entwickelt (Tabelle 5).

Außer den aufgeführten Verpackungen gibt es auch noch solche besonderer Art, wie beispielsweise die Sicht-, Fenster- oder Blister-Verpackung, in welcher man das Füllgut wie in einer Glasflasche ganz oder teilweise sehen kann. Bei zweiteiligen Behältern wurden Scharnier-, Schiebe-, Schnapp-, Stülp- oder Übergreif-, Schraub- und Teller- oder Eindrückdeckel entwickelt. Und wir finden sie bei Behältnissen aus Holz, Karton, Kunststoff oder Blech.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß Packgut und Füllgutmenge eine vorfabrizierte Verpackung bestimmt. Bei Schachteln und Dosen ist das Volumen der Verpackungen im Verhältnis zum Gewicht so groß, daß diese Verpackungen normalerweise unmittelbar vor dem Verpacken des Füllgutes fabriziert werden. Auch Kunststoffflaschen können in einem relativ kleinen Nebenraum eines Getränkeabfüllbetriebes geblasen werden. Einige zu beachtende Aspekte bei der Herstellung einer Verpackung sind in Tabelle 6 aufgeführt. Nicht zu vergessen ist

Tabelle 6. *Entwicklung einer Verpackung*

1) Wahl des Packstoffes. Indifferenz gegenüber dem Packgut, welchem in erster Linie mechanischer, chemischer oder hygienischer Schutz gewährt werden muß; die Gasdurchlässigkeit (Abwanderung von Duftstoffen) ist zu beachten.
2) Gewünschte Form der Verpackung. Aus welchem Packstoff läßt sich die Verpackung am rationellsten herstellen; Transport der leeren Verpackung oder deren Herstellung unmittelbar vor der Füllung.
3) Muß die Verpackung nur Transport- oder Lagerschutz gewähren; muß sie auch als Reklameträger dienen; werden die Packungen zu Sammelpackungen vereinigt, und werden allenfalls diese im Verkaufslokal ausgestellt (Design).
4) Entspricht die Packung einer Norm; hat sie genügend Festigkeit für eine übliche Stapelung; paßt sie in Normmöbel.
5) Instandhaltungs- und Reinigungsmöglichkeit bei wiederverwendbaren Verpackungen; Beseitigungsmöglichkeit der Wegwerfverpackung (Zusammendrückbarkeit und Zerkleinerungsmöglichkeit; ist sie verbrennbar oder verrottbar).
6) Kosten, wobei die notwendigen Zweckmäßigkeitskosten einerseits und die Werbekosten andererseits auseinanderzuhalten wären. In den Verpackungskosten muß nicht nur die Verpackung, sondern auch das Abpacken und die allfällige Abfuhr und Beseitigung der Einwegpackung inbegriffen sein.

die Tatsache, daß nicht nur Packungen erstellt werden, sondern daß auch mehrere Einzelpackungen in einer Verkaufspackung und mehrere Verkaufspackungen in einer Transportpackung zusammengefaßt werden; und mehrere Transportpackungen füllen einen Container. Wir sprechen von Grund- oder Portionen-, von Klein-, Groß-, Sammel- (Zusammenfassung einer Anzahl handelsüblicher Einzelpackungen) und Kombinationspackung (Zusammenfassung verschiedener Wareneinheiten zu einer Packungseinheit). Verpackungen neueren Datums sind die Vakuumverpackung für Lebensmittel und die Fertiggerichtverpackung, die samt Inhalt mit Ultraschallwellen oder Infrarotstrahlen erwärmt und dem Konsumenten zum Essen präsentiert werden können. Gewisse Beutelverpackungen scheinen bereits Konservendosen ersetzen zu können. Nicht zu vergessen sind die Aerosol-Dosen, wobei man nicht weiß, ob das Treibgas dem Füllgut oder der Verpackung zuzurechnen ist; ich brauche nur auf den Offenausschank von kohlensäurehaltigen Getränken zu verweisen, wo Fässer und Container mit Kohlensäure leergedrückt werden.

Die Vielfalt der Begriffe widerspiegelt den komplexen Charakter der Verpackung. Trotz des Versuches, eine gewisse Ordnung und Zusammenfassung der Verpackungen nach einigen wenigen Gesichtspunkten (Verpackungsmaterial, Verpackungsform oder Zustand des Füllgutes) zu erstellen, gelingt es nicht, alle Klassierungsbegriffe in einer Begriffsordnung zusammenzufassen.

Die moderne Verpackungsindustrie

Einst galt der Grundsatz, daß die Verpackung einen Bruchteil des Verkaufspreises einer Ware betragen dürfe; sie war von untergeordneter Bedeutung. Während des Zweiten Weltkrieges gab es eine Materialverknappung, und die meisten Industrien produzierten nach den Direktiven der Kriegswirtschaft. In den ersten Nachkriegsjahren wurde die Industriekapazität erhöht, um dem großen Nachholbedarf zu genügen. Für die entwickelten Kunststoffe mußten Absatzmärkte geschaffen werden. Die gesteigerte Güterproduktion bedingte einen rationelleren Güterumschlag; die Vorteile der Palettenladung als Transporteinheit lernte man noch während des Krieges schätzen. Der Personalmangel brachte die Selbstbedienungsläden, welche nicht nur vorverpackt, sondern auch schön verpackte Ware verlangten. All diese Faktoren trugen dazu bei, daß immer mehr Konsumgüter in den Produktionsbetrieben verpackt wurden, und der Konsument paßte sich der neuen Entwicklung an. Die Lebensmittel wurden nicht mehr sackweise gehandelt, sondern abgepackt. Getränke wurden von den Gastwirten nicht mehr faßweise bezogen, sondern aus Flaschen ausgeschenkt; statt einem großen Weinfaß liefert man zwei- bis dreihundert Flaschen. Bei den Verpackungsmaschinen wurde die Leistung gesteigert. In der Getränkebranche konnte man 1950 mit neuesten Abfüllanlagen bis 20000 Flaschen in der Stunde abfüllen; 1960 baute man Anlagen mit einer Leistungskapazität von 10 Flaschen und 1970 solche mit einer Abfülleistung von 30 Flaschen pro Sekunde. Die Herstellung von Verpackungen wurde nicht handwerksmäßig ausgeübt, sondern gleich von Anfang an industriell.

1942 kam in der Schweiz der erste Verpackungskatalog[1] heraus. Seit 1949 haben wir die erste bis heute ununterbrochen erscheinende Fachzeitschrift, die sich nur mit der Verpackung befaßt[2]. 1957 wurde auf Initiative von Percy Wenger die erste schweizerische Verpackungsprämierung durchgeführt und 1963 das schweizerische Verpackungsinstitut gegründet; nicht nur das Design der Verpackung wird immer mehr gepflegt, sondern es werden auch in qualitativer Hinsicht immer größere Ansprüche an die Verpackung gestellt. Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß 1970 die erste schweizerische Verpackungsmesse durchgeführt wurde.

Die Verpackung ist ein selbständiges Handelsobjekt geworden, und es werden stündlich Millionen Verpackungen hergestellt. Es sind noch keine zehn Jahre vergangen, daß man sie als Wegwerfpackungen bezeichnete; das Einsammeln und Beseitigen der Verpackungen betrachtete man einfach als zusätzliche Aufgabe des Staates, welcher in größeren Städten bereits über eine Müllabfuhr verfügte. Die Kochherde und Ofenheizungen, in denen das Papier verbrannt wurde, sind seit dem Zweiten Weltkrieg auch auf dem Lande verschwunden, so daß die verbrennbaren Verpackungen in den Mülleimer wandern; das hatte nun zur Folge, daß auch in kleineren Gemeinden plötzlich ein Müllproblem entstand. Ich verweise auf meine beiden Artikel in dieser Zeitschrift[3]. Die Verpackungsmaterialien, welche verbrennbar und verrottbar sind, kann man als umweltfreundlich bezeichnen. Materialien, welche diese Prozesse einfach überstehen, sind gegenüber der Umwelt offensichtlich indifferent; durch sie werden jedoch die Müllbeseitigungskosten erhöht, indem sie zur Kehrichtverbrennungsanstalt transportiert und hernach nochmals in Form von Schlacke abtransportiert werden müssen. Chlor- oder schwefelhaltige Verpackungsmaterialien, aus denen bei der Verbrennung salzsäure- und schwefligsäurehaltige Abgase entstehen, sind als umweltschädlich zu betrachten.

Neugestaltung der Verpackung

Vor dem Ersten Weltkrieg waren Flaschen, Krüge, Kannen in erster Linie Flüssigkeitsgefäße, während Jutesäcke, Holzkisten usw. als Transportbehälter für Schüttgüter und leichtzerbrechliche Waren (Würfelzucker, Teigwaren, Geschirr) dienten; sie alle wurden wiederholt und meistens bis zur Unbrauchbarkeit benutzt. Dies galt auch für die Konservengläser. Heute dürften vermutlich über 90% der Verpackungen nur einen Weg zurücklegen, um dann weggeworfen zu werden. In Tabelle 7 habe ich diesbezüglich einige der wichtigsten zu beachtenden Gesichtspunkte bei der Entwicklung einer Einwegpackung aufgeführt. Ausgegangen bin ich vom Prinzip, daß die Qualität des Packgutes während Transport und Lagerung erhalten bleiben muß. Ergeben sich am Schluß des Entwicklungsprogramms Kosten, die im Vergleich zum Preis des Packgutes hoch sind, dann wird man sich überlegen müssen, ob man mit einem billigeren Packmaterial auskommen könnte. Sind Lebens- oder Arzneimittel zu verpacken, dann wird man in erster Linie prüfen müssen, ob keine Wechselwirkung zwischen Packstoff und verpacktem Gut erfolgt. Aus diesem Grunde werden im Lebensmittelgesetz auch Anforderungen an die Verpackungen gestellt, damit die gesundheitliche Unbedenklichkeit garantiert werden kann.

Verpackungen, die nicht zerkleinert werden können, müssen der separaten Sperrgutabfuhr übergeben werden. Die Beseitigungskosten sind bis heute der Verpackung nicht angelastet worden; sobald das Verursacherprinzip in den Gesetzen verankert und damit realisiert wird, dürfte auch dieser Aspekt mehr beachtet werden. Es geht nicht nur um die Beseitigungskosten, sondern in erster Linie um den Rohstoff- und Energieverbrauch zur Herstellung einer nur einmal gebrauchten Verpackung und eine allfällige Umweltbelastung bei der Beseitigung. Mit dem Recycling glaubt man aus dem Müll wiederverwertbare Rohstoffe wie Glas, Metalle und allenfalls noch Papier zurückgewinnen zu können. Dieser Prozeß ist wiederum mit einem recht bedeutenden Energiebedarf in Form mechanischer Arbeit verbunden. Um einige, nicht einmal besonders wertvolle Rohstoffe zurückzugewinnen, will man noch mehr Energieträger verbrauchen, um weiterhin ungestört Wegwerfzeug mit Gewinn produzieren zu können. Einige biologische Verfahren, welche die Nährstoffe im Müll rekuperieren, dürften interessant sein, besonders wenn der zu verarbeitende Müll nur einen geringen Prozentsatz Verpackungsmaterial enthält.

Wir können nur Rohstoffe und Energieträger einsparen, wenn wir wiederum zur Mehrwegverpackung zurückkehren. Die Glasflaschen haben die praktische Bewährungsprobe bestanden. Eine Flasche läßt sich vollautomatisch einwandfrei reinigen; und dieser Prozeß ist im Rahmen der Abfüllung sogar billig, sofern nur gleichartige, also genormte und austauschbare Flaschen gebraucht werden. Wegen der Formenvielfalt muß die immense Arbeit des Aussortierens geleistet werden; deshalb könnte auch auf dem pharmazeutischen Sektor eine Verpakkungsnormung sinnvoll sein.

Es gibt Verpackungen, die man notgedrungen nach einmaligem Gebrauch wegwirft. Dabei denke ich in erster Linie an Einwickelfolien und Portionen- oder Kleinverpackungen für fetthaltige Güter. Viele Lebensmittel müssen nicht zum Zweck des Zusammenfassens, sondern aus hygienischen Gründen in Wegwerfpackungen transportiert werden. Die in einem Glasröhrchen abgepackten Pillen oder Tabletten werden zwecks besserer Lagerung in eine viereckige Kartonhülle gesteckt; wickelt der Apotheker die Packung noch in ein schön bedrucktes Papier ein, dann kann man mit Recht sagen: dreimal verpackt ist zweimal zuviel. Die Sammelverpackung vom Produzenten zum Verteilerzentrum und von da zum Wiederverkäufer ist dabei nicht gerechnet worden. Eine Verpackungsnormung darf nicht nur auf den Güterumschlag und die Lagerung ausgerichtet werden, sondern es ist auch die Aufbewahrungsmöglichkeit beim Konsumenten zu berücksichtigen. Mit der Empfehlung, daß Getränkeflaschen inklusive Verschluß 300 mm in der Höhe und 90 mm im Durchmesser nicht übersteigen dürfen, will man eine gute Ausnützungsmöglichkeit der Kühlschränke erreichen. In diesem Sinne ist eine Packungsnormung nicht nur Voraussetzung für die Schaffung von Mehrwegpackungen, sondern sie dient ganz allgemein der Rationalisierung des Güterumschlages und der Lagerhaltung auch beim Konsumenten.

Tabelle 7. *Beseitigung von Wegwerfpackungen*

+++ sehr gut, ++ gut, + angehend, − nicht verbrennbar oder verrottbar
Bei der Verbrennbarkeit bedeuten (+) Energiegewinnungsmöglichkeit, (−) Entstehen von Schadstoffen und (o) Abtransport in Form von Schlacken.

Packstoff	Transport	Verbrennung	Verrottung
Papier	+++	+++ (+)	++
Karton	+	++ (+)	++
CH-Kunststoffe	++	+++ (+++)	−
Textilien	+++	+ (+)	+
PVC	++	+ (−)	−
Glas, Keramik	+	− (o)	−
Aluminium (Folien, Tuben)	+++	− (o)	−
Aluminium (Dosen)	+	− (o)	−
Eisen	+	− (o)	−
Holz	+	+++ (+)	+

Schlußbemerkungen

Meine Aufgabe war es, die vielseitigen Verpackungsprobleme anzusprechen, um dem Leser zu sagen: Wegwerfpackungen sind genauso zu bekämpfen wie die papierene Sintflut. Die Verwendung von PVC auf dem Verpackungssektor ist einzudämmen, damit man die Verwendung dieses Materials nicht total verbieten muß. Wünschbar wäre es, wenn Chemiker einen chlorfreien Kunststoff mit den Eigenschaften von PVC erfinden könnten. Bei der Entwicklung einer Verpackung sind deren Schütz- und Transportfunktionen in erster Linie zu berücksichtigen; die schöne Form ist dann wünschenswert, wenn sie mit nur geringem Mehraufwand verwirklicht werden kann. Leider werden auch in der Verpackungsindustrie nicht nur Konsumentenwünsche erfragt und befriedigt, sondern man bemüht sich einfach um eine Produktionssteigerung mit Hilfe einer gerissenen Werbepropaganda.

Die Chemiker sind berufen, die Rohstoff- und Energiereserven unserer Erde zu beurteilen. Sie entwickeln auch Verfahren, um diese Stoffe zu nutzen. Obliegt ihnen deshalb nicht auch die Pflicht, dafür zu sorgen, daß mit diesen für das Leben späterer Generationen unentbehrlichen Stoffen nicht Raubbau getrieben wird? Den Chemikern überbindet man auch die Kontrolle der Atmosphäre und unserer Wasserreserven. Sie sind die ersten, welche Veränderungstendenzen feststellen, und deshalb auch berufen, die Erdbewohner vor den sich entwickelnden Gefahren zu warnen. Aus all diesen Gründen muß sich der Chemiker auch überlegen: was ist notwendig, und was ist überflüssig? Leider denken Kaufleute nur ans Verkaufen, und wenn der Markt gesättigt ist, an das Schaffen neuer Bedürfnisse. Der Chemiker dagegen forscht im Interesse des Wissens; er produziert, um echte Bedürfnisse zu befriedigen. So betrachtet, ist es sicherlich nicht abwegig, wenn Chemiker sich auch einmal mit dem Verpackungsproblem befassen.

[1] *Schweizer Verpackungskatalog,* Verlag Max Binkert, Laufenburg/Zürich (29. Ausgabe 1974). Neben einem Textteil enthält der Katalog Verpackungsprospekte; es werden auch Verpackungsmaschinen beschrieben; in einem Verzeichnis nach Warengruppen sind die entsprechenden schweizerischen Lieferanten aufgeführt.

[2] *Tara,* schweizerische Fachzeitschrift für moderne Verpackung. Herausgeber: Percy Wenger, 8032 Zürich; erscheint monatlich im Format A4 (26. Jahrgang 1974).

[3] Verpackung und Umweltschutz: *Chimia 26* (1972) 382–4; Recycling: *Chimia 28* (1974) 35–7.



Entwicklungstendenzen im Verpackungsbereich

Von P. Bähler*

Im Zusammenhang mit der Swisspack 74 wollen wir die Gelegenheit wahrnehmen, sich abzeichnende Entwicklungen und Trends im Verpackungswesen der schweizerischen Spezialitätenchemie festzuhalten und zu diskutieren, um so mehr, als die Chemie direkt mit der Verpackungsindustrie, als wichtiger Rohstofflieferant – Kunststoffe, Klebestoffe u.a. – verbunden ist.

Anderseits bezieht die Chemie als Großabnehmer Packmaterialien aus den unterschiedlichsten Branchen, wie der blechverarbeitenden, glas-, papier- und z.B. kunststoff-verarbeitenden Industrie, in ganz erheblichem Ausmaß.

1. Problem

Verschiedene Entwicklungstendenzen sind erkennbar und verändern die unternehmerischen Horizonte, woraus sich entsprechende Konsequenzen auch im Verpackungsbereich ableiten lassen:

- Verknappung der Rohstoffe
- Wachsendes Umweltbewußtsein
- Kostendenken
- Wachsende Kritik der Verbraucher

Analysieren wir die heutigen Verhältnisse in der chemischen Industrie, so finden wir, daß z.B. für den Versand von Chemieprodukten, aus dem Verpackungsmarkt ein sehr umfangreiches Gebindeangebot zur Verfügung steht, welches in bezug auf Anzahl, Typen und Größen durch Weiterentwicklungen und Neuentwicklungen stets zugenommen hat. Ferner stellen wir fest, daß z.B. die Auslieferungen der bestellten Produkte zu einem Teil noch nach individuellen Kundenwünschen (Gewicht, Packung) erfolgen. Eine Rationalisierung der Abpackvorgänge, verbunden mit einer Verbesserung der Serviceleistung (kürzere Lieferfristen), kann unter diesen Umständen nur erschwert oder nur teilweise realisiert werden.

2. Ziel

Aus dieser Sachlage heraus hat sich eine umfassende Analyse des Marktes (Verkaufsgewichte, Handhabung der Packungen beim Kunden), mit gleichzeitiger Beobachtung der Entwicklungen in der Abfüll-, Lager- und Transporttechnik aufgedrängt.

* Peter Bähler, dipl. Ing. HTL
Leiter des Verpackungswesens der Division Farbstoffe und Chemikalien
CIBA-GEIGY AG, Basel



Abb. 1. Ausschnitt aus dem Gebindesortiment für Farbstoffe und Chemikalien. 1971, CIBA-GEIGY

Die Distributionsleistung (Service) kann verbessert und die damit verbundenen Kosten, welche heute bereits 10 bis 30% der Gesamtkosten ausmachen, können aufgrund erkennbarer Rationalisierungsmöglichkeiten gesenkt werden.

Eine Realisierung dieser Ziele führte schließlich zu schrittweisen Umstrukturierungen von traditionellen Packungen, zu neuen *Systemen* im Verpackungs-, Abfüll-, Lager- und Transportbereich.

Gleichzeitig sind die damit verbundenen Ökologieprobleme (Beseitigung der Leergebinde) und die Energiebelastung bei der Packmaterialherstellung zu berücksichtigen.

3. Realisierung

3.1 *Verpackung*

Für *flüssige Produkte* haben sich vom Verbrauchermarkt her Gebinde mit 25 Liter und 100 Liter (50 Liter = 2 × 25 Liter), ferner Container (Ein- oder Mehrweg) mit 500 bis 1000 Liter und Lieferungen mit Tankwagen oder Kesselwagen klar abgezeichnet. Abfüllinien für das automatische Abfüllen der Gebinde sind bereits in vielen Chemiebetrieben installiert.

Als Packstoff wird weitgehend Kunststoff (Polyäthylen) oder Kombinationen von Kunststoff mit Blech oder Karton mit Kunststoff eingesetzt. Zur Eliminierung aufwendiger Leergebinde-Umtriebe (Handling, Lagerung) können Eigenherstellungen (In Plant Operation) der Gebinde unmittelbar vor der Abfüllung in Betracht gezogen werden. Die Formgebung bei kleineren Einheiten (25 kg) dürfte sich eindeutig in Richtung Quaderform, zur besseren Ausnützung der Lager- und Transportvolumen, hin entwickeln.

Die Lieferungen in Containern 500 bis 1000 Liter (Ein- oder Mehrweg) für Großprodukte (ab etwa 5 Tonnen/Jahr) nehmen zu. Diese Behälter werden teilweise bei den Kunden direkt an Dosier- und Förderpumpen angeschlossen.

Pulverförmige Produkte

Die Schüttgewichte, das Fließverhalten, die Stabilität der Produkte liegen naturgemäß bei pulverförmigen Produkten in weiten Grenzen. Die Einhaltung fixer Verkaufsgewichte, z. B. 25 oder 50 kg, erfordert aufgrund der Schüttgewichtsunterschiede (z. B. 100 g/l bis 1,2 kg/l) ein umfangreiches Gebindesortiment

Aus diesen und anderen Gründen dürfte die Mechanisierung des Abfüllens noch nicht sehr weit fortgeschritten sein (ausgenommen sind selbstverständlich *Massengüter* mit konstanten Eigenschaften der Produkte).

Für *problemlose Produkte* setzt sich die Sackverpackung durch. Die Verkaufsgewichte pro Produkt werden den Schüttgewichten und den gewählten Standardgrößen der Säcke (palettenkonform) angepaßt (Volumenverpackung). Mehrere Säcke werden zu Lager- und Transporteinheiten auf Paletten zusammengefaßt.

Weitere Entwicklungen sind Schüttgutcontainer (~ 1 m^3) und Lieferungen in Silowagen.

Spezialitäten (Farbstoffe, Pigmente, Chemikalien u. a.) erfordern vermehrt Packungen, welche auf den Verwendungszweck der Produkte bei den Kunden abgestimmt sind und allfällige Rationalisierungsmöglichkeiten in den Kundenbetrieben günstig beeinflussen (echte Serviceleistung).

Im Vordergrund stehen massive Reduktionen der Anzahl Verpackungsgrößen, ferner Gewichtslimiten nicht über 25 kg (Handling) und Einsatz von quaderförmigen Packungen mit

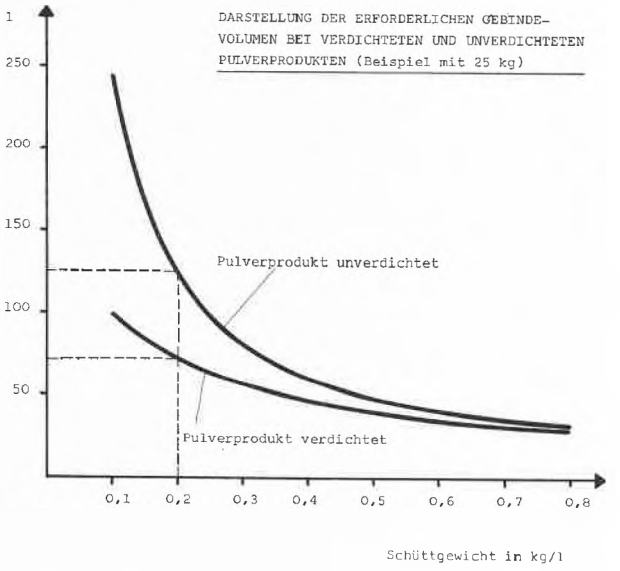




Abb 2. 800-Liter-Mehrwegbehälter aus Kunststoff mit Stahlblechgestell

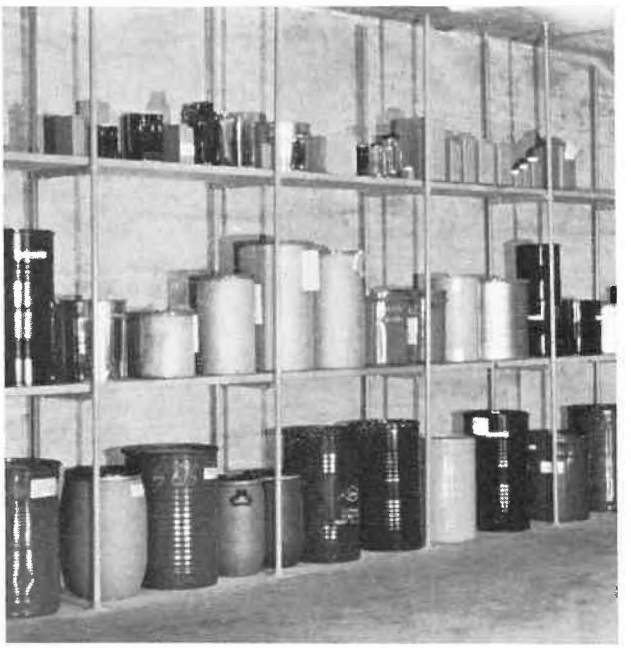


Abb. 3. Handlager von Pulverfarbstoffen in einem Kundenbetrieb

guter Wiederverschließbarkeit, wenn die Produktentnahmen in Portionen oder größeren Zeitabschnitten erfolgen.

Schließlich können die zum Abfüllen gelangenden Produkte im Schüttgewicht durch Verdichten (Vakuum, Vibration, Modifikationen der Handelsformen, usw.), soweit zulässig, egalisiert werden. Somit können Einheitspackungen (einheitliche Größen) realisiert werden mit begrenztem, z. B. 20 oder 25 kg Inhalt.

Einheitspackungen erlauben bei den Kunden und beim Hersteller eine optimale Lagerausnützung. Das gleiche gilt für die Transportmittel (Transcontainer, LKW).

In einem bedeutenden schweizerischen Chemieunternehmen ergab eine umfassende Umstrukturierung des Verpackungssortiments folgendes Bild:

- Reduktion der Anzahl Packungsgrößen und Typen von über 200 auf etwa 10
- Verbesserung der Lagerausnützung (Regallager) bis 50%
- Senkung der Transportkosten durch Einsatz leichterer Gebinde
- Verbesserung des Lieferservice (Verkürzung der Lieferfrist) durch Vorabpacken der Produkte in Verkaufspackungen

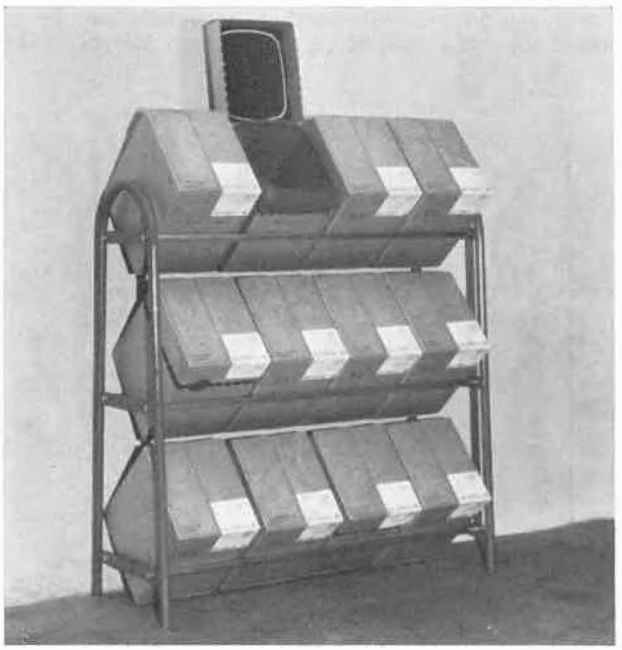


Abb. 4
Handlagergestell mit Pulverfarbstoffen in Einheitspackungen



Abb. 5
Handabfüllung von Farbstoffpulver ab Standfaß in Verkaufsgebinde. 1971/72, CIBA-GEIGY

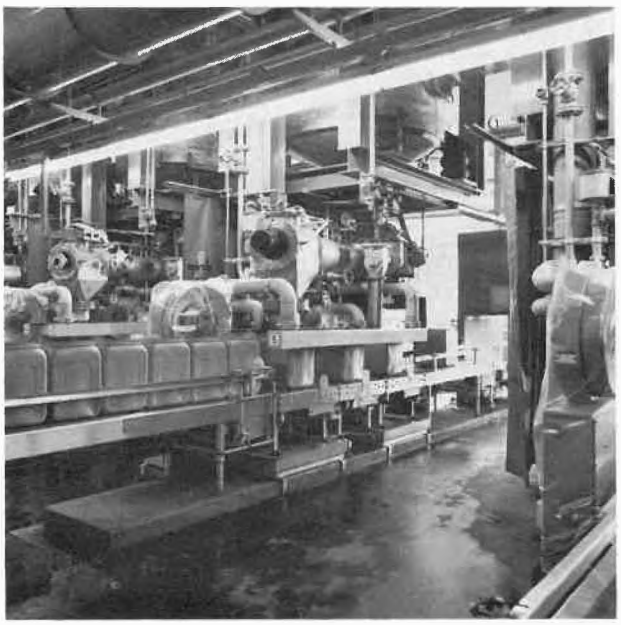


Abb. 6. Vollautomatische Abfüllung von Farbstoffpulver in Einheitspackungen



Abb. 7. Vollautomatische Einschachtelung und Verschließung

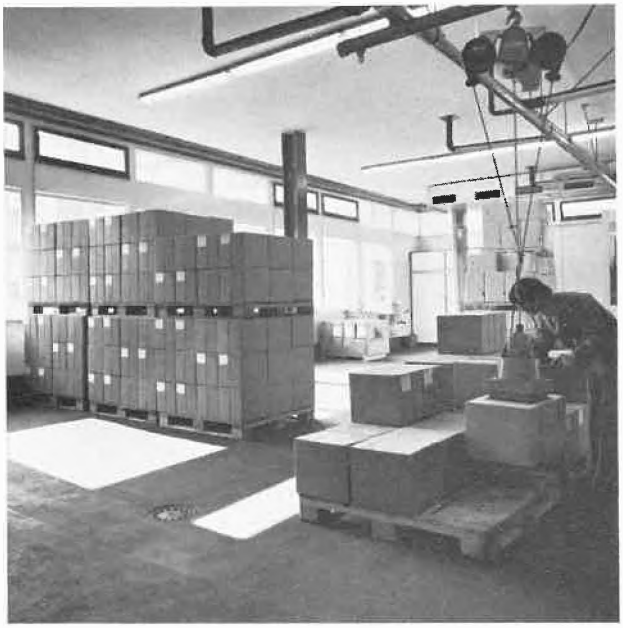


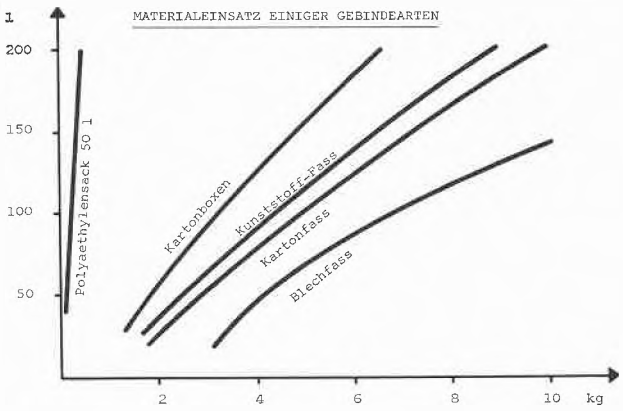
Abb. 8. Halbautomatische Palettierung von Einheitspackungen



Abb. 9. Kommissionierung der Aufträge und Versand



Abb. 10. Verlad von Einheitspackungen in Transcontainer



3.2 *Lager*

Automatisch gesteuerte Hochregallager haben bereits breiten Eingang in die chemische Industrie gefunden. Als Palettengröße für diese Lager sind Paletten 800 × 1200 mm (Poolpalette) und 1200 × 1200 mm (Chemiepalette im Einsatz). Die klassischen Chemiegebinde lassen in bezug auf Abmessungen wenig Spielraum für eine optimale Ausnützung der *Lagerregale* (fixe Regalhöhen). Die Gebindesortimente werden folglich diesen Gegebenheiten noch besser angepaßt werden müssen.

Eine anzahlmäßig kleine Gebindegamme, aufgebaut auf einem Modulsystem, begünstigt die Realisierung automatischer Kommissionierlager.

3.3 *Transport*

Die schweizerische Chemie mit ihrem hohen Exportanteil wird die steigenden Transportkosten und die Verknappung des Rollmaterials (Bahnwagen, Transcontainer, LKW) teilweise durch den Einsatz *kompakter* leichter Packungen auffangen können. Das Be- und Entladen der Transportfahrzeuge wird durch Bilden von Transporteinheiten auf Paletten beschleunigt.

4. Ausblick

Durch marktgerechtere, moderne Verpackungen und Verpakkungssysteme werden in der chemischen Industrie, besondere im Distributionsbereich, begonnene Rationalisierungsprozesss weitergeführt.

Weiterentwicklungen und Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Packstoffe dürften aus Preisgründen und Gründen der Rohstoffverknappung rasch vorangetrieben werden. Die Aufwendungen an Material in Relation zum Versandgut werden stets kritisch überprüft werden müssen.

Die Versandanteile von flüssigen Produkten in Großbehältern (~ 800 Liter) und Tankwagenlieferungen direkt an die Verbraucher steigen weiterhin an.

Die Möglichkeiten über erneut vermehrte Einsätze von Mehrweggebinden werden Gegenstand umfassender Studien, wobei die Rücknahme nicht allein von der Kostenseite, sondern auch von der zusätzlichen Belastung des Rollmaterials aus betrachtet werden muß.

Werkfotos: CIBA-GEIGY

Endlagerung radioaktiver Abfälle: was geschieht in der Schweiz?

In der Kontroverse um den Bau von Kernenergiewerken in der Schweiz nimmt die Frage der Endlagerung radioaktiver Abfälle eine zentrale Stellung ein. In Diskussionen wird immer wieder hervorgehoben, das Abfallproblem sei nicht gelöst und es werde in dieser Hinsicht nichts oder doch zu wenig unternommen. Daß diese Auffassung falsch ist, ging unter anderem aus einem Referat hervor, welches der Präsident der Nationalen Gesellschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA), Direktor M. Thut, anläßlich eines kürzlichen Seminars in Bern hielt.

In der Schweiz haben sich im Dezember 1972 jene Unternehmen, die Kernenergiewerke betreiben, bauen oder planen, in der NAGRA zusammengeschlossen. Partner ist außerdem die Schweizerische Eidgenossenschaft, da der Bund für die Beseitigung radioaktiver Abfälle aus Spitälern, Forschungszentren und der Industrie zuständig ist. Im Februar 1973 ist die NAGRA dem «Konsortium Untertagespeicher», welchem bereits die Carbura und die Schweizerische Erdölvereinigung, die Swissgas sowie die Schweizerischen Rheinsalinen angehörten, beigetreten. Der Zweck des Konsortiums ist im Vertrag wie folgt umschrieben: «Forschung nach geeigneten Schichten zur unterirdischen Lagerung von gasförmigen und flüssigen Kohlewasserstoffen sowie von radioaktiven Abfällen.»

Innerhalb des Forschungsprogramms des Konsortiums werden in einer Vorbereitungsphase alle heute vorhandenen geologischen Erkenntnisse zusammengetragen. Dabei ist speziell hervorzuheben, daß die beteiligten Gesellschaften ihre Erfahrungen bei der bisherigen Suche nach Erdöl, Gas, Salz und unterirdischen Kavernen für radioaktive Abfälle in das Konsortium einbringen. So können Paralleluntersuchungen vermieden und damit Kosten und Zeit gespart werden. In einer zweiten Phase soll durch seismische und gravimetrische Studien und Messungen abgeklärt werden, wo geeignete Gesteinsschichten für die vorgesehene Lagerung vorhanden sind. Gleichzeitig werden die bestehenden Felskavernen in der Schweiz auf ihre Eignung für Lagerzwecke untersucht. Eine spezielle Studie in diesem Zusammenhang bezieht sich auf die wichtigsten Anhydrit- und Gipsvorkommen in unserem Land. In einer dritten Phase werden dann aufgrund der seismischen Erkenntnisse umfangreiche Bohrungen durchgeführt.

Die Vorarbeiten sind soweit gediehen, daß anfangs 1974 mit der Seismik begonnen werden kann. Anderseits studiert ein Fachausschuß die Möglichkeit, an geologisch geeigneten Stellen größere Kavernenanlagen zu errichten oder bestehende Kavernen für die Bedürfnisse des Konsortiums Untertagespeicher zu verwenden.

Unter den verschiedenen geologischen Gesteinen und Formationen spielen Anhydritvorkommen insofern eine besondere Rolle, als massiger Anhydrit u.a. als vollkommen dicht und trocken gilt. Er erfüllt somit die gleichen Voraussetzungen wie z.B. Steinsalzformationen, nämlich

1. keine Verbindung mit Oberflächengewässern und
2. keine Verbindung mit Grundwasser.

Neben diesen wichtigsten Bedingungen ist es vor allem hinsichtlich der Endlagerung radioaktiver Abfälle erforderlich, daß die in Frage kommenden Kavernen zusätzlich den folgenden Voraussetzungen genügen:

1. ausreichende stollenbautechnische Festigkeit des Gebirges,
2. große Felsüberlagerung,
3. geringe seismische Aktivität der Region,
4. möglichst langzeitige geologische Beständigkeit,
5. Zufahrtsmöglichkeit für Motorfahrzeuge und eventuell Bahn.

Über die Anhydritvorkommen in der Schweiz war man deshalb bisher relativ schlecht informiert, weil sie praktisch nirgends bis an die Oberfläche reichen. Allerdings weiß man, wo sich solche Vorkommen befinden, werden sie doch durch das Auftreten von Gips angezeigt, der nach rund 20 bis 30 m von der Erdoberfläche aus in Anhydrit übergeht. Wo also auf geologischen Karten größere Gipsvorkommen verzeichnet sind, darf mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß sich darunter Anhydritvorkommen befinden. In einer Studie vom August 1973 sind 22 Gips-Anhydritvorkommen eingehend beschrieben und nach verschiedenen Gesichtspunkten beurteilt worden. Eine weitere Studie befaßt sich mit den Salzlagern in der Schweiz.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Studien bezüglich Lagerung radioaktiver Abfälle sind kurz zusammengefasst die folgenden:

- In der Schweiz sind Salzstöcke, in denen wie in Deutschland dichte Kavernen plaziert werden könnten, nicht bekannt.
- Salzführende Gesteinsformationen sind vorhanden, liegen aber allgemein tief unter der Oberfläche und sind daher für die Errichtung von Kavernen weniger geeignet.
- Für die Erstellung dichter Kavernen kommen am ehesten größere Anhydritvorkommen in Frage.
- Sowohl im Jura als auch in den Alpen sind Anhydritvorkommen mit genügender Mächtigkeit bekannt, so daß sich genauere Abklärungen lohnen.

Eine Sondierkampagne mit Kernbohrungen kann in den nächsten Wochen begonnen werden. Der notwendige Kredit ist bewilligt. Im ungünstigsten Fall (schlechtes Wetter, geologische Schwierigkeiten usw.) können sich die Bohrungen bis Anfang 1975 erstrecken. Als nächster Schritt ist anschließend der Bau eines Sondierstollens geplant. Wenn dabei keine unerwarteten Schwierigkeiten auftauchen, soll der Stollen als Zugang zu einer Kavernenanlage benützt werden. In Anbetracht des großen Einsatzes, mit welchem die Forschungen vorangetrieben werden darf damit gerechnet werden, daß bereits im Winter 1978 mit der Versuchseinlagerung radioaktiver Abfälle begonnen werden kann. Da anderseits die eigentliche Einlagerungstechnologie seit Jahren intensiv studiert und erprobt wird, werden sich auch aus dieser Sicht keine unlösbaren Probleme stellen. SVA

Kernenergie-Streiflichter

Atomwirtschaft

Die amerikanischen Firmen General Electric und Chicago Bridge & Iron Co. haben zusammen mit der Rotterdam Dockyard Co. (Tochtergesellschaft der Rijn-Schelde/Verolme-Gruppe) die «Rotterdam Nuclear B.V.» gegründet. Die neue Firma wird schwere Reaktorkomponenten, d.h. vor allem Druckgefäße, für den europäischen Markt herstellen.

Die Gebrüder Sulzer, Winterthur, haben sich bei der American Society of Mechanical Engineers (ASME) um Anerkennung als Lieferfirma für Komponenten, Ventile und Gußstücke mit angeschweißten Teilen für Kernkraftwerke in den USA beworben. In der Folge überprüfte die ASME die Qualitätsorganisation bei Sulzer und stellte fest, daß diese den gesetzlichen amerikanischen Sicherheits- und Qualitätsvorschriften genügt. Damit wurde Sulzer offiziell als Zulieferant von Kernkraftwerkkomponenten für die USA anerkannt. Neben Sulzer sind nur fünf weitere außeramerikanische Unternehmen in dieser Art ausgezeichnet worden.

Eine Reihe deutscher Industriefirmen aus den Bereichen Kohlebergbau, Stahlerzeugung und Kernreaktorbau haben sich zur «Arbeitsgemeinschaft Nukleare Prozeßwärme» (ANP) zusammengeschlossen. Die ANP will ein gemeinsames Entwicklungsprogramm unternehmen, das die Vergasung heimischer Braun- und Steinkohle mit Prozeßwärme aus Hochtemperaturreaktoren zum Ziel hat. Diese synthetischen Gase können künftig vor allem zur Deckung des Wärmebedarfs von Industrie, Haushalt und zur Stahlerzeugung eingesetzt werden.

Kernbrennstoffe

Zwischen der Regierung der Zentralafrikanischen Republik und der Alusuisse wurde eine Vereinbarung über die Ausbeutung der Uranminen von Bakouma unterzeichnet. Alusuisse erhielt das Recht, dieses Unternehmen allein oder mit Partnern aufzubauen.

Die europäische Gesellschaft Eurodif, welche auf der Basis der französischen Diffusionstechnik eine große Anreicherungsanlage erstellen will, hat dafür nun den Standort festgelegt. Es handelt sich um Tricastin in unmittelbarer Nähe der militärischen Anreicherungsanlage bei Pierrelatte, östlich von St-Paul-Trois-Châteaux. Die Eurodif-Anlage wird eine Kapazität von mindestens 9 Millionen Einheiten Trennarbeit aufweisen, und ihre erste Stufe soll Ende 1978 in Betrieb gehen. Bereits verfügt die Eurodif über Aufträge außerhalb ihrer Partnerländer, nämlich von Japan, das etwa 12% der Anlage auslasten wird, und der Schweiz für das Kernkraftwerk Kaiseraugst.

Nach einer offiziellen Mitteilung der amerikanischen Atomenergiekommission läßt sich schließen, daß die Effizienz der in den USA entwickelten Zentrifugen für die Urananreicherung um eine Größenordnung besser sein muß als diejenige der europäischen Maschinen, welche von Urenco eingesetzt werden.

Kernkraftwerke

Am 29. Januar 1974 erfolgte in Aarau die Gründung der Kernkraftwerk Kaiseraugst AG, so daß dieses Projekt mit einem erprobten Leichtwasserreaktor von 925 MW des Typs General Electric nun in die praktische Realisierungsphase treten kann. Die Betriebsaufnahme ist für den Winter 1978/79 vorgesehen.

Nachdem Framatome anfangs Jahr von der Electricité de France ihren sechsten Kernkraftwerksauftrag für die 925-MW-Einheit Bugey-5 erhalten hatte, gab die EDF am 1. März bei dieser Firma die bisher größte Kernkraftwerksbestellung der Welt auf, die sich auf zwölf nukleare Blöcke von je 900 bis 1000 MW bezieht. Zusätzlich erhielt Framatome noch vier Optionen für identische Einheiten. Damit rückte Framatome mit einem Schlag in die Spitzengruppe der Reaktorhersteller auf und macht der deutschen Kraftwerk Union den Platz als Nummer 1 in Europa streitig. Das französische Nuklearprogramm ist jetzt das größte in ganz Westeuropa.

In Deutschland erhielt die Kraftwerk Union Ende Februar Aufträge für ein Kernkraftwerk mit einer Doppelblockanlage mit zwei Siedewasserreaktoreinheiten von je 1244 MW Nettoleistung. Diese sollen bei Gundremmingen an der Donau (Kreis Günsburg) 1979/80 in Betrieb genommen werden. Ferner bestellte die Preußenelektra und die Gemeinschaftskraftwerk Weser bei der KWU das Druckwasserreaktor-Kernkraftwerk Grohnde, das an der Weser erstellt und 1979 mit einer Leistung von 1360 MW den Betrieb aufnehmen soll.

Der von der UK Atomic Energy Authority erbaute «Prototype Fast Reactor» (PFR) in Dounreay (Schottland) hat Anfang März den Probebetrieb aufgenommen. Beim PFR (250 MW) handelt es sich um die dritte Prototyp-Anlage eines natriumgekühlten schnellen Brüters nach dem französischen Phénix und dem russischen BN-350.

In den USA erhielt General Electric von der Alabama Power Company den Auftrag für ein Kernkraftwerk von 4800 MW, das aus vier Einheiten bestehen soll, die zwischen 1982 und 1985 in Betrieb gehen werden, während die Long Island Lighting bei Westinghouse eine zweite Einheit von 1150 MW für das Kernkraftwerk Jamesport bestellte.

Dänemark, Israel und Südafrika wollen im Laufe dieses Jahres ihre ersten Kernkraftwerksprojekte lancieren.

Strahlennutzung

Die Nutzung der von Leybold-Heraeus in Köln betriebenen Bestrahlungsstation hat 1973 mit einer mehr als 100 prozentigen Steigerung des Durchsatzes eine unerwartete Zunahme erfahren. Annähernd gleiche Steigerungsraten wurden bei der Sterilisation von Artikeln des medizinischen Bedarfs, bei der Vernetzung von Kabelisolierungen und bei der Veredelung anderer Kunststoffprodukte verzeichnet, während Untersuchungen der Strahlenbeständigkeit von Werkstoffen weniger gefragt waren.

Zur Zunahme der Vernetzung von Kabelisolierungen hat u.a. die Entscheidung der Autofirma Opel beigetragen, in den ab Spätsommer 1973 gebauten Autos teilweise Zündleitungen mit vernetzten Isolierungen einzusetzen. Die Notwendigkeit zur Vernetzung ergibt sich aus den steigenden Temperaturen im Motorraum. Da der Aufbau voll entstörter Zündleitungen die mit der Anwendung chemischer Vernetzungsverfahren verbundene Temperaturbelastung nicht zuläßt, muß auf die Anwendung ionisierender Strahlen zurückgegriffen werden.

Ein Lungenfunktions-Prüfgerät mit Xenon-133 als Tracer ist am Nuclear Medicine Laboratory des US Bureau of Radiological Health durch ein Team unter der Leitung von Jeannine T. Lewis entwickelt worden. Das Gerät, das zu einem großen Teil aus im Handel erhältlichen Komponenten zusammengestellt worden ist, soll um die 200 Dollar kosten und damit wesentlich billiger sein als herkömmliche Spirometer. Der Proband atmet durch ein Zweiwegventil ein Sauerstoff-Xenon-Gemisch ein, das in einem Narkosebeutel mit geschlossenem Kreislauf enthalten ist. Dabei ermöglicht das Xenon-133 als Tracer eine Analyse der Lungenfunktion.

P. Feuz

Wirtschaft

Deutliche Verlangsamung im Wachstum unserer Chemieexporte nach der Bundesrepublik Deutschland, Frankreich und Großbritannien

Die Bundesrepublik Deutschland, Frankreich und Großbritannien spielen in unseren internationalen Handelsbeziehungen im Sektor Chemie eine bedeutende Rolle. Zusammen liefern uns diese drei Länder 60% der von unserem Markt und den Industrien verbrauchten Fertigprodukte und Rohstoffe und absorbieren etwa 30% der Produktion unserer chemischen Industrie. Bei näherer Betrachtung unserer Außenhandelsstatistik 1973 stellt man aber fest, daß unsere Verkäufe an diese drei Länder gegenüber 1972 nur um 3,2% zugenommen haben, während die durchschnittliche Zuwachsrate unserer Exporte – auf die gesamtschweizerische Chemie-Ausfuhr bezogen – 10% erreichte und die Importe aus den drei genannten Ländern um 15% gestiegen sind.

Diese Tatsache dürfte wohl nur als «Zwischenfall» zu betrachten sein, den man nicht überschätzen soll; dennoch darf dieser «Druckverlust» nicht außer acht gelassen werden, hätte doch das Inkrafttreten des industriellen Freihandelsabkommens mit der erweiterten Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft unsere Ausfuhr nach den europäischen Staaten fördern – nicht aber deren Wachstum verlangsamen sollen!

Unsere Lieferungen nach der Bundesrepublik Deutschland stiegen von 741,3 Millionen Franken auf 756,6 Millionen; die Zuwachsrate betrug hier nur 2%, der relative Anteil der BRD an unseren Exporten ging von 12,5% 1972 auf 11,6% 1973 zurück. Gesamthaft betrachtet ist der Marktanteil der einzelnen Produkte ziemlich stabil geblieben; die größte Wachstumsrate weist die Gruppe Farbstoffe auf mit 178 Millionen (+48%), während im Export organische und Zwischenprodukte ein Rückgang verzeichnet wurde (294 Millionen/–8,5%).

Unsere Ausfuhr nach Frankreich hat um 6,9% zugenommen, bleibt damit aber unter dem gesamtschweizerischen Wachstumsdurchschnitt von 10%. Ohne den Zuwachs im Sektor Farbstoffe (114 Millionen/+28%) wäre der Rückgang des französischen Anteils an unseren Exporten (10,4% 1973 gegenüber 10,7% 1972) noch deutlicher ausgefallen.

Im Falle Großbritannien ist der Zuwachs gleich null (457 Millionen), was einem eigentlichen Rückgang gleichkommt, wenn man die infolge der Inflation und der höheren Rohstoffpreise eingetretene Teuerung der einzelnen Produkte berücksichtigt. Der Rückgang der Lieferungen organischer Produkte (196 Millionen/–14,7%) wurde glücklicherweise kompensiert durch vermehrte Verkäufe von Medikamenten (34 Millionen/+3,6%), Farbstoffen (126 Millionen/+18,8%) sowie Riech- und Aromastoffen (28 Millionen/+6,4%).

Diese wenigen statistischen Daten beweisen – sofern dies überhaupt notwendig ist –, wie sehr unsere Exportindustrien im allgemeinen – und die chemische ganz besonders – verwundbar sind. Die relativen Schwierigkeiten, mit denen sich unser Chemieexport in Deutschland und Frankreich konfrontiert sieht, lassen sich durch die internationale Wirtschaftslage – Währungskrise, «floating» des Schweizer Frankens, Rohstoffteuerung und -verknappung – erklären, während die Beziehungen zu Großbritannien zusätzlich noch durch die landesinternen wirtschaftlichen, sozialen und industriellen Probleme erschwert wurden.

Die zehn wichtigsten Abnehmer der schweizerischen chemischen Industrie 1973

	Export 1973 (Millionen)	Entwicklung gegenüber 1972 (%)	Anteil am schweizerischen Chemieexport (%)
BRD	756,6	+ 2	11,6
Frankreich	677,7	+ 6,9	10,5
Großbritannien	457,4	–	7,0
Italien	451,8	+ 21,2	6,9
Japan	387,1	+ 30,2	5,9
USA	362,0	+ 8,2	5,6
Österreich	229,4	+ 8,6	3,5
Spanien	216,8	+ 14,0	3,3
Brasilien	160,5	+ 13,8	2.5
Schweden	137,3	– 5,3	2,1
Übrige Welt	2652	+ 10,25	60,0

Berücksichtigt man die Schwierigkeiten, die unsere Beziehungen zu den drei wichtigsten Abnehmern der Schweizer Chemie geprägt und den gesamten internationalen Handelsverkehr beeinträchtigt haben, so ist es um so bemerkenswerter, daß es unserer chemischen Industrie gelang, im Jahre 1973 ihre Exporte um 10% zu steigern. Dies war denn auch nur durch Intensivierung der Verkaufstätigkeit in bisherigen und Erschließung neuer Absatzgebiete in Europa und Übersee möglich, was beweist, wie lebenswichtig Anpassungsfähigkeit und Dynamismus für die Exportindustrie sind – eine Industrie, die nie «auf ihren Lorbeeren ausruhen» darf!

Infochemie

Notizen

Werden die Schallplatten leichter?

Mit dem Übergang auf Polyvinyl-Chlorid-Acetat als Grundstoff hat auch die Schallplattenindustrie ihre «Revolution» durchgemacht. Dieser Kunststoff gewährleistet eine viel getreuere musikalische Wiedergabe und ermöglichte 1947 die Herstellung von Langspielplatten mit Mikrorillen sowie die Stereoaufnahme. Zudem ist dieses Material unzerbrechlich, was bei den herkömmlichen Platten nicht der Fall war.

Infolge der kürzlich eingetretenen Verteuerung und Verknappung der petrochemischen Produkte – zu denen auch das Polyvinyl-Chlorid-Acetat gehört – sieht sich die Schallplattenindustrie seit einigen Monaten mit neuen Problemen konfrontiert. Es ist denn auch zu erwarten, daß die Verkaufspreise teurer werden.

In Frankreich, wo der Schallplattenverbrauch jährlich etwa 200 Gramm pro Kopf beträgt, prüfen Spezialisten die Möglichkeit, leichtere Schallplatten herzustellen, um Material einzusparen; vielleicht werden auch die «Super-45-Touren» einen neuen Aufschwung erleben, die auf gleicher Fläche vier Titeln – statt nur deren zwei – Platz bieten.

Infochemie

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

5. Internationales Makromolekulares Symposium

6. und 7. Juni 1974, Aula, Sekundarschulhaus, Interlaken

Generalthema: **Präparative Makromolekulare Chemie**

6. Juni 1974

9.00 Begrüßung: M. Rutishauser, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Eröffnung: H. Batzer, Vorsitzender des Wissenschaftlichen Komitees

Programm

I. Teil: Allgemein
Diskussionsleitung: H. Batzer

9.15 R. C. Schulz, TH Darmstadt
Neuere Entwicklungslinien in der Polymerchemie

10.15 G. Manecke, Freie Universität Berlin
Reaktive Polimere Träger zur Insolubilisierung von Enzymen

Pause

11.00 G. Wegner, Universität Mainz
Polymerisation in festem Zustand

11.35 K.-H. Reichert, Universität Stuttgart
Herstellung von Polyestern durch ringöffnende, ionische Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden und Ringäthern

Mittagspause

II. Teil: Biosynthese
Diskussionsleitung: J. Druey

14.00 Ch. Sadron, G. Spach und A. Brack, CBM Orléans
Mécanismes de polycondensation des Acides aminés et des nucléotides
Introduction à la chimie prébiotique

15.00 Th. Wieland, MPI Heidelberg
Polypeptidsynthese an matrizen

15.35 G. Spach, CBM Orléans
Problèmes posés par la présence d'acides aminés gauches dans les protéines

Pause

III. Teil: Fasern
Diskussionsleitung: H. Hopff

16.15 D. W. Van Krevelen, AKZO, Arnhem
Präparative Aspekte der Faserpolymere

17.15 H. Herlinger, P. Hirt, H. Schröer und W. Stehle, Universität Stuttgart
Segmentierte Polyester, Polyamid- und Polymidester als potentielle Elastomerfasersysteme

7. Juni 1974

8.30 W. Albrecht, Enka-Glanzstoff, Wuppertal
Chemische Fasereigenschaften – Feuchtigkeitsaufnahme und Feuchtigkeitstransport

9.05 M. Rothe, Universität Mainz
Die kationische Caprolactam-Polymerisation

IV. Teil: Elastomere
Diskussionsleitung: F. Held

9.40 W. Graulich, Bayer, Leverkusen
Probleme bei der Entwicklung neuer Elastomerer und ihre Einführung in die Praxis
(Monomere, Synthese und Anwendungstechnik; Beispiel: Polypentenamer)

Pause

10.45 L. Porri, Politecnico Milano
Some Aspects of the Polymerization of Diolefins by Transition Metal Catalysts

11.20 G. K. Hoeschele, DuPont, Wilmington (USA)
Über die Synthese von Polyäther-Esterblock-Copolymeren

11.50 H. Emde, Chemische Werke Hüls
Herstellung und Eigenschaften von äthylenreichem EPM

V. Teil: Kunststoffe
Diskussionsleitung: P. Pino

14.00 H. Cherdron, Farbwerke Hoechst
Fortschritte bei der Synthese von Kunststoffen

15.00 J. B. Rose, ICI, Welwyn Garden City (U. K.)
Synthetic Routes to Polyethersulphones

15.35 R. Gabler und J. Studinka, Emser Werke
Neue Polyphenylensulfone, Reaktionen an festen Polymeren

Pause

16.20 G. Kanig, BASF, Ludwigshafen
Elektronenmikroskopie an Kunststoffen am Beispiel des Polyäthylens

16.50 F. Lohse und R. Schmid, CIBA-GEIGY, Basel
Aufbau vernetzter Polymerer mit Hilfe definierter Struktursegmente

Schlußwort: H. Batzer

Wissenschaftliches Komitee des Symposiums:
Prof. Dr. H. Batzer, CIBA-GEIGY AG, Basel (Vorsitz)
Dr. J. Druey, Schweizerischer Chemiker-Verband
Prof. Dr. F. Held, ETH Zürich
Prof. Dr. H. Hopff, Zürich
Prof. Dr. P. Pino, ETH Zürich

Auskünfte: Schweizerischer Chemiker-Verband, Sekretariat, Höschgasse 53, CH-8008 Zürich (Tel. 01 32 90 69).

Die Mitglieder des SChV erhalten eine persönliche Einladung mit Angabe aller Einzelheiten.

Protokoll der 55. Generalversammlung

Samstag, 9. Februar 1974, 14.30 Uhr, im Landenberghaus, Greifensee

Vorsitz: Dr. Max Lüthi, später Dr. Max Rutishauser
Anwesend (laut Präsenzliste): 50 Mitglieder
Entschuldigt: die Herren L. Scheck, dipl. Chem. HTL, Prof. Dr. E. Schumacher und EM Dr. H. Hauswirth

Einleitend dankt Präsident Dr. M. Lüthi Herrn Dr. Mettler für die mit der diesjährigen Generalversammlung verbundene Einladung zu einem Besuche der Mettler Instrumente AG in Greifensee, aus deren Mitarbeiterstab die Teilnehmer an unserer Wintertagung am Vormittag instruktive Vorträge über den Werdegang, die Forschung, Entwicklungsarbeiten und Produktion der genannten Firma entgegennehmen konnten.

Neben den Mitgliedern begrüßt der Vorsitzende sodann als Gäste die Herren Prof. Dr. H. Schmid, Präsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Dr. E. Leugger vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Dr. Y. Siegwart, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, und Dr. Th. Clerc, Mitglied des Vorstandes der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie.

Traktanden

1. Das *Protokoll* der 54. Generalversammlung vom 3. Februar 1973 (siehe *Chimia 28* [1974] 44, Januarheft) wird unter Verdankung an den Verfasser genehmigt.
2. Der *Tätigkeitsbericht 1973* (siehe *Chimia 28* [1974] 42, Januarheft) wird genehmigt. Der Vorsitzende gedenkt der im vergangenen Jahre verstorbenen Mitglieder unseres Verbandes (Dr. H. R. Engler, Goldbach-Küsnacht; Dr. F. Moser, Brugg; H. Müller, dipl. Chem., Binningen; U. Studach, dipl. Chem., Ollon, und Prof. Dr. R. Wizinger, Basel), welche von der Versammlung in der üblichen Weise geehrt werden.
3. *Rechnungsablage:* Die von Quästor W. Burri, Ing. Chem., vorgelegte Jahresrechnung 1973 wird vervielfältigt an die anwesenden Mitglieder verteilt, in einigen Punkten noch kurz erläutert und nach Verlesung des Revisorenberichtes durch Dr. H. Zwicky einstimmig genehmigt.
4. *Budget und Jahresrechnung 1974:* Der Vorsitzende erinnert daran, daß der SChV seit jeher die Tendenz hatte, die Mitgliederbeiträge möglichst tief zu halten. In der heutigen Situation läßt sich jedoch eine Erhöhung nicht mehr vermeiden. Der Hauptgrund hierfür liegt in den gestiegenen Kosten unserer Fachzeitschrift *Chimia,* welche vom Vorstande als eine der tragenden Säulen des SChV angesehen wird und für deren Herausgabe und Belieferung der Mitglieder der Verband im Jahre 1974 einen wesentlich erhöhten Beitrag an den Verlag entrichten muß. Der Vorstand schlägt deshalb der Generalversammlung vor, die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1974 wie folgt zu beschließen (jeweils das Abonnement der *Chimia* inbegriffen):

Ordentliche Mitglieder	Fr. 50.–	(bisher Fr. 40.–)
Studentenmitglieder	Fr. 20.–	(bisher Fr. 15.–)
Firmenmitglieder	Fr. 150.–	(bisher Fr. 100.–)

   Das gleichzeitig mit der Jahresrechnung 1973 verteilte Budget 1974 basiert auf der Annahme dieses Vorschlages. In der anschließenden Diskussion äußert Dr. W. Hauschild gegenüber der vorgeschlagenen Beitragserhöhung Bedenken und stellt unter Hinweis auf die beträchtlichen Reserven des Verbandes den Antrag, die Mitgliederbeiträge für 1974 auf dem bisherigen Niveau zu belassen. Dr. K. Moser stellt den Antrag, die Beiträge der Firmenmitglieder auf Fr. 200.– zu erhöhen. Ch. Glauser, dipl. Chem. HTL, unterstützt jedoch den Vorschlag des Vorstandes. Der Vorsitzende bemerkt zu diesen Voten, daß die Reservefonds des Verbandes bis auf den Dispositionsfonds zweckgebunden sind, daß der Dispositionsfonds aber für die Finanzierung unserer Symposien benötigt wird und deshalb nicht zur Deckung eines Budgetdefizites eingesetzt werden kann, während er eine Erhöhung der Beiträge der Firmenmitglieder um 100% als zu weitgehend bezeichnet.

   In den hierauf folgenden Abstimmungen werden zuerst die gestellten Gegenanträge verworfen und sodann die Anträge des Vorstandes mit überwiegender Mehrheit zum Beschluß erhoben. Schließlich wird auch dem vorgelegten Budget bei einigen Enthaltungen ohne Gegenanträge zugestimmt.

5. *Wahlen:* Für die statutarisch fällige Wahl des Vorstandes für eine neue Amtsperiode von drei Jahren eröffnet Dr. M. Lüthi das Wahlgeschäft mit dem Hinweis auf sein Schlußwort als abtretender Präsident am Ende des Jahresberichtes 1973 und teilt mit, daß der Vorstand der Generalversammlung einstimmig die Wahl des bisherigen Vizepräsidenten, Dr. M. Rutishauser, zum neuen Präsidenten des Verbandes vorschlägt. Mit lebhafter Akklamation wird hierauf Dr. M. Rutishauser einstimmig als neuer Präsident des SChV gewählt.

   Als neue Kandidaten für die Wahl in den Vorstand werden von Dr. M. Lüthi vorgestellt die Herren Prof. Dr. W. Richarz (ETH-Z) und Prof. Dr. E. Schumacher (Universität Bern), letzterer als Nachfolger für den im Jahre 1972 verstorbenen Prof. Dr. E. C. Grob.

   Die weiteren Vorstandsmitglieder, nämlich die Herren PD Dr. B. Böhlen, W. Burri, Ing. Chem. (Quästorat), Dr. J. Druey, Prof. Dr. T. Gäumann, P. Koller, dipl. Chem. HTL (Aktuar), L. Scheck, dipl. Chem. HTL, und Prof. Dr. W. Simon, stellen sich für eine Wiederwahl zur Verfügung.
   Auf Vorschlag von Dr. M. Lüthi werden darauf hin alle vorerwähnten Herren einstimmig *in globo* mit Akklamation als Mitglieder des Vorstandes für die Amtsperiode 1974/77 gewählt.

   Anschließend übergibt Dr. M. Lüthi den Vorsitz an den neugewählten Präsidenten, Dr. M. Rutishauser, welcher der Versammlung für sich und die weiteren Vorstandsmitglieder den Dank für das mit dieser Wahl bekundete Vertrauen ausspricht und mitteilt, daß der neue Vorstand bereits am 30. März 1974 zu seiner ersten Sitzung zusammentreten wird. Im weiteren spricht er dem abtretenden Präsidenten, Dr. M. Lüthi, im Namen der Versammlung und des Verbandes den herzlichsten Dank für dessen langjährige, erfolgreiche Führung des SChV aus. Schließlich richtet er an die Mitglieder des Verbandes den Appell zu aktiver Mitarbeit.

   Es ist noch die Wahl der Rechnungsrevisoren vorzunehmen. Die bisherigen Amtsträger, Herren E. Stilli, dipl. Chem. HTL, und Dr. H. Zwicky, stellen sich für eine Wiederwahl zur Verfügung und werden gleichfalls mit Akklamation wiedergewählt.

ilmac
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

6. *Ehrung:* Dr. M. Rutishauser eröffnet das Traktandum mit einer Ansprache an den abtretenden Präsidenten, Dr. M. Lüthi (siehe *Chimia 28* [1974] 153, Märzheft).

   Der Vorstand beantragt der Generalversammlung, Dr. Max Lüthi, in Anerkennung und Verdankung seiner großen Verdienste um den Schweizerischen Chemiker-Verband, zu dessen Ehrenpräsidenten zu wählen. Dieser Antrag wird mit großer Akklamation zum Beschlusse erhoben.

7. *Ausblick auf weitere Tätigkeit:* Der Vorsitzende weist auf folgende im laufenden Jahre bevorstehende Veranstaltungen des Verbandes hin:
   - am 6./7. Juni 1974 findet in Interlaken das 5. Internationale Makromolekulare Symposium statt
   - anläßlich der 6. ILMAC wird in der Zeit vom 10. bis 14. September 1974 in Basel das 4. Schweizerische Treffen für Chemie durchgeführt.

   Über die Veranstaltungen der kommenden Jahre folgt die Orientierung bei passender Gelegenheit.

8. *Verschiedenes:* Ein ausländisches Mitglied aus Belgien bedankt sich für die ihm in der Schweiz erwiesene Gastfreundschaft, wo es Arbeit gefunden hat, aber nicht in seinem eigenen Fachbereich. Der Vorsitzende empfiehlt dem Mitglied, sich diesbezüglich von der Geschäftsstelle des SChV beraten zu lassen.

   Weitere Wortmeldungen liegen nicht vor.

Der Vorsitzende schließt die Versammlung um 15.17 Uhr mit dem nochmaligen Dank an Herrn Dr. Mettler und übergibt die Leitung der anschließenden Führung durch die Firma Mettler Instrumente AG deren Mitarbeiter, Herrn Stefan Schmid.

Der Protokollführer:
E.A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Beat Berger, stud. chem., Haltenstutz 8, 3145 Niederscherli
Bernhard M. Jaun, dipl. Chem. ETHZ, Im Berg 17, 8332 Russikon

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

Chronik

Ernennungen

Universität Basel. Der Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt hat PD Dr. rer. nat. *Joachim Heinrich Seelig* zum außerordentlichen Professor und Forschungsgruppenleiter der Abteilung Biophysikalische Chemie am Biozentrum ernannt. – Es haben sich habiliert: Dr. med. *Willy Haefely* für Pharmakologie und Dr. phil. *Ingo Sick* für Experimentalphysik.

Universität Bern. Die Erziehungsdirektion des Kantons Bern hat zu Privatdozenten ernannt: Dr. *Urs Brodbeck* für Biochemie und Dr. *Peter Engel* für Kristallographie und Strukturlehre.

Universität Zürich. Dr. *Clive Ch. Kuenzle* hat sich auf das Sommersemester 1974 für Biochemische Pharmakologie habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Die *venia legendi* erhielten Dr. *Catherine Bandle,* wissenschaftliche Mitarbeiterin am Forschungsinstitut für Mathematik, für das Lehrgebiet «Mathematik»; Dr. *Reinhart Frosch,* Sektionsleiter beim SIN, für das Lehrgebiet «Elementarteilchen- und Mittelenergiephysik»; Dr. *Camille Ganter,* Oberassistent am Laboratorium für Organische Chemie, für das Lehrgebiet «Organische Chemie»; Dr. *Edmund Handschin,* Lehrbeauftragter, für das Gebiet «Systemtechnik in der elektrischen Energieübertragung».

Gestorben

Der Nobelpreisträger für Medizin 1971, *Earl Wilbur Sutherland,* Professor für Biochemie an der Universität Miami, ist im Alter von 58 Jahren gestorben. Der Nobelpreis wurde ihm 1971 für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Hormonforschung zugesprochen. Sutherland entdeckte die zyklische Adenylsäure, eine Schlüsselverbindung bei der Steuerung und Kontrolle der Hormone.

Berichte Informationen

Sind Kernenergiewerke gefährlich?

Kernenergiewerke bieten zwei Gefahrenpunkte: die in ihnen benutzten radioaktiven Stoffe und die bei der Stromerzeugung freiwerdende Abwärme. Was die Radioaktivität betrifft, so ist ein Kernreaktor so vorzüglich isoliert, daß die bei normalem Betrieb nach außen dringende Strahlung hundertmal kleiner ist als die natürliche (das heißt aus dem Himmel kommende) Strahlenbelastung, der ein Mensch auf der Erde ausgesetzt ist. So weit, so gut. Nicht immer aber geht alles glatt, Unfälle sind nicht auszuschließen und Sabotageakte auch nicht. Was dann? Für solche Fälle trifft man ähnliche Vorkehrungen wie beim Brückenbau oder beim Flug zum Mond: Man rechnet mit dem unwahrscheinlichsten Fall und baut den Reaktor und das Gebäude, in dem er sich befindet, von vornherein so, daß auch dann noch die volle Sicherheit gewährleistet ist, wenn alles schiefgeht. Anlagen, die unter keinen Umständen ausfallen dürfen, werden mehrfach installiert, so daß stets ein Ersatz zur Stelle ist. Und obendrein muß jedes Kernenergiewerk nach gesetzlichen Vorschriften ein Genehmigungsverfahren durchlaufen, das an Strenge, Aufwand und Genauigkeit seinesgleichen nicht hat. Alle Störfälle, die sich in den vergangenen Jahren ereigneten, haben gezeigt, daß diese Sicherheitsvorkehrungen ausreichen. Nirgends sind Menschen zu Schaden gekommen. (Diese Bemerkungen stammen aus der Bundesrepublik, treffen aber auch für die Schweiz zu.)

Was indessen bleibt, ist das Problem der Abwärme. Dieses Problem tritt zwar auch bei herkömmlichen Kohleenergiewerken auf, aber bei den Kernenergiewerken gewinnt es an Bedeutung, weil ihre Leistung und damit auch

die auf kleinem Raum anfallenden Wärmemengen sehr viel größer sind. Schon heute ist es nicht mehr allgemein gestattet, die Abwärme in die Flüsse zu leiten. Man verwendet statt dessen Kühltürme, die Wasser verdunsten, infolgedessen aber meteorologische Probleme (Nebelbildung!) mit sich bringen. An Kühltürmen, die einfach die Luft erwärmen, wird gearbeitet, sie sind aber noch nicht einsatzbereit. Wenn es für das Wachstum der Energieerzeugung (und damit freilich auch des Lebensstandards) eine Grenze gibt, so dürfte sie eher durch das Problem des «Wärmemülls» als durch die Verwendung radioaktiver Stoffe in Kernreaktoren bestimmt sein.

Die Ausführungen entstammen einem Vortrag von Professor Dieter Smidt an der Tagung der Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie» der G D Ch Ende letzten Jahres in Ludwigshafen. GdCh

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 25. April: Prof. Dr. *E. Winterfeldt* (Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Hannover), Biogenese-orientierte Alkaloidsynthesen (16.45 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 3. Mai: PD Dr. *C. Schneider* (Institut für klinische Immunologie, Inselspital, Universität Bern), Strategische Probleme der Peptidsynthese. – 17. Mai: Prof. Dr. *O. Exner* (Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Prag), Anwendung und Deutung von Dipol-Messungen in der organischen Chemie (jeweils 17.45 Uhr im mittleren Hörsaal des neuen Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 7. Mai: Dr. *H. Jucker* (Lonza AG, Basel), Führungsprobleme in Forschung und Entwicklung (17.45 Uhr im Auditorium des neuen Chemiegebäudes der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 17. April: Prof. Dr. *P. Diehl* (Physikalisches Institut der Universität Basel), Kernresonanzspektroskopie orientierter Moleküle. – 24. April: Prof. Dr. *H. Hofmann* (Institut für Technische Chemie I, Erlangen-Nürnberg), Bestimmung reaktionstechnischer Parameter industrieller Prozesse. – 8. Mai: Professore *G. Zerbi* (Istituto di Chimica delle Macromolecole, Mailand), Microstructure of Macromolecules by Vibrational Spectroscopy. – 15. Mai: Professor *C. Rees* (Department of Organic Chemistry, Universität Liverpool), Some New Nitrogen Heterocyclic Structures and Reactions.

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 2. Mai: Prof. Dr. *F. Lanzl* (Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg), Entropiebetrachtungen für ein einzelnes Bild (17.15 Uhr im Hörsaal F 82, Clausiusstraße 25). – 16. Mai: Eggert-Gedächtnis-Kolloquium: Dr. *J. Karrer* (Typon AG, Burgdorf), Mechanismus des Einsetzens der Entwicklung an den Silberhalogenidkristallen einer photographischen Emulsion. Prof. Dr. *H. Frieser* (München), Eggerts Arbeiten über Bildphysik. Prof. Dr. *W. F. Berg* (ETH, Zürich), Eggerts Arbeiten über den Mechanismus der Bildentstehung. Prof. Dr. *G. M. Schwab* (München), Eine Würdigung der Eggertschen Arbeiten in der physikalischen Chemie (16.15 bis 19 Uhr, ETH, ML-Gebäude, Hörsaal D 28, Eingang Clausiusstraße 2).

Société chimique de Genève. 29 avril: *U. Mumenthaler,* Employee Relations Manager, et *P. Hauck,* Senior Research Chemist (DuPont de Nemours International S.A.), Le rôle et le statut du chimiste dans l'industrie des fibres synthétiques (Sciences II, salle 440, 30, quai de l'Ecole de Médecine).

4. Symposium über Fortschritte in der Umweltschutzanalytik

Vom 17. bis 19. Juni findet im Sandoz-Auditorium ein internationales Symposium über Umweltschutzanalytik statt. Zweck dieses Symposiums ist es, Wissenschafter, die auf diesem oder benachbarten Gebieten arbeiten, in Basel zusammenzubringen, um Information und Gedankenaustausch über die neuesten Entwicklungen und Anforderungen der analytischen Chemie, angewandt auf Umweltschutzprobleme, zu pflegen.
Dieses Symposium findet 1974 zum viertenmal statt (1970 und 1971 in Kanada, 1973 in den USA).
Es wird von folgenden Organisationen unterstützt:

- American Chemical Society
- Chemical Institute of Canada
- Environmental Protection Agency of USA
- Gesellschaft Deutscher Chemiker
- National Research Council of Canada
- Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie
- Schweizerischer Chemiker-Verband
- University of Georgia
- Chemische Industrie von Basel (Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche, Sandoz)

Namhafte Wissenschafter aus zehn verschiedenen Ländern haben sich bereit erklärt, Übersichtsreferate und Forschungsbeiträge vorzutragen. Besonders hervorzuheben sind Vorträge über die Themen: Probleme der Eutrophierung in den USA, Status und Aktion; Vergleichende Studien über analytische Methoden anorganischer Kontaminationen; Probleme der qualitativen Beurteilung der Umwelt; Neuere Auswertungen der Einflüsse von Chemikalien in natürlichen Gewässern; Neue Ziele der analytischen Chemie im Hinblick auf die Komplexität der Umwelt.
Für das wissenschaftliche Programm zeichnen verantwortlich die Herren Prof. Dr. R. W. Frei (Sandoz), Dr. E. Merian (Schweizerische Gesellschaft für Umweltschutz und Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Umweltschutzforschung), Prof. Dr. W. Simon und Prof. Dr. W. Stumm (ETH Zürich). Die Symposiumsorganisation ist in den Händen der Abteilung Besuche und Kongresse Sandoz, die auch gewünschte Auskünfte erteilt.

Ausland

Six Into Nine

Society of Chemical Industry
93rd Annual Meeting
Brussels, 1–4 July 1974
The chemical industry in the enlarged community

Informations: Dr. D.H. Sharp, General Secretary, c/o Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London SW1X 8PS (England)

1er Congrès Mondial de la Filtration

Maison de la Chimie, Paris, 14–17 mai 1974

organisé par
la Société de Chimie Industrielle (S.C.I.)
l'Association Nationale de la Recherche Technique (A.N.R.T.)

la Société Française de Filtration
le Groupe Filtration de la Fédération Européenne
du Génie Chimique (F.E.G.C.)
avec le concours de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (D.G.R.S.T.)

Manifestation de la Fédération Européenne de Génie Chimique

Secrétariat: Société de Chimie Industrielle, 80, avenue du 18-Juin-1940, 92500 Rueil-Malmaison (France)

Quinzaine Technique de Paris

6. bis 12. Juni 1974

Parc des Expositions, Porte de Versailles

Unter diesem Oberbegriff finden zu den angegebenen Zeiten mehrere Veranstaltungen statt, von denen zwei das besondere Interesse des Chemikers beanspruchen werden:

Interchimie

Exposition internationale des industries chimiques, des professions qui s'y rattachent, et leur équipement

Die Ausstellung gehört in den Rahmen einer bereits langen Tradition. Unter der Schirmherrschaft der Société de Chimie Industrielle fanden in Paris dreijährliche Ausstellungen statt, die in der Hauptsache der chemischen Verfahrenstechnik gewidmet waren. Interchimie nimmt diese Tradition wieder auf, wenngleich in einem unterschiedlichen organisatorischen Rahmen. Die zahlreichen an der Chemie und den hiermit verbundenen Industrien interessierten Berufszweige haben im Jahre 1972 eine Vereinigung ohne Erwerbscharakter gegründet, um diese Ausstellung zu übernehmen.
Interchimie umfaßt die Gebiete

- Geräteausrüstung,
- Verfahren,
- Erzeugnisse.

Die Interchimie rechnet mit 440 Ausstellern, die aus 11 verschiedenen Ländern kommen, auf 17 000 m² Standfläche.
Wie für alle ähnlichen Veranstaltungen gelten auch hier folgende Erwägungen:
Es ist nützlich, die Leistungen der verschiedenen Werkzeuge der chemischen Industrie: Pumpen, Mahlwerke, Kolonnen, Austauscher, Reaktoren usw., unmittelbar und ohne Zeitverlust vergleichen zu können. Für die Hersteller dieses Materials ist es ebenfalls nützlich, mit der Gesamtheit ihrer Benutzer in Kontakt zu treten, um die Bedürfnisse und ihre Entwicklung besser einzugrenzen. Somit ist eine gruppierte Vorführung des Materials der chemischen Industrie nicht allein ein kommerzieller Anreiz, sondern auch ein Motor des technischen Fortschritts.
Diese Geräte sind untrennbar mit den Verfahren verbunden, deren Einsatz sie ermöglichen. Verlangen aber die Verfahren eine Werbung über den Kanal einer Ausstellung? Die Antwort auf diese Frage ist positiv, wenn man die folgenden Faktoren berücksichtigt:

- die Notwendigkeit für die chemischen Industrien und Planungsgesellschaften, ihr Image zu pflegen und ihre soziale Aufgabe verständlich zu machen;
- die Schwierigkeiten der Lizenzverhandlungen bezüglich der Verfahren. Die Zeit ist wahrscheinlich vorbei, wo die Lizenzen unmittelbar zwischen zwei Partnern ausgehandelt wurden. Sie sind manchmal Gegenstand einer wahrhaften Arbeit von «Handlungsreisenden». Es sei übrigens vermerkt, daß in einer an Neuerungen weniger reichen Periode, in der die neuen Verfahren in geringerer Anzahl auftreten, die Neigung zur Übertragung der Technologien stärker hervortritt und weniger selektiv wird, was somit den Rückgriff auf geläufige kommerzielle Praktiken für den Verkauf von Verfahren rechtfertigt.

Was die chemischen Erzeugnisse angeht, so erfolgt ihre Förderung sehr selten über den Kanal der Ausstellungen. Dies drängt sich nur dann auf, wenn der Einsatz des Erzeugnisses eine technisch-kommerzielle Aktion voraussetzt: ein ausgezeichnetes Beispiel hierfür ist dasjenige der Preßpulver auf dem Gebiete der Kunststoffe. Die definierten chemischen Moleküle setzen sich auf dem Markt durch andere Methoden durch. Es ist jedoch nicht unnütz, daß die chemischen Industrien ihren Aktivitätsbereich bekanntmachen; für die jungen Leute, die künftigen Ingenieure, sind die Ausstellungen ein wertvolles Mittel zur Information und Orientierung.
Der zu gleicher Zeit stattfindende Kongreß umfaßt wie gewöhnlich drei Arten von Zusammenkünften:

1. Eine Einheit von Mitteilungen und Diskussionen zu einem bedeutenden Thema der chemischen Verfahrenstechnik: das für 1974 gewählte Thema ist die Behandlung von Gemischen, in denen die interessierende Komponente – die beseitigt oder isoliert und zurückgewonnen werden soll – ein minimaler Bestandteil (weniger als 2%) ist. Es finden sich hier also zugleich brennende und so verschiedenartige Probleme wieder wie der Umweltschutz und die Aufbereitung geringwertiger Erze. Und es sei vermerkt, daß dieses Thema sich besonders gut für die Demonstrierung der Vorzüge gewisser Geräteausrüstungen eignet.
2. Eine Kernenergietagung, die durch die Wahl ihres Themas ein Bindeglied zwischen der Kernphysik und der chemischen Verfahrenstechnik herstellt. Da die chemische Industrie, wie auch die Atomenergie, immer mehr unter Bedingungen arbeitet, die die Anwesenheit des Menschen verbieten, ist das übernommene gemeinsame Thema die aus der Entfernung durchgeführte Arbeit in feindlicher Umwelt, d.h. noch ein Thema, das die Ausstellung ohne jeden Zweifel durch ein umfangreiches Material illustrieren wird.
3. Eine Tagung für Legierungsstähle und ihre Anwendungen unter besonders schweren Korrosionsbedingungen – dieser Titel erübrigt jeden Kommentar.

Europlastique – Eurocaoutchouc 74

Exposition internationale des plastiques et caoutchouc

Die Europlastique Eurocaoutchouc 74 ist die vierte Fachmesse dieser Art seit 1962. In den vergangenen zwölf Jahren haben sich Bedeutung und Struktur des Markts für Kunstharze erheblich gewandelt. Herstellung und Verbrauch von Kunststoffen in der Welt sind nahezu um das Sechsfache gestiegen. Bei Gummi betrug der Zuwachs zwar nur etwa das Zweieinhalbfache, doch hat sich der Anteil der Verwendung von synthetischem Gummi in den letzten zwölf Jahren auf durchschnittlich 50 bis 65% und in den Industrieländern bis auf fast 75% vergrößert.
In der Produktion der Kunstharzgrundstoffe waren eine Konzentration und eine multinationale Verflechtung der Unternehmen zu beobachten, während das Erdöl zugleich zum wichtigsten Rohstoff für die Herstellung der hauptsächlichen Zwischenprodukte wurde und die Innovation sich von der Grundlagenforschung im Kunststoffbereich auf die Suche nach verbesserten Anwendungsmöglichkeiten sowie nach rationelleren und zuverlässigeren Verfahren für die Massenfertigung verlagerte.
Angesichts der sprunghaften Zunahme des Rohmaterials und der unendlichen Vielfalt der Enderzeugnisse mußte der Maschinenbau eine Umstellung vornehmen, die nicht allein quantitativer Natur war, sondern zugleich folgenden Faktoren und Erfordernissen gerecht werden mußte:

- Vielfalt der molekularen Eigenschaften und der Mischungen der bearbeitenden Rohmaterialien
- Generelle Verbesserung der Produktionsleistung
- Verarbeitung zunehmend größerer Teile
- Kombination der grundlegenden Bearbeitungsverfahren

– Automatisierung und automatische Steuerung des Fertigungsablaufs

All dies erklärt die Vielzahl der angebotenen Maschinentypen und den damit verbundenen Konkurrenzkampf, aber auch die Tatsache, daß sich Produktionsunternehmen nur in den Ländern entwickeln konnten, die sowohl über ein ausreichendes Reservoir an Fachkräften als auch über eine moderne technologische Infrastruktur verfügen.

In der verarbeitenden Industrie haben wir während der vergangenen zwölf Jahre eine unaufhaltsame Auffächerung der Verwendung von Kunststoffen in einer wachsenden Zahl von Branchen erlebt, die bereits fest strukturiert waren, wobei die Entwicklung der eisen- und aluminiumverarbeitenden Industrie nachvollzogen wurde, die schließlich in Unternehmensgruppierungen mündet, die mehr von ihren Endprodukten und der Kohärenz der Absatzmärkte als von ihren Ausgangsstoffen und Fabrikationsverfahren her bestimmt sind. Die wachsende Zahl der integrierten Fabrikationsstätten und die zunehmende Arbeitsteilung, die sich an bereits bestehenden Kategorien von Zwischen- und Endabnehmern orientiert, sind Ausdruck dieser Entwicklung.

Nach dem vorläufigen Stand vom 1. Februar 1974 verteilten sich die Aussteller wie folgt:

– BRD	129
– Italien	93
– Großbritannien	72
– USA	28
– Schweiz	21
– Niederlande	16
– Belgien	11
– Spanien	7
– Kanada	7
– Österreich	6
– 13 weitere Länder	23
– Insgesamt	413

von 866 Ausstellern auf einer Gesamtfläche von 42 665 m².

Commissariat Général: Comité des Expositions de Paris, 7, rue Copernic, 75116 Paris, Tél. 553 86 30 et 704 20 71

Bücher

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. Band 7 a des Ergänzungswerkes: *Transurane,* A 1 l. VI, II + 178 Seiten. Gebunden DM 244,–.

Mit dem Transuran-Band stellt das Gmelin-Institut einen ganz neuen Typ von Werken in seiner Handbuch-Reihe vor. Die «Transurane» werden vollständig von Autoren geschrieben, die aktiv in Forschung und technologischer Entwicklung tätig sind und nicht dem Gmelin-Institut angehören. Die internationale Zusammenarbeit an diesem Projekt ist äußerlich schon daran zu erkennen, daß neben der deutschen auch die englische und französische Sprache verwendet wurde. – Der vorliegende Teil A 1 l, «Die Elemente», enthält drei Artikel. Die ersten beiden «History of the Transuranium Elements» (9 Seiten) und «Occurence in Nature» (6 Seiten) wurden von Glenn T. Seaborg verfaßt, während der Hauptteil «Properties of the Atomic Nuclei» (160 Seiten) von Earl K. Hyde stammt. Seaborgs Beiträge wirken bei aller Kürze und Sachlichkeit der Darstellung unerhört spannend und lassen zwischen den Zeilen nüchterner Information die Dramatik der Entdeckungsgeschichte erahnen. – Hydes Kapitel ist in folgende Abschnitte unterteilt: decay properties, theory of heavy nuclei, alpha radioactivity, decay-energy cycles and atomic masses, nuclear fission experimental und nuclear fission theoretical. Jeder einzelne dieser Abschnitte ist so klar und übersichtlich geschrieben, daß er ohne wesentliche Änderung in ein einschlägiges Lehrbuch übernommen werden könnte. Das Werk schließt mit einer höchst aktuellen Diskussion der Existenzmöglichkeit überschwerer Elemente. – Insgesamt läßt sich sagen, daß das Experiment des Gmelin-Institutes, einen neuen Handbuchtyp zu schaffen, glänzend gelungen ist. Die weiteren Lieferungen der Transuran-Reihe dürfen mit Spannung erwartet werden.

H. Gamsjäger

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. *Transurane* (Teil A 2). Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 8. bunden Balacron DM 569,–.

XIII + 424 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 569,– (ab Januar 1974 vom Springer-Verlag, Berlin, verlegt).

As discussed by Margot Becke and Buschbeck *(CZ-Chemie-Technik 1* [1972] 551) the 50 years old 8. Auflage has been supplemented with a new type of volumes (Ergänzungswerk) mainly concentrated, sofar, on metallo-organic chemistry (of elements such as vanadium and chromium) and on f group elements. This monograph style is a change from the systematic ordering of compounds, and reverts to the fashion of the two last volumes of 7. Auflage about rare earths, which were worth all the milliards of mark paid in 1923. The present volume is an important part of the description of transuranium elements ($Z = 93$ to 105.) Since the National Nuclear Energy Series of the Manhattan project never was a-third finished, the closest competitors are German (Keller's monograph at Verlag Chemie 1971) and French (Pascal more similar to Gmelin). The first 35 pages (by Kanellakopulos and Fischer) is an outstanding introduction to energy levels and general properties of 5f elements, but also applicable to lanthanides to some extent. The subsequent 53 pages by Carnall are excellent chapters about line spectra of monatomic entities, the closely related absorption and luminescence spectra of (mainly trivalent and quadrivalent) compounds, and X-ray spectra, all with careful references reaching well into 1971. After 12 pages about Mössbauer spectra, the 90 pages about analytical chemistry are obviously less original, but quite useful. The last 235 pages are an interwoven succession of chapters on applications; energy, radiation and neutron sources, shaping and processing of fuel elements, radiochemistry, safety and control measures, storage of wastes, biochemistry and therapy after contamination. However much one may be tranquilized by the chapter 14.4 about "preventing the abuse of fissile transuranium isotopes" there is no doubt that the published data and the discussion of preventing criticality during chemical processing (unintentionally accumulating fissile material and moderating solvents) is an incentive to make clandestine nuclear bombs, and when comparing the multiton quantities of plutonium in the production statistics p. 195 with the business-like statement p. 391 that control must not cost as much as to be uneconomical, one feels the thrill along the spine which is a necessary condition for a detective story to be well written. In other words, the theoretically highly informative first sections and the second half about uses and abuses constitute a fascinating and most interesting combination. The new-style Gmelin volumes can also be strongly recommended to chemists. It

may be noted that a major part of the chapters are in English and one essentially in French. C. K. Jørgensen

Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 10. Herausgegeben von *A. Streitwieser* und *R. W. Taft.* X + 506 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 14.25.

Das alljährlich erscheinende Reihenwerk *Progress in Physical Organic Chemistry* hat sich bei Chemikern, die sich für Reaktionsmechanismen und Anwendung physikalisch-chemischer Methoden auf organisch-chemische Probleme interessieren, einen festen Platz erobert. Der vorliegende 10. Band enthält zwei Beiträge über Substituenteneffekte: Ehrenson, Brownlee und Taft erweitern die klassische freie Energiebeziehung nach Hammett, welche Taft bereits früher bearbeitete, erneut, während Charton Substituenteneffekte in nicht-aromatischen ungesättigten Systemen behandelt. Von Stang stammt ein Kapitel über Vinyl- und Allenyl-Kationen. Zahradnik und Carsky steuerten eine interessante Zusammenfassung über Eigenschaften und Reaktivität von Radikalen bei, bei der allerdings die Behandlung der Reaktivität gegenüber derjenigen der physikalischen Eigenschaften zu kurz kommt. Kenyon und Fee beschäftigen sich mit Methoden, welche Aussagen darüber erlauben, welche Konformation von Substratmolekülen bei enzymatischen Reaktionen in die eigentliche chemische Umsetzung eintritt. Exner trägt in seinem Kapitel viele Daten über Enthalpie-Entropie-Beziehungen in der Kinetik organisch-chemischer Reaktionen bei. H. Zollinger

Organic Reaction Mechanisms 1972. Herausgegeben von *B. Capon* und *C. W. Rees.* X + 677 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 16.75.

Ein lückenloses Referat der Arbeiten, die sich mit Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, die zwischen November 1971 und Dezember 1972 erschienen sind, befassen, bedarf beim enormen Umfang des Stoffes einer raffinierten Unterteilung, um den Überblick zu gewährleisten. Die getroffene Einteilung hat sich offenbar in den ersten 7 Bänden dieser Reihe bewährt und wurde auch in diesem neuesten Band beibehalten. (Diese ist übrigens weitgehend identisch mit der in den *Annual Reports Section B Organic Chemistry* der Chemical Society London benutzten Kapitel-Einteilung.) Das zu referierende Werk von Capon und Rees geht aber vermehrt in die Einzelheiten der betreffenden Arbeiten ein. Die Vorzüge der erwähnten Einteilung des Stoffes sind in früheren Besprechungen (vgl. z. B. *Chimia 27* [1973] 418) eingehend dargestellt und gewürdigt worden. Das Buch ermöglicht es, daß der an einem speziellen Problem interessierte Leser sich rasch und umfassend über die neusten erzielten Fortschritte orientieren kann. Besonders lobend zu erwähnen ist, daß das Lesen des Textes mit zahlreichen Formelbildern erleichtert wird.

O. Schindler

Homogeneous Hydrogenation. Von *B. R. James.* XIV + 525 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 12.50.

Die in den letzten Jahren ständig zunehmende Bedeutung der Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen in homogener Lösung verlangte nach einer Monographie, die einen Überblick über das weit verbreitete und ständig anwachsende Literaturmaterial verschafft. Professor James, als ehemaliger Mitarbeiter von Professor Jack Halpern, einer der Autoritäten auf dem Gebiet und selbst seit vielen Jahren in diesem Forschungsbereich tätig, erwies sich als sehr qualifiziert für diese Aufgabe. – Die Hydrierkatalysatoren sind nach den Gruppen des Periodischen Systems gegliedert. Die Kapitel über Kobalt, Rhodium und Iridium-Katalysatoren sind, ihrer Wichtigkeit entsprechend, besonders ausführlich dargelegt. Wo möglich, wird der Reaktionsmechanismus des katalytischen Prozesses aus kinetischen Daten entwickelt. Die letzten drei Kapitel sind Spezialproblemen, wie der technischen Hydrierung von ungesättigten Fetten, Ziegler-Katalysatoren, Boranen, Hydrogenasen, usw. gewidmet. Die Literatur ist exhaustiv bis 1970 berücksichtigt; eine Ergänzung (429 Zitate) schließt 1971 und zum Teil 1972 ein. – Das Buch ist leicht zu lesen; dem Forscher auf dem Gebiet kann es als Nachschlagewerk sehr empfohlen werden. Für den Nichtspezialisten wäre eine – durch kritischere Wertung des Literaturmaterials leicht erreichbare – Straffung an manchen Stellen vielleicht wünschenswert gewesen. G. Henrici-Olivé S. Olivé

Weitere eingegangene Bücher

Foams. Von J. J. Bikerman. Applied Physics and Engineering, Vol. 10. IX + 337 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Gebunden DM 61,60

Chemicals by Fermentation. Von S. J. Gutcho. XIV + 356 Seiten. Noyes Data Corporation, Park Ridge/London 1973. Gebunden $ 36,–

Englisch für Chemiker. Von F. F. Boschke, B. M. Crook und G. N. Tomby. VIII + 93 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsanstalt, Stuttgart 1973. Broschiert DM 12,50

Statistical Thermodynamics. Von B. J. McCelland. XVI + 334 Seiten. Verlag Chapman & Hall und Science Paperbacks, London 1973. Paperback £ 4.00, hardback £ 7.00

Sechstes Kolloqium über metallkundliche Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Wien 1972. Microchimica Acta, Supplementum V. Schriftleitung: M. K. Zacherl. VIII + 477 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1974. Geheftet DM 128,–

Atombau und Chemische Bindung. Von F. Seel. 8., umgearbeitete Auflage. VIII + 117 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1974. PVC-kartoniert DM 16,80

NMR-Spektroskopie. Eine Einführung mit Übungen. Von H. Friebolin. X + 210 Seiten. Taschentext, Band 15. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Broschiert DM 19,80

Fluorine in Organic Chemistry. Von R. D. Chambers. VI + 391 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1974. Gebunden £ 10.75

Thin-Layer Chromatography Abstracts 1971–1973. Von R. M. Scott und M. Lundeen. 589 Seiten. Ann Arbor Science, Ann Arbor 1974. Gebunden £ 10.40

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. 4, 86. Jahrgang, Zweites Februar-Heft 1974: Polymere als Reagentien für organische Synthesen, C. G. Overberger und K. N. Sannes. – Kunststoffe in der Medizin, D. J. Lyman. – Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften von Polymeren, E. H. Andrews.

Nr. 5, 86. Jahrgang, Erstes März-Heft 1974: Ergebnisse und Probleme der O-Glykosidsynthese, G. Wulff und G. Röhle. – Phasentransfer-katalysierte Zweiphasenreaktionen in der präparativen organischen Chemie, E. V. Dehmlow.

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. 4, 46. Jahrgang, Februar 1974: Lösungsakkumulatoren, F. Beck. – Elektrokorunde und andere Schmelzoxide, M. Neidhardt. – Calciumcarbid bzw. Acetylen und ihre Zukunft, G. Strauß. – Entwicklungstendenzen bei der Erzeugung von Edelstahl, insbesondere unter Einsatz von Plasmaöfen, K.-H. Brokmeier. – Großtechnische Lichtbogenöfen zur Stahl-Erzeugung, H. A. Jansen. – Siliciumcarbid, H. Fuchs. – Einflußgrößen bei der Bestimmung der Zündgrenzen homogener Gas- und Dampfgemische, F.-R. Kappler und H. Hofmann. – *Synopsen:* Thermische Eigenschaften von Ammoniak, G. Barthau und J. Sohns. – Zur Berechnung der thermischen Chlorierung von C_2-Chlorkohlenwasserstoffen, H. Rassaerts und G. Sticken. – Druckverluste in Gleichkornschüttungen aus geometrisch definierbaren Vollkörpern, H.-J. Schultz. – Die Schallgeschwindigkeit in Gas/Feststoff-Mischungen und der kritische Strömungszustand in der Gas/Feststoff-Rohrströmung, W. Gregor und H. Rumpf. – Ein einfaches Verfahren zur Berechnung der Viskosität von Gasen und Gasgemischen, K. Lucas. – Berechnung von Claus-Anlagen, E. Futterer und K.-K. Neumann. – Zur Kinetik der Oxidation von Cyclohexan mit Pd (II)-Salz-Lösungen, E. Bratz, G. Pauser und K. Dialer. – Energie-Einsparungen an den Elektroden für die Chloralkali-Elektrolyse, K. R. Koziol.

Nr. 5, 46. Jahrgang, März 1974: Die Berechnung von Füllkörperapparaten bei Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit, W. Reichelt und E. Blaß. – Strömungs- und Austauschverhalten von Wirbelschichten, L. Reh. – Wärme- und Stoffaustausch bei der Gefriertrocknung durchmischter Haufwerke, H.-G. Kessler. – *Synopsen:* Die näherungsweise Berechnung der Rektifikation von Gemischen mit binären Azeotropen, A. Vogelpohl. – Die Berücksichtigung chemischer Reaktionen bei der mathematischen Simulation von Stufentrennprozessen, S. Nagel und A. Lieberam. – Simulation der absatzweisen Rektifikation binärer Gemische bei nicht vernachlässigbarem Kolonneninhalt, H. Wagner und E. Blaß. – Regelung und Steuerung einer Absorptionskolonne, H. Schippers und A. Mersmann. – Rückvermischung in Blasen- und Füllkörpersäulen, H. Westphely. – Auslegung von Gasverteilern und Gasgehalt in Blasen, W. Burkel. – Betriebsverhalten und Belastungsgrenzen einer RDC-Extraktionskolonne, R. Marr, F. Moser und G. Husung. – Holographische Untersuchungen zum unterkühlten Sieden, F. Mayinger, D. Nordmann und W. Panknin. – Wärmeübergang von strömenden heißen Gasen an Rippenrohre, H. Kremer und E. Scholand. – Die Berechnung der Lebensdauer organischer Wärmeträger in technischen Anlagen, W. Bender und K. Elgeti. – Kalkulationssystem für den Anlagenbau in der chemischen Industrie, O. Kammann und R. Erb. – Siedekühlung zur Abführung der Reaktionswärme in Rührkesseln, E. Heil und H. Smits.

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. 2, 98. Jahrgang, Februar 1974: Acrolein – eine Schlüsselverbindung der organischen Chemie, W. M. Weigert und H. Haschke. – Derivate des Dicyclopentadiens – aktuelle Schlüsselverbindungen, B. Cornils und R. Payer. – Anwendungen der Sauerstoffisotope in der Biochemie und Biologie, D. Staschewscki. – Dünnschichtchromatographische Identifizierung von photographischen Farbentwicklersubstanzen, F. Schlegelmilch und H. Fischer. – Energiegewinnung durch Kernspaltung und spezielle Einsatzmöglichkeiten der Actinide, S. Specht. – Vorkalkulation des Kapitalbedarfs und der Kosten für Chemieanlagen, II. Zuschlagfaktor-Methoden der Vorkalkulation des Anlagekapitalbedarfs für Chemieanlagen, J. Schulze.

CZ – Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredaktuer: 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, 3. Jahrgang, Februar 1974: Turbokompressoren für die Kältetechnik in chemischen Großbetrieben, W. Duscha. – Schraubenverdichter großer Leistung für Kälteanlagen, Fl. V. Boldvig. – Auslegung und Anordnung von Quenchkühlern in Krackanlagen und ihr Einsatz zur Erzeugung von Hochdruckdampf, A. Mol und J. J. Westenbrink. – Vakuumpumpen-Kombinationen mit Flüssigkeitsring-Vakuumpumpen und Rootspumpen – ihre Einsatzmöglichkeit und Wirtschaftlichkeit, H. Schweidier. – Eigenschaften, Auslegung und Einsatzmöglichkeiten geschweißter Metallfaltenbälge, H. O. Keller. – Apparative Schutzmaßnahmen an Rührkesselanlagen für die Erzeugung kritischer Verbindungen, R. Schwanecke. – Röntgenfluoreszenzanalyse – Möglichkeiten und Grenzen, L. Beitz.

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, 61. Jahrgang, Februar 1974: Physical Properties of Comets, J. Rahe. – Effects of Ionizing Radiation on Mammalian Cells, P. A. Cerutti. – Electrical Signals in Higher Plants, B. G. Pickard. – Growth Morphology of Alumina Whiskers, H. G. Wiedemann and E. Sturzenegger, G. Bayer and R. Wessicken. – Haschisch und Marihuana – Eine Übersicht, J. Herha. – Wasch- und Reinigungsmittel mit unlöslichen Ionenaustauschern, P. Krings, M. J. Schwuger, C. H. Krauch.

verfahrens-technik. 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, 8. Jahrgang, Februar 1974: Abschätzungen zur turbulenten Strömung von Suspensionen in Rohrleitungen und Apparaturen, F. Ebert. – Dimensionierung von pneumatischen Granulatmischern, J. Schwedes, J. Otterbach. – Neues pneumatisches Verfahren zum Homogenisieren rieselfähiger Schüttgüter, W. Krambrock. – Simultane Geschwindigkeits-, Konzentrations- oder Partikelgrößenmessungen mit Ultraschall in Zweiphasenströmungen, B. Pfau. – Auswahl eines Rührers für die Emulsionspolymerisation. II. Teil: Emulgierqualität verschiedener Rührerbauarten, A. Zopf und F. Moser.

Chimia 28 (1974) Nr. 5 (Mai)

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG (France)
Bibliothèque de Chimie

Forschung Wissenschaft

Some Aspects of the Chemistry of Metal Complex Dyestuffs*

By R. PRICE

Imperial Chemical Industries Limited, Organics Division, Hexagon House, Blackley, Manchester M9 3DA

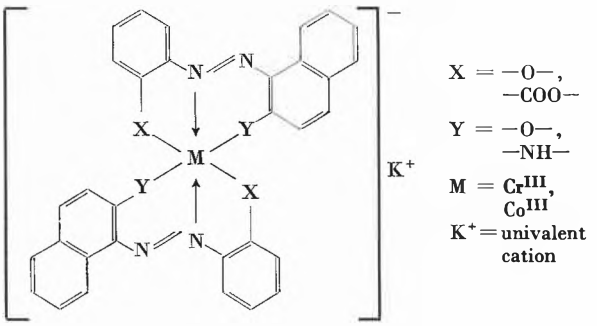
Summary

Metal complex formation by azo compounds is discussed in relation to the metal and the structure of the azo compound with particular regard to the effect of the electronic configuration of the former and the nature of the donor groups or atoms in the latter on the stability, stoicheiometry, geometry and oxidation state of the products obtained. The relevance of the various factors to the synthesis and practical application of 1:1 and symmetrical and unsymmetrical 2:1 chromium and cobalt complexes of tridentate azo compounds is considered in the light of current views regarding ligand replacement reactions and the influence of coordination on the reactivity of organic ligands.

Metal complexes of organic compounds enjoy an ever-increasing academic and commercial interest and their importance is well-known in many fields including catalysis biology, metal-winning and the technology of dyes and pigments where much progress has been made during the past few decades. Some indication of the importance of metal complexes in the latter field is afforded by the wide variety of metal complex dyes and pigments which have been employed commercially. These include chromium, cobalt and copper complexes of tridentate metallisable azo compounds such as *o,o'*-dihydroxy-diarylazo, *o*-hydroxyarylazopyrazolone, *o*-carboxy-*o'*-hydroxy-diarylazo and *o*-hydroxy-*o'*-amino-diarylazo types, copper complexes of arylazo-8-hydroxyquinolines and salicylaldoximes, chromium complexes of arylazosalicylic acids, copper, nickel and iron complexes of nitrosated arylazoresorcinols, copper chromium and cobalt complexes of formazans, iron complexes of nitrosonaphthols and nitrosohydroxyindazoles, and copper complexes of phthalocyanines.

The area is large and has been reviewed by many authors. It is not therefore the object of this paper further to review the subject; rather is it the intention to consider one area, medially metallised azo dyes (that is metal complex azo dyestuffs in which the azo group forms a part of the coordinating system), in relation to the metal and the structure of the azo compound with particular regard to the effect of the electronic configuration of the former and the number and nature of the donor groups in the latter on the stability, stoicheiometry, geometry, and oxidation state of the products obtained and the significance of these factors with regard to the synthesis and usefulness of these compounds as dyestuffs. Special reference is made to the effect of the azo ligand on the metal and the effect of the metal on the properties of the azo ligand.

Metal complexes of *o,o'*-dihydroxydiarylazo compounds were first prepared some 60 years ago and since that time a great deal of effort has been devoted to the study of this and related types and to their practical application as dyestuffs. Many notable advances have been made but probably the most important classes of dyes to emerge have been symmetrical and unsymmetrical 2:1 chromium and to a less extent cobalt complexes of tridentate metallisable azo compounds [I] which have been of major importance as dyestuffs for polyamide fibres for some 30 years. More recently, with the advent of fibre-reactive dyes, their use has been extended to cellulosic fibres.



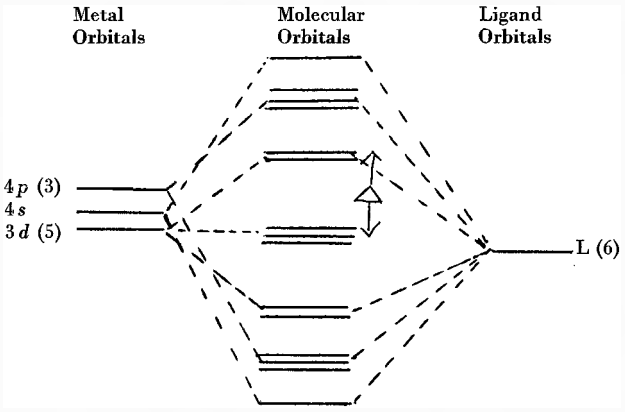
[I]

The term 'stability' will be used frequently and in order to avoid confusion the sense in which it is used will be clarified at this stage. The statement that a particular metal complex has inadequate 'stability' for it to be of value as a dyestuff in no way implies that the complex is thermodynamically unstable but simply that it undergoes demetallisation to some degree under dyebath conditions or during after-treatment processes. For example iron (III) complexes of *o,o'*-dihydroxydiarylazo compounds are thermodynamically stable

* Lecture given on September 24th 1973 at the 5th International Colour Symposium organized by the Association of Swiss Chemists.

compounds and can be crystallised unchanged from a variety of solvents. They are however demetallised under relatively mildly acidic conditions and this 'instability' makes them of little or no value as dyestuffs. More precisely, to use TAUBE'S[3] classification, complexes of this type, although thermodynamically stable, are kinetically labile and readily undergo ligand exchange reactions, demetallisation involving replacement of the coordinated azo compound by different ligands, e.g. water. In contrast, chromium (III) and cobalt (III) complexes of *o,o'*-dihydroxydiarylazo compounds, which are 'stable' under corresponding acidic conditions, are kinetically inert and undergo ligand exchange reactions only slowly.

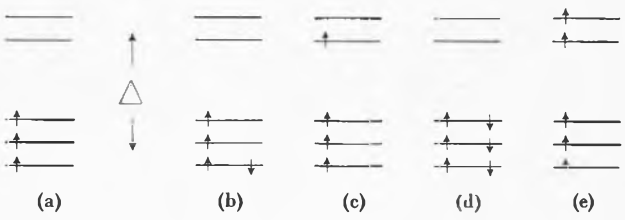
At this point it would be convenient very briefly and simply to consider octahedral complexes of first row transition metal ions from the point of view of molecular orbital theory in a purely qualitative fashion. If we consider only σ-bonding the molecular orbitals resulting from the combination of six atomic orbitals (*s*, *px*, *py*, *pz*, dx^2-y^2, dz^2) of the transition metal ion with six suitable ligand orbitals can be pictorially represented as [II].



[II]

Combination of the metal *s* orbital with a suitable ligand orbital produces two molecular orbitals a bonding orbital of lower energy and an anti-bonding orbital of higher energy. Similarly triply degenerate bonding and anti-bonding molecular orbitals are produced by combination of the metal *p* orbitals with ligand orbitals. Only two (dx^2-y^2, dz^2) of the metal *d* orbitals are involved in σ-bonding creating a situation in which the original five-fold degeneracy of the metal *d* orbitals disappears.

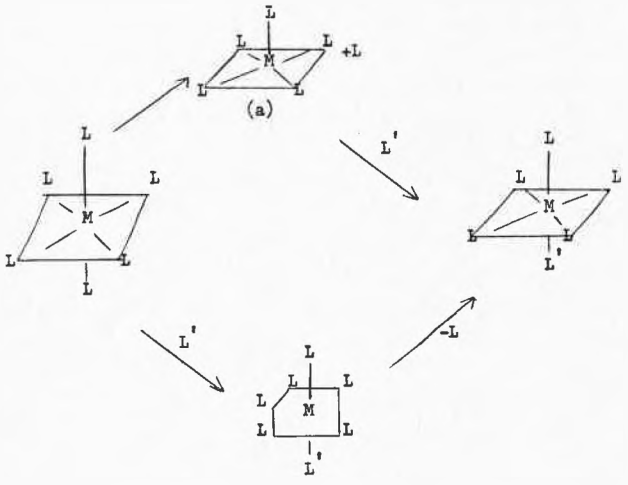
The six lower energy molecular orbitals are occupied by the twelve electrons contributed by the ligands and the metal *d* electrons are distributed between the next two sets of molecular orbitals. How the *d* electrons are distributed between these orbitals is determined by the energy gap $\triangle$ between them and this is dependent on the nature of the ligands involved in complex formation. In the case of trivalent chromium which has three *d* electrons the situation is simple and these occupy the lower energy orbitals [IIIa]. With an ion having four or more *d* electrons the orbitals occupied by the fourth and subsequent electrons is determined by the relationship between $\triangle$ and *P*, the energy required to cause electron pairing in an orbital. Thus, in a d^4 ion two situations are possible, one in which $\triangle$ is greater than *P* another in which *P* is greater than $\triangle$. In the former case electron pairing occurs to give a 'low spin' complex [IIIb] and in the latter a 'high-spin' complex [IIIc] is produced.



[III]

Octahedral d^6 cobalt (III) complexes derived from tridentate azo compounds invariably have low spin configurations [IIId] due to the high value of Δ in these complexes.

The stabilisation energy associated with the symmetrical d^3 and low-spin d^6 configurations is high. Complexes having these configurations are kinetically inert due to the considerable loss of stabilisation energy on forming a five-coordinate square-pyrimidal intermediate [IVa] by a dissociative mechanism (S_N1) or a seven-coordinate pentagonal bipyrimidal intermediate [IVb] by an associative mechanism (S_N2) in a ligand exchange reaction[4].



[IV]

Reverting to the iron complex example which was mentioned earlier, it might be asked why then does one not employ iron (II) complexes which would have d^6 configurations and could therefore be expected to be sufficiently 'stable' to be of value as dyestuffs? This introduces another factor—the oxidation state of the metal and how this is influenced by the dyestuff ligand.

In general terms it is true to state that the relative stability of the oxidation states of a metal having two readily accessible oxidation states is determined by the nature of the ligands attached to the metal ion. This is illustrated in the case of cobalt and a number of simple ligands by the oxidation potentials [V].

$$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Co^{III}(H_2O)_6]^{3+} + e \qquad E_0 = -1{\cdot}84\,V$$
$$[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Co^{III}(NH_3)_6]^{3+} + e \qquad E_0 = -0{\cdot}1\,V$$
$$[Co^{II}(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Co^{III}(CN)_6]^{3-} + e \qquad E_0 = +0{\cdot}83\,V$$

[V]

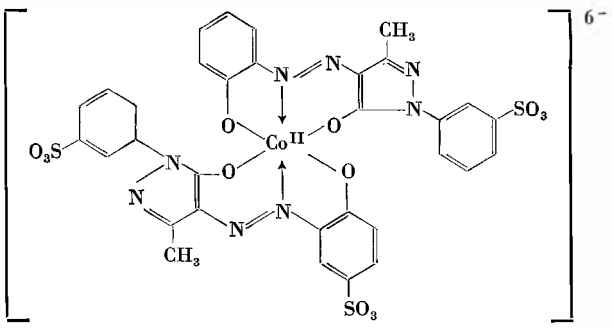
Thus in the case of the hexa-aquo cobalt ion the divalent oxidation state is preferred while the trivalent oxidation state is preferred in the hexacyano cobalt ion. It so happens that the favoured oxidation state of iron to which two molecules of an *o,o'*-dihydroxydiarylazo compound are coordinately bound is 3 and any attempt to from an iron (II) complex by the interaction of an iron (II) salt and an *o,o'*-dihydroxydiarylazo compound invariably gives the iron (III) complex with a labile d^5 configuration [IV]. These two factors which relate to the metal ion i.e. its oxidation state and electronic configuration, then, at least partially account for the restriction of the use of 2:1 metal complexes of tridentate azo compounds as dyestuffs to those of chromium (III) and cobalt (III) ions. They are also very relevant to the actual synthesis of the dyestuff complexes themselves. This becomes very apparent when one considers the very obvious differences which exist in practice in the synthesis of 2:1 cobalt and chromium complexes of tridentate azo dyestuffs. In the former case it is usual simply to treat an aqueous solution of the azo compound at about 60 °C, with a solution of slightly more than the stoicheiometric amount of a cobalt (II) salt. Under these conditions formation of the 2:1 cobalt (III) complex of the tridentate azo compound is rapid. In contrast, formation of the 2:1 chromium complex of a tridentate azo compound by the interaction of the azo compound and a chromium (III) salt in aqueous solution is slow and the reaction normally goes to completion only after many hours at the boil.

This is a kinetic effect and arises from the fact that the soucre of cobalt is an aquated cobalt (II) salt having the 'labile' d^7 configuration which readily undergoes ligand exchange reactions, whereas the source of chromium is an aquated chromium (III) salt having the 'inert' d^3 configuration [VII].

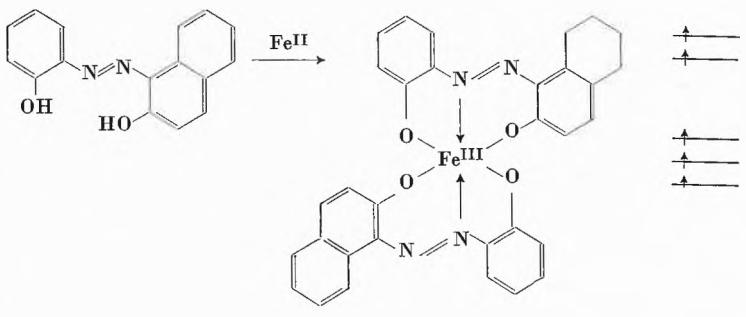


[VII]

Thus the coordinated water molecules of the aquated cobalt (II) ion are readily replaced by the azo dyestuff molecules to give the 2:1 cobalt (II) complex of the latter which, because of its oxidation potential is rapidly oxidised to the cobalt (III) state. Cobalt (II) complexes of tridentate azo compounds e.g. 1-(3-sulphophenyl)-3-methyl-4-(2-hydroxy-4-sulphophenylazo)-5-pyrazolone [VIII] have been isolated[5] in the absence of oxygen and at very high *p*H and their very facile conversion to cobalt (III) complexes has been demonstrated.



[VIII]



[VI]

The use of cobalt (II) salts in the preparation of cobalt (III) complex azo dyestuffs does incur a penalty in that, although the change in oxidation state of the metal ion occurs partly as a result of aerial oxidation, some of the azo compound itself is reduced[5, 6, 7]. Various methods have been recommended[8] to avoid this, e.g. the use of sacrificial nitro compounds which are themselves reduced.

Chromium (II) salts having the labile d^4 configuration cannot be used to prepare chromium complexes of azo dyestuffs since their oxidation potential is such that oxidation to the chromium (III) state at the expense of the azo compound occurs more rapidly than the ligand exchange reaction.

Having established that the formation of 2:1 chromium complexes of tridentate azo compounds by the interaction of hexa aquo chromium (III) salts and the azo compounds is a relatively slow reaction, it is worth considering in rather more detail. The overall reaction may be represented simple as [IXa]. In fact many

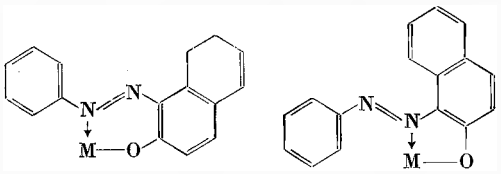
$$2\,DH_2 + [Cr(H_2O)_6]^{3+}\ 3X^- \leftrightharpoons [D_2Cr]^-\ H^+ + 3HX + 6H_2O \quad (a)$$

$$\left.\begin{aligned} DH_2 + [Cr(H_2O)_6]^{3+}\ 3X^- &\leftrightharpoons [DCr(H_2O)_3]^+ + 2HX + 3H_2O \\ DH_2 + [DCr(H_2O)_3]^+X^- &\leftrightharpoons [D_2Cr]^-\ H^+ + HX + 3H_2O \end{aligned}\right\} \quad (b)$$

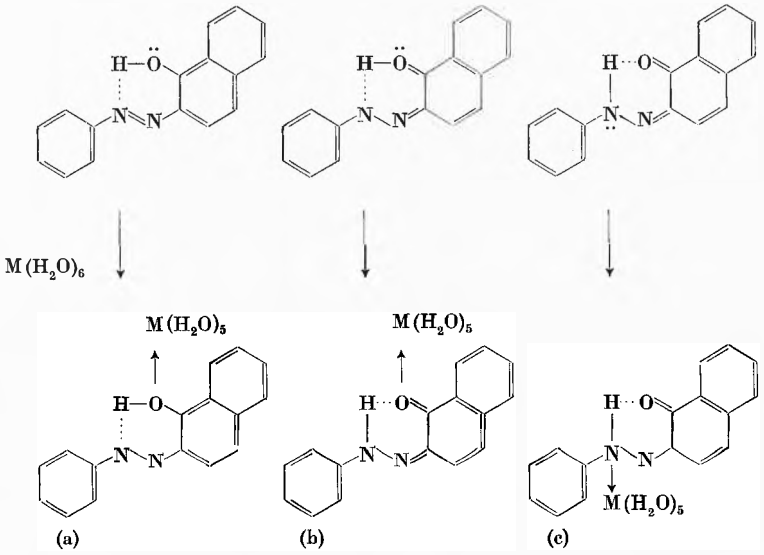
[IX]

reactions are involved and, simplifying the reaction scheme only slightly [IXb], one must invoke the intermediacy of the 1:1 chromium complex. When the reaction between a chromium salt and a tridentate azo dyestuff is carried out under conditions under which the 2:1 complex is stable, i.e. at relatively high pH, no 1:1 complex is detected in the reaction mixture. One must therefore conclude that the second part of the overall reaction proceeds very much more rapidly than the first and that the rate-determining step is involved in the formation of the intermediate 1:1 complex. Unfortunately, although several authors[9] have studied the kinetics of the overall reaction, no conclusive results have been obtained since the system is not really suitable for study by the usual methods because of the very slow rate of reaction[10]. However, one can consider the reactions involved and draw certain conclusions. As coordination of a tridentate azo compound to a metal ion must proceed by three distinct steps in which successive coordinated water molecules are displaced from the aquated metal ion, it is reasonable first to consider the formation of metal complexes of bidentate azo compounds since the complex of a bidentate type may be regarded as comparable to one of the intermediates in the formation of a complex of a tridentate type.

The first step in the formation of a metal complex of an *o*-hydroxydiarylazo compound must involve replacement of a coordinated water molecule on the metal ion by one of the donor atoms in the azo compound by either an associative or a dissociative mechanism. This may of course occur through an ionised form of the ligand but this appears very unlikely since *o*-hydroxydiarylazo compounds are very weak acids and metal complex formation occurs under conditions under which



[X]

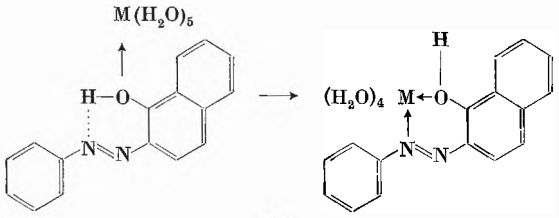


[XI]

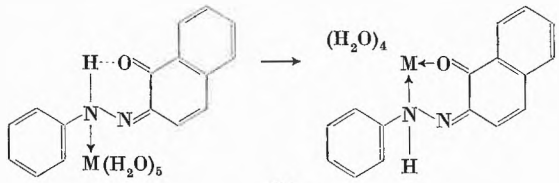
the ligand is unlikely to be ionised. It has been established[11] that the β-nitrogen atom of the azo group relative to the *o*-hydroxy substituent is involved in coordination, the metal ion being a member of a 6-membered chelate ring [Xa rather than Xb].

It is also known[12] that ligands of this type exist in solution as equilibrium mixtures of the *o*-hydroxyazo and hydrazone forms. The first step in coordination may therefore occur through either the oxygen atom or the nitrogen atom of the ligand in a variety of ways [XI; a, b, c] to give a complex in which the ligand functions in a monodentate fashion.

Of these possibilities (a) and (c) appear more likely than (b) since the next probable step is formation of a chelate complex by replacement of a further molecule of coordinated water [XII; a, b].



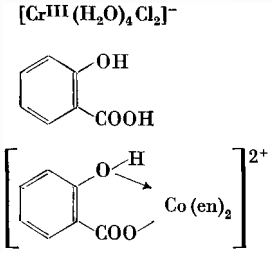
(a)



(b)

[XII]

Proton loss from the ligand may occur when it is bound to the metal atom by a single coordinate bond as a result of the enhancement of the acidity of the ligand



$[Cr^{III}(H_2O)_4Cl_2]^-$ $pK_A = 5.7$

$pK_A(OH) = 13.2$

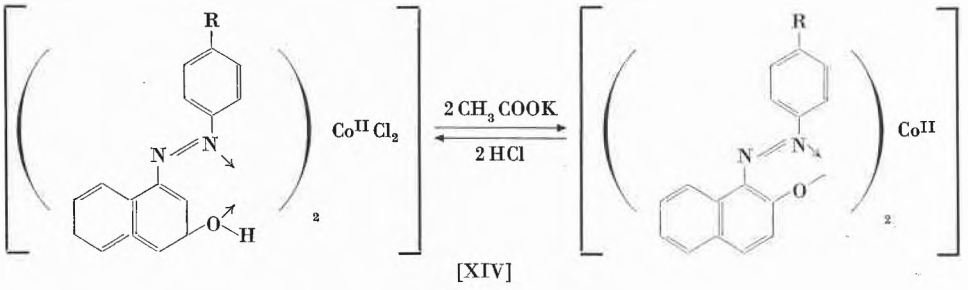
$pK_A(OH) = 1.8$

[XIII]

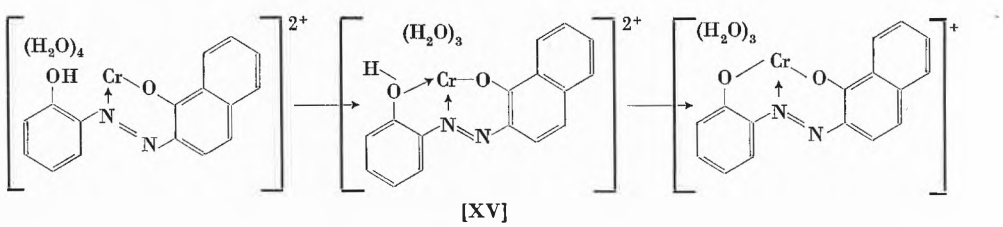
by the polarisation associated with coordination. It is more probable, however, that proton loss follows the formation of the chelate complex when this effect is much more marked (cf. XIII).

In support of this, cobalt complexes of *o*-hydroxydiarylazo compounds have been isolated[13] in which no proton loss from the azo compound has occurred. These compounds [XIV] are nonconducting in nitroethane solution and have magnetic susceptibilities (5.2 BM) consistent with their formulation as octahedral cobalt (II) complexes. They readily lose the elements of HCl on treatement with potassium acetate to give the tetrahedral 2:1 cobalt (II) complex of the deprotonated ligand. This reaction is reversible.

In the case of an *o*,*o*'-dihydroxydiarylazo compound, the next step in the reaction sequence is replacement of a further coordinated water molecule by the remaining phenolic oxygen atom to give a complex in which the metal atom is a member of two annelated chelate rings. Proton loss from the chelated azo compounds is then promoted by the polarisation associated with coordination [XV].



[XIV]



[XV]

Thus five steps are involved in the overall reaction between a hexa-aquo chromium (III) salt and a tridentate metallisable azo compound to form the 1:1 chromium complex dyestuff: three ligand replacement reactions and two ionisation stages. Studies with other ligands lead to the conclusion that the probable rate-determining step is replacement of the first of the six coordinated water molecules in the highly symmetrical hexa-aquo chromium (III) ion by one of the donor functions of the ligand. For example, it has been shown[14] that the rate of reaction between the hexa-aquo chromium (III) ion and the bidentate oxalate or malonate ions was to form monochelate complexes, although slow, is effectively the same as that between the hexa-aquo chromium (III) ion and acetate ion to form the monoacetate complex [XVI], i.e. the second, chelation step is relatively rapid. Similarly it has been demonstrated[15] that the first step in the reaction between the hexa-aquo chromium (III) ion and glycine to form a chelate complex is slow and determines the overall rate.

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + CH_3COO^- \xrightarrow{\text{slow}} [(H_2O)_5CrOOCCH_3]^{2+} + H_2O$$

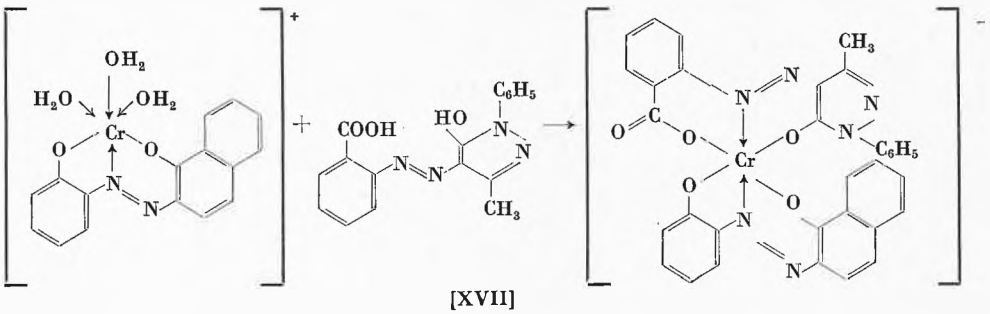
$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + \overline{O}OC{-}CO\overline{O} \xrightarrow{\text{slow}} [(H_2O)_5CrOOC{-}COO]^{+}$$

$$\xrightarrow{\text{rapid}} \left[(H_2O)_4Cr\begin{matrix}OOC\\ \\ OOC\end{matrix}\right]^{+}$$

[XVI]

In considering improved methods for the preparation of chromium complexes of tridentate metallisable azo dyestuffs one must therefore examine means by which the first step can be accelerated. It is known[16] that the conjugate base of the highly symmetrical hexa-aquo chromium (III) ion undergoes ligand exchange reactions more readily than the latter as a result of the labilising effect of the hydroxo group. Since the hexa-aquo chromium (III) ion is a relatively strong acid,[17] pK_A 3.8, the reaction between chromium salts and tridentate azo compounds would be expected to proceed more rapidly at high than at low *p*H values. This is borne out in practice but the reaction is complicated by the formation of hydroxo-bridged or 'olated' and oxo-bridge or 'oxolated' chromium species under these conditions and invariably gives the 2:1 complex.

In an alternative approach one may consider the use of less stable species than the hexa-aquo chromium (III) ion as a source of the metal in the chroming reaction. The chromium (III) ion has 'class a' character, to use CHATT's[18] classification, or is a 'hard' acid using PEARSON's[19] notation and forms its most stable complexes with 'hard' or unpolarisable ligands such as water. It is not surprising, therefore, that chromium complexes derived from 'softer' or more polarisable ligands than water, e.g. hexa-urea chromium (III) chloride[7] and potassium tris-(oxalato) chromium (III)[20], react much more rapidly with tridentate metallisable azo compounds than does hexa-aquo chromium (III) chloride. However, the usual product in these cases is again the 2:1 complex of the azo compound and the method is not suitable for the preparation of complexes having 1:1 stoicheiometry. The latter, which are the principal products when tridentate azo compounds react with aquated chromium salts at low *p*H (about 1.9 or below), are key intermediates in the preparation of the commercially important unsymmetrical 2:1 chromium complex dyestuffs. These are prepared by the interaction of the 1:1 chromium complex of a tridentate azo compound with an equimolecular amount of a different tridentate azo compound at relatively high *p*H [XVII], the sequence of reactions presumably being similar to those discussed earlier.



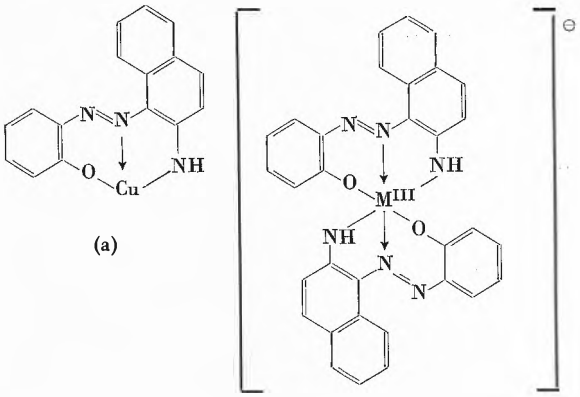
[XVII]

In sharp contrast to chromium complexes it has proved impossible to prepare 1:1 cobalt complexes of tridentate metallisable azo dyestuffs in which the coordination sphere of the metal is completed by three molecules of water. When a tridentate azo compound is treated with a hydrated cobalt (II) salt, little reaction occurs at very low *p*H values and at higher *p*H values the product is invariably the 2:1 cobalt complex. However, 1:1 cobalt (III) complexes of tridentate metallisable azo compounds have been prepared in which the coor-

dination sphere of the metal is completed by three molecules of coordinated ammonia. Complexes of this type are prepared under an inert atmosphere by the interaction of a tridentate azo compound and a cobalt (II) salt in the presence of a large excess of ammonia. In every case the product is the kinetically inert, diamagnetic cobalt (III) complex, oxidation occurring at the expense of the azo compound[7].

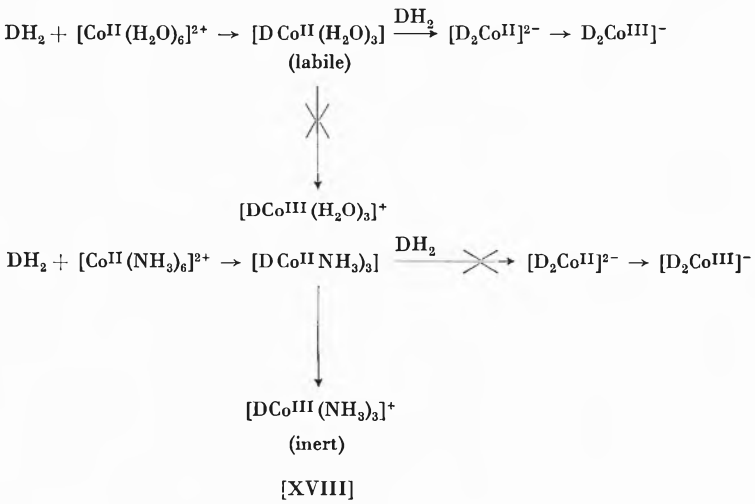
It may therefore be inferred that the nature of the product in these reactions is governed by the oxidation potential of the intermediate 1:1 complex. In the former case this is such that oxidation to the kinetically inert cobalt (III) state does not occur under the conditions of the reaction and the kinetically labile 1:1 cobalt (II) complex undergoes further ligand exchange reactions to give the 2:1 cobalt (II) complex which it then oxidised to the cobalt (III) state [XVIIIa]. Support for this view is provided by the isolation by WITTWER[5] of 2:1 cobalt (II) complexes of tridentate azo compounds. In the latter case the oxidation potential of the 1:1 cobalt (II) complex, in which the coordination sphere of the cobalt ion is completed by three molecules of ammonia, is such that oxidation to the kinetically inert cobalt (III) state occurs rapidly [XVIIIb]. Like 1:1 chromium complexes of tridentate azo compounds, such complexes will react with an equimolecular amount of the same or a different tridentate azo compound to give a symmetrical or an unsymmetrical 2:1 cobalt (III) complex dyestuff.

When a ligand becomes coordinated to a metal ion its properties are markedly modified and coordination may help, hinder or even completely change the reactions which the ligand can undergo. An example of this has already been encountered in the enhancement of the acidity of the phenolic hydroxyl groups in *o,o'*-diarylazo compounds when these become coordinated to a metal ion. *o*-Hydroxy-*o'*-aminodiarylazo compounds offer an even more dramatic example of this effect. The ability of *o*-amino-*o'*-hydroxydiarylazo compounds to react with transition metal salts to form complexes in which two protons are lost from the azo compound was first



(a) (b) M = Cr^{III}, Co^{III}

[XIX]

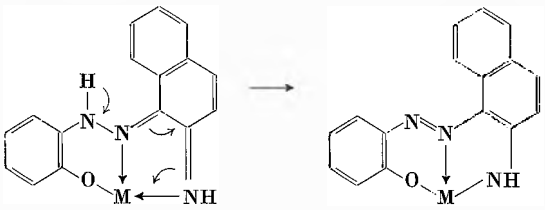


[XVIII]

observed[22] with the formation of the copper complex of 1-(2-hydroxyphenylazo)-2-naphthylamine [XIX a]. Subsequently 2:1 chromium and cobalt complexes were prepared and formulated[23] as [XIX b].

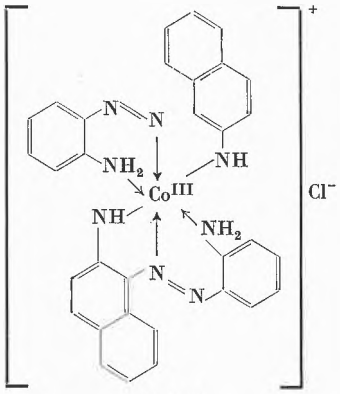
At first, sight loss of a proton from the amino group in such a compound is rather surprising since aromatic amines such as aniline form metal complexes with no loss of proton. However, proton loss from the hydrazone form of the ligand appears considerably less surprising since hydrazones are, in general, acidic in character. The acidity of the hydrazone is markedly enhanced in a complex such as [XX] as a result of the polarisation associated with coordination. This may be compared with the enhanced acidity of 2,4-dinitrophenyl hydrazones over that of the corresponding phenyl hydrazones.

Strong support for the view that proton loss from coordinated *o*-hydroxy-*o'*-aminodiarylazo compounds does in fact occur through the hydrazone form of the



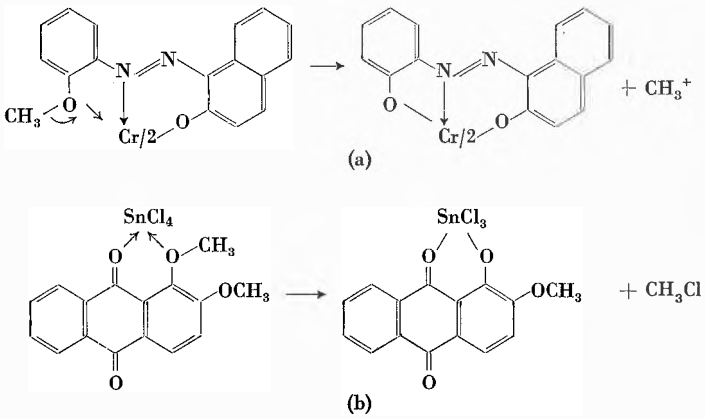
[XX]

ligand is provided by the observation[24] that only one proton is lost from an *o,o'*-diaminoazo compound when the latter forms a metal complex, e.g. [XXI].



[XXI]

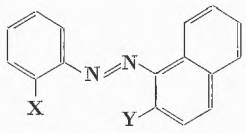
The effect on the properties of ligands of the polarisation associated with coordination is utilised in the synthesis of chromium complexes of certain *o,o'*-dihydroxydiarylazo compounds which are themselves difficult to prepare. In certain cases, diazo oxides derived from *o*-aminophenols react only slowly with naphthol coupling components giving low yields of impure products. This problem can be overcome by using a diazotised *o*-alkoxyaniline in place of the diazo to obtain an *o*-methoxy-*o'*-hydroxydiarylazo compound. Dealkylation of compounds of this type normally requires very severe conditions but in the presence of a chromium salt, this proceeds under relatively mild conditions[25] to give the 2:1 chromium complex of the corresponding *o,o'*-dihydroxyazo compound. In this reaction [XXIIa] dealkylation is promoted by coordination of the methoxy group. A direct analogy is to be found[26] in the selective dealkylation of 1,2-dimethoxyanthraquinone in the presence of $SnCl_4$ [XXIIb].



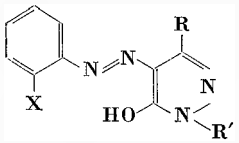
[XXII]

Other examples of the effects of coordination on the properties of dyestuff ligands are to be found in the oxidative coppering[27] of *o*-hydroxydiarylazo compounds to obtain the copper complex of the corresponding *o,o'*-dihydroxydiarylazo compound and the hydrolytic coppering[28] of *o*-chloro-*o'*-hydroxydiarylazo compounds again to obtain the copper complex of the corresponding *o,o'*-dihydroxydiarylazo compound. The template effect of the metal ion in the synthesis of copper phthalocyanine is also noteworthy.

2:1 Chromium and cobalt complexes of a wide variety of tridentate metallisable azo compounds [XXIII] have been examined as potential dyestuffs but only those derived from the *o,o'*-dihydroxydiarylazo pyrazolone, *o*-carboxy-*o'*-hydroxydiarylazo, *o*-carboxyarylazo pyrazolone and *o*-hydroxy-*o'*-aminodiarylazo systems find practical application.



X	Y	
OH	OH	(a)
OH	NH_2	(b)
COOH	OH	(c)
$AsO(OH)_2$	OH	(d)
SO_3H	OH	(e)
etc.		

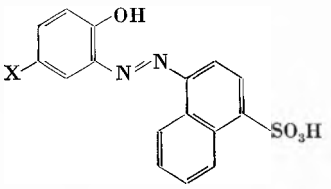


X = OH, COOH

[XXIII]

The principal reason for this is the relative instability of the other systems. The main factors which influence the thermodynamic stabilities of chelate complexes are chelate ring size, the number of chelate rings per ligand molecule, the basicity of the ligand and the nature of the metal. The latter has been discussed at length and here we are concerned only with those ligands which form two annelated chelate rings with the metal. The main factors under consideration are therefore chelate ring size and ligand basicity. In this context basicity refers to that of the anion which is actually involved in coordination rather that of the unionised ligand molecule. Basicity may be regarded in simple terms as a measure of the ability of a compound to bind a proton and therefore as a measure of the availability of a lone pair of electrons for coordinate bond formation. If no

steric factors are involved it follws then that in a series of related ligands coordinately bound to the same metal the most basic will usually form the most stable complex. Alternatively the most strongly ionised, or acidic, free ligand will form the least stable complex. This has been amply demonstrated[29] in the copper complexes of a series of related *o*-hydroxydiarylazo dyestuffs [XXIV].

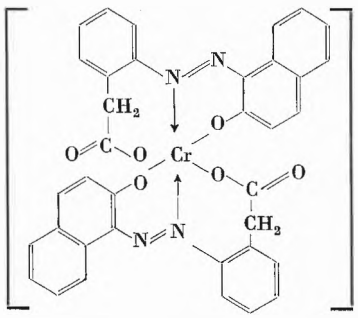


X	pK_A(OH)	log K
$-NO_2$	8.1	17.2
$-Cl$	8.15	17.6
$-COCH_3$	8.2	17.8
$-CH_3$	8.35	18.2
$-NH_2$	8.45	18.9
$-OCH_3$	8.5	19.2

[XXIV]

It is to be expected, therefore, that complexes of *o,o'*-dihydroxy-diarylazo compounds will be more stable in the thermodynamic sense than those of the more acidic *o*-carboxy-*o'*-hydroxy-diarylazo compounds and this has been shown[30] to be true. Similarly the stability of the chromium complexes of the related series of ligands [XXIIIc, d, and e] falls with increasing acidity of the parent ligand. Thus 2:1 chromium complexes of *o*-carboxy-*o'*-hydroxydiarylazo compounds find wide technical application as dyestuffs. Similar complexes derived from azo compounds in which the carboxyl group is replaced by the more acidic arsonic acid group give dyeings having much inferior fastness properties[31] due to their lower stability and 2:1 chromium complexes of azo compounds in which the carboxylic acid group is replaced by the highly acidic sulphonic acid group are very unstable and readily undergo demetallisation[32].

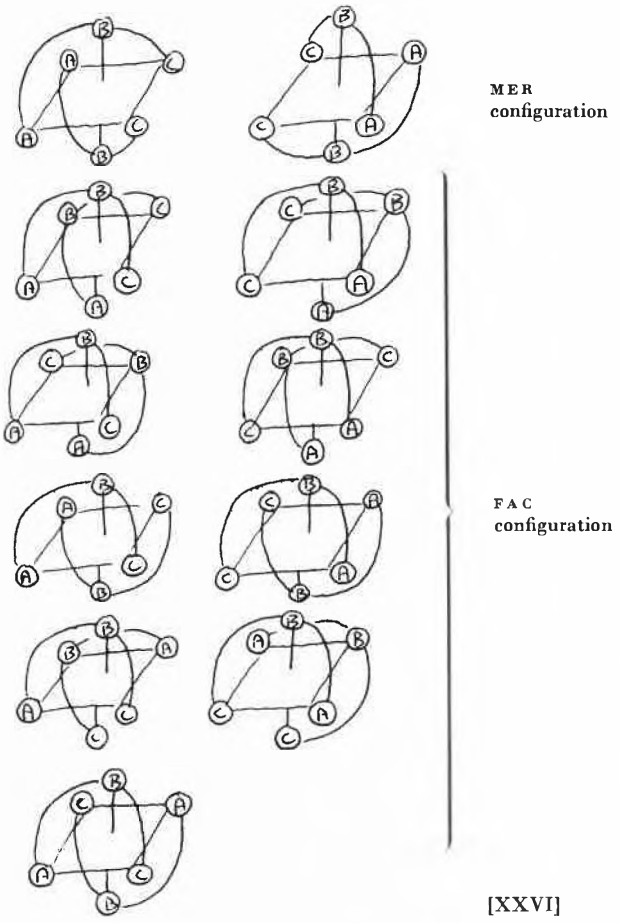
With regard to the influence of the sizes of the annelated chelate rings on the stability of metal complexes of tridentate metallisable azo compounds it has long been known[33] that complexes derived from ligands which form annelated 5,6 and 6,6 membered chelate rings are stable and it was not until relatively recently that a 2:1 chromium complex [XXV] which contained annelated 6,7 membered chelate rings was synthesised[34]. However, none of the latter finds commercial application.



[XXV]

The most marked effect of the formation of a 5,6 [XXIII a, b] or a 6,6 [XXIII c] annelated chelate ring system relates to the stereochemistry of the derived 2:1 chromium and cobalt complexes. Isomerism in 2:1 metal complex dyestuffs is of considerable interest because of its implications regarding the stability of such complexes. Various types of isomerism have been demonstrated in metal complexes of tridentate azo dyestuffs and these arise in a variety of ways.

1. In 2:1 chromium and cobalt complexes of tridentate azo compounds the ligand molecules can adopt meridial or facial positions on the valency octahedron of the metal ion [XXVI]. It can be seen that the meridial configuration permits only an enantiomorphic pair of isomers while four enantiomorphic pairs and one centrosymmetric isomer are possible in the case of the facial configuration.



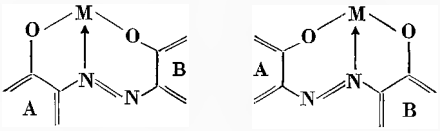
[XXVI]

Although Peiffer[35] succeeded in resolving the 2:1 chromium complex of an *o*-carboxyarylazopyrazolone dyestuff into 2 isomers as long ago as 1941, this provided little conclusive information regarding the geometry of the complex. A further 20 years elapsed before any

further information became available when SCHETTY[36] published the first of a series[37] of papers on this subject in which he described the chromatographic separation of the 2:1 chromium complex of an *o*-carboxy-*o'*-hydroxy-diarylazo compound, 1-(2-carboxyphenylazo)-2-naphthol [XXVIIa] into four components. The four components each had the same empirical formula but different electronic spectra and solubility properties. Of prime importance was the observation that each isomerised readily in solution to give an equilibrium mixture of the four components which were considered to be geometrical isomers and therefore to have facial configurations.

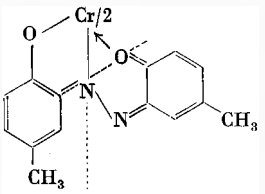
Chromatographic separation of the 2:1 cobalt complex of the *o,o'*-dihydroxydiarylazo compound 2-amino-6-(2-hydroxy-6-nitro-4-sulphonaphth-1-ylazo)-5-naphthol-7-sulphonic acid, [XXVII b] into two isomers has been achived by MORRIS[38]. These may well be a pair of enantiomers with meridial configurations but they possess markedly different degrees of cellulose substantivity. Like the various isomeric 2:1 chromium complexes examined by SCHETTY, the individual isomers are each rapidly converted into an equilibrium mixture in hot aqueous solution.

2. In metal complexes derived from unsymmetrical *o,o'*-dihydroxy-diarylazo dyestuffs the possibility exists of isomerism as a result of different nitrogen atoms of the azo group being involved in coordination to the metal [XXVIII]. Recently PFITZNER[39] has demonstrated isomerism of this type in a number of copper, nickel, and 2:1 chromium and cobalt complexes of unsymmetrical *o,o'*-dihydroxy-diarylazo compounds. Again the individual isomers are readily interconverted as shown by the facility with which equilibrium mixtures are obtained in solution.



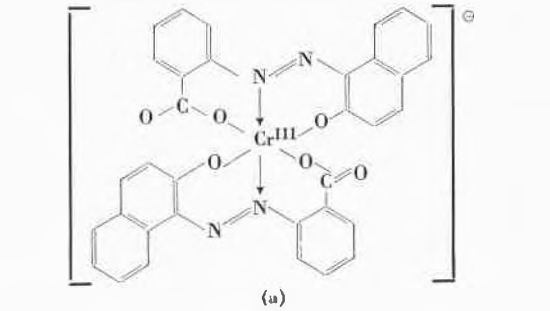
[XXVIII]

3. The third type of isomerism in 2:1 chromium and cobalt complexes depends upon sp^3 hybridisation of the nitrogen donor atom in the hydrazone form of the ligand. This creates a situation in which the ligand can adopt two non-planar configurations [XXIX] giving rise to 3 possible conformers (+ 3 mirror images) in meridial complexes.

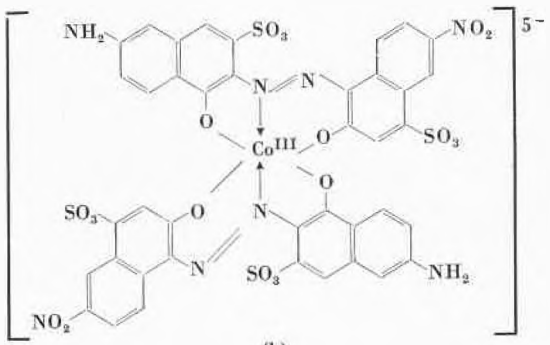


*sp*³, tetrahedral nitrogen

[XXIX]



(a)

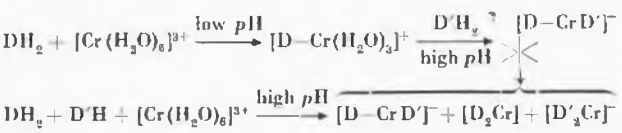


(b)

[XXVII]

Isomerism of this type has recently been demonstrated by SCHETTY[40] who also showed that the various isomers were mutually inter-convertible in ethanolic solution.

One of the most important facts to emerge from studies on isomerism in 2:1 chromium and cobalt complexes of tridentate azo compounds is the facile interconversion of isomers which must proceed through a process of breaking and reforming bonds between the metal and the various donor atoms in the ligands.



[XXX]

Presumably similar processes must operate with unsymmetrical 2:1 chromium and cobalt complexes but it is very significant that such complexes do not undergo ligand redistribution in solution to give equilibrium mixtures comparable to those obtained by metallising

mixtures of tridentate dyestuffs [XXX]. It must be concluded therefore that the ligands do not become completely detached from the metal in isomerisation reactions. Comparable results have been observed in the isomerisation[41] of potassium diaquo-dioxalato chromium (III) and the racemisation[42] of optically active potassium trisoxalato chromium (III) when no exchange with free ligand in solution occurs. Thus, while it is not practicable to take advantage of desirable technical properties of particular isomers of 2:1 chromium and cobalt complexes of tridentate azo compounds, e.g. the high cellulose substantivity of one the isomers of [XXb], because of the facility with which such compounds isomerise in solution, the technically important unsymmetrical 2:1 complexes are capable of practical application because they show little tendency to disproportionate in solution.

The synthesis and properties of 1:1 and symmetrical and unsymmetrical 2:1 chromium and cobalt complexes of tridentate metallisable azo compounds serve to illustrate within one series of related, commercially important compounds a number of the interesting facets of coordination chemistry, in particular the significance of the electronic configuration of the metal, the influence of coordination on the properties of the organic ligands and the effect of the latter on the properties of the metal. Work carried out in this area has made a considerable contribution to fundamental knowledge on coordination compounds in general and the application of knowledge gained in other areas of coordination chemistry has resulted in a number of important advances in the field of metal complex dyestuffs. There can be little doubt that this mutually beneficial interaction will be a continuing process.

References

1 BASF, DRP 282987 (1912); FRIEDLÄNDER, Band II, p.1201.
2 G.SCHETTY, *J.Soc.Dyers Colourists 71* (1955) 705; H.BAUMANN and H.R.HENSEL, *Fortschr.Chem.Forsch.4* (1967) 7; R.PRICE in K.VENKATARAMAN, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York 1970, Vol. III, Ch. VII and references therein.
3 H.TAUBE, *Chem.Rev.50* (1952) 69.
4 F.BASOLO and R.G.PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1967; L.E.ORGEL, *J. Chem. Soc.1952*, 4756; C.K.JORGENSEN, *Acta Chem.Scand.9* (1955) 605.
5 C.WITTWER, *Helv.Chim.Acta 51* (1968) 1691.
6 H.PFITZNER, Die komplexen Metallverbindungen unsulfierter Azofarbstoffe, in *Publication Board Report 84973*, p. 4984, U.S. Department of Commerce, Office of Technical Services.
7 P.A.MACK and R.PRICE, *Ind.Chim.Belge Suppl.III* (1967) 31.
8 C.WITTWER (Ciba Ltd.),Ger.Offen. 1919607.
9 F.A.SNAVELY, W.C.FERNELIUS, and B.E.DOUGLAS, *J.Soc.Dyers Colourists 73* (1957) 491; R.B.BENTLEY and J.P.ELDER, *ibid. 72* (1956) 332; E.COATS and B.RIGG, *Trans. Faraday Soc. 58* (1962) 88.
10 N.BJERRUM, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, Haase & Sons, Copenhagen 1941.
11 J.A.J.JARVIS, *Acta Crystallogr.14* (1961) 961; R.H.PRINCE and R.C.SPENCER, *J.Chem.Soc.*(A) *1968*, 2383.
12 A.BURAWOY, A.G.SALEM, and A.R.THOMPSON, *J. Chem. Soc. 1952*, 4793, *1953*, 1443; K.J.MORGAN, *ibid. 1961*, 2151; B.L. KAUL, P.M.NAIR, A.V.R.RAO, and K.VENKATARAMAN, *Tetrahedron Letters 1966*, 3897; A.H.BERRIE, P.HAMPSON, S.W. LONGWORTH, and A.MATHIAS, *J. Chem. Soc. 1968*, 1308; V.BEKAREK, K.ROTHSCHEIN, P.VETESNIK, and M.VECERA, *Tetrahedron Letters 1968*, 3711.
13 R.PRICE, *J. Chem. Soc.* (A) *1969*, 1296.
14 R.E.HAMM, R.L.JOHNSON, R.H.PERKINS, and R.E.DAVIES, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 4469 and references therein.
15 D.BANERJEA and S.DUTTA CHAUDHURI in *Progress in Coordination Chemistry* (ed. M.CAIS), Elsevier, London 1968.
16 C.POSTMUS and E.L.KING, *J. Physic. Chem. 59* (1955) 1208, 1217; C.H.LANGFORD and H.B.GRAY, *Ligand Substitution Processes*, W.A.Benjamin, Inc., New York 1965.
17 J.BJERRUM, G.SCHWARZENBACH, and L.G.SILLEN, *Stability Constants*, The Chemical Society, London 1957; L.G.SILLEN and A.E. MARTELL, *ibid.*, 1964.
18 S.AHRLAND, J.CHATT, and N.R.DAVIES, *Quart.Rev.12* (1958) 265.
19 R.G.PEARSON, *J.Amer.Chem.Soc.85* (1963) 3533.
20 A.H.KNIGHT, C.H.REECE, and ICI, B.P.740272.
21 A.JOHNSON, P.A.MACK, R.PRICE, A.WARWICK, and ICI, B.P. 1094746.
22 W.F.BEECH and H.D.K.DREW, *J.Chem.Soc.1940*, 603, 608.
23 H.PFITZNER, *Angew.Chem.62* (1950) 242; G.SCHETTY, *Helv. Chim.Acta 52* (1969) 1796.
24 R.PRICE, *J.Chem.Soc.*(A) *1967*, 2048.
25 IG, DRP 474997.
26 P.PFEIFFER, P.FISCHER, J.KUNTNER, P.MONTI, and Z.PROS, *Ann.Chem.398* (1913) 137.
27 H.PFITZNER and H.BAUMANN, *Angew.Chem.70* (1958) 232.
28 B.I.STEPANOV in *Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields* (ed. T.S.GORE *et al.)*, Academic Press, New York 1962.
29 A.JOHNSON, M.S.MORT, R.H.PETERS, and M.J.WADA, *Textile Res.J.21* (1962) 453.
30 F.A.SNAVELEY and W.C.FERNELIUS, *Science 117* (1952) 15.
31 J.S.HUNTER and R.PRICE, ICI, unpublished results.
32 G.SCHETTY, *Helv.Chim.Acta 49* (1966) 461.
33 H.KRZIKALLA and H.PFITZNER, *11. Wissenschaftliche Ako, 20. Mai 1937*, IG-Farbenindustrie.
34 G.SCHETTY, *Helv.Chim.Acta 52* (1969) 1016.
35 P.PFEIFFER and S.SAURE, *Ber.dtsch.chem.Ges.74* (1941) 935.
36 G.SCHETTY and W.KUSTER, *Helv.Chim.Acta 44* (1961) 2193.
37 G.SCHETTY, *ibid.45* (1962) 1095, 1473; *idem. ibid.46* (1963) 1132; *idem. ibid. 47* (1964) 921; *idem. ibid. 49* (1966) 49; *idem. ibid. 50* (1967) 15; *idem. Chimia* (Aarau) *18* (1964) 244; *idem.* SVP *Fachorgan Textilveredlung 1* (1968) 3.
38 C.MORRIS, ICI, privare communication.
39 H.PFITZNER, *Angew.Chem., Internat.Ed.11* (1972) 312.
40 G.SCHETTY, *Helv.Chim.Acta 53* (1970) 1437.
41 R.E.HAMM, *J.Amer.Chem.Soc.75* (1953) 609.
42 F.A.LONG, *ibid. 61* (1939) 570.

Kurze Mitteilungen

Bis zum 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).

Stereoselectivity in Enzymic Biotransformation of Chiral and Achiral 1,3-Dihydro-2 H-1,4-Benzodiazepin-2-ones *

Abstract

Enzymic biotransformation of chiral 1,4-benzodiazepin-2-ones (S and R forms) is found to be configuration dependent for hydroxylation in aromatic rings, but hydroxylation in position 3, as well as N^1-demethylation prooved to be nonstereospecific.

Most biotransformation products are known to be less biologically active than their parent compounds, but cases are known where such metabolites exibited increased therapeutic effect[1, 2], a fact which prompted us to get more insight into the biotransformation of chiral and achiral 3-substituted and unsubstituted 1,3-dihydro-2 H-1,4-benzodiazepin-2-ones. As a part of our studies[3–6] on psycho-pharmacologically active chiral 1,4-benzodiazepin-2-ones possessing a centre of chirality in position 3, we attempted to investigate their enzymic biotransformation *in vitro*. The investigation of pharmacological activities of compounds I to IV revealed the high activity of the compounds with (S)-configuration, while those with (R) configuration were almost inactive. Racemates showed about 30% activity of (S) enantiomers[6]. This study was undertaken in order to ascertain whether different biotransformation pathways exist for the enantiomeric compounds I to IV (S- and R-forms)[4, 5].

Hydroxylation reactions of aromatic and aliphatic compounds are known to be catalyzed by hepatic microsomal mixed function oxygenases[7]. Hepatic monooxygenases convert aromatic compounds to aren oxydes, which then undergo spontaneous isomerizations to phenols by "NIH" shift mechanism. Such isomerization is often accompanied by migration of deuterium, halo- and alkyl-substituents[8]. Therefore the experiments with compounds I to IV possessing both (S) and (R) configuration were performed *in vitro* using 9000 g centrifuged supernatant from liver of control and phenobarbital treated male rats.

To the treated animals three daily i.p. injections of 40 mg phenobarbital/kg were given, which has been found particularly effective in inducing drug metabolism. After the last injection, the animals fasted for 24 hrs and were sacrificed by decapitation. The liver of each animal was rinced in a cold water and homogenized in 2 volume ice-cold 0,2 M Tris (hydroxymethyl) methylamine buffer *p*H 7,4 in a Edmund Bühler homogenizer at 20000 r.p.m. for 60 seconds. Homogenates were maintained at 0 °C while centrifuged at 9000 g for 20 min. Supernatants were stored at − 20 °C until used within three months as enzyme sources[9, 10]. The incubation mixture contained the substrate, the enzyme source, pyridine nucleotides and NADPH generating system[9]. Incubation media were extracted three times with 2 volume of ethyl acetate. The combined extracts were evaporated to dryness and dissolved in a small volume of ethanol. The ethanol solution aliquots were analysed by thin-layer chromatography ("Merck" TLC plates Silica gel 60 F_{254}). The isolation of identified metabolites were performed by the preparative thick-layer chromatography ("Merck" PLC plates Silica gel 60 F_{254}), in the following solvents: chloroform : acetone (9 : 1), isopropanol : conc. ammonia (20 : 1), chloroform : heptane : ethanol : conc. ammonia (5 : 5 : 1 : 0,03), chloroform : ethanol (9 : 1) and chloroform : ethanol : acetone (8 : 1 : 1) respectively, Biotransformation products detected under uv light were scarped and eluted from silica gel with ethanol. The eluates were evaporated and biotransformation products examined by mass, uv and circular dichroism spectrometry.

Chromatographic separation revealed that the (3S)-enantiomer of I (molecular ion at *m*/e 284) was biotransformed into two (VI a, b) and those of (II) (molecular ion at *m*/e 298) into five (VI a, b; VII a, b; I) main metabolic products. The R_f value of I formed by biotransformation of II indicated and uv absorption, circular dichroism and mass spectra confirmed the identity of this biotransformation product with compound I (S) i.e. N^1-demethylation occured. Compounds VIa and VIb, well resolved by their R_f values and absorption spectra (Fig. 1), have proved to be common

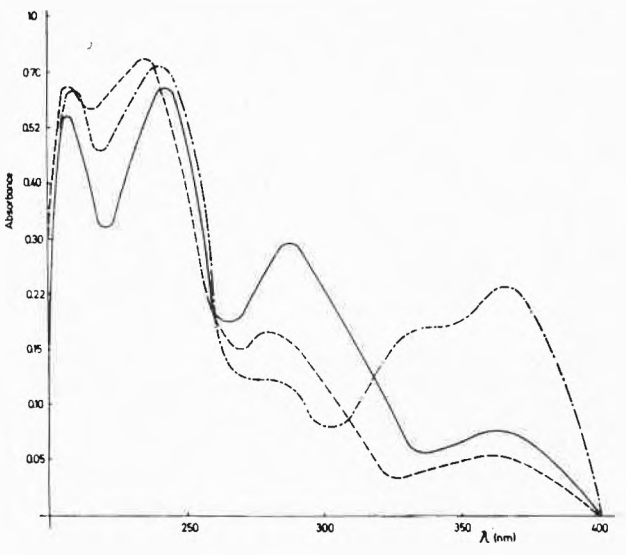


Fig. 1. Absorption spectra of chiral 3-substituted 1,4-benzodiazepin-2-one I and metabolites VIa and VIb in 0,1 N HCl: ——I, – – – –VIa, –·–·–·–VIb

* Received February 12, 1974.

metabolites of I (S) and II (S). On the other hand absorption spectra of compounds VIIa and VIIb, which are metabolites of II (S) showed remarkable resemblance to those of VIa and VIb, respectively. Circular dichroism spectra of VIa and VIb (Fig. 2), as well as those of

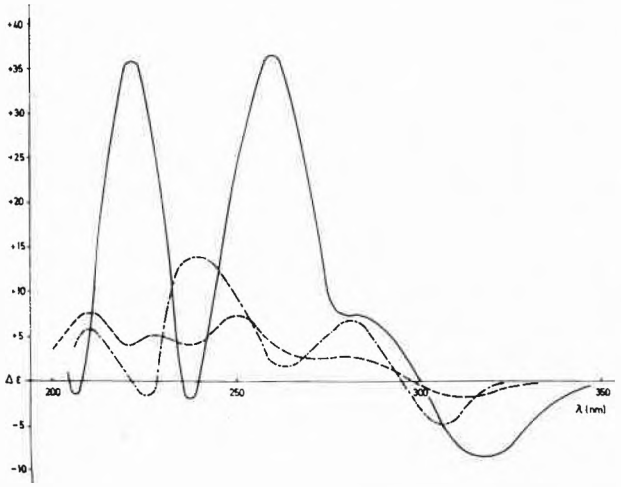
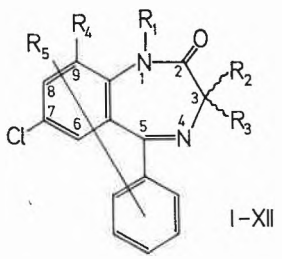


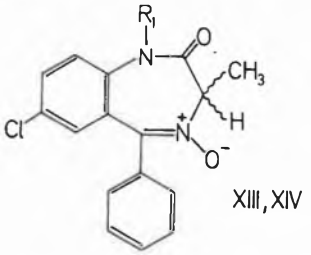
Fig. 2. Circular dichroism spectra of 3-substituted 1,4-benzodiazepin-2-one I –(S) and metabilites VIa and VIb in 96% ethanol (spectra of metabolites are qualitative):
——I, –(S), – – – –VIa, –·–·–·–VIb

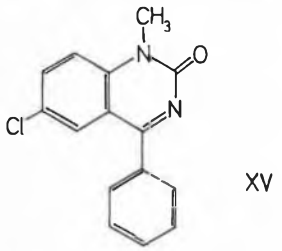
VIIa and VIIb, showed that optical activity was retained in the course of biotransformation. In the mass spectra of VIa and VIb the same molecular ion at *m*/e 300 and nearly identical fragmentation pattern was observed. The same was found for compounds VIIa and VIIb with molecular ion at *m*/e 314. This indicates that VI a/b and VII a/b are two constitutional isomeric pairs, which have one oxygen atom more than the parent compound and which mutually differ in the N^1-methyl group. Finding out where the oxygen atom is introduced into the molecules of the parent compounds needs some consideration. A possible N^4-oxyde structure could be excluded by comparison with authentic samples of N^4-oxydes XIII and XIV. Hydroxylation at position-3 and C-9 could also be excluded by comparison with the mass and uv spectra of the prepared authentic compounds VIII and XII.



Synthesis of some other possible aryl-hydroxy metabolites are in course.

Compound	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Configuration
I	H	CH_3	H	H	H	(S) and (R)
II	CH_3	CH_3	H	H	H	(S) and (R)
III	H	$CH_2C_6H_5$	H	H	H	(S) and (R)
IV	CH_3	$CH_2C_6H_5$	H	H	H	(S) and (R)
V	CH_3	H	H	H	H	prochiral
VIa,b	H	CH_3	H	H	OH	(S)
VIIa,b	CH_3	CH_3	H	H	OH	(S)
VIII	CH_3	CH_3	OH	H	H	racemic[5]
IX	CH_3	H	OH	H	H	racemic
X	H	H	OH	H	H	racemic
XI	CH_3	CH_3	$OCOCH_3$	H	H	racemic
XII	CH_3	CH_3	H	OH	H	(S) and (R)





Compound	R^1	Configuration	
XIII	H	(S) and (R)	XV
XIV	CH_3	(S) and (R)	

The same experiments with (R)-enantiomers of I showed that they were not biotransformed at all. Compound II (R) demethylates into a metabolite which on isolation proved to be identical with I (R). Both (S)- and (R)-forms of II, as well as compound V, gave the same metabolite XV with a molecular ion at *m*/e 270. To clarify this finding experiments were performed without addition of 9000 g supernatant fraction of rat liver into the incubation media VIII, IX, XI, II (S- and R-forms) and V. Compound XV was isolated from the incubation media of 3-hydroxy compounds VIII, IX and of XI, but not from incubation media of 3-dehydroxy compounds II (S- and R-form) and V. This revelaled that XV can only be formed by nonenzymic

[1] V. D. Parke, *Chemistry in Britain 43* (1972) 102.
[2] H. G. Mandel, in *Fundamentals of Drug Metabolism and Disposition* (B. N. La Du, H. G. Mandel and E. L. Way, eds.), 2nd edition The Williams & Willkins Company, Baltimore 1972, p. 150.
[3] V. Šunjić, F. Kajfež, D. Kolbah and N. Blažević, *Croat. Chem. Acta 43* (1971) 205.
[4] V. Šunjić, F. Kajfež, I. Štromar, N. Blažević and D. Kolbah, *J. Heterocycl. Chem. 10* (1973) 591.
[5] V. Šunjić, F. Kajfež, D. Kolbah, H. Hofman and M. Štromar, *Tetrahedron Letters 34* (1973) 3209.
[6] V. Šunjić, J. Kuftinec and F. Kajfež, *Arzneimittel-Forsch.*, in press.
[7] G. S. Boyd in *Biological Hydroxylation Mechanisms* (G. S. Boyd and R. M. S. Smellie, eds.), Academic Press, London 1972, p. 1.
[8] J. W. Daly, D. M. Jerina and B. Witkop, *Experientia 28* (1972) 1129.
[9] M. S. Schwartz and E. Postma, *Biochem. Pharmac. 17* (1968) 2443.
[10] J.-P. Viau, J. E. Epps and F. J. Carlo, *Biochem. Pharmac. 21* (1972) 563.

rearrangement of intermediary 3-hydroxy compounds, indicating that 3-hydroxylation of chiral compounds is not stereoselective. In addition in experiments performing enzymic hydroxylation of prochiral compound V, metabolites VIII and IX were isolated which exibited no c.d. activity. Enzymic hydroxylation of V at position 3 has been observed earlier *in vivo* experiments[11,12]. Recently it has been found however that *in vitro* enzymic hydroxylation of C (3) deuterated V (both S- and R-forms) proceeds with a high degree of stereospecificity[13]. Optically inactive IX and X isolated in our experiments are therefore as likely to arise from *in vitro* racemisation, following stereospecific hydroxylation, as from non-specific hydroxylation.

Experiments performed with (S)- and (R)-enantiomers of III and IV indicated that these compounds were not biotransformed at all. It is possible that a benzylic group at position 3 inhibited metabolic reactions probably generating steric hindrances for binding on the enzyme surface.

From the ohter results it can further be concluded that chirality of position 3 causes stereoselectivity during enzymic aromatic hydroxylation but is of minor importance for N^1-demethylation and 3 hydroxylation of chiral 1,4-benzodiazepin-2-ones.

S. Rendić, V. Šunjić, F. Kajfež, L. Klasinc and P. Mildner

CRC (Compagnia di Ricerca Chimica), CH-6830 Chiasso (Switzerland), and Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Zagreb (Yugoslavia)

[11] M.A. Schwartz, B.A. Koechlin, E. Postma, S. Palmer and G. Krol, *J. Pharm. Exper. Ther. 149* (1965) 423.
[12] M.A. Schwartz, P. Bommer and F.M. Vane, *Atch. Biochem. Biophys. 121* (1967) 508.
[13] A. Corbella, P. Gariboldi, G. Jommi, A. Forgione, F. Marcucci, P. Martelli, E. Mussini and F. Mauri, *J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1973*, 721.

Herstellung von Estern der Cyanessigsäure mit sekundären Alkoholen durch Umesterung*

Summary

The ester-alcohol interchange reaction (alcoholysis) has been used for the preparation of some new esters of cyanoacetic acid. Aluminium isopropoxide was used as catalyst.

Die Herstellung von Estern der Cyanessigsäure mit sekundären Alkoholen, in der Folge kurz sekundäre Ester genannt, wird durch direkte Verrsterung erreicht. Cyanessigsäure – aus Chloressigsäure und Natriumcyanid gewonnen – wird mit dem entsprechenden sekundären Alkohol in Abwesenheit[1] oder meist in Gegenwart von Brönsted-Säuren, z.B. Schwefelsäure[2,3] durchgeführt. Ein anderer Weg führt über die Veresterung von Chloressigsäure und anschließende Cyanidierung des sekundären Esters der Chloressigsäure[4].

Bei allen diesen Methoden sind zahlreiche Operationen durchzuführen. Dazu kommt noch, daß die Veresterungsgeschwindigkeit mit steigendem Molgewicht des sekundären Alkohols abnimmt.

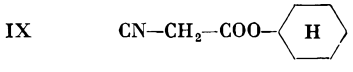
Aus diesen Gründen war es angebracht, eine einfache Methode zur Herstellung von sekundären Cyanessigestern zu suchen. Im Hinblick darauf, daß entsprechende Ester niedriger Alkohole leichter zugänglich sind als die freie Säure, eröffnet die Umesterungsmethode besonders einfache und günstige Möglichkeiten. Die Übertragung dieser Methode auf die Cyanessigester ist noch nicht beschrieben. Diese Arbeit zeigt, daß dies bei entsprechender Katalysatorwahl für viele dieser «schwierigen» Ester mit gutem Erfolg durchgeführt werden kann. Die Umesterung kann durch Säuren oder Basen katalytisch beschleunigt werden. Bekannt ist der Einsatz folgender Verbindungen: Natrium- oder Kaliumalkoholate, Magnesiumalkoholate[5], Tetraalkyltitanate[5,6], Aluminiumalkoholate[7,8,9], Zinksalze[10], Schwefelsäure u.a. Der Zusatz von Aluminiumisopropylat hat sich bei der Umesterung von Methylcyanacetat mit sekundären Alkoholen bewährt. Er wird in Mengen von 1 bis 5 Mol-%, bezogen auf Methylcyanacetat, zugesetzt. Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines Bereiches von 0 bis 70 °C über dem Siedepunkt des entsprechenden sekundären Alkohols gewählt werden.

Zur Umesterung ist eine Apparatur notwendig, welche aus Blase, Kolonne und Kühler besteht. In die Blase werden Methylcyanacetat, der entsprechende sekundäre Alkohol im Überschuß und Aluminiumisopropylat eingefüllt und auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Das entstehende Methanol wird am Kopf der Kolonne laufend abgetrennt. Nachdem die theoretische Menge an Methanol abdestilliert ist (2 bis 8 Stunden), wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck fraktioniert.

Nach dieser Methode wurden die folgenden Ester hergestellt (Schema 1):

Die Ester III bis VIII wurden von uns neu hergestellt. Ihre Struktur wurde spektroskopisch bestätigt.

Diese Methode eignet sich auch zur Herstellung von alizyklischen Estern der Cyanessigsäure, z.B. Cyclohexylcyanacetat,

IX 

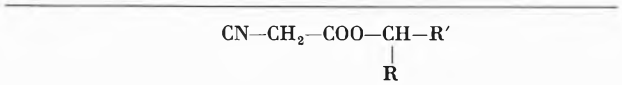
* Eingegangen am 1. März 1974.

Tabelle 1

Ester Nr.	Name	Molverhältnis Methylcyanacetat zu Alkohol	Reaktionsbedingungen Temperatur °C	Dauer h	E : R	Ausbeute %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}
II	2-Pentylcyanacetat	1 : 3	140–150	6	1 : 15	96	110–111/12	1,4243
III	4-Methyl-2-pentylcyanacetat	1 : 2	150–160	3½	1 : 15	95	115/12	1,4261
IV	5-Methyl-2-hexylcyanacetat	1 : 2	170–180	3½	1 : 4	93	129/12	1,4299
V	5-Methyl-3-heptylcyanacetat	1 : 2	180–200	3	–	91	135–136/12	1,4350
VI	2-Octylcyanacetat	1 : 2	200–210	1½	–	94	143–144/12	1,4340
VII	6-Methyl-5-hepten-2-yl-2-cyanacetat	1 : 2½	180–210	2	–	89	98–100/0,1	1,4515
VIII	1-Hexin-3-yl-3-cyanacetat	1 : 2	170–185	3	1 : 3	85	131–132/12	1,4483
IX	Cyclohexylcyanacetat	1 : 2½	125–160	1¼	–	92	138/12 *	1,4612

* (Lit. [11]: 103 bis 108 °C/0,5 Torr)

Schema 1



wobei bei

I	R = $-CH_3$	R′ = $-CH_2-CH_3$
II	$-CH_3$	$-CH_2-CH_2-CH_3$
III	$-CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)_2$
IV	$-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH(CH_3)_2$
V	$-CH_2-CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$
VI	$-CH_3$	$-(CH_2)_5-CH_3$
VII	$-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH=C(CH_3)_2$
VIII	$-CC\equiv H$	$-CH_2-CH_2-CH_3$

Experimenteller Teil

Sek. Butylcyanacetat (I): In einem 1-Liter-Rundkolben, versehen mit Thermometer und einer Füllkörperkolonne mit versilbertem Vakuummantel (500 × 30 mm mit V_4A-Maschendrahtring-Füllung 4 × 4 mm), werden 198 g (2 Mol) Methylcyanacetat, 444 g (6 Mol) sek. Butanol und 10 g (0,05 Mol) Aluminiumisopropylat vorgelegt und mit einem Ölbad erhitzt. Wenn eine Kopftemperatur von 65 °C erreicht ist, wird das gebildete Methanol unter geregelter Entnahme (E : R = 1:15) abgetrennt. Die Badtemperatur wird langsam von 125 °C auf 140 °C erhöht. Nach 8 Stunden erreicht die Kopftemperatur den Siedepunkt des sekundären Butanols.

Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck fraktioniert, wobei zunächst der überschüssige Alkohol und anschließend der Ester abdestillieren. Ausbeute: 273,5 g (97 %). Sdp. 100 bis 101 °C/12 Torr (Lit.[1]: 116 °C/20 Torr). n_D^{20} : 1,4210.

Die Bedingungen für die analoge Herstellung sowie Ausbeuten, Siedepunkte und Brechungsindizes der Ester II bis IX sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die N-Bestimmungen ergaben innerhalb der üblichen Fehlergrenzen die den Formeln entsprechenden Werte.

Adel Said
Lonza AG, Werk Visp

[1] M. Yonezawa, S. Suzuki, H. Ito und K. Ito, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 24* (1966) 580; *Chem. Abstr. 65* (1966) 18443.
[2] E. G. Somogyi, US Pat. 2553065 (1951).
[3] K. Tarui und S. Morimoto, Jap. Pat. 3418 (1956).
[4] Lonza AG, Werk Visp, unveröffentlichte Arbeit.
[5] Chemische Werke Witten, Belg. Pat. 660259 (1964).
[6] E. König, Schweiz. Pat. 540257 (1973).
[7] B. E. Sorenson, US Pat. 2251765 (1941).
[8] P. K. Mulvany, W. W. West und A. Goldschmidt, US Pat. 2891990 (1959).
[9] C. E. Rehberg und C. H. Fischer, *J. Org. Chem. 12* (1947) 226.
[10] Chemische Werke Witten, DWP 31540 (1963).
[11] M. S. Newman, B. J. Magerlein und Wm. B. Wheatley, *J. Amer. Chem. Soc. 68* (1946) 2112.

The Reaction of 2-Aminopyridines with Ethyl Diazoacetate*

Summary

It has been found that ethyl diazoacetate reacted with 2-amino-pyridines to give the corresponding 2-carbethoxymethylaminopyridines (**1**). In *m*-xylene as solvent, thermal decomposition of the diazo ester proceeded with preferential attack on *m*-xylene to give a mixture of isomeric ethyl dimethylcycloheptatrienecarboxylates (**2**, **3** and **4**).

There have been several reports concerning the reaction of diazoacetic ester with heterocyclic compounds under thermal, catalytic or photochemical conditions, in particular in the azole series.[1] In the pyridine series, ethyl diazoacetate was reacted with pyridones to give the corresponding N- or O-carbethoxymethyl derivatives.[2,3]

We have studied thermal and catalyzed reaction of ethyl diazoacetate with 2-aminopyridines. It is well established that ethyl diazoacetate loses nitrogen under

* Received March 4, 1974.

[1] V. Dave and E. W. Warnhoff, *Organic Reactions*, Vol. 18, Wiley, New York 1970, p. 217.
[2] M. P. Cava and N. K. Bhattacharryya, *J. Org. Chem. 23* (1958) 1614.
[3] J. Maas, G. B. R. de Graaff and H. J. den Hertog, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 74* (1955) 175.

the influence of heat to give carbethoxy carbene[4,5] which is the reactive species. The decomposition may be catalyzed by metal salts or metals, in particular copper.

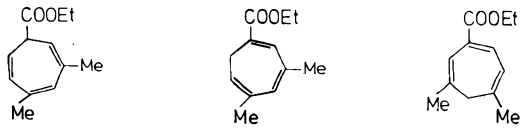
Ethyl diazoacetate smoothly decomposed in a boiling solution of 2-aminopyridine in benzene in the presence of anhydrous copper (II) sulfate. The reaction afforded 2-carbethoxymethylaminopyridine (**1**, R = H, R_1 = OEt) as the sole product,[6] b.p. 112 to 115°/1.8 mm (lit.[7] gives b.p. 156 to 160°/13.5 mm) (yield 13%; nmr ($CDCl_3$) τ 3.70 (H_3, *ddd*), 2.75 (H_4, *ddd*), 3.54 (H_5, *ddd*), 2.05 (H_6, *ddd*), 5.85 (*d*, $-CH_2-$), 5.83 (*q*, CH_2CH_3), 8.20 (*t*, CH_2CH_3), 4.9 (broad, NH), $J_{3,4}$ = 6.7, $J_{4,5}$ = 6.9, $J_{3,6}$ = 0.9, $J_{4,6}$ = 2.0, $J_{5,6}$ = 5.1, $J_{3,5}$ = 1.6, J_{Et} = 7.2 Hz.



1

In a similar fashion the reaction of 6-methyl-2-aminopyridine with ethyl diazoacetate gave the anticipated carbethoxymethylamino compound (**1**, R = Me, R_1 = OEt; b.p. 105 to 112°/1.5 mm; yield 9.7%; nmr ($CDCl_3$) τ 3.95 (*d*, H_3), 2.90 (*t*, H_4), 3.72 (*d*, H_5), 7.70 (*s*, 6-Me), 5.90 (*q*, CH_2CH_3), 8.75 (*t*, CH_2CH_3), 4.95 (broad, NH), $J_{3,4}$ = 7.5, $J_{4,5}$ = 7.2, J_{Et} = 7.2, J_{CH_2NH} = 6.0 Hz) in addition to a mixture of diethyl fumarate and maleate. It is well known, that all catalyzed decompositions of ethyl diazoacetate are accompanied by the formation of the aforementioned unsaturated esters which are generated from dimerization of ethoxycarbonylcarbene. In the case of 4-methyl- and 5-methyl-2-aminopyridines, the crude products on attempted purification by distillation decomposed into the starting amines.

We also studied the thermal decomposition of ethyl diazoacetate in the absence of a catalyst. When the reaction was conducted in boiling *m*-xylene (1.5 hr), 2-aminopyridine did not react and *m*-xylene was attacked perferentially to give a mixture of ethyl dimethylcycloheptatrienecarboxylates.[8] The mixture was separated by vpc[14] into several fractions. On the basis of high resolution mass spectra and nmr spectra, it was established that the first fraction consisted of a mixture of ethyl 3,5-dimethyl-2,4,6-cycloheptatrienecarboxylate (**2**) and ethyl 3,5-dimethyl-1,3,5-cycloheptatrienecarboxylate (**3**) (M^+ : *m*/e = 192.11527; calculated 192.11502). The second fraction consisted of pure 4,6-dimethyl-1,3,6-cycloheptatrienecarboxylate (**4**) (M^+ : *m*/e = 192.11679, calculated 192.11502; nmr ($CDCl_3$) τ 5.80 (*q*, CH_2CH_3), 8.68 (t, CH_2CH_3), J_{Et} = 7.2 Hz; τ 2.63 (*d*, H_2), 4.02 (*d*, H_3), 3.65 (*s*, H_7), 7.72 (*s*, 5-CH_2), 8.02 (broad *s*, 4-Me and 6-Me), $J_{2,3}$ = 6.5 Hz). The nmr spectrum of compound **4** exhibited a very close pattern to that as observed with the known corresponding acid.[13] The third fraction was ethyl 3,5-dimethyl-1,3,5-cycloheptatrienecarboxylate (**3**; M^+ : *m*/e = 192; nmr ($CDCl_3$) τ 2.80 (*s*, H_2), 3.70 (*s*, H_4), 4.60 (*t*, H_6), 7.75 (*d*, 7-CH_2), 8.0 (*s*, 3-Me), 8.09 (*s*, 5-Me), 5.76 (*q*, CH_2CH_3), 8.67 (*t*, CH_2CH_3), J_{Et} = 7.2, $J_{6,7\text{-}CH_2}$ = 6.0 Hz).



2 3 4

Carbethoxymethylaminopyridines were converted to the corresponding hydrazides (**1**, R = H, R_1 = $NHNH_2$; m.p. 90°, from ethyl acetate and *n*-hexane; M^+ : *m*/e = 166; nmr (DMSO-d_6) τ 3.5 (*m*, H_3, H_5), 2.70 (*m*, H_4), 2.10 (*m*, H_6), 6.15 (*d*, CH_2), 1.0 (broad, NH) 6.1 (broad, $NHNH_2$), or **1**, R = Me, R_1 = $NHNH_2$; mp 132°, from ethyl acetate and *n*-hexane; M^+ : *m*/e = 180°) or acid (**1**, R = H, R_1 = OH; mp 172–175° (lit.[15] gives mp 168 to 170°); nmr (DMSO-d_6) τ 3.17 (*m*, H_3), 2.40 (*m*, H_4), 3.35 (*m*, H_5), 2.10 (*m*, H_6), 5.90 (*s*, CH_2), 1.2 broad, NH); M^+ : *m*/e = 152) in the usual manner. An attempt to from the imidazo (1,2-a) pyridine system from 2-carbethoxymethylaminopyridine in the presence of polyphosphoric acid was not successful and the starting compound was recovered.

The authors acknowledge support of this work by a Boris Kidrič Foundation research grant. Our thanks are due also to Dr. V. Kramer, Institute J. Stefan, for recording high resolution mass spectra.

B. Doma, B. Verček, B. Stanovnik and M. Tišler

Department of Chemistry, University of Ljubljana
61000 Ljubljana (Yugoslavia)

[4] M. Jones and R. A. Moss, *Carbenes*, Wiley-Interscience, New York 1973, p. 95.
[5] W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
[6] Melting points were determined on a Kofler micro hot stage. Nmr spectra were taken on a JEOL-C-60 HL spectrometer (TMS as internal standard). Mass spectra were recorded on a Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6L instrument and high resolution mass spectra on a CEC 21-110C instrument. Freshly dehydrated copper(II) sulfate was used as catalyst. All compounds analyzed satisfactorily.
[7] E. B. Knott, *J. Chem. Soc. 1956*, 1644.
[8] The thermal and photochemical decomposition of methyl or ethyl diazoacetate has been reported[9–11] and structures for four products have been proposed.[12] In a recent report[13] *m*-xylene was reacted with ethyl diazoacetate at 145°. Vpc analysis revealed 5 peaks, but on a preparative scale only 4,6-dimethyl-1,3,6-cycloheptatrienecarboxylic acid was isolated and characterized.
[9] G. O. Schenk and H. Ziegler, *Ann. Chem. 584* (1953) 221.
[10] E. Buchner and K. Delbruck, *Ann. Chem. 358* (1907) 1.
[11] K. Alder, R. Muders, W. Krane and P. Wirtz, *Ann. Chem. 627* (1959) 59.
[12] G. O. Schenck and A. Ritter, *Tetrahedron Letters 1968*, 3189.
[13] S. Hanessian and G. Schütze, *J. Org. Chem. 34* (1969) 3196.
[14] Column length was 3 m, filled with Chromosorb A A/W, 45/60 mesh, impregnated with SE 30 (10%); flow 12 ml/min, 150°. Fractions with t_1 = 38, t_2 = 57 and t_3 = 69 min were used for structural determination.
[15] M. Augustin and H. Dehne, *J. prakt. Chem. 13* (1961) 118.

The acid dissociation constant of triethylsilanol in aqueous solution*

Summary

The acid dissociation constant of $(C_2H_5)_3SiOH$ in aqueous solution was evaluated with the aid of a distribution method using CCl_4 and an aqueous phase of constant ionic strength as solvents. The experimental results led to a value of $pK_a = 13.63$ ($\pm$ 0.07) (25 °C, I = 1 M Na[ClO_4]).

The increased aciditiy of silanols compared to alcohols was first observed by SOMMER *et al.*[1] who found that triethylsilanol is converted into its sodium salt by 12 M NaOH. ALLRED, ROCHOW and STONE[2] deduced from n.m.r. spectra that the hydroxyl proton in trimethylsilanol is less shielded than in *t*-butyl alcohol. This observation was attributed to $d\pi-p\pi$ bonding. Qualitative information on the acid strength of carbinols and silanols was obtained from i.r. spectra[3]. The shift of the OH stretching band on hydrogen bonding to organic bases such as ether or mesitylene indicates the following series of increasing acidity: Alkylcarbinols < arylcarbinols < alkylsilanos < arylsilanols. These observations were supplemented by direct measurements of the Brønsted acidity in pyridine solution[4]. The observed half neutralisation potentials suggest that triphenylsilanol is a somewhat weaker acid than phenol; alkylsilanols were found to be too weak for titration in this solvent.

In recent studies of the properties of surface OH groups, we observed that silanol groups at amorphous silica surfaces exhibit a surprisingly high acidity[5]. The intrinsic microscopic acidity constant $K_a = 1.6 \times 10^{-7}$ (25 °C, I = 1 M $NaClO_4$) is considerably larger than the microscopic acidity constant of H_4SiO_4[6] ($K_a = 8.4_5 \times 10^{-11}$, 25 °C, I = 1 M $NaClO_4$). Thus, it was of interest to evaluate K_a for some simple alkylsilanols and alkoxysilanols in the same solvent.

This paper reports the determination of the acid dissociation constant of triethylsilanol (BH) in aqueous solution using a distribution method. Solutions of BH in CCl_4 were equilibtrated with aqueous solutions S of the general composition $[Na^+] = 1M$, $[OH^-] = CM$, $[ClO_4^-] = (1\text{-}C)M$. The total concentrations of BH in CCl_4 (B_0) and S (B) were evaluated by gas chromatography. In order to minimize the effect of a possible association of BH in CCl_4[7], B_0 was kept low and almost constant. The measurements were carried out at 25.0 $\pm$ 0.5 °C.

Assuming that the aqueous phase containes no associated silanol species, the overall distribution coefficient D is given by

$$D = \frac{B}{B_0} = \frac{[BH]_{aq} + [B^-]_{aq}}{B_0}. \qquad (1)$$

At constant ionic strength, K_a is defined by

$$K_a = \frac{[H^+]_{aq}\,[B^-]_{aq}}{[BH]_{aq}} = K_w \frac{[B^-]_{aq}}{[OH^-]_{aq}\,[BH]_{aq}}, \qquad (2)$$

where

$$K_w = [H^+]_{aq}[OH^-]_{aq} = 1.698(\pm 0.038) \times 10^{-14}$$

(25 °C, I = 1 M $NaClO_4$).[6]

Hence

$$D = K_d + \frac{K_a \cdot K_d}{K_w}[OH^-]_{aq}, \qquad (3)$$

where $K_d = [BH]_{aq}/B_0$.

Since the initial concentration of OH^- in the aqueous phase is only little changed by the deprotonation of BH, a plot of D against C results in a straight line (Fig. 1).

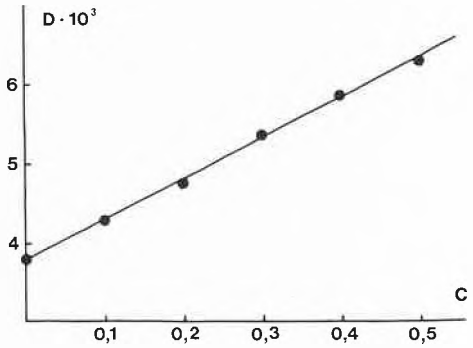


Fig. 1. The overall distribution coefficient D as a function of the OH^--concentration (C) of the aqueous phase. The straight line was calculated with $K_d = 3.78 \times 10^{-3}$ and $K_a = 2.29 \times 10^{-14}$

K_d and thus K_a are then calculated from intercept and slope respectively:

Experimental results (in molar units)

C	B_0	$B \times 10^3$
0	0.3346	1.226
0.100	0.3552	1.522
0.200	0.3535	1.677
0.300	0.3690	1.981
0.400	0.3710	2.176
0.500	0.3696	2.326

* Received March 22, 1974.

[1] L.H.SOMMER, E.W.PIETRUSZA and F.C.WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc. 68* (1946) 2282.
[2] L.ALLRED, E.G.ROCHOW and F.G.A.STONE, *J. Inorg. Nucl. Chem. 2* (1956) 416.
[3] R.WEST and R.H.BANEY, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 6145.
[4] R.WEST and R.H.BANEY, *J. Inorg. Nucl. Chem. 7* (1958) 297.
[5] H.HOHL, L.SIGG and P.W.SCHINDLER, unpublished results.
[6] P.SANTSCHI and P.W.SCHINDLER, *Dalton Transactions 1974*, 181.
[7] K.LICHT and H.KRIEGSMANN, *Z. anorg. Chem. 323* (1963) 239.

$$\log K_a = -13.63\,(\pm 0.07)$$

(25 °C, I = 1M $Na[ClO_4]$).

The error limits correspond to 2σ.

Experimental

Triethylsilanol was prepared according to SOMMER *et al.*[1] and purified by preparative gas chromatography.

B.p.: 77.5° (28 torr). $n^{20} = 1.4329$, $d^{20} = 0.8638$.

Acknowledgments: Part of the experimental work was carried out by A. SAXER and H. KOHLER. The work was financially supported by the Swiss National Foundation.

H. ARM
Department of organic chemistry, University of Bern

K. HOCHSTRASSER and P. W. SCHINDLER*
Department of inorganic chemistry, University of Bern

* To whom correspondence may be addressed.

Sekundärionenmassenspektroskopische Untersuchungen an einem Zinkoxid-Katalysator*

Summary

Surface studies of ZnO catalysts using secondary ion mass spectroscopy (SIMS) showed that under dehydrogenation conditions a certain amount of the surface-zinc oxide is reduced to zinc.

Leitfähigkeitsmessungen an Zinkoxid-Katalysatoren[1] führten zur Annahme, daß bei der Dehydrierung von Alkoholen über Zinkoxid die Kontaktoberfläche teilweise in reduzierter Form vorliege. Da die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)[2–4] eine chemische Analyse der obersten Atomlagen der Oberfläche erlaubt, wurden Zinkoxid-Katalysatoren in frischem und gebrauchtem Zustand nach dieser Methode untersucht. Bei der SIMS-Analyse von Zinkoxid muß beachtet werden, daß Zink aus 6 Isotopen mit den folgenden Massenzahlen und Häufigkeiten besteht:

Massenzahl (g/mol)	64	66	67	68	70
Häufigkeit (%)	48,89	27,81	4,11	18,57	0,62

Im Sekundärionenmassenspektrum einer Zinkoxid-Oberfläche sind folgende Mehrfachkombinationen der Oberflächenbausteine zu erwarten:

$$Zn_aO_bH_c$$

a, b, c = 0, 1, 2, 3, 4, 5

Mit zunehmender Größe der Indizes a, b und c nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der entsprechenden Masse im SIMS stark ab. Die große Isotopenzahl des Zinks erzeugt aber eine breite Massenverteilung einer gegebenen Zink/Sauerstoff/Wasserstoff-Kombination.

Tritt im Verlauf der Dehydrierungsreaktion eine partielle Reduktion des Zinkoxid-Katalysators auf, so müßte an der Oberfläche eine Zinkanreicherung beobachtet werden können. Im Sekundärionenmassenspektrum sollte daher im Vergleich zum ungebrauchten Katalysator eine verstärkte Zinkionenemission festgestellt werden bzw. der Index a müßte sich auf Kosten des Sauerstoffindex b vergrößern. Die in Abb. 1 gezeigte schematische Darstellung der Katalysatoroberfläche verdeutlicht die steigende Emissionswahrscheinlichkeit von zinkreicheren Bruchstücken mit zunehmendem Reduktionsgrad.

* Eingegangen am 25. März 1974.

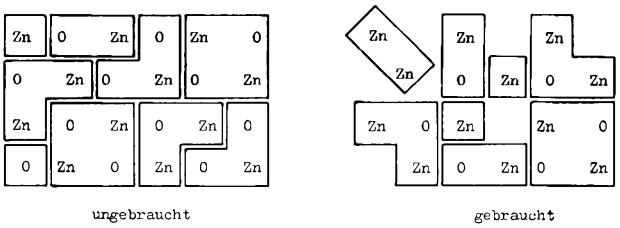


Abb. 1. Schematische Darstellung der von der Katalysatoroberfläche emittierten Bruchstücke

Wie die in Tabelle 1 zusammengestellten Signalhöhenverhältnisse zeigen, nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Benachbartsein von Zink und Sauerstoff beim Vergleich von ungebrauchten und gebrauchten Katalysatoren ab, wodurch beispielsweise das Zn^+/ZnO^+-Verhältnis beim frischen Katalysator mit 1,9 kleiner ist als dasjenige des gebrauchten Kontaktes mit 4,3.

Tabelle 1. Signalverhältnis von Sekundärionen bei frischen und gebrauchten Zinkoxid-Katalysatoren

Signalverhältnis	Katalysator frisch	gebraucht
Zn^+ / ZnO^+	1,9	4,3
Zn^+ / ZnO_2^+	23,7	18,1
Zn_2^+ / ZnO^+	4,2	12,5
Zn_2^+ / Zn_2O^+	0,65	1,1
Zn_2^+ / Zn_2O_2	0,96	2,17
Zn_2O^+ / $Zn_2O_2^+$	1,5	2,1

Durch diese vergleichende Messung kann die unterschiedliche Emissionswahrscheinlichkeit der einzelnen Partikel eliminiert werden. Mit Hilfe der SIMS-Methode konnte somit eindeutig gezeigt werden, daß der für die Dehydrierung eingesetzte Katalysator bei den gegebenen Reaktionsbedingungen (T = 350 °C, Substrat = Methylcyclohexanol) teilweise reduziert wurde.

Experimentelles

Das SIMS-Verfahren beruht darauf, daß ein Festkörper im Hochvakuum mit Primärionen (Argon) beschossen wird, die während der Implantation in den Kristall ihre Energie an die sie umgebenden Gitteratome abgeben. Durch einen komplexen

Stoßkaskadenprozeß können nun Partikel (Neutralteilchen oder Ionen), die sich an der Oberfläche befinden, soviel Energie aufnehmen, daß sie sich von dieser lösen. Die Sekundärionen werden dann in einem Quadrupolmassenfilter nach ihren Massen aufgetrennt und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen.

[1] P. FONTANA. Diss. ETH, Zürich, Nr. 5210 (1973).
[2] A. BENNINGHOVEN, *Z. Physik 230* (1970) 403.
[3] A. BENNINGHOVEN, *Physic. Letters 32A* (1970) 427.
[4] A. BENNINGHOVEN und E. LOEBACH, *Rev. Sci. Instr. 42* (1971) 49.

Der Firma Balzers AG, insbesondere dem Applikationslaboratorium für Oberflächenuntersuchungen, sei für die Durchführung der SIMS-Analysen bestens gedankt.

P. FONTANA und G. GUT

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, 8006 Zürich

Vortragsreferate

Basler Chemische Gesellschaft

21. Februar 1974

Prof. Dr. H. C. BEYERMAN (Laboratorium für Organische Chemie, Technische Hochschule, Delft, Niederlande), *Altes und Neues aus der synthetischen Peptid- und Proteinchemie*

General Part

According to EMIL FISCHER the cradle of the chemistry of organisms was to be found in the proteins, and in 1906 he expected cooperation of biology and chemistry, although the exact moment of their successful cooperation could not be predicted[1]. More recently Sir FRANCIS CRICK emphasized the unique role of the proteins, whose main function is to act as enzymes[2]. Almost all chemical reactions in living systems are catalysed by enzymes, and all known enzymes are proteins.

The annual sequence (primary structure) elucidation of peptides and proteins has been fairly constant between 1953 and 1963. A number of new techniques have since made for a considerable growth in the last decade (1963–1973); the number of sequences roughly doubled every two years[3]. The size of the sequence that can be elucidated has also evolved, from a nonapeptide, such as oxytocin in 1953, to proteins of several hundred residues. Attention has been drawn to the huge formal number of sequential possibilities, and a parallel with the languages is obvious[4]. With an "alphabet" of 20 amino acids it is possible to make $20^{100} = 10^{130}$ combinations for a small protein with 100 amino acid residues. The magnitude of this number becomes evident from a comparison with the number of elemental particles in the known universe, which has been estimated at 10^{80}.

In order to facilitate access to "texts" (protein sequences), the known sequences, numbering about 600, have been recorded on magnetic tape and can by sorted or "read" with the aid of our IBM 360/65 computer[5].

The synthesis has lagged behind the sequence elucidation. In this context two strategies can be distinguished: (1) fragment condensation, *i.e.* putting together large, and then larger fragments, and (2) stepwise elongation. In the second strategy we can further distinguish between synthesis in solution and synthesis on a solid support according to MERRIFIELD. Computer-aided calculations on the relative statistical distribution of peptides in stepwise synthesis as a function of a constant yield in each coupling step were discussed[6]. The results apply, of course, to syntheses in solution as well as to the solid-phase method.

Repetitive excess mixed anhydride (REMA) *synthesis of peptides*

The speaker then discussed an old solution method, in which an Excess of Mixed Anhydride is used for coupling and which in a modern make-up can be applied Repetitively *without intermediate purification* (REMA synthesis). In this way the high yields which are imperative for the stepwise synthesis of large peptides can be obtained[6].

Table 1. *The Repetitive Excess Mixed Anhydride* (REMA) *method for the stepwise synthesis of peptides*

History:		
1865	KRAUT and HARTMANN, *Ann. Chem. 133* (1865) 99	
1881	TH. CURTIUS, *J. prakt. Chem. 24* (1881) 239	
1951	BOISSONNAS *et al.*, TH. WIELAND *et al.*, VAUGHAN *et al.*	Mixed anhydrides of N-protected amino acids and monoalkyl *carbonates*
1963, 1967	TH. WIELAND *et al.*, ANDERSON *et al.*	Conditions for *racemization-free* coupling
1970	KEMP	Isotope dilution method < 0,01 % D
1967–69	F. WEYGAND *et al.*	*excess* **symmetrical** anhydride
1970	TILAK	excess **mixed** anhydride ($KHCO_3$)
1972	FLOOR, DE LEER, BEYERMAN	Human Growth Hormone 1 to 10 (also *fragment* coupling)
1974	VAN ZON, BEYERMAN	Secretin (27-peptide) all-REMA synthesis

The historical development of the REMA method is shown in Table 1[7] in an abbreviated form. Racemization may be practically avoided under proper experimental conditions, less than 0.01%.[8] The temperature-dependent disproportionation of the mixed anhydride into symmetrical anhydride and, possibly, dialkyl pyrocarbonate is negligible at low temperatures, but coupling on the "wrong" side of the mixed anhydride is sometimes cumbersome. The latter reaction also leads to permanently N-terminal-blocked urethanes. However, these truncated sequences are non-basic and can be separated from the peptide to be synthesized by ion-exchange chromatography, to be discussed later.

[1] EMIL FISCHER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 33* (1906) 530.
[2] F. H. C. CRICK, *Symposium of the Society of Experimental Biology Medicine* (1958), p. 138.
[3] a) M. O. DAYHOFF, *Atlas of Protein Sequence and Structure 5* (1972), Silver Spring (Maryland) 1972.
b) L. R. CROFT, *Handbook of Protein Sequences*, Oxford 1973.
[4] H. FREUDENTHAL, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschap. Series A 61* (1958) 253–8; *series B 61* (1958) 154.
[5] Dr. P. J. W. SCHUIJL (this laboratory), unpublished.
[6] J. M. A. BAAS, H. C. BEYERMAN, B. VAN DE GRAAF, and E. W. B. DE LEER, in E. SCOFFONE (Editor), *Peptides 1969*, Amsterdam 1971, p. 173.
[7] For the references relating to the authors named in Table 1, see: H. C. BEYERMAN, in J. MEIENHOFER (Editor), *Chemistry and Biology of Peptides*, Ann Arbor (Michigan) 1972, p. 351.
[8] D. S. KEMP, Z. BERNSTEIN, and J. REBEK, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 4756.

Some examples of REMA syntheses were shown, *e.g.* sequences of the luteinizing hormone-releasing hormone (LH-RH), of substance P, and of the sequence 1 to 10 of human growth hormone (HGH 1 to 10)[9]. With the latter synthesis the limit of the solid-phase synthesis was almost reached, about a dozen residues for a purifiable peptide.

In order to gain some insight into the maximal chain length of peptides which can be prepared by the REMA method, we directed our attention to secretin (Fig. 1). This gastro-intestinal hormone, having 27 amino acid residues, has approximately three times the length of HGH 1 to 10 and formed an interesting challenge. Secretin was recently synthesized by stepwise synthesis *via* active esters[10] and by fragment condensation[11]. Material for comparison was therefore available*.

Fig. 1. The amino acid sequence of the (porcine) hormone secretin

H-His-Ser-Asp-Gly-Thr-Phe-Thr-Ser-Glu-Leu-Ser-Arg-Leu-Arg-Asp-
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15

-Ser-Ala-Arg-Leu-Gln-Arg-Leu-Leu-Gln-Gly-Leu-Val-NH_2
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27

REMA *synthesis of secretin* (A. VAN ZON)**

Starting from valine amide, the completely protected C-terminal hexadecapeptide of secretin (12 to 27) was prepared in analytically pure form[12]. The amino acid to be coupled to it was invariably activated with the aid of isobutylchloroformate and N-methylmorpholine in tetrahydrofuran or dimethylformamide (−15°/2 min). Invaluable in the synthesis was the Roche reagent fluorescamine[13]. Each coupling was monitored with the aid of fluorescamine in thin-layer spot tests, to indicate the disappearance of the amino component to a certain percentage. In the synthesis of secretin 12 to 27 couplings were continued for one hour after 99.9% disappearance, in the rest of the synthesis this was about 99.8%. The coupling times, together with technical details are given in Figures 2 and 3. It is remark-

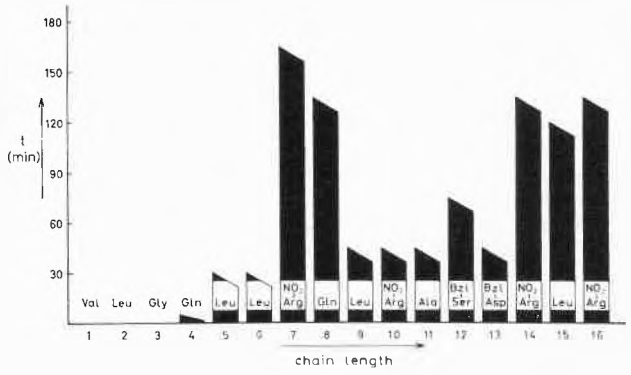


Fig. 2. Reaction times of couplings *via* REMA-method (> 99.9%) (1.4-fold excess; *c* 10 μmol/ml)

able that Boc-Arg$(NO)_2$ (numbers 21, 18 and 12) had to be coupled on three occasions to N-terminal leucylpeptides: a hexapeptide, a nonapeptide, and a pentadecapeptide, respectively. No gradual increase of reaction times was observed and it is concluded that the (unknown) conformation is in this respect more important than the chain length. The N-terminal

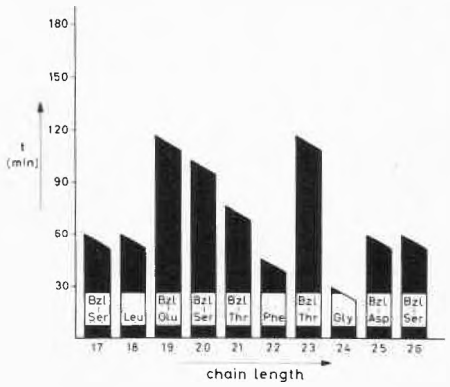


Fig. 3. Reaction times of couplings *via* REMA-method (> 99.8%) (2-fold excess; *c* 10 μmol/ml)

histidine was added as Z-His(Z)-ONP[10]; but in the repeat synthesis, now in progress, the mixed anhydride will be used.

The choice of protecting groups was such that they could all be removed in one operation by Pd/C-catalysed hydrogenolysis in 80% acetic acid at room temperature (40 hrs). The tactics of the synthesis are reviewed in Figure 4.

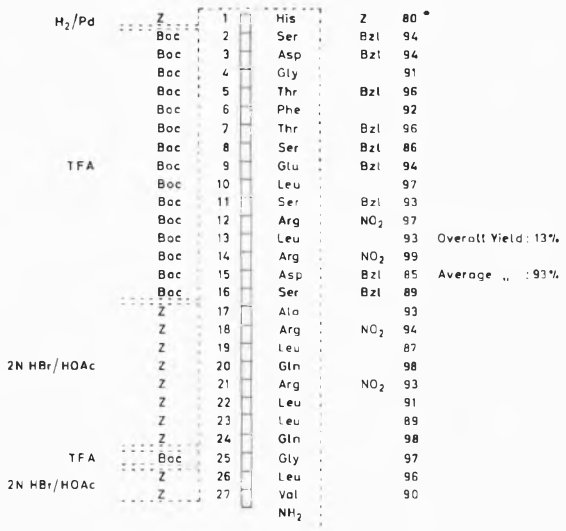


Fig. 4. Tactics of the synthesis of secretin

The crude secretin was purified by ion-exchange chromatography on SP-Sephadex C-25, on the analogy of the method of WÜNSCH *et al.*[11] (Fig. 5). The lyophilized and combined main fractions gave excellent amino acid analyses (peptide content 70%), both after acid hydrolysis and after enzymic digestion (AP-M). The latter procedure showed the absence of racemization, no detectable $\alpha \rightarrow \beta$ aspartyl (3) rearrangement, and a correct Glu/Gln ratio. The preparation appeared homogeneous in a variety of chromatographic systems and high-voltage electrophoresis. A secretin hydrolysate could be completely degraded by L-amino acid oxidase, indicating that no significant racemization had occurred.

Our REMA-synthesized preparation was compared with WÜNSCH's secretin, synthesized by fragment condensation*. Degradation of both peptides with trypsin, and peptide mapping by column and paper chromatography showed no significant difference. The optical rotatory dispersion of each peptide

* We thank Prof. Dr. E. WÜNSCH, Munich, for a sample of secretin.

** Doctoral Dissertation to be submitted by A. VAN ZON. With support from the Netherlands Foundation for Chemical Research (S.O.N.).

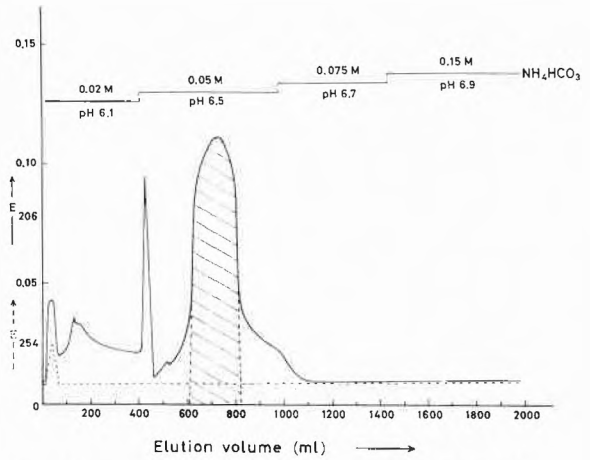


Fig. 5. Ion-exchange chromatography, SP-Sephadex C-25

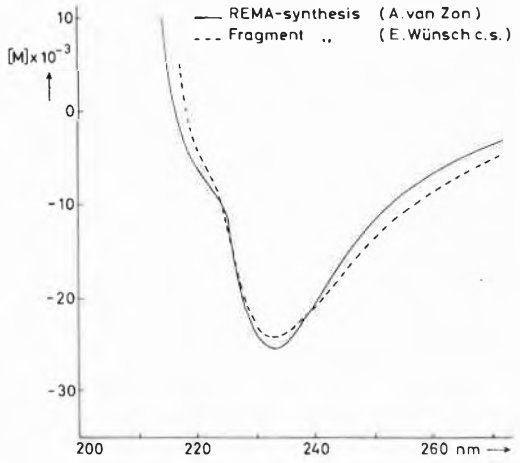


Fig. 6. ORD-curves of secretin in water (*p*H 4.4)

in water (*p*H 4.4) was identical within the limits of error (Fig. 6). The preparation is now being biologically assayed*.

Conclusions

Synthetic peptide chemists should attempt to attain two objectives:

1. The chemical synthesis of protein molecules for biological and medical research, particularly of proteins not accessible from natural sources, such as from the human body, *e.g.* human growth hormone. These synthetic products must be homogeneous. Considerable progress in our methods is required if this remote object is to be achieved.
2. The chemical synthesis of peptides for therapeutical purposes on an industrial scale and in an economically justifiable way, *e.g.* human insulin. This object would seem to be a good deal nearer realization with the reported smooth Repetitive Excess Mixed Anhydride (REMA) synthesis of secretin.

* Since found to be highly active (added in proof).

[9] H.C. Beyerman, E.W.B. de Leer, and J. Floor, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92* (1973) 481.
[10] M. Bodanszky, M.A. Ondetti, S.D. Levine, and N.J. Williams, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 6753.
[11] E. Wünsch, E. Jaeger, M. Deffner, R. Scharf, and P. Lehnert, *Ber. dtsch. chem. Ges. 105* (1972) 2515.
[12] A. van Zon and H.C. Beyerman, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 1729.
[13] M. Weigele, S.L. De Bernardo, J.P. Tengi, and W. Leimgruber, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 5927.

Berner Chemische Gesellschaft

9. November 1973

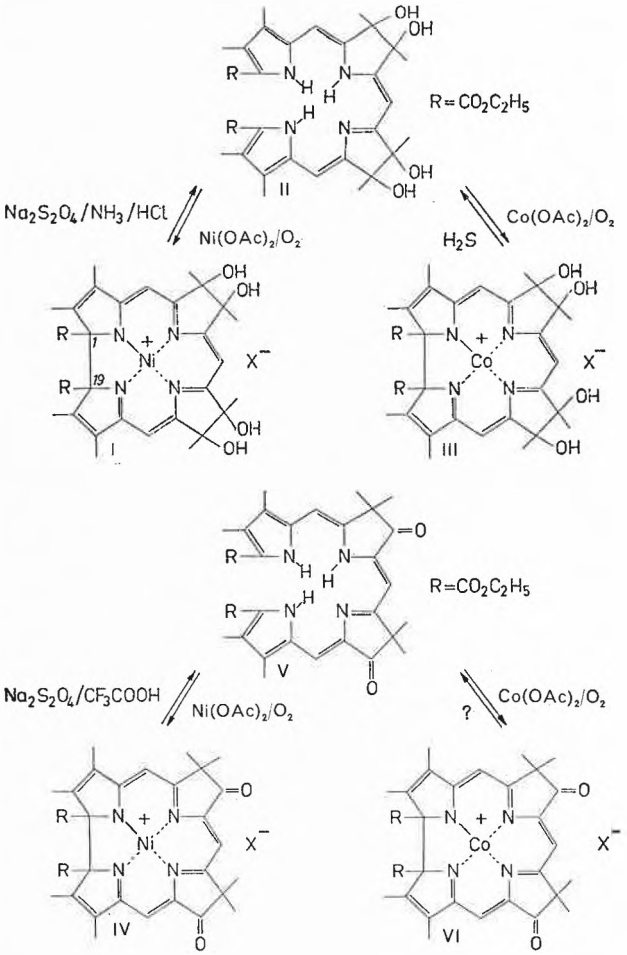
H. H. Inhoffen (Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig), *Synthesen von Verbindungen der Corrin-Reihe*

Bisher ist es praktisch nicht möglich gewesen, in Tetradehydrocorrin-Nickel-Komplexen das außerordentlich fest haftende Nickel zu entfernen und einen Austausch gegen ein anderes Komplex-Metall, hier das Cobalt, zu ermöglichen.

Es wurde nun gefunden, daß sich durch Einwirkung reduzierender Mittel, im Falle der Tetrahydroxy-Verbindung I Natriumhyposulfit in ammoniakalischer Lösung, das Ringsystem zwischen den C-Atomen 1 und 19 öffnen läßt.

Aus dem entstandenen Reduktionsprodukt, das ein tautomeres Biladien darstellt, läßt sich durch milde Einwirkung verdünnter Salzsäure bei 0 °C das Nickel nunmehr leicht entfernen, wobei die Verbindung II entsteht. Läßt man auf II Cobalt(II)-acetat und Luft-Sauerstoff einwirken, vollzieht sich nach Bildung des Cobalt-Komplexes der oxidative Ringschluß nach A.W. Johnson, wobei das Cobalt-Corrinoid III in etwa 50% Ausbeute erhalten wird.

Wendet man das gleiche Verfahren auf den Nickel-Komplex IV an, wobei in diesem Falle Natriumhyposulfit in Trifluoressigsäure zur Anwendung kommt, findet die analoge Ringöffnung mit gleichzeitiger Entmetallierung statt, und die anschließende Behandlung des tautomeren Biladiens V mit Cobalt-acetat und Luft-Sauerstoff führt auch hier, ebenfalls in etwa 50% Ausbeute, zum Cobaltcorrinoid VI.

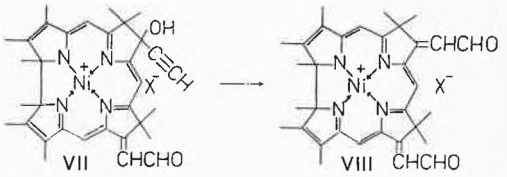


Es ist hervorzuheben, daß die Darstellung der beiden Cobalt-Komplexe III und VI auf direkt-synthetischem Wege, wie er zur Bildung der analogen Nickel-Komplexe I und IV erfolgreich gangbar ist, nicht möglich war.

Zum Aufbau von Essigsäure- und Propionsäure-Seitenketten an den Ketogruppen, z.B. von IV, haben wir drei Reaktionsprinzipien mit Erfolg angewandt:

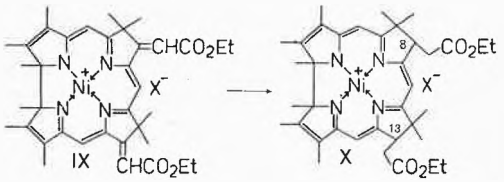
1. *Meyer-Schuster-Umlagerung*

Die Reaktion des Di-äthinylcarbinols VII mit Eisessig und *p*-Toluolsulfonsäure lieferte eine orange Verbindung VIII, deren IR-Spektrum eine neue Bande bei 1660 cm^{-1} zeigt. Dies spricht für das Vorliegen eines α,β-ungesättigten Aldehyds. Dagegen fehlen die OH- und die Acetylen-Schwingungen. Auch die Massenzahl von 579 und das Dublett bei $\delta = 10{,}2$ ppm für das Aldehyd-Proton bestätigen die Struktur der gewünschten Verbindung.



2. *Wittig-Reaktion*

Die Umsetzung des Diketons IV mit Carbäthoxymethylentriphenylphosphoran in siedendem Äthanol lieferte nach der Auftrennung des Reaktionsgemisches mit Hilfe der präparativen Schichtchromatographie in hoher Ausbeute den orangefarbenen ungesättigten Äthylester IX, der unpolarer war als das eingesetzte Diketon. Im Elektronenspektrum ist die längstwellige Absorption im Vergleich zum Diketon IV hypsochrom verschoben.



Die katalytische Hydrierung mit Palladium-Aktivkohle ergab in 90prozentiger Ausbeute die gelbe Verbindung X, deren Elektronenspektrum vom «Tetraol-Typ» ist, d.h. deren periphere Kohlenstoffatome in den Ringen B und C des Makrozyklus sp^3-hybridisiert vorliegen. Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 1720 cm^{-1} für eine gesättigte Estercarbonyl-Schwingung. Dagegen fehlt das Signal für die exozyklische Doppelbindung. Im NMR-Spektrum erscheint ein Triplett bei $\delta = 3{,}77$ ppm für die Protonen an C8 und C13, die mit den CH_2-Gruppen der Seitenketten koppeln.

3. *Reaktion mit Dimethylsulfoniummethylid*

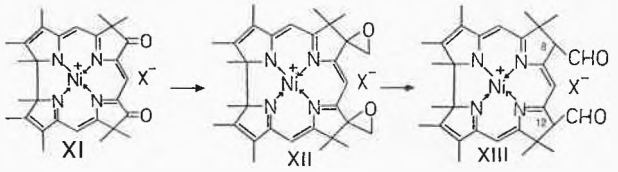
Die Umsetzung von Dimethyloxosulfoniummethylid und Dimethylsulfoniummethylid mit Ketonen nach COREY liefert Oxirane, wobei das zweite Schwefelylid auch mit α,β-ungesättigten Ketonen ausschließlich Epoxide liefert. Die Behandlung der Oxirane mit BF_3-Ätherat oder Zinn(IV)-chlorid führt unter Ringöffnung zum Aldehyd.

Das sehr instabile Dimethylsulfoniummethylid wurde durch die Reaktion von Trimethylsulfoniumjodid mit *n*-Butyllithium in absolutem THF erhalten. Unter Stickstoff wurde das Diketon XI zugefügt. Der Reaktionsablauf war gut am allmählichen Farbumschlag nach Gelb zu beobachten. Aus dem vielschichtigen Dünnschichtchromatogramm konnte in 14prozentiger Ausbeute eine gelbe Zone isoliert werden, mit dem längstwelligen Maximum im Elektronenspektrum bei 472 nm.

Im IR-Spektrum ist keine Carbonylschwingung vorhanden. Dafür tauchen die drei für Epoxide charakteristischen Banden bei 1250, 915 und 835 cm^{-1} auf. Im NMR-Spektrum spricht das CH_2-Singulett bei $\delta = 2{,}34$ ppm für das Vorliegen des Di-oxirans XII.

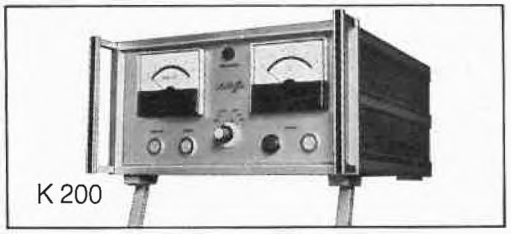
Die Einwirkung von Bortrifluorid-Ätherat auf XII bei -20 °C unter Stickstoff führte zu einer gelben Verbindung mit ähnlichem Elektronenspektrum und der gleichen Maßenzahl wie das Di-oxiran.

Im IR-Spektrum fehlen die ν_{C-O}-Schwingungen der Epoxide; dafür erscheint eine Bande im Carbonylbereich bei 1660 cm^{-1}. Diese experimentellen Befunde sprechen für die Struktur des Dialdehyds XIII.



Autoreferat

Schleiffer



O_2-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

Praxis Technik Industrie

Die weitschichtigen Probleme des

Umweltschutzes

greifen in alle Sparten des menschlichen Daseins hinein. Sowohl die Tages- wie die Fachpresse widmen ihnen breite Aufmerksamkeit. Es ist gelegentlich nötig, dafür besorgt zu sein, daß die Betrachtungen den Boden der Wirklichkeit nicht verlassen und daß das zielstrebige Interesse erhalten bleibt. Es muß immer wieder betont werden, daß auch im Kleinen und damit durch jedermann Beiträge zum Schutze der Umwelt geleistet werden können. Vielfach werden der chemischen Industrie weit über Gebühr Verfehlungen angelastet. Die nachfolgenden Arbeiten sollen nach den Hinweisen auf die Veranstaltungen in Basel zeigen, wie umfangreich die Anstrengungen sind – die übrigens oft die Grenzen der finanziellen Tragbarkeit erreichen –, um das Übel an der Quelle zu erfassen. Nicht das Auffangen der Umweltverschmutzung, sondern ihre Ursachen zu bekämpfen, muß mehr in den Vordergrund der Maßnahmen rücken.

Das Juniheft der *Chimia* wird in seinem praktischen Teil Aspekten der Schmiertechnik gewidmet sein.

---

pro aqua – pro vita

6. Internationale Fachmesse für Umweltschutz
Wasser – Abwasser
Abfall – Luft – Lärm

11. bis 15. Juni 1974
Basel

Zum Geleit



W. Hunzinger

Noch während der letzten Veranstaltungen im Juni 1971 hat sich der Verwaltungsrat der PRO AQUA AG entschlossen, im Blick auf die zunehmende Bedeutung, welche die Energieversorgung weltweit einnimmt, im Rahmen der 6. internationalen Fachmesse für Umweltschutz vom 11. bis 15. Juni 1974 die Fachtagungen dem Problemkreis

Energie und Umwelt

unter den Aspekten von Wasser, Luft und Lärm zu widmen. Der Beschluß erging zu einer Zeit, da die im Herbst 1973 nicht ganz unerwartete, in ihrem Ausmaß jedoch überraschende Energiekrise noch nicht zu erkennen war.

Das Generalthema ist auch seit der Veröffentlichung der stark beachteten Schrift des Club of Rome *Die Grenzen des Wachstums* im Jahre 1972 aktualisiert worden.

Die Energiekrise ließ dann insbesondere bewußt werden, daß die Zeiten des ungehemmten Energieverbrauchs der Vergangenheit angehören, daß damit aber gleichzeitig ein Verzicht auf hergebrachte Ansprüche und bequeme Gewohnheiten geleistet werden muß. Dabei muß jedoch vermieden werden, daß keine Gleichgewichtsstörungen zwischen dem materiellen und dem geistigen, kulturellen Wachstum eintreten. Mit einem Niederreißen alles Bestehenden und Bewährten oder mit einem «zurück zur Natur» ist es nicht getan, kann unser Überleben nicht gelöst werden.

Um so aktueller ist daher dieses Thema sowohl für die Besucher der Fachmesse als auch für die – hoffentlich – zahlreichen Teilnehmer der beiden Fachtagungen LUFT und WASSER und des 8. internationalen Kongresses der Internationalen Vereinigung gegen den Lärm (AICB).

Fachmesse und Fachtagungen sollen Wissenschaftern, Vertretern der Wirtschaft, der Industrie und des Handels, Politikern und Vertretern der Behörden aller Stufen Möglichkeiten aufzeigen, wie diese auf uns zugekommenen Fragen und Probleme einer befriedigenden Lösung – bei der dem Qualitativen der Vorrang zu geben ist – zugeführt werden können.

Es sei in diesem Zusammenhang einmal mehr darauf hingewiesen, daß die Schweiz im Jahre 1958 mit der ersten internationalen Fachmesse PRO AQUA auf diesem breiten Fachgebiet wahre Pionierarbeit geleistet hat. Das Fachgebiet wurde laufend den größer werdenden echten Bedürfnissen entsprechend erweitert. Da unsere ober- und unterirdischen Gewässer nicht nur durch Abwässer bedroht und in erheblichem Ausmaße verunreinigt werden, wurde im Jahre 1961 der Sektor «Müll» eingegliedert. Anläßlich der dritten PRO AQUA wurde der Themenkreis mit dem Sektor «Luft» erneut erweitert.

Während des europäischen Naturschutzjahres sind weiteren Bevölkerungskreisen erstmals die Schattenseiten unserer zunehmenden Industrialisierung und unserer Wohlstandsgesellschaft bewußt geworden. Der zunehmende Verkehrs-, Bau- und Wohnlärm veranlaßte uns, 1971, in Verbindung mit der Schweizerischen Liga gegen den Lärm, unsere Tätigkeit auch auf dieses Fachgebiet auszudehnen und damit als erste europäische internationale Fachmesse praktisch das gesamte Gebiet des Umweltschutzes zu behandeln.

An der *6. Fachmesse* PRO AQUA – PRO VITA vertreten über 300 Aussteller rund 500 Lieferwerke aus 20 Ländern auf einer Ausstellungsfläche von rund 12000 m² auf vier Stockwerken im Messekomplex D.

Dieser kurze Abriß zeigt, daß es sich die Messeleitung und die Verantwortlichen der Fachtagungen jederzeit angelegen sein ließen, aktuelle Probleme des Alltags, aber auch Aufgaben der Zukunft zu behandeln. Dies spiegelt sich auch in der ständig steigenden Zahl der Aussteller wieder. Der Raumbedarf hat sich im Vergleich zur ersten Fachmesse verfünffacht und die Zahl der Aussteller mehr als verdoppelt.

An der *Fachtagung LUFT* werden unter der Leitung von W. Heß (siehe die nachfolgende Ausführungen), Gesundheitsinspektor der Stadt Zürich und Präsident der Schweizerischen Vereinigung für Gesundheitstechnik, die Themen «Ölfeuerungskontrolle» und «Fernwärmeversorgung» in 13 Vorträgen behandelt; unter der Leitung von Dr. B. Böhlen, Vizedirektor des Eidgenössischen Amtes für Umweltschutz, steht das Thema «Kontroll- und Überwachungsaufgaben auf dem Gebiet der Luftreinhaltung» in 6 Vorträgen zur Diskussion (siehe ebenfalls nachfolgende Ausführungen). Die dem *Thema WASSER* zugeordnete Fachtagung, unter der Leitung von Dr. H. Schmaßmann, Geologe, Liestal, behandelt die folgenden Problemkreise:

- Thermische Belastung von Gewässern und Beseitigung radioaktiver Abfälle
- Wärmeverwertung bei Kernkraftwerken
- Zukünftige Möglichkeiten der Energiegewinnung ohne Störung der globalen Energiebilanz

Diese Vortragstagung wird durch verschiedene Exkursionen ergänzt.

Schließlich findet im Rahmen der PRO AQUA – PRO VITA 1974 der 8. internationale Kongreß der «Association internationale contre le Bruit (AICB)» statt. Schwerpunkt dieser, unter der Leitung des Generalsekretärs der AICB, Dr. O. Schenker-Sprüngli, stehenden Tagung sind die aktuellen Aufgaben des Rechts, der Medizin und der Technik im Kampf um den Straßen-, Flug-, Industrielärm sowie Fragen des Ruheschutzes im Wohnbereich.

Mögen diese Fachmesse und die Fachtagungen, die unter dem Patronat von Herrn Bundesrat Dr. H. Hürlimann, Vorsteher des Eidgenössischen Departementes des Innern, stehen, wiederum von guten Erfolgen begleitet sein, womit ein Beitrag zur Erhaltung der natürlichen Lebensgrundlagen geleistet würde.

Dr. W. Hunzinger
Präsident der PRO AQUA – PRO VITA



Die Fachtagungen

Ölfeuerungskontrolle und Fernwärmeversorgung

Von W. Heß*

Die Ölfeuerungskontrolle

1. Allgemeiner Überblick

Die Ölfeuerungskontrolle gehört heute zweifellos zu den wichtigsten lufthygienischen Maßnahmen, die unmittelbar getroffen werden können. Dank der Initiative des Gesundheitsinspektorates der Stadt Zürich, welches vor zehn Jahren einen Test bezüglich der Luftbelastung durch die Ölfeuerungen durchführte, liegen heute recht viele Erfahrungswerte vor[1]. In der Zwischenzeit konnte auch nachgewiesen werden, daß der Werbeschlager der Branche: «Jeder Brenner paßt auf jeden Heizkessel» nicht stimmt[2]. Heute ist auch bekannt, daß nicht nur der Brenner, sondern im gleichen Maße auch der Heizkessel verantwortlich gemacht werden kann, wenn die Heizungsabgase zu Belästigungen durch Ruß, Rauch oder Geruch Anlaß geben. Auch ist erfreulich, hier feststellen zu können, daß bereits fünf Kantone in unserem Lande die Ölfeuerungskontrolle reglementiert und als obligatorisch erklärt haben. Es dauerte allerdings nahezu acht Jahre, bis die maßgebenden Fachgremien der Lufthygiene registrierten, daß die Ölfeuerungskontrolle eine wichtige lufthygienische Maßnahme darstellt. Immerhin verfügen wir heute über ein eidgenössisches Reglement und eine genormte Prüfmethode[3, 4]. Die Organisatoren der PRO AQUA – PRO VITA waren daher gut beraten, in einer eigenen Fachtagung die Ölfeu-

* W. Heß, Ing. SIA
Gesundheitsinspektor der Stadt Zürich
Präsident der Schweizerischen Vereinigung für Gesundheitstechnik
Postfach, 8035 Zürich

erungskontrolle Revue passieren zu lassen. Es gelang auch, die maßgebenden Fachleute auf diesem Gebiet als Referenten zu gewinnen. Es besteht kein Zweifel, daß die Tagung dem Gedanken der Ölfeuerungskontrolle in unserem Lande neue Impulse geben wird und vielleicht den einen oder anderen Politiker anregt, dafür zu sorgen, daß in seiner Gemeinde oder auch in seinem Kanton die Ölfeuerungskontrolle ebenfalls zum integrierenden Bestandteil der Lufthygiene erhoben wird.

2. Spezielle Hinweise

Im ersten Referat berichtet Herr PD Dr. B. Böhlen, Vizedirektor des Eidgenössischen Amtes für Umweltschutz, über die «Ölfeuerung und Lufthygiene». Der Referent wird auf die Vielschichtigkeit der Probleme der Lufthygiene eintreten. Im besonderen kommt er aber auf die wesentlichen Fakten der Luftverschmutzung durch Ölfeuerungen zu sprechen.

Im zweiten Referat werden die neuen eidgenössischen Richtlinien bezüglich Brenner- und Kesselkonstruktion erläutert. Es hat sich gezeigt, daß der Brennraumgeometrie der Heizkessel eine erheblich größere Bedeutung zukommt, als dies bis anhin angenommen worden ist. Im speziellen wird diese Geometrie die Abgaszusammensetzung beeinflussen. Es war daher gegeben, entsprechende Richtlinien, die nun während über einem Jahr ausgearbeitet worden sind, zu entwickeln und für die Zukunft als verbindlich zu erklären. Es handelt sich um ein erstes Dokument dieser Art auf der Welt, wobei die Pionierarbeit unseres Landes auf dem Gebiete der Lufthygiene belegt ist.

Im dritten Referat berichtet Herr Dr. A. Ciotto über «Gesetzliche Grundlagen zur Reinhaltung der Luft in bezug auf die Ölfeuerungsanlagen». Der Referent tritt auf die verschiedenen kantonalen Reglemente und Verordnungen ein. Er bringt auch Hinweise auf die künftige eidgenössische Gesetzgebung, die im wesentlichen zwar bereits reglementiert ist[5].

Das vierte Referat ist umschrieben mit «Die lufthygienische Kontrolle von Ölfeuerungen – Erfahrungen, Resultate, Aussichten». Herr D. Reinker kann aus seiner langjährigen Praxis im Vollzug berichten. Die Ausführungen werden vor allen Dingen für die Politiker und Verantwortlichen aus Verwaltungen von größtem Nutzen sein.

Über die Ausbildung von Ölfeuerungskontrolleuren referiert Herr P. Schaetzle. Als Präsident der Fachkommission für diese Ausbildung tritt er auf den Kursstoff ein, welcher heute gedruckt vorliegt[6]. Es blieb der Schweizerischen Vereinigung für Gesundheitstechnik vorbehalten, bis heute nahezu 800 Ölfeuerungskontrolleure an über 12 Kursen ausgebildet zu haben. Hier wurde praktische Arbeit auf dem Sektor der Lufthygiene geleistet.

Herr R. Rivar berichtet über «Die Organisation einer Ölfeuerungskontrolle aus der Sicht der kantonalen und der kommunalen Verwaltung». Es wird hier aufgezeigt, wie die Verwaltung für die rationelle Abwicklung dieser Aufgabe vorzugehen hat.

Mit dem Thema «Wie sieht die Ölfeuerungsbranche die Lufthygieneprobleme?» legt Herr A. Keller dar, was bereits schon geleistet worden ist und was in Zukunft noch zu geschehen hat. Erfreulicherweise arbeitet die Branche recht eng und konstruktiv mit den Lufthygienikern zusammen.

Zum Schluß und als 8. Referat bringt Herr W. Brocke, Direktor der Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Essen, Ausführungen über «Erfahrungen über die Ölfeuerungskontrolle in Deutschland». Nordrhein-Westfalen war das erste Land auf der Welt, das, angeregt durch die Arbeiten aus der Stadt Zürich, die Ölfeuerungskontrolle als obligatorisch erklärt hat. Während Jahren werden dort die Prüfungen durch die Kaminfeger vorgenommen, und es dürfte für uns interessant sein, welche Erfahrungen und Erkenntnisse bei der Ölfeuerungskontrolle in Deutschland gewonnen worden sind.

Die Veranstaltung ist nicht nur für angehende Ölfeuerungskontrolleure gedacht, sondern ganz speziell für Gemeindefunktionäre, Politiker, aber auch für Wissenschafter und Interessenten auf dem Sektor der Lufthygiene. Es besteht kein Zweifel, daß die Tagung dem Gedanken der Ölfeuerungskontrolle neuen Auftrieb verleihen wird, und es ist sehr zu hoffen, daß der eine oder andere Politiker oder Verantwortliche aus einer kommunalen oder kantonalen Verwaltung motiviert wird, die Ölfeuerungskontrolle in seinem Bereich ebenfalls einzuführen. Denn, wo nicht kontrolliert wird, kann auch nicht geahndet werden. Es dürfte jedermann klar sein, daß eine richtige Brenner- und Kesselkonstruktion, die speziell auf die Belange der Lufthygiene Rücksicht nimmt, mithilft, unsere Luftbelastung durch Schadstoffe zu reduzieren. Aber ebenso klar und durch die Erfahrung erhärtet ist die Tatsache, daß infolge der Trägheit des einzelnen noch nichts Aktives geschieht. Die Ölfeuerungskontrolle ist somit eine der wichtigsten und auch der dringendsten Maßnahmen auf dem Gebiete der kommunalen Hygiene.

Fernwärmeversorgung

1. Problematik der Wärmeversorgung

In unserem Lande wurde bis anhin in der Beschaffung von Wärme sehr individuell vorgegangen. Dies beginnend beim Heizen eines Einfamilienhauses bis und mit der Wärmeversorgung eines größeren Industriebetriebes. Der Gedanke, Wärme gemeinschaftlich zu produzieren und dann dem einzelnen Konsumenten zuzuführen, konnte in der Schweiz nicht recht Fuß fassen. Von einigen wenigen Beispielen abgesehen, kennen wir die Fernwärmeversorgung nur aus dem Auslande. Dort sind die nordischen Staaten, aber auch Deutschland, und nicht zuletzt die Oststaaten, beispielhaft vorangegangen. In vielen Städten gibt es recht ausgedehnte Fernwärmeverteilnetze, dies analog einer Wasserversorgung oder einem Kanalsystem. Sehr oft wird die Wärmeproduktion gekoppelt mit der Elektrizitätserzeugung, was sehr wirtschaftliche Betriebe, aber auch gute Gesamtauslastung der Anlage gewährleistet.

Heute ist allgemein bekannt, daß die Fernwärmeversorgung einen aktiven Beitrag zum Schutze unserer Umwelt und im besonderen zur Verhinderung ungebührlicher Luftverschmutzungen darstellt. Dies hatte auch die Schweizerische Vereinigung für Gesundheitstechnik festgestellt; sie beschloß anläßlich der Generalversammlung 1973 vom 30. März betreffend der Förderung der Fernwärmeversorgung folgende Resolution:

> «Der Wärmebedarf hat innerhalb weniger Jahrzehnte um ein Mehrfaches zugenommen. Dies zeigt sich sehr eindrücklich in der stetigen Steigerung des Brennstoffverbrauches und der starken Belastung der Atmosphäre durch die Abgase aus den häuslichen Feuerungen. Dazu kommt die Tatsache, daß viele Heizanlagen schlecht konzipiert oder dann ungenügend gewartet werden. In stark überbauten Gebieten stellen diese die dominierende Quelle der Luftverschmutzung dar.
>
> Die Schweizerische Vereinigung für Gesundheitstechnik beschäftigt sich schon seit langer Zeit mit den Problemen des Umweltschutzes. Sie zeigt sich über die erwähnte Entwicklung sehr besorgt und schlägt als dringliche Maßnahme die konsequente Planung und Einführung der Fernwärmeversorgung sowie der Abwärmenutzung vor. Sie richtet daher den dringlichen Appell an die zuständigen Instanzen und Bauherrschaften, diese Zielsetzungen ernsthaft zu unterstützen.»

Es war daher auch kein Zufall, daß der Verwaltungsrat der PRO AQUA – PRO VITA diese Idee aufgriff und zum Tagungsthema von der Veranstaltung 1974 erhob. Auch der

schweizerische Bundesrat hatte die Bedeutung der Fernwärmeversorgung sehr wohl erfaßt und bestellte eine Spezialkommission mit der Aufgabe, generell die Frage der Ausnützung thermischer Energie in der Schweiz zu studieren.

2. Spezielle Hinweise

Im ersten Referat orientiert Herr Prof. Dr. C. Zangger, Bern, über die Ergebnisse der vom Bundesrat eingesetzten Spezialkommission bezüglich der thermischen Energieverwertung in der Schweiz. Es geht hier darum, die Generallinie aufzuzeigen, wobei die einzelnen Aspekte über die zeitliche Abwicklung des Gesamtplanes erläutert werden sollen. Es werden aber auch Hinweise gegeben, was die Kantone, größere Agglomerationen oder auch Städte und nicht zuletzt die Industrie für Zukunftsaufgaben auf diesem Gebiet haben.

Chefingenieur Herr O. Hartmann, Motor Columbus, Baden, orientiert über «Fernwärmeversorgung einer Neusiedlung». Es handelt sich hier auf der einen Seite um eine generelle Modellstudie, wie eine solche Aufgabe angepackt, aber auch gelöst werden kann. Der Referent erläutert die Problemstellung und gleichzeitig ihre praktische Verwirklichung. Die behandelten Beispiele sind realistisch und stützen sich auf Erfahrungen im Ausland ab. Dabei handelt es sich um schweizerische Vorschläge, die auf unsere besonderen Gegebenheiten Rücksicht nehmen.

Zur Sanierung lufthygienisch schlechter Zustände kann aber auch die Fernwärmeversorgung etwas beitragen. Es ist durchaus möglich, auch ein bereits überbautes Areal nachträglich noch mit Fernwärme zu versorgen. Die dabei auftretenden Probleme werden von Herrn H. Leimer, dipl. Ing. ETH, Gebrüder Sulzer AG, Winterthur, aufgezeigt. Es werden dabei konkrete Vorschläge gemacht und technische Lösungen erläutert, um Städte oder auch Bauherrschaften zu motivieren, auch nachträglich, nach Erstellung der Bauten, an die Realisierung einer Fernwärmeversorgung zu gehen.

Als recht unkonventionelle Lösung muß die «Kombination Fernwärmeversorgung und direkte elektrische Heizung» bezeichnet werden. Hierüber berichtet Herr Hohl, Ingenieur bei der Direktion Energieerzeugung der BBC, Baden. Es kann durchaus auch ein anderer Weg beschritten werden und anstatt ein Fernwärmenetz ein leistungsfähiges Stromnetz für die Wärmeversorgung konzipiert werden. In vielen Fällen, und dies speziell bei etwas auseinanderliegenden Siedlungen, könnte diese sicher originelle Idee zum Tragen kommen.

Eine sehr große Erfahrung über die Fernwärmeversorgung konnte in der Stadt München seit Jahrzehnten gesammelt werden. Herr F. Linder, dipl. Ing., München, berichtet daher über «Bisherige Entwicklung und Erfahrungen der Fernwärmeversorgung in München». Es ist bekannt, daß in verschiedenen Gebieten Münchens in lufthygienischer Hinsicht eine wesentlich bessere Situation nur dank der Fernwärmeversorgung erreicht werden konnte. Das bereits recht umfangreiche Leitungsnetz wird konstant erweitert, und nach einem weitgesteckten Plan werden auch in München weitere Fernwärmezentralen gebaut. Es kann sicher für jedermann recht interessant sein, die Konzeption unserer nördlichen Nachbarn näher erläutert zu erhalten.

3. Schlußbemerkungen

Die Veranstalter sind sich durchaus bewußt, daß die fünf Referate das Thema der Fernwärmeversorgung keineswegs erschöpfend behandeln werden. Dennoch glauben wir, einen echten Beitrag für den Umweltschutz damit zu liefern, und erwarten, daß recht viele Behördevertreter, aber auch Politiker und nicht zuletzt Fachleute aus Industrie und Wirtschaft an der Tagung recht wertvolle Hinweise und Ideen erhalten werden. Hoffen wir sehr, daß der Tagung ein guter Besuch beschieden sei und daß recht bald in unserem Lande der hier gesäte Samen zu keimen beginnt. Dazu kommt noch, daß wir auf dem Gebiete der Fernwärmeversorgung sehr viel nachzuholen haben, wobei wir auf die reichen Erfahrungen des Auslandes aufbauen können.

Literaturverzeichnis

1 W. Heß, Die Untersuchung von Ölfeuerungsanlagen in Zürich, *Kommunalwirtschaft 1964*, Heft 4.
2 W. Heß, *Statistische Analysen von über 11 000 kontrollierten Ölfeuerungen*, SVG-Schriftenreihe Nr. 34 *.
3 *Richtlinien zur Kontrolle von Ölfeuerungen der Eidgenössischen Kommission für Lufthygiene*, Sonderdruck aus der Beilage B, Nr. 1/1969, zum *Bulletin des Eidgenössischen Gesundheitsamtes* vom 8. Februar 1969.
4 W. Heß und P. Glogg, *Die Meßmethoden zur Kontrolle von Ölfeuerungen*, Sonderdruck aus der Beilage B, Nr. 5/1970, zum *Bulletin des Eidgenössischen Gesundheitsamtes* vom 19. September 1970.
5 *Richtlinien über die Auswurfbegrenzung bei Haus- und Industriefeuerungen des Eidgenössischen Departementes des Innern vom 7. Februar 1972.*
6 *Ölfeuerungsanlagen und Lufthygiene*, SVG-Schriftenreihe Nr. 32 *.

* Zu beziehen bei der Schweizerischen Vereinigung für Gesundheitstechnik (SVG), Postfach, 8035 Zürich.



Kontroll- und Überwachungsaufgaben auf dem Gebiet der Luftreinhaltung

Von B. Böhlen *

1 Einleitung

Anläßlich der PRO AQUA – PRO VITA 1974 wird ein Teil der Fachtagung der Sektion «Luft» dem Thema «Kontroll- und Überwachungsaufgaben auf dem Gebiet der Luftreinhaltung» gewidmet sein.

Mit sechs Vorträgen werden durch bestausgewiesene Experten Probleme behandelt, wie sie sich aufgrund der neuesten Erkenntnisse bei der Luftüberwachung, der Luftqualitätsunter-

* PD Dr. sc. techn. Bruno Böhlen
Vizedirektor des Eidgenössischen Amtes für Umweltschutz
Bern

suchung, der Erhebung von Emissionskatastern, der Anwendung von Ausbreitungsmodellen sowie letztlich bei der eigentlichen Emissionskontrolle ergeben. Das Vortragsprogramm trägt damit der Vielfalt von Kontroll- und Überwachungsaufgaben im Rahmen von Luftreinhalteprogrammen weitgehend Rechnung.

Zweifellos wurde bereits in der Vergangenheit ein erheblicher Aufwand für derartige Aufgaben betrieben. In Zukunft wird es wohl unumgänglich sein, die Überwachung und Kontrolle zu intensivieren, da diesen im Rahmen eines zielbewußten Umweltschutzes eine hervorragende Bedeutung zukommt. Gerade deshalb ist es aber unerläßlich, daß diese Aufgaben nur mit geeigneten und vertretbaren Mitteln angegangen werden. Mehr denn je gilt es, Überwachungs- und Kontrollaufgaben zweckmäßig und rationell durchzuführen und die Ergebnisse einer ernsthaften und verantwortungsbewußten Prüfung zu unterziehen.

2 Zielsetzungen der Luftreinhaltung in der Schweiz

Die Zielsetzungen des Umweltschutzes in der Schweiz basieren auf den beiden Grundsätzen,

- die Umweltbelastung gesamthaft nicht mehr zunehmen zu lassen,
- die Umweltbelastung, wo immer möglich, herabzusetzen.

Diese Grundsätze wurden bereits 1971 von der Eidgenössischen Kommission für Lufthygiene formuliert und haben selbstverständlich auch für die Reinhaltung der Luft Gültigkeit.

Die beiden Grundsätze bilden die Basis einer flexiblen Luftreinhaltestrategie. Allerdings bedarf ihre Anwendung einer differenzierten Konkretisierung.

3 Instrumente der Luftreinhaltung

Es läßt sich nicht übersehen, daß als Grundlage für umfassende Luftreinhaltemaßnahmen Daten erforderlich sind über

- den Zustand der Luftqualität,
- den Zustand der räumlichen und zeitlichen Intensität von Emissionen,
- die verfügbaren Technologien zur Reinhaltung der Luft,
- Wachstumsgrößen und Entwicklungstendenzen, die die Luftqualität beeinflussen.

Dem Ist-Zustand werden Zielsetzungen gegenübergestellt, wobei die erwähnten Grundsätze als solche Zielsetzungen aufzufassen sind.

Um das Erreichen der Zielsetzungen zu gewährleisten, können verschiedene Strategien gewählt werden. Maßgebend für die Wahl der geeignetsten Strategie muß nun aber wohl immer der Grundsatz sein:

> Es ist diejenige Strategie zu wählen, die das Erreichen der gestellten Zielsetzung gewährleistet, und dies mit einem minimalen Aufwand.

Diese optimale Strategie muß selbstverständlich durch Erfolgskontrollen auf ihre Wirksamkeit hin überprüft werden. In diesem Rahmen sind Überwachungs- und Kontrollaufgaben von fundamentaler Bedeutung.

Einerseits kann es darum gehen, den Zustand der Luft durch Immissionsmessungen zu qualifizieren. Anderseits stellen Kenntnisse über den Zustand der räumlichen und zeitlichen Verteilung von Emissionen in der Form von Emissionskatastern ein unerläßliches Planungsinstrument für Luftreinhaltemaßnahmen dar.

Immissionsmessungen dienen in erster Linie dazu, die Immissionsbelastung eines Gebietes oder aber die von Einzelanlagen verursachten Immissionen zu ermitteln. Die Zielsetzungen derartiger Überwachungs- und Untersuchungsaufgaben können im wesentlichen die folgenden sein:

- Luftqualitätsprüfung im Vergleich zu Immissionsgrenzwerten
- Überprüfung der Wirksamkeit technischer, planerischer und organisatorischer Maßnahmen durch Trendanalysen
- Ermittlung der Grundbelastung eines Gebietes als Basis für planerische Maßnahmen

Immissionsmessungen vermögen unter gewissen einschränkenden Voraussetzungen Hinweise auf mögliche Expositionen zu geben und können aus lufthygienischer Sicht von Interesse sein. Als maßnahmenlenkendes Instrument kommt ihnen zweifellos aber nur eine begrenzte Bedeutung zu.

Emissionsmessungen und Emissionskataster sind diesbezüglich von direktem Interesse, lassen sich doch damit Emissionen hinsichtlich Art sowie zeitlicher und räumlicher Intensitätsverteilung eindeutig charakterisieren.

Grundsätzlich sind zwar Emissionen und Immissionen über den Vorgang der meteorologischen Ausbreitung direkt miteinander verknüpft. Immissionen lassen sich aufgrund der Emissionen vorausberechnen. Dies setzt aber eine genauere Kenntnis des Ausbreitungsvorgangs voraus.

4 Überwachung und Kontrolle

Die generellen Zielsetzungen der Luftreinhaltemaßnahmen bestehen darin, dem Menschen und seiner natürlichen Umwelt eine ausreichende Luftqualität zu sichern, wobei diese durch immissions- wie emissionsseitige Belastungsgrenzwerte gekennzeichnet werden kann. Um die Einhaltung entsprechender Vorschriften und Auflagen zu gewährleisten und außerdem um Unterlagen für kurzfristige Entscheidungen und als Hilfe für längerfristige Planungen bereitzustellen, sieht wohl jede Gesetzgebung über die Reinhaltung der Luft die Überwachung und Kontrolle von Emissions- und Immissionssituationen vor, wenn auch mit unterschiedlichen Akzenten.

Je nach Zielsetzung dieser Überwachungs- und Kontrollaufgaben ergeben sich hinsichtlich Umfang und Art der Datenerhebung recht unterschiedliche Anforderungen an den Aufwand sowie an die Meßsysteme.

Zweifellos würde eine umfassende kombinierte Emissions- und Immissionsüberwachung allen Bedürfnissen am ehesten gerecht und würde damit den Idealfall der Überwachung darstellen. Es ist aber realistisch, anzunehmen, daß auch für die Belange der Luftreinhaltung stets nur begrenzte Mittel zur Verfügung stehen werden. Der Aufbau der Überwachung und Kontrolle muß deshalb mit aller Sorgfalt geplant und auf ihre tatsächliche Notwendigkeit geprüft werden.

Im Sinne dieses breiten Fragenkomplexes ist das Vortragsprogramm «Kontroll- und Überwachungsaufgaben auf dem Gebiet der Luftreinhaltung» aufgebaut. Es soll damit nicht nur der Vorgang Emission – Ausbreitung – Immission diskutiert, sondern die wesentlichen Elemente einer wirksamen Luftreinhaltung dargestellt und hinsichtlich ihrer Bedeutung verglichen werden.



Umweltschutz durch verbesserte Infrastruktur

Von G. Degischer*

Der Club of Rome hat in seinem Bericht *Die Grenzen des Wachstums* mit aller Deutlichkeit auf die Gefahren des unkontrollierten Wachstums und der damit verbundenen Umweltverschmutzung hingewiesen[1]. Niemand wird die qualitativen Schlußfolgerungen dieses Berichtes anfechten. Sicher kann man aber über die quantitativen Schlußfolgerungen diskutieren, denn die Technik hat in der Vergangenheit schon oft bewiesen, daß sie mit Umweltproblemen fertig werden kann, sobald ein Problem erkannt ist.

Grundsätzlich hat man drei Methoden zur Vermeidung bzw. zur Reduktion von Emissionen:

1. Umweltbelastende Produktionsverfahren werden mit Reinigungsstufen ausgerüstet.
2. Einzelne Verfahrensstufen werden geändert.
3. Entwicklung neuer umweltfreundlicher Verfahren.

Die erste Methode behebt meist nur die Symptome, während die zweite und dritte Methode eher die eigentlichen Ursachen bekämpfen. In der Regel sind alle diese Verfahren aber mit einem höheren Energieaufwand und komplizierter Infrastruktur verbunden. Anhand ausgewählter Beispiele werden technische Lösungen von Abgasproblemen, im speziellen SO_2- und HCl-Emissionen, in der chemischen Grundindustrie aufgezeigt.

1 Das SO_2-Abgasproblem

Menge und Auswirkung von SO_2-Emissionen gehören sicher zu den bedeutendsten in jedem industrialisierten Land. Die Hauptmenge stammt aus der Energieerzeugung (thermische Kraftwerke, Heizungen). Im Vergleich dazu ist der Anteil der chemischen Industrie, inklusive Schwefelsäureanlagen, sehr gering. Trotzdem werden seit Jahren alle Anstrengungen unternommen, um diese Emissionen weiter und weiter zu verringern.

1.1. Das Endgas in Kontakt-Schwefelsäureanlagen

Nach dem bekannten klassischen Schwefelsäure-Kontaktverfahren wird ein Schwefeldioxid und Sauerstoffhaltiges Gas in Mehrstufen-Kontaktöfen zu Schwefeltrioxid umgesetzt. Man erreicht Umsätze von 97 bis 98%. Lange Zeit wurde das nach der Absorption des SO_3 verbleibende SO_2 unmittelbar mit den Endgasen in die Atmosphäre abgeleitet. Die SO_2-Konzentration in den Endgasen ist etwa gleich groß wie bei kohle- oder schwerölgefeuerten kalorischen Kraftwerken.

Bald wurde aber erkannt, daß man die Umweltbelästigung durch ein SO_2-haltiges Abgas auf ein Minimum beschränken sollte, und man suchte nach Sanierungsmöglichkeiten. Der naheliegendste Schritt war der Einbau einer Reinigungsstufe. Es wurden Endgaswäschen mit NaOH, $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $MnSO_4$, u.a. vorgeschlagen[2].

* Dr. Gerhard Degischer
Forschungschemiker der Säurefabrik Schweizerhall
4133 Schweizerhalle

Erst mit der Einführung des Doppelkatalyseverfahren, bei dem die SO_2-zu-SO_3-Umsätze auf $\geqslant 99{,}7\%$ gesteigert wurden, konnte das Problem befriedigend gelöst werden[3].

In der Praxis heißt das, daß die SO_2-Konzentration in den Endgasen, verglichen mit früheren Werten, auf ein Zehntel reduziert wurde und heute weniger beträgt als die meisten thermischen Kraftwerke mit schwefelarmen fossilen Brennstoffen (S-Gehalt $\leqslant 1\%$) erreichen können. Tabelle 1 bringt eine Gegenüberstellung der SO_2-Emission einer Schwefelsäureanlage mit Normalkatalyse und Doppelkatalyse.

Tabelle 1

	% SO_2 im Endgas	grSO_2/Nm³ Endgas	Absolut bei 200 tato H_2SO_4-Anlage in kg SO_2/Std.
Normalkatalyse	0,13 bis 0,16	3,8 bis 4,7	110 (bei 3,8 gr SO_2/Nm³)
Doppelkatalyse	0,028	0,82	14

Bereits bei der Verbrennung von 0,56 t Heizöl/Std. (1,25% S-Gehalt) entsteht die gleiche Schwefeldioxid-Abgasmenge wie bei der Produktion von 8,3 t Schwefelsäure/Std. nach dem Doppelkatalyseverfahren.

Der theoretische Umsatz eines 10prozentigen SO_2-Gases mit Luft ist im Temperatur-Umsatz-Diagramm Abb. 1 dargestellt (Kurve G).

Das SO_2-haltige Gas wird dort in Reaktionsphasen ($U_1 \ldots U_4$) und Kühlphasen ($K_1 \ldots K_4$) zum Endumsatz X_4 geführt. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß man zur Erhöhung des Endumsatzes X_4 insgesamt zwei Maßnahmen verwenden kann:

a) Herabsetzen der Eintrittstemperaturen

T_{E_1}, T_{E_2}, T_{E_3}, T_{E_4};

b) Erhöhung der Steigung der Umsatzgeraden

U_1, U_2, U_3, U_4.

Die Eintrittstemperatur des Gases in die einzelnen Horden dürfen nicht kleiner als die Anspringtemperatur des Katalysators sein (üblich etwa 400°C).

Die Steigung der Umsatzgeraden wird durch die Gleichung bestimmt:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{C_g}{C_{SO_{2E}} \Delta H} .$$

Hier bedeuten C_g die spezifische Wärme des Gases, ΔH die Reaktionsenthalpie, bezogen auf SO_2, und $C_{SO_{2E}}$ die Eintrittskonzentration von SO_2 im Gas. Da die ersten beiden Größen physikalisch-chemische Eigenschaften des Gases

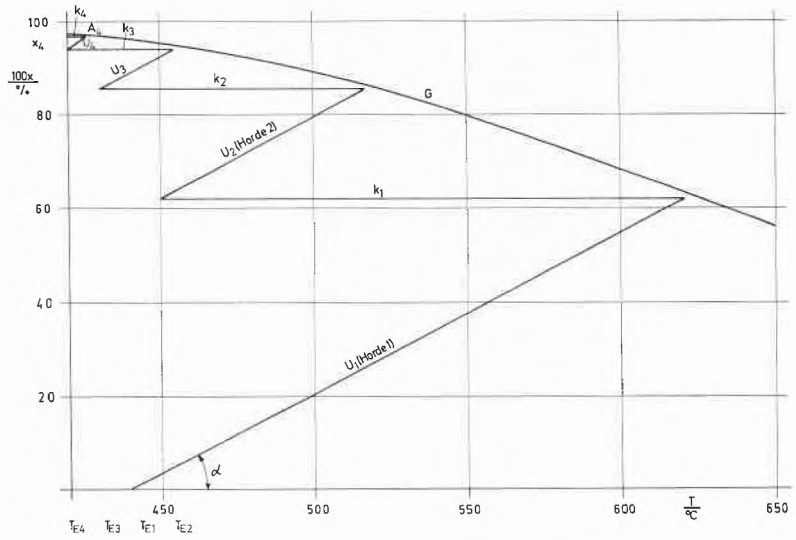


Abb. 1. *X–T*-Diagramm (Normalkatalyse)

sind, kann der Umsatz (Steigung α) nur durch Herabsetzung der SO_2-Konzentration im Eintrittsgas vergrößert werden.

Dieser Effekt wird im Doppelkatalyseverfahren durch Einführung einer Zwischenabsorption sehr elegant erreicht. Die ersten drei Horden werden vom SO_2-Gas wie beim Normalkatalyseverfahren durchlaufen. Vor der vierten Horde wird aber das bisher gebildete SO_3 in einer Zwischenabsorption entfernt. Man verschiebt dadurch die Gleichgewichtskurve und gelangt so zu wesentlich höheren Umsätzen.

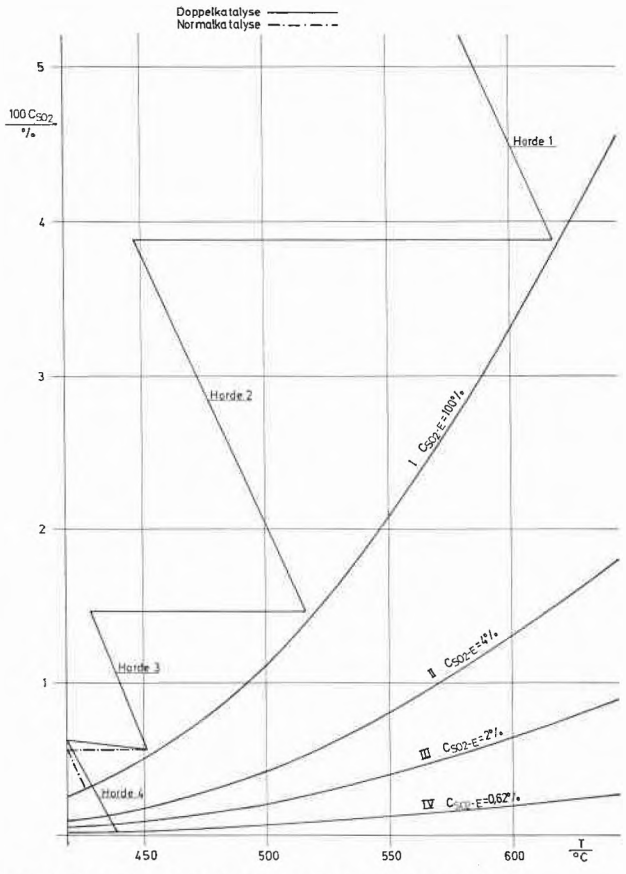


Abb. 2. C_{SO_2}–*T*-Diagramm (Doppelkatalyse, Normalkatalyse)

In Abb. 2 ist der gesamte Prozeß in einem SO_2-Konzentration-Temperatur-Diagramm dargestellt.

In diesem Diagramm verläuft die Umsetzung des 10prozentigen SO_2-Gases in den ersten drei Horden bis zur Gleichgewichtskurve I. Nach der Zwischenabsorption enthält das Gas jedoch nur noch 0,62% SO_2 und Gleichgewichtskurve II gilt. Der theoretische Umsatz wird 99,8% (DK). Zur Illustration ist auch noch der Verlauf der Umsatzkurve ohne Zwischenabsorption (= Normalkatalyse) eingezeichnet. Der theoretische Umsatz beträgt 97% (NK).

Der Kontaktapparat bekam durch das Einfügen der Zwischenabsorption und zusätzlichen Wärmetauscherflächen eine kompliziertere Infrastruktur. Hat man hochprozentige SO_2-Gase zur Verfügung (z. B. 10prozentig aus einer Schwefelverbrennung), so benötigt das Doppelkatalyseverfahren keine fremde Energiezufuhr.

Es sind aber auch schon autotherme Anlagen für relativ verdünnte SO_2-Gase (z. B. 5 bis 6% Röstgase) durch Vorverlegung der Zwischenabsorption konzipiert worden.

In Abb. 3 ist das Schema der Kontakt-Schwefelsäureanlage, wie sie bei der Säurefabrik Schweizerhall realisiert wurde, dargestellt.

Wie bedeutend das Doppelkatalyseverfahren für die Verringerung der SO_2-Emissionen weltweit ist, zeigt folgende Abschätzung:

> Von 1960 bis 1980 wird die Schwefelsäureproduktion von 100 bis 200% ansteigen, die Emission durch Einführung des Doppelkontaktverfahren aber von 100 auf etwa 50% absinken.

1.2. Das Abgas in der Thionylchloridanlage

Obwohl es eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Thionylchlorid (TC) gibt, sind doch alle mit mehr oder weniger großen Mengen Abgas oder Nebenprodukten verbunden:

$$SO_3HCl + SCl_2 \longrightarrow SOCl_2 + SO_2 + HCl \quad (1)$$

$$SCl_2 + SO_3 \longrightarrow SOCl_2 + SO_2 \quad (2)$$

$$SO_2Cl_2 + PCl_3 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_3 \quad (3)$$

Technisch konnte Reaktion (2) von der Säurefabrik realisiert werden. Wie man sofort erkennt, ist die ökologische und ökonomische Abführung des bei Darstellung des Thionylchlorids stöchiometrisch entstehendem SO_2 ein entscheidender Verfahrenspunkt. In der Tat ist ein $\geqslant$ 99,7prozentiges Rezyklisieren möglich.

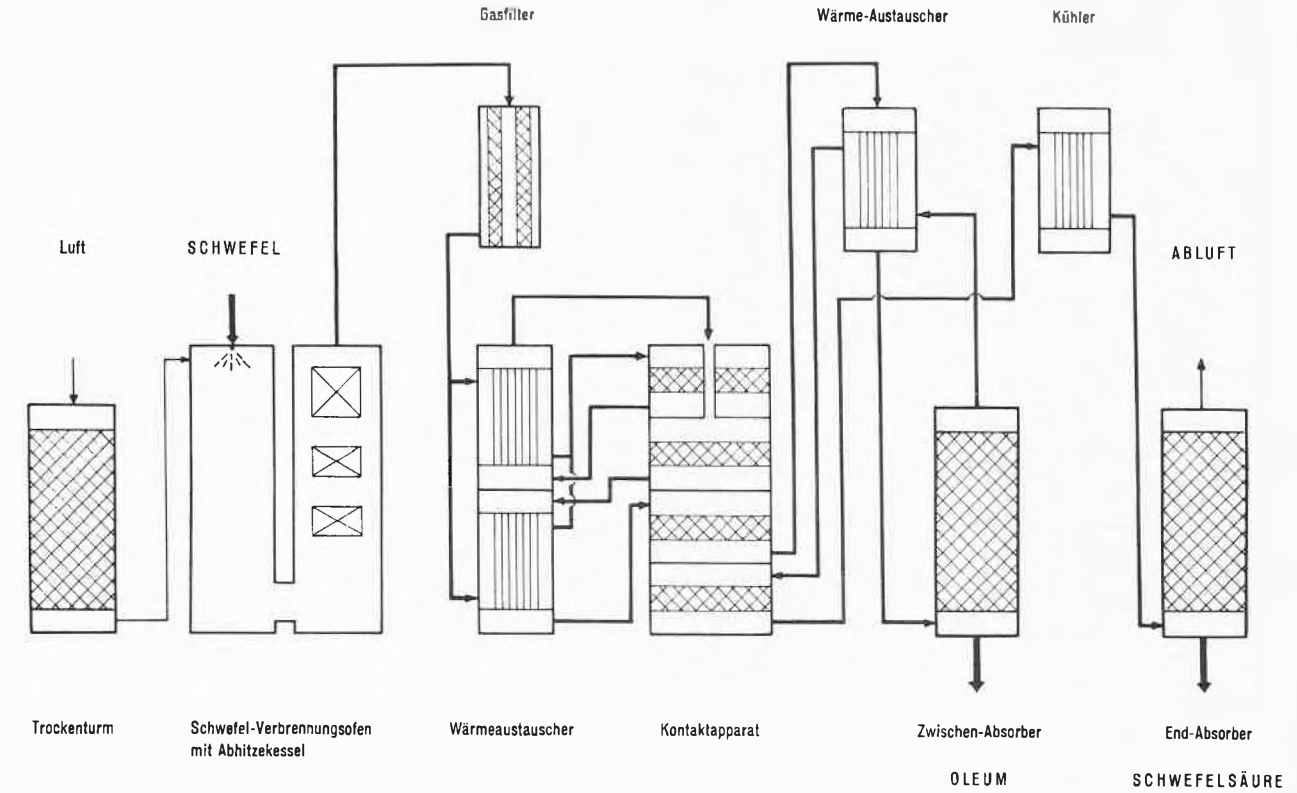


Abb. 3. Schema der Schwefelsäureanlage der Säurefabrik (Doppelkatalyseverfahren Bayer/Lurgi)

Die TC-Abgase, welche noch Spuren von $SOCl_2$, SCl_2, S_2Cl_2, SO_3 enthalten können, werden einer Aufbereitungsanlage zugeleitet, wo alle chlorhaltigen Verbindungen hydrolisiert und praktisch quantitativ abgetrennt werden können.

Das hochreine, hochprozentige SO_2-Abgas kann dann schadlos über eine Trocknungseinheit wieder in die Schwefelsäure-Kontaktanlage eingeführt werden, wo dann die Aufoxidation zu SO_3 in $\geq$ 99,7% Ausbeute (siehe Kapitel 1.1) stattfindet.

Der Schwefelsäure-Thionylchlorid-Verbund ermöglicht also ein höchst effektives «recycling» des TC-Abgases. Es ist ein weiteres Beispiel von Umweltschutz durch kompliziertere Infrastruktur.

2 Das HCl-Abgasproblem

Die meisten technischen Chlorierungsprozesse organischer Verbindungen werden mit Chlor durchgeführt. Die Hälfte des eingesetzten Chlors fällt als stöchiometrisch entsprechende Menge Chlorwasserstoff an. An und für sich wäre ein komplettes «recycling» des im HCl enthaltenen Chlors am erstrebenswertesten. Es sind auch zahlreiche Verfahren beschrieben und im großtechnischen Einsatz[4].

Man denke nur an die Salzsäure-Elektrolyse. In den meisten Fällen ist es aber heute immer noch ökonomischer, Abfall-Chlorwasserstoff auf technisch reine Salzsäure aufzuarbeiten.

2.1. Reine Salzsäure aus Abgas-HCl

Großtechnisch ist das Abgas-HCl aus den Chlorierungen meist hochprozentig und enthält mehr als 90% HCl mit Spuren organischer Verunreinigung.

Eine direkte Absorption dieses Chlorwasserstoffes in Wasser liefert eine sogenannte Abfallsalzsäure, deren Absatzmöglichkeit stark eingeschränkt ist und ein ökologisches Problem darstellt. Technisch reine Salzsäure hat jedoch genügend Anwendungsbereiche, und ihr Bedarf ist noch im Steigen begriffen, da man heute immer mehr bestrebt ist, in chemischen Prozessen als Säure Salzsäure einzusetzen («Abfallschwefelsäureproblem»).

Je nach Konzentration und Verunreinigung der HCl-Abgase ist eines der folgenden Verfahren für die Gewinnung hochreiner Salzsäure vorteilhafter.

a) *Isotherme Absorption:* Dieses Verfahren kann nur bei weitgehend reinem HCl-Gas verwendet werden, da bei der Absorption auch alle organischen Verunreinigungen kondensiert werden.
b) *Adiabatische Absorption*[5]: Die Absorption des HCl-Gases erfolgt zumindest in den unteren Dritteln des Absorptionsturmes mit siedender Salzsäure. Die organischen Verunreinigungen gelangen nicht zur Kondensation und werden mit den Brüden am Kopf der Kolonne ausgetragen.
c) *Adiabatische Aufstärkung von Dünnsäure:* Die in der Dünnsäure enthaltenen organischen Verunreinigung werden während der Aufstärkung mit reinem HCl-Gas in der adiabatischen Kolonne analog b) mit den Brüden ausgetragen.
d) *Wasserdampfdestillation*[6]: Die organischen Verunreinigungen werden durch Einblasen von Wasserdampf abgetrennt, und die zurückbleibende reine Salzsäure wird durch Destillation aufkonzentriert.

2.2. Reine Salzsäure aus HCl/SO_2-Abgas

Bei der Herstellung von Säurechloriden aus Carbonsäure und Thionylchlorid sowie bei Chlorierungen mit Sulfurylchlorid entsteht immer ein äquimolares SO_2/HCl-haltiges Abgas.

$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl \quad (4)$$

$$RCH_2{-}R + SO_2Cl_2 \longrightarrow RCHClR + SO_2 + HCl \quad (5)$$

Daneben enthält dieses Abgas noch organische Spuren sowie Reste des Chlorierungsmittels. An die Abgas-Aufbereitungsanlage werden dann folgende Anforderungen gestellt:

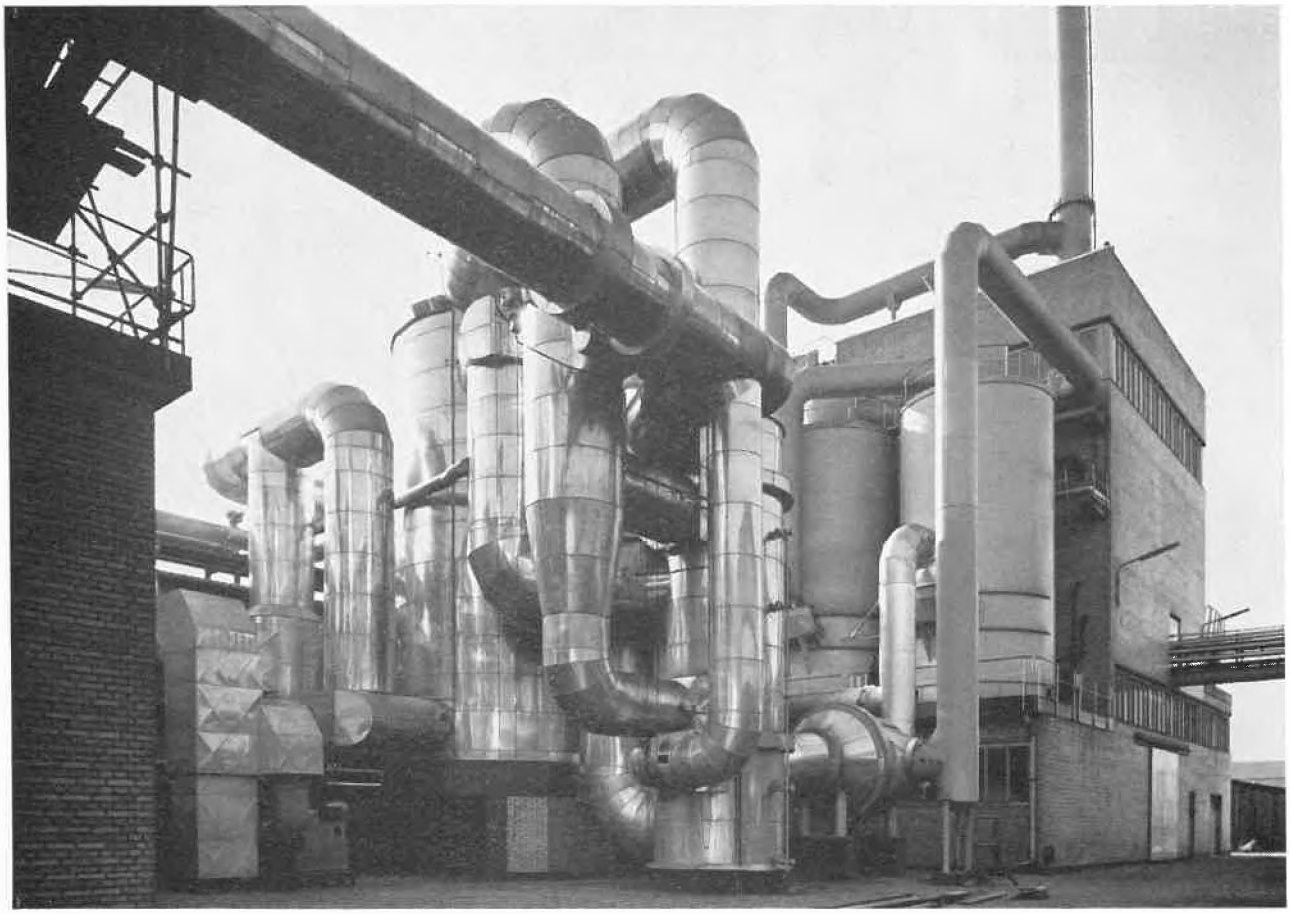


Abb. 4. Kontakt- und Absorbergruppe der Schwefelsäureanlage

- Entfernung aller organischen Spuren
- Hydrolyse von Chlorierungsmittel-Spuren
- Quantitative Trennung von SO_2- und HCl-Gas

Es wurden schon mehrfach Wasch- und Hydrolyseeinheiten vorgeschlagen, die die ersten beiden Punkte erfüllen können[6].

Für die SO_2/HCl-Gas-Trennung erwies sich der Weg über wäßrige Salzsäure am einfachsten. Je nach Temperatur weist das SO_2 in wäßriger Salzsäure eine mehr oder weniger hohe Löslichkeit auf.

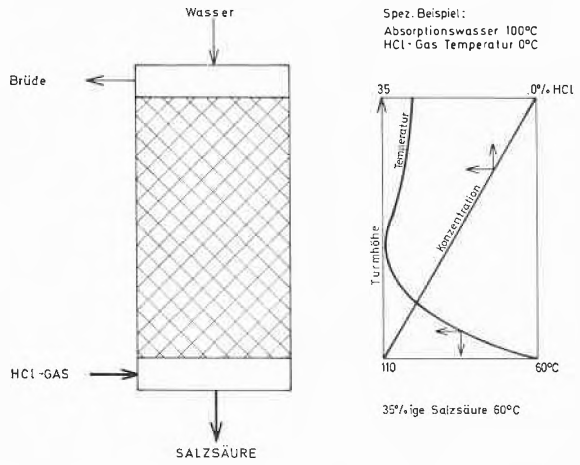


Abb. 5. Adiabatische HCl-Absorption

Tabelle 2

Temperatur °C	% HCl	% SO_2
20	33,8	19.6
40	32,1	5,8
70	30,3	1,9
90	28,7	0,4

Betrachten wir das Schema einer adiabatischen HCl-Absorption, so sind dort Bedingungen gegeben, die eine weitgehende Trennung von HCl und SO_2 ermöglichen (Abb. 5).
Je nach Verdünnung des HCl-Gases ist die maximal erreichbare HCl-Konzentration wie folgt:

Tabelle 3

HCl-Gehalt des Abgases Vol-% HCl	Maximal erreichbare Salzsäure%
100	35,0
50	35,2
20	35,7
10	36,0

Die Salzsäureaustrittstemperatur bestimmt nicht nur die eigentliche HCl-Konzentration, sondern auch die Menge noch gelösten SO_2. Für höhere Ansprüche bedarf diese Säure einer weiteren Reinigung. Das kann z. B. nach Verfahren d, Kapitel 2.1, geschehen.

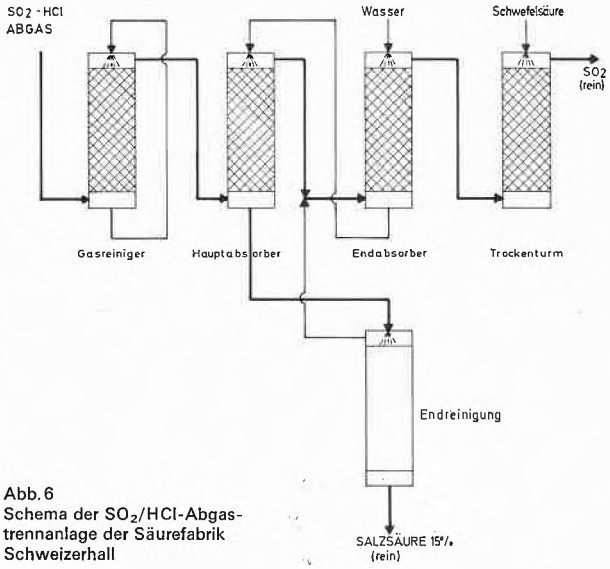


Abb. 6
Schema der SO_2/HCl-Abgastrennanlage der Säurefabrik Schweizerhall

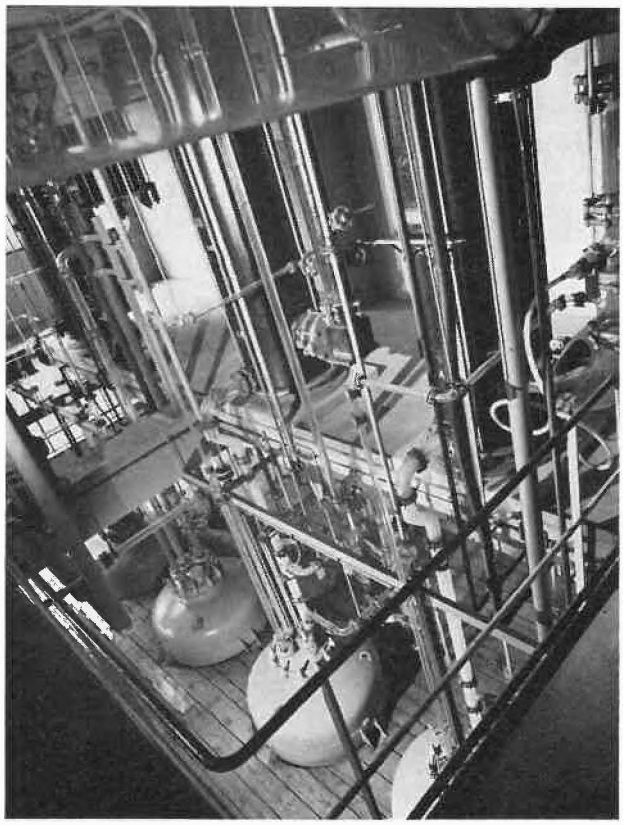


Abb. 7. Gasreinigungs- und Absorptionseinheit der Abgastrennanlage

3 Bedeutung der Infrastruktur am Umweltschutz der Säurefabrik

Je höher ein Produkt veredelt ist, desto komplizierter wird die Infrastruktur für das umweltfreundliche «recycling» der Nebenprodukte. In Abb. 8 sind die Zusammenhänge für die in der Säurefabrik durchgeführten Chlorierungsreaktionen aufgezeigt.

Die Schwefelsäure-Doppelkontaktanlage und die Chloralkalielektrolyse/Salzsäure-Synthese sind die Grundpfeiler des Systems. Sie liefern Cl_2 und SO_2 bzw. SO_3 für die Herstellung der Chlorierungsmittel (SO_2Cl_2, $SOCl_2$, Cl_2). Sie übernehmen aber auch die wichtige Aufgabe der Abgas-(SO_2)- bzw. Abfallsäure-(HCl-Dünnsäure)-Aufarbeitung.

Ohne diesen Verbund ist die Durchführung der Chlorierungsreaktionen nur mit einer großen Umweltbelastung möglich.

Eine Abschätzung zeigt, daß die Vernichtung der Abgase mit Natronlauge und Hypochlorit pro kg Säurechlorid etwa 2,5 kg Natriumsulfat und Natriumchlorid liefert. Diese müßten dem Abwasser übergeben werden. Neben den ökologischen Gesichtspunkten sprechen aber auch ökonomische Gründe für das «recycling». Trotz der hohen Investitionskosten für die kompliziertere Infrastruktur wird es heute immer attraktiver, mit den steigenden Rohstoffkosten alle Abfallprodukte wieder aufzuarbeiten [7].

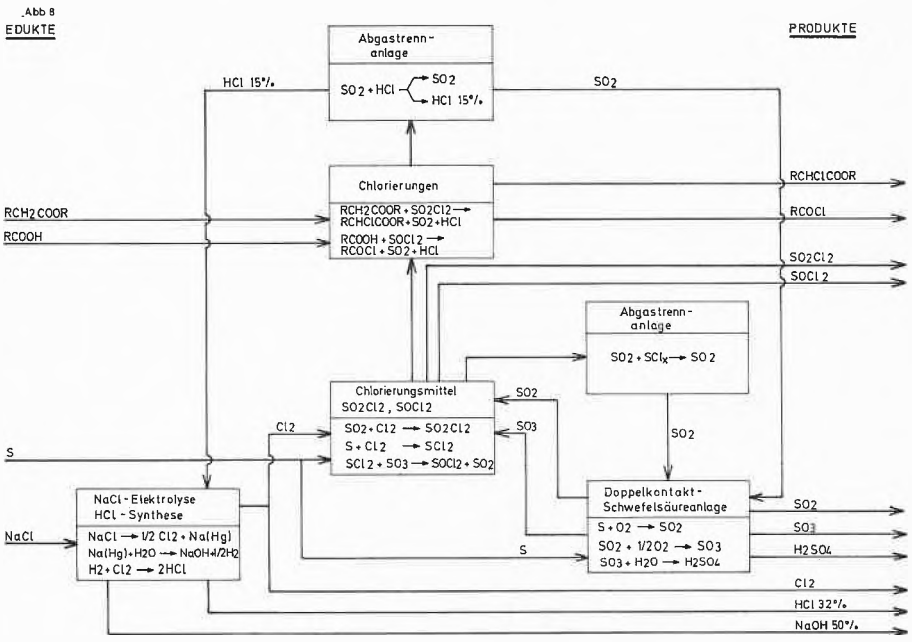


Abb. 8. Das Abgas-Recycling bei Chlorierungsprozessen (Säurefabrik Schweizerhall)

Obwohl die oben angegebenen Aufarbeitungsprinzipien theoretisch einfach sind, ergeben sich in der praktischen Realisierung oft große Schwierigkeiten. So werden an die Abgastrennanlagen, die reines SO_2-Gas bzw. verdünnte Salzsäure liefern, hohe Anforderungen gestellt. Die Endprodukte SO_3 bzw. Schwefelsäure und konz. Salzsäure sollten ja in der gewohnten Reinheit anfallen. Wie die mehrjährige Praxis zeigt, bedarf es einer ebenso intensiven Überwachung der Abgasaufbereitungsanlage wie der eigentlichen Produktionsanlage, um die obigen Forderungen zu erfüllen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es technisch und wirtschaftlich möglich ist, SO_2 und HCl-haltiges Abgas aus Chlorierungsreaktionen in eine Schwefelsäure- bzw. Salzsäureanlage zu rezyklisieren und auf hochwertige Frischsäure aufzuarbeiten.

Literatur

1 Dennis Meadows, *Die Grenzen des Wachtums*, Bericht des Club of Rome zur Lage der Menschheit, Deutsche Verlagsanstalt, 1972.

2 A.V. Slack, *Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases*, Noyes Data Corporation, New Jersey 1971, S. 20–85.

3 H. Wert, *Chemie-Ing.-Techn. 37* (1965) 99. G. Rowedder, *Chem. Rdsch. 21* (1968) Nr. 33. M. Sittig, *Sulfuric Acid Manufacture and Effluent Control*, Noyes Data Corporation, New Jersey 1971, S. 190–223.

4 K. Kerger, *Chemie-Ing.-Techn. 43* (1971) 167. *Industrial World 1973*, 30.

5 R. Vieweg, *Chem. Techn. 12* (1960) 188 und 525.

6 Dr. Czernotzky, Dipl. Chem. Bennewitz, zitiert in R. Vieweg, *Chem. Techn. 14* (1962) 107. Säurefabrik Schweizerhall, unveröffentlicht.

7 Dechema/SCI-Symposium, zitiert in *Chemie-Ing. Techn. 45* (1973) 1082.



Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre unter besonderer Berücksichtigung niedriger Aromaten*

Von E. Merian**

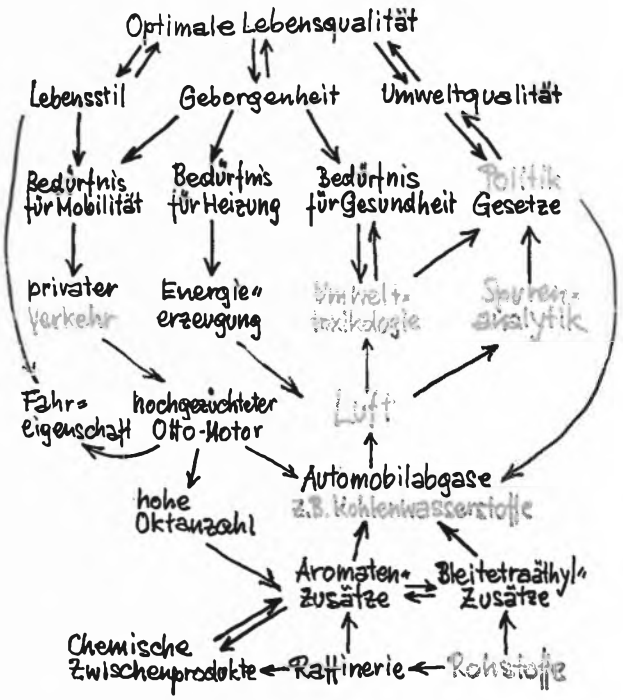
1. Einleitung

Je nach Standort des Betrachters kann das Thema «Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre» als Teilfrage z.B. des Subsystems «Rohstoffverbrauch», des Subsystems «Verkehr und Autoabgase» oder des Subsystems «Luftbelastungen» aufgefaßt werden, um nur einige Subsysteme zu nennen. Alle überschneiden sich und sind wiederum Teile eines Gesamtsystems, in dem wir leben und mit dem wir uns auseinandersetzen müssen.

Gesellschaftspolitisch ist nach H. U. Scherrer *et al.*[1] eine optimale Lebensqualität anzustreben, welche sich aus einem ausgewogenen Verhältnis von Lebensstil, Umweltqualität und Geborgenheit ergibt. Der Mensch ist somit gezwungen, gewisse Kompromisse und gewisse Risiken einzugehen. Die Umweltforschung soll uns u. a. erlauben, Risiken abzuschätzen und ausgewogene optimalisierte Lösungen von Umweltproblemen zu finden. In Abb. 1 wurde versucht, das Subsystem «Automobilabgase» in diesen Zusammenhängen zu sehen.

Interessant ist vielleicht noch festzuhalten, daß von 260 an Hochschulen, eidgenössischen, kantonalen und kommunalen Institutionen in Ausführung begriffenen Projekten auf den Gebieten «Umweltchemie», «Spurenanalytik» und «Umwelttoxikologie» 83 = 32% Luftuntersuchungen, 51 = 20% organische Belastungen (davon *expressis verbis* Benzol, Toluol und/oder Xylol 6 = 3%) und 63 = 24% Schwermetalle (davon *expressis verbis* Blei 24 = 9%) betreffen.

Abb. 1. Subsystem Automobilabgase



Während über Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Ozon, Blei und polyzyklische Aromaten in der Atmosphäre relativ viel bekannt ist – wobei natürlich trotzdem noch Wissenslücken bestehen –, wurde über Benzol, Toluol und/oder Xylol

* Vortrag, gehalten am 28. Januar 1974, am Institut für Hygiene- und Arbeitsphysiologie, ETH Zürich

** Dr. Ernest Merian
Mitglied des Vorstandsausschusses der Schweizerischen Gesellschaft für Umweltschutz
Mitglied des Vorstands der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung
(Projektleiter: Erfassung der Umweltforschungstätigkeit)

[1] *Schweiz. Bauztg. 91* (1973) Nr. 50, S. 1220.

und deren Wirkung bei Inhalation wenig publiziert. Eine Literaturrecherche im Sommer 1973[2] bei der Environmental Protection Agency, Triangle Research Institute (N.C.), druckte 124 Zitate aus. Von diesen befaßten sich 72 nicht mit Benzol, Toluol oder Xylol, was auf die Problematik von computerisierten Literaturdokumentationen hinweist, welche oft sehr viel Ballast enthalten. Von den 52 relevanten Zitaten stammten 24 aus der Sowjetunion, 15 aus den USA, 8 aus Japan und der Rest aus der Tschechoslowakei, Deutschland, Frankreich und Australien. Viele betrafen gewerbehygienische Untersuchungen. Benzol ist natürlich auch in mehreren Standardtoxikologiewerken erwähnt. Außerdem sei auch auf die *Air Quality Criteria for Hydrocarbons 1970* des U.S. Departments of Health, Education and Welfare verwiesen.

2. Relevanz von Umweltbelastungen

Bekanntlich gibt es etwa 1000 Haushaltsgifte, etwa 1200 Lebensmittelfremdstoffe, etwa 8000 Industriegifte und etwa 120000 pharmazeutische Produkte. Viele werden nur unter strenger Kontrolle von Fachkundigen eingesetzt, so daß sie außer bei Betriebsunfällen trotz ihrer Toxizität nicht sehr gefährlich sind. Andere gelangen in so niedrigen Konzentrationen in die Umwelt, daß die Belastung für Mensch, Tier und Pflanze unbedeutend ist.

Schwierig ist oft die Interpretation der wissenschaftlichen Befunde, da bei der Analytik Streuungen auftreten und da in der Toxikologie zwischen hygienischen und klinischen Effekten eine ziemlich breite Spanne besteht. Man muß sich über Fehlergrenzen und erforderliche Genauigkeiten immer wieder Gedanken machen, damit Spurenanalytik und Umwelttoxikologie nicht zum Selbstzweck werden. Zur Verbesserung der analytischen Methoden trägt die Beteiligung von spurenanalytisch arbeitenden Instituten an internationalen Ringversuchen wesentlich bei[3].

Kohlenwasserstoffe kommen in natürlicher und künstlicher Form vor (Abb. 2). Eine Unterscheidung zwischen natürlichen und künstlichen Umweltbelastungen kann dabei nur insofern sinnvoll sein, als man zur Verbesserung eines Zustands die Herkunft einer Belastung kennen muß. G. Ourisson[4] von der Université Louis Pasteur, Strasbourg, hat z.B. die organische Chemie der Sedimente untersucht. Nach ihm gibt es in lebenden Organismen etwa 3×10^{12} Tonnen organischen Kohlenstoff, in den Gesteinen der Erde aber etwa $6{,}4 \times 10^{15}$ Tonnen oder 2000 mal mehr. Von diesen Mengen ist allerdings nur etwa 10% Chloroform/Methanol-löslich. Im Ölschiefer findet man relativ viele Kohlenwasserstoffe mit etwa 30 C-Atomen. M. Blumer[5] an der Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole (Massachusetts), arbeitet ebenfalls über organische Verbindungen im Meer, in Sedimenten und Gesteinen und differenziert analytisch zwischen natürlichen und künstlichen Kohlenwasserstoffen. Unter anderem fand er in Böden relativ viel natürliches 3,4-Benzpyren, das bekanntlich in kleinen Mengen cancerogen wirkt (z.B. in einem Mischwald am Cape Cool (Massachusetts) bis zu 1,3 mg/kg). In Gewässern unterschied er Aliphaten mit 15 bis 21 C-Atomen aus raffinierten Ölen und solche mit 17, 19, 21 bis 31 C-Atomen, welche von Algen und Bakterien gebildet werden mußten. Auch K. Grob[6] fand im Oberfächenwasser des Zürichsees neben etwa 2 ppb Autobenzin und 0,05 ppb Tetrachloräther etwa 20 ppt Heptadecan, das von Algen stammt.

Abb. 2. Organischer Kohlenstoff in der Umwelt (global)

Gehalt in lebenden Organismen	3×10^{12} Tonnen
Gehalt in Gesteinen und Sedimenten	6×10^{15} Tonnen
Jährlicher Ausstoß in die Atmosphäre	
Natürliches Methan	5×10^{8} Tonnen
Natürliche Terpene, Isopren	5×10^{8} Tonnen
Raffinerien, Motorfahrzeuge	5×10^{7} Tonnen
Müllverbrennung	2×10^{7} Tonnen
Andere künstliche Emissionen	2×10^{7} Tonnen

3. Subsysteme im Zusammenhang mit Verkehrsabgasen (vgl. auch Abb. 1), Stoffkreisläufe und Massenbilanzen

Nach L. H. Moll[7] beträgt die jährliche Weltemission von Kohlenwasserstoffen 88 Millionen Tonnen (48 Millionen Tonnen aus Raffinerien und Verkehrsfahrzeugen und 25 Millionen Tonnen aus Müllverbrennung). Von diesen sind ein Drittel reaktiv. Demgegenüber gelangen jährlich etwa 1000 Millionen Tonnen natürliche Kohlenwasserstoffe in die Atmosphäre[8], wovon etwa die Hälfte Methan ist und die andere Hälfte Terpene und Isopren umfaßt. Diese sind wenig toxisch und auch relativ ungefährlich, weil sie sich rasch zersetzen. Über Quellen und Anteile, Umfang und Schädlichkeit von Luftverschmutzungen haben in der Schweiz zusammenfassend u.a. E. Grandjean[9] und W. Stumm[10] berichtet. Nach den Schätzungen des letzteren gelangen als Folge des Automobilverkehrs jährlich in der Schweiz etwa 75000 bis 120000 Tonnen Benzin in die Umwelt neben etwa 400 Tonnen ungewollten Ölverlusten und etwa 1600 Tonnen Schmieröl[11]. Bei einem Benzinverbrauch von $2{,}5 \cdot 10^{6}$ Tonnen kann man auf andere Weise errechnen[12], daß allein aus dieser Quelle jährlich in der Schweiz etwa 70000 Tonnen Kohlenwasserstoffe, etwa 1500 Tonnen Bleiverbindungen und etwa 300 kg 3,4-Benzpyren in die Atmosphäre gelangen. W. Stumm[13] und D. Höggar[14] schätzen vergleichsweise, daß jährlich 1200 bis 1400 Tonnen Blei durch Verbrennen von Bleibenzin freigesetzt werden. S. P. Mauch und J. A. Staub beim Büro Basler & Hofmann[15], Zürich, haben ebenfalls den Ausstoß der wichtigsten Luftschadstoffe abgeschätzt (vgl. Abb. 3).

Die gewichteten Emissionen haben insofern nur einen beschränkten Aussagewert, als die Lebensdauer der verschiedenen Umweltbelastungen in der Atmosphäre nicht berücksichtigt wird[17] und als die Wahl des verwendeten E.P.A.-Immissionstoleranzwerts für 24 Stunden auch etwas willkürlich ist. Es ergibt sich aber doch, daß der Straßenverkehr der wichtigste Luftverschmutzer ist und daß die Kohlenwasserstoffe vor Blei, Stickoxiden, Schwefeldioxid, Staub und Kohlenmonoxid am gefährlichsten sind. Bei Berücksichtigung der weiteren Entwicklung (Zunahme des Verkehrs, strengere gesetzliche Vorschriften) wird der Gesamtausstoß an Gesamtkohlenwasserstoffen im Verkehr in Europa etwa konstant bleiben[18].

Nach Stichting Concawe[18] enthalten die Abgase eines europäischen 1900-cm³-Wagens bei Verwendung von Benzin mit 50% Aromaten etwa 20% Aromaten und etwa 25% Olefine. Wie auf den Seiten 256 und 257 gezeigt werden wird, beträgt das Verhältnis zwischen Aliphaten und Aromaten in der Atmosphäre in Los Angeles und in Zürich etwa 4:1. Da die Gesamtkohlenwasserstoffemissionen in der Schweiz – wie erwähnt – zwischen 70000 und 160000 Tonnen jährlich liegen dürften, kann man somit abschätzen, daß davon 20000 bis 30000 Tonen auf volatile Aromaten – d.h. Benzol, Toluol, Xylol usw. – entfallen. Während man bei Belastungen mit Blei, Methan, Kohlenmonoxid und polyzyklischen Aromaten von natürlichen Grundspiegeln ausgehen muß, sind halogenierte Kohlenwasserstoffe und volatile Aromaten rein künstlicher Provenienz.

Bekanntlich bestehen zwischen den Blei- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen, der Konstruktion von Motoren, der Oktanzahl und dem Energieverbrauch Zusammenhänge. Abb. 4 gibt dafür einige Hinweise[19] (vgl. im übrigen auch Abb. 1).

Abb. 3. Emissionen von Luftschadstoffen in der Schweiz, Jahr 1969, in 10000 Tonnen

	Schwefeldioxid		Kohlenwasserstoffe		Kohlenmonoxid		Stickoxide		Staub, Ruß		Total	
	10^4 t	%	10^4 t	%	10^4 t	%	10^4 t	%	10^4 t	%	10^4 t	%
Straßenverkehr	0,7	5	11	68	60	95	5	38	1	22	77	71
Industrie (Brennstoffe, Produktionsprozesse)	7	56	4	29	0,1	–	3	25	2,5	49	17	16
Raumheizung	4	29	0,3	2	0,9	1	4	33	1	20	10	9
Abfallverbrennung	0,2	1	0,1	1	2	3	0,1	1	0,3	6	2,7	2
Thermische Kraftwerke	1	9	–	–	–	–	0,4	3	0,1	2	1,6	2
Insgesamt	13	100	16	100	63	100	12	100	5	100	109	100
Toleranzwert[16]	0,26		0,08		11,9		0,25		0,15			
Gewichtete Emissionen	48 = 12%		195 = 48%		5 = 1%		49 = 12%		33 = 8%		405[16] = 100%	

Abb. 4. Ungefähre Oktanzahlen von Benzinmischkomponenten[19]

	Ohne Blei	Mit 0,15 g Blei/Liter
Benzol[20]	105	107
Butan	96	98
Isopentan	93	97
Isohexan	89–93	92–97
C_5/C_6-Isomerate	81–85	84–89
IBP-212 °F-Fraktion	79–84	81–86
Leichte Benzinfraktion	65–74	69–78

0,4 g Blei/Liter erhöht diese Werte nochmals um etwa 3, 0,65 g Blei/Liter um etwa 5[20].

Damit die heutigen Motoren befriedigend funktionieren, ist eine Oktanzahl von mindestens 90 erforderlich. Deshalb enthält auch bleihaltiges Benzin beträchtliche Mengen volatiler Aromaten. In der Schweiz ist der Gehalt an Benzol seit Frühling 1972 gesetzlich auf 5 Volumenprozente beschränkt. In anderen Ländern enthält Benzin bis zu 16% Benzol[19]. Daneben beträgt der Anteil an Toluol, Xylol und anderen volatilen Aromaten in Europa 25 bis 35%. Es besteht die Tendenz – speziell, wenn Bleizusätze ganz verboten würden[21] –, mit diesen Aromaten sogar auf einen Gehalt von 40 bis 50% zu gehen. Nach Stichting Concawe[18] hätte eine solche Erhöhung nur minime Erhöhungen der Kohlenmonoxid- und Stickoxidausstöße zur Folge, während der Gesamtausstoß an Kohlenwasserstoffen und die Bildung an Formaldehyd geringfügig abnehmen würden. Auch die Bildung von Smog[22], festen Stäuben, aromatischen Aldehyden[18] und polyzyklischen Aromaten sollen nur wenig zunehmen. Hingegen hätte diese Entwicklung auch große wirtschaftliche Implikationen:

Nach J. Robinson[23], Vizepräsident der PPG Industries, benötigt man bei niedrigerer Leistung der Raffinerien und der Automotoren nach dem heutigen Stand der Technik 12% mehr bleifreies Benzin von 91 Oktan als zur Zeit bleihaltiges Benzin von 96,5 Oktan. Bei Einführung von Geschwindigkeitsbeschränkungen würde allerdings der Bedarf an Benzin und

[2] Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um die Interpretation von umfangreichen Literaturrecherchen und nicht um Resultate eigener Experimente. Für die Beschaffung von Literatur bin ich unter anderen W. Martin, der bei A.C. Stern in Chapel Hill (N.C.) arbeitet, sehr zu Dank verpflichtet.

[3] Neuerdings beteiligen sich zum Beispiel Prof. Dr. M. Lob, Dr. M. Guillemin, Lausanne, und PD Dr. H. Rosenmund, Zürich, an den Ringversuchen der Commission of the European Communities über die Bestimmung von Delta-Aminolävulinsäure-Dehydratase im Blut.

[4] Vortrag, Basler Chemische Gesellschaft, 1. November 1973.

[5] Vgl. z. B. Benzpyrenes in Soil, *Science 134* (1961) 474–5; Verunreinigung der Gewässer durch Öl (Zum Problem der persistenten Chemikalien in der Umwelt), Vortrag, 11. Mai 1971 in Zürich; Chemical Fossils: Trends in Organic Chemistry 1973; The Evolution of Marine Organic Chemistry. *Naval Res. Rev. 26* (1973) Nr. 5, p. 14–22; Alkanes and Alkenes in Marine Benthic Algae, *Marine Biol. 21* (1973) 163–72.

[6] *NZZ* Nr. 419 vom 10. September 1973.

[7] *Taschenbuch für Umweltschutz*, I: *Chemische und Technologische Informationen*, Uni-Taschenbuch 197, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1972.

[8] *Air Quality Criteria for Hydrocarbons 1970* des U.S. Departments of Health, Education and Welfare: Die Atmosphäre enthält interessanterweise nur etwa 1 mg/m³ Methan mit einer Halbwertszeit von einigen Jahren und weniger als 0,1 mg/m³ andere natürliche Kohlenwasserstoffe, weil sich diese sehr rasch zersetzen.

[9] Vortrag, 2./3. November 1972 in Rüschlikon; *Umwelthygiene in der Raumplanung*, S. 3, Ott-Verlag, 1973: Unter anderem wird darauf hingewiesen, daß 1968 in den USA 25 Millionen Tonnen Kohlenwasserstoffe emittiert wurden, wovon 15 Millionen Tonnen oder 60% aus dem Straßenverkehr. E. Grandjean ging speziell auf die dominierende Rolle des Kohlenmonoxids, der Aldehyde, der polyzyklischen Aromaten und der Bleiverbindungen bei den hygienisch wichtigen Stoffen der Benzinmotorabgase ein.

[10] Vortrag, 2./3. November 1972 in Rüschlikon.

[11] Nach R. Braun, Vortrag, 2./3. November 1972 Rüschlikon, fallen jährlich in der Schweiz etwa 120000 Tonnen Altöl an, die zum Teil aufgearbeitet werden.

[12] Nach deutschen Untersuchungen (mitgeteilt am Kongreß «Umwelt 72», 17. Juli 1972, Stuttgart-Killesberg) entstehen im Otto-Motor aus 1000 Liter Benzin 274 kg Kohlenmonoxid, 24 kg Kohlenwasserstoffe, 13,5 kg Stickstoffoxide, 1,4 kg Feststoffe, 1,1 kg Schwefeldioxid, 0,5 kg Aldehyde, 0,5 kg organische Säuren, 0,5 kg Bleiverbindungen und 0,0001 kg 3,4-Benzpyren.

[13] D. M. Imboden und W. Stumm, *Chimia 27* (1973) 155.

[14] Vortrag, International Symposium of Environmental Health Aspects of Lead. Amsterdam, Oktober 1972.

[15] Private Mitteilung (der Flugverkehr macht nur 0,2% der Belastungen aus).

[16] F. Steinrisser, Büro Basler & Hofmann, Zürich, hat für seine Studie vom September 1973 über *Die Belastung der Umwelt durch den Verkehr* nach ihrer Schädlichkeit gewichtet. Verwendet wurden die E. P. A.-Immissionstoleranzwerte für 24 Stunden in mg/m³. Dieser beträgt für Blei 0,002. so daß zu den in der Tabelle aufgeführten gewichteten Emissionen noch 75 = 19% für Blei hinzukommen, um auf das Total von 405 zu gelangen.

[17] Nach B. E. Saltzmann, *J. Air Poll. Contr. Assoc. 20* (1970) 660–5, und W. L. H. Moll, *loc. cit.*, betragen die Halbwertszeiten – in der in reiner Luft die Hälfte des Schadstoffs wieder ausgeschieden wird – von Benzol weniger als 20 Minuten, von Kohlenmonoxid 2 Stunden, von Bleirauch 6 Monate, von Stickstoffdioxid 1 Stunde und von Schwefeldioxid weniger als 20 Minuten.

[18] *Effect of Gasoline Aromatics Content on Exhaust Emissions*, Report Nr. 3/73, Stichting Concawe, The Hague, Juli 1973, Fig. 3 und 5; R. E. Train, E. P. A.-Administrator und Nachfolger von W. Ruckelshaus, hat sich am 7. November 1973 für die von den amerikanischen Firmen als Übergangslösung entwickelten Nachverbrennungskatalysatoren entschieden. Bis Ende 1976 kann mit ungefähr 25% solcher Wagen unter der Autopopulation gerechnet werden. Statt mit den bisherigen Belastungen ist dann mit Sulfaten, Ammonium sowie palladium- und platinhaltigen Stäuben in der Atmosphäre zu rechnen. Diese könnten eventuell auch neue katalytische, synergistische Effekte – eventuell physikalisch an den Kristallkanten – hervorrufen.

[19] *Benzene in Motor Gasoline*, Report Nr. 1/73, Stichting Concawe, The Hague, Februar 1973.

[20] Nach *Chemical Age International* vom 24. August 1973 haben Benzol eine Oktanzahl von 98, Toluol eine solche von 114, Xylole eine solche von 107 und C_9-Aromaten eine solche von 103; nach E. Gartenmann, EMPA, Dübendorf (vgl. *Automobil-Revue* Nr. 3, 17. Januar 1974), haben Methanol und Äthanol bei geringem Heizwert und korrodierenden Eigenschaften ebenfalls Oktanzahlen von über 100. Als Ersatz für Bleitetraäthyl käme das sehr teure, aber dreimal wirksamere Methylcyclopentadien-Mangan-Tricarbonyl in Frage, über dessen Umweltbeeinflussung allerdings noch nichts bekannt ist.

[21] Zur Zeit enthält Benzin in den USA etwa 1,2 g Blei/Liter. Diese Menge soll nach *Air and Water News 7* (1973) Nr. 52, S. 2, ab 1975 auf 0,45 g/Liter und ab 1979 auf 0,13 g/Liter reduziert werden. Schweizer Benzin enthält etwa 0,25 bis 0,63 g Blei/Liter. Eine vorgesehene gesetzliche Begrenzung auf 0,4 g/Liter ab 1974 wurde wegen der Energiekrise verschoben.

[22] Vgl. auch A. P. Altshuller, *Effects of Reduced Use of Lead in Gasoline on Vehicle Emissions*, E. P. A., Februar und April 1972.

[23] *Air and Water News 7* (1973) Nr. 52, S. 2.

gleichzeitig die Erforderung einer hohen Oktanzahl wesentlich reduziert. Andererseits enthält nach Stichting Concawe[19] dampfgecracktes Benzin 10 bis 40% – im Durchschnitt 30% – Benzol. Nur bei Übergang auf katalytisches Cracken und/oder bei Verwendung zusätzlicher Isomerisations- und Extraktionsanlagen erhält man Benzin mit niedrigem Benzolgehalt. Die Herstellungskosten für Benzin mit weniger als 5% Benzol und weniger als 0,4 g Blei/Liter sind 0,5 bis 1 $/Tonne höher, bei Senkung unter einen Benzolgehalt von 1% 4 bis 8 $/Tonnen höher. Bedenklicher ist nun aber der Verschleiß an Benzol, Toluol und Xylol[24]. Die Herabsetzung des Bleigehalts im Benzin in der Bundesrepublik und in Österreich hat dazu geführt, daß weniger Aromaten für die chemische Industrie zur Verfügung stehen. Nach W. Oswald[25], Präsident der Emser Werke, hat z. B. das Ausweichen auf andere Aromaten in der Benzinherstellung bereits zu Versorgungsschwierigkeiten der Synthesefaserproduzenten mit Rohstoffen geführt. Die Preise für Benzol sind innert Jahresfrist um 300%, jene für Styrol um 281% und jene für Xylol um 93% gestiegen[26]. Man rechnet bereits heute, daß rund 50% des Benzols und rund 90% des Toluol/Xylols im Treibstoff bleiben. Dabei betrug der Bedarf für die chemische Industrie allein in Westeuropa 1972 3,5 Millionen Tonnen Benzol, 0,9 Millionen Tonnen Toluol und 1,1 Millionen Tonnen Xylol. 1970 wurden in Europa 19 Millionen Tonnen Aromaten für Benzin und nur 5 Millionen Tonnen in der chemischen Industrie verwendet[27]. Es spricht daher in unserem komplexen System vieles auch aus wirtschaftlichen Gründen für die Herabsetzung des Aromatengehalts – nicht nur des Benzols – im Benzin, was dann wieder neue Anforderungen an die Motorenhersteller stellt, welche sich auf Benzin mit niedriger Oktanzahl ausrichten müßten. Allein in England könnten durch Reduktion der Oktanzahl[28] jährlich 400000 Tonnen Aromaten oder 1% pro Oktanzahl eingespart werden.

4. Analytische Daten über die Belastung der Atmosphäre mit Kohlenwasserstoffen und insbesondere mit niedrigen Aromaten

4.1 *Analytische Methoden*

Zur kontinuierlichen Bestimmung des Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes werden Flammenionisationsdetektoren verwendet, welche organische Kohlenstoffatome erfassen[8]. Ausgefrorene oder extrahierte Proben können auch spektrometrisch im Infrarotbereich analysiert werden. Zweckmäßigerweise wird Methan separat bestimmt und vom Gesamtkohlenwasserstoff abgezogen. Spezifische Kohlenwasserstoffe können chemisch oder physikalisch-chemisch identifiziert werden, sofern sie besondere Reaktivitäten aufweisen[8], oder allgemein gaschromatographisch getrennt werden. Die AEC- und NASA-Laboratorien haben speziell einen Solid State Sensor, die Negative Ion Mass Spectrometry und die Microwave Spectrometry weiterentwickelt[29].

Nach Stichting Concawe[19] sind die verschiedenen Methoden zur Benzolbestimmung im Benzin schlecht vergleichbar und liefern schlecht reproduzierbare Analysenwerte. Am meisten wird ein gaschromatographisches Verfahren, der ASTM Standard D 2267-68, verwendet, dessen Anwendungsbereich gerade im Siedebereich des Benzins begrenzt ist. Untersuchungen von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre wurden hauptsächlich von A. P. Altshuller *et al.*[30] und K. Grob und G. Grob[31] durchgeführt. Vorher wurden praktisch nur aliphatische Kohlenwasserstoffe bestimmt. Beide Arbeitsgruppen trennten die Proben gaschromatographisch. A. P. Altshuller *et al.* analysierten Äthan, Äthylen, Acetylen und Propan direkt, die übrigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe in einer 4,5 m langen, 3 mm dicken rostfreien Stahlkolonne und die Aromaten in einer 90 m langen, 1,5 mm dicken Kupferkolonne. K. Grob und G. Grob reicherten Luft- und Abgasverunreinigungen auf feinkörniger Aktivkohle an (25 mg Aktivkohle auf 100 bis 20000 Liter Luft), extrahierten diese mit Schwefelkohlenstoff und isolierten die Kohlenwasserstoffe durch Verdampfen. Anschließend erfolgte die Trennung auf einem Gaschromatographen von Carlo Erba, kombiniert mit einem Massenspektrometer Modell CH 5 Varian MAT[32]. Wichtig sind auch die Arbeiten des Air and Industrial Hygiene Laboratory des State of California, in Berkeley, diejenigen von Carle Instruments in Fullerton und die Methodik von M. R. Guerin in Oak Ridge[29]. Sehr gute Erfahrungen machte das Southeast Environmental Research Laboratory der E. P. A. in Athenes (Georgia) mit der semikapillaren Scott Column mit einer Kunstharzbeschichtung der Wände[29].

4.2 *Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre*

In zwei Orten in der Los-Angeles-Region untersuchten A. P. Altshuller *et al.*[30] im Herbst 1967 220 Proben. Die Resultate sind in Abb. 5 zusammengefaßt.

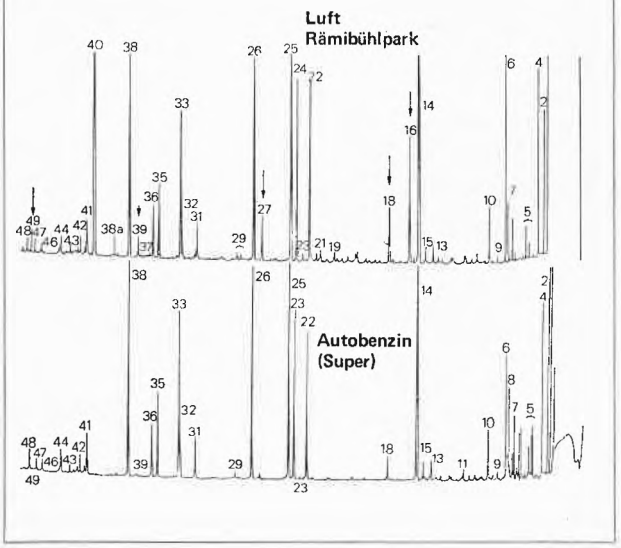
Abb. 5. Stündliche Mittelwerte in Kalifornien

	Aliphaten (ohne Methan) im Mittel $C_{3,2}$	Aromaten (hauptsächlich Alkylbenzol) im Mittel $C_{8,0}$	Summe im Mittel $C_{4,1}$
Los Angeles	0,32 ppm (Vol.)	0,08 ppm (Vol.)	0,40 ppm (Vol.)
Azusa	0,18 ppm (Vol.)	0,04 ppm (Vol.)	0,21 ppm (Vol.)

Abb. 6. Nachweis von Autobenzin in der Atmosphäre (nach K. und G. Grob)

Oben: 100 Liter Luft während 30 min auf Filter mit 25 mg Aktivkohle gesaugt; Filter mit Schwefelkohlenstoff extrahiert; 2,0 Mikroliter der Lösung direkt injiziert auf Glaskapillarsäule 88 m/0,32 mm, belegt mit Ucon LB 550 + Ucon HB 280, bei 25 C, dann programmiert bis 120 C.

Unten: Lösung von Super-Benzin in Schwefelkohlenstoff 1 : 1000 unter identischen Bedingungen chromatographiert wie die Lösung der atmosphärischen Stoffe. Zuordnung der Signale siehe Tabelle. Diskussion der Ergebnisse siehe Text. Die Signale der in Luft ausschliesslich oder reichlicher vorkommenden Stoffe sind durch Pfeile gekennzeichnet.



Verzeichnis der identifizierten Stoffe

1	*n*-Hexan	27	*n*-Dekan
2	Isomere Heptane	28	Isodeken
3	Isohepten	29	Isoundekan
4	*n*-Heptan	30	Äthenylbenzol
5	Isomere Oktane	31	Propylbenzol
6	Benzol	32	4-Äthyltoluol
7	Isooktan	33	3-Äthyltoluol
8	Isookten	34	Äthinylbenzol
9	Isomere Oktane	35	2-Äthyltoluol
10	*n*-Oktan	36	1,3,5-Trimetylbenzol
11	Isononen	37	Isoundekan
12	Isononen	38	1,2,4-Trimethylbenzol
13	Isomere Nonano	39	*n*-Undekan, 39a Limonen
14	Toluol	40	innerer Standard (1-Chloroktan)
15	Isononan	41	1,2,3-Trimethylbenzol
16	Tetrachloroäthen	42	Propylmethylbenzol
17	Isononen	43	C_4-Benzol
18	*n*-Nonan	44	Äthyldimethylbenzol
19	Isodekan	45	Benzaldehyd
20	*n*-Nonen	46	Äthyldimethylbenzol
21	Isodekan	47	Isopropylmethylbenzol
22	Äthylbenzol	48	Isopropylmethylbenzol
23	Isodekan	49	*n*-Dodekan
24	*p*-Xylol	50	Inden
25	*m*-Xylol	51	1,2,4,5-Tetramethylbenzol
26	*o*-Xylol	52	1,2,3,5-Tetramethylbenzol

In 10% der Fälle waren die Werte etwa doppelt so hoch. Zu diesen Werten sind an beiden Orten noch etwa 2,3 ppm (Vol.) Methan zu zählen. Bei den übrigen Aliphaten entfallen etwa 70% auf Paraffine, etwa 18% auf Olefine und etwa 12% auf Acetylene. Bei den 0,08 ppm = 0,35 mg Aromaten/m³ in Los Angeles und den 0,04 ppm = 0,18 mg Aromaten/m³ in Azusa entfallen etwa 36% auf Toluol, etwa 34% auf Xylole und Äthylbenzol und etwa 30% auf höhere Benzole.

In Zürich und Baden fanden E. Grandjean *et al.*[33] 1964/65 Belastungen in der Größenordnung von 0,01 ppm Isobutan, 0,03 ppm *n*-Butan und 0,03 ppm Isopentan oder etwa halb so viel als in Los Angeles. Andererseits bestehen – wie sich aus Abb. 6 ergibt – die organischen Verunreinigungen in der Stadt Zürich nach K. und G. Grob[31] fast vollständig aus unverändertem Autobenzin. Zusätzlich wurden lediglich Tetrachloräthen und das natürliche Limonen gefunden. Gleichzeitig konnten K. und G. Grob zeigen, daß diese organischen Verunreinigungen kaum aus privaten Zentralheizungen stammen. Auffallend sind die gefundenen hohen Werte an niedermolekularen Aromaten (vgl. Abb. 7).

Abb. 7. Aromaten in der Luft der Stadt Zürich nach K. und G. Grob

	Milchbuck (höchste Konzentrationen)	Durchschnitt von 9 Meßstellen
Benzol	74 ppb	etwa 35 ppb
Toluol	121 ppb	etwa 50 ppb
m-Xylol	48 ppb	etwa 30 ppb
Zum Vergleich: *n*-Nonan	4 ppb	etwa 2 ppb
n-Dekan	2 ppb	etwa 1 ppb

Bei diesen Messungen handelt es sich allerdings um solche in der Stoßzeit, und die Werte verstehen sich in Gewichtsteilen. Die Durchschnittswerte entsprechen daher 0,06 mg Toluol/m³, 0,04 mg Benzol/m³ und 0,02 mg /-Xylol/m³, d.h. etwa den Werten von Azusa oder den halben Werten von Los Angeles. Auffallend hoch sind die Benzolwerte trotz den gesetzlichen Beschränkungen in der Schweiz. Dies ist nach K. Grob vielleicht darauf zurückzuführen, daß Alkylbenzole in der Umwelt rascher abgebaut werden und/oder daß beim Heizen zusätzlich zu den übrigen Abgasen durch eine Art Crackprozeß Benzol entsteht. Geht man davon aus, daß die mittlere Bleibelastung in Zürich etwa 0,005 mg/m³ beträgt, so ist die Benzolmenge etwa achtmal, die Toluolmenge etwa zwölfmal und die *m*-Xylol-Menge etwa viermal höher[34].

4.3 *Kohlenwasserstoffe in Oberflächengewässern*

Die Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre werden bei Regen und Schnee niedergeschlagen und gelangen dann in die Oberflächengewässer. Die Glatt enthält z. B. bei der Einmündung in den Rhein eine Jahresfracht von 2900 Tonnen schwer oder nicht abbaubarem Kohlenstoff. Davon entstammen 25% aus dem Verkehr[35]. Wie bereits auf Seite 254 erwähnt, fanden K. und G. Grob[6] in den Zürcher Gewässern neben Terpenen, Penta- und Heptadekan aus Algen und Dimethylsulfid, Dimethyltrisulfid und Phenylthiapropan – d.h. Stoffwechselendstufen des biologischen Abbaus von Eiweißstoffen – vor allem Autobenzin. Daneben findet man chlorierte Lösungsmittel, Weichmacher und Netzmittel. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen sind vermutlich wegen biologischem Abbau die Äthylbenzolmengen reduziert und die C_{10}- und C_{11}-Benzole angereichert[36].

5. Bedeutung der Belastung der Atmosphäre mit Kohlenwasserstoffen uud insbesondere mit niedrigen Aromaten

5.1 *Erfahrungen mit akuten und chronischen Intoxikationen aus der Betriebshygiene*

Nach E. A. Swinyard[37] ist das Einatmen von 20000 ppm oder 65 g Benzol/m³ innert 5 bis 10 Minuten tödlich. Bei einer Konzentration von 7500 ppm oder 25 g Benzol/m³ treten innert 30 bis 60 Minuten akute Symptome auf. Nach einer Erregungszeit folgen vom Zentralnervensystem gesteuerte Lähmungserscheinungen und Tod durch Ausfall der Atmungs-

[24] Vgl. z.B. W. Flachs, Shell Switzerland, Zürich, in *Chem. Rdsch. 27* (1974) Nr. 1 vom 3. Januar.

[25] Generalversammlung 1973 der Emser Werke (vgl. *Chem. Rdsch. 26* [1973] Nr. 45 vom 7. November; siehe im übrigen auch *Chemical Material Report* vom 26. November und 3. Dezember 1973.

[26] Vgl. *Atlas-Konjunktur-Bericht* Nr. 47 vom 26. November 1973.

[27] *Chemical Age International* vom 24. August 1973.

[28] *Chemical Age International* vom 24. August 1973. In England hat der «Five Star Motor Spirit» mit 100 die höchste Oktanzahl Europas.

[29] Vgl. E. Merian, *Chem. Rdsch. 26* (1973) Nr. 43, S. 25.

[30] *Environmental Sci. & Technol. 5* (1971) 1009, und Mitteilung der E. P. A., Research Triangle Park (N. C.) 27709.

[31] *NZZ* Nr. 364 vom 7. August 1972.

[32] Nach *Anal. Chem. 45* (1973) 921, 952, 906 und 1369, haben A. W. Ladon und S. Sandler an der University of Toronto, O. C. Zafirou an der Woods Hole Oceanographic Institution (Mass.), R. C. Lao, R. S. Thomas, H. Oja und L. Dubois in Ottawa und K. I. Sakodynski, N. S. Klinskaya und L. I. Panina am Karpov-Institut in Moskau die Technik der gaschromatographischen Trennung von Kohlenwasserstoffen neuerdings wesentlich verfeinert. Vor allem wurden bessere Polymere zum Packen der Kolonnen, eine erhöhte Haltbarkeit der Kapillaren durch optimales Beschichten und eine optimale Retention entwickelt.

[33] E. Grandjean *et al., Atmosph. Environm.* (Pergamon Press) *4* (1970) 489; *Z. Präventivmed. 15* (1970) 87; *Rev. Polytechn.*, Herbst 1971; *NZZ* Nr. 123 vom 13. März 1972 und Dissertationen A. Deuber, Th. Müller und R. Schaad.

[34] Vgl. auch *E. Merian*, Some Environmental Programs in Switzerland, *Chimia 27* (Oktober 1973) 521–33; nach einer privaten Mitteilung von D. Högger führt D. Bauer beim Arbeitsärztlichen Dienst, Zürich, zur Zeit ebenfalls Untersuchungen über die Luftverschmutzung mit Benzoldampf durch, die jedoch noch nicht abgeschlossen sind.

[35] Vorstudie der EAWAG und des Planungsbüros Basler & Hofmann, Zürich, *Gewässerschutz 2000*, und private Mitteilung Dr. F. Steinrisser, Büro Basler & Hofmann, Zürich.

[36] Mit dem Schicksal von Kohlenwasserstoffen und von kolloiden Mineralöltröpfchen in Gewässern und deren Einfluß auf das Plankton befassen sich nach privaten Mitteilungen in der Schweiz an der EAWAG W. Stumm, K. Wuhrmann, H. Ambühl, M. Thüer, H. Bührer, L. M. Schlatter, W. Knijpers, A. Liechti, an der EMPA O. Wälchli, am mikrobiologischen Institut der ETH-Z A. Fiechter und an der Versuchsanstalt für Wasserbau der ETH-Z Ing. H. O. Schiegg. Außerdem sei auf das Projekt COST Aktion 64 b hingewiesen, bei welchem organische Mikroverunreinigungen im Wasser von W. Stumm, H. Reinhard und F. Zürcher vollständig analysiert werden, wobei die Methodik zusammen mit E. sz. Kováts, ETH-L, und W. Simon, ETH-Z, erfolgt und zum Teil auch deren Apparate benützt werden.

[37] Noxious Gases and Vapors, Kapitel 44, S. 930, in S. Goodman und A. Gilman, *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, 4. Auflage, 1970.

tätigkeit. Nach A. C. Faustov[38] beträgt die legale Dosis bei Mäusen und Ratten 45 bis 60 g Benzol/m³, 35 bis 50 g Toluol/m³, 50 bis 70 g Äthylbenzol/m³, 55 bis 75 g Xylolisomere/m³ und 45 bis 55 g Styrol/m³. Nach H. Gerarde[39] und L. Greenburg[40] ist die akute Toxizität von Toluol und insbesondere von Xylol größer als jene von Benzol. In der Schweiz stellen I. Kalapos[41] am Schweizerischen Toxikologischen Informationszentrum, Zürich, die akuten peroralen Vergiftungen mit Erdöldestillaten und H. Schlegel bei der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt Luzern[42] die Benzolgefährdung von mit Motorenbenzin Beschäftigten und die Gesundheitsgefährdung durch Toluol/Xylol in Tiefdruckereien zusammen. Von 30000 Vergiftungsfällen des Schweizrischen Toxikologischen Informationszentrums waren 809 (wovon 80% bei Kindern) Unglücksfälle mit Erdöldestillaten, wovon 66 Fälle mit Autobenzin. Bei der Einnahme von Mengen von über 1 ml/kg Körpergewicht kann ohne Magenspülung sekundär Aspiration eintreten, wobei sich Benzin wegen der niedrigen Viskosität rasch im Bronchialsystem und in den tieferen Lungenflügeln ausbreitet, was zu Lungenkomplikationen (Pneumonie und röntgenologische Veränderungen) führen kann. Andererseits wird nach G. S. Parkinson[43] und R. J. Sherwood[44] beim Abfüllen von Benzin mit bis zu 33% Benzolgehalt der Belastungsgrenzwert von 25 ppm in der Atmosphäre nicht erreicht, und das Tankwartpersonal hat keinen erhöhten Phenolgehalt im Urin. Die Benzolkonzentrationen in der Nähe erreichten subklinische Mengen von maximal 3,2 ppm oder 10 mg/m³.

Bei Konzentrationen von 0,1 bis 1 g Benzol/m³ treten chronische Vergiftungen ein, wobei die individuelle Variabilität sehr gross ist[37, 45]. Symptome treten im Zentralnervensystem und insbesondere im Kochenmark auf. Neben Kopfweh, nervösen Störungen und Schlaflosigkeit sind Leukocytose (Leukocytenvermehrung) und mycloide Leukämie besonders gefährlich[46], wobei die Erythrocytenzahl auf unter 1 Million/mm³ sinken kann. Nach M. Savilahti[37, 45] führt eine Benzolbelastung von etwa 400 ppm oder 1,3 g/m³ während Monaten bis Jahren in 73% der Fälle zu Veränderungen des Blutbildes, in 7% der Fälle zu Anämie (Aufhören der Blutzellenneubildung) und in 20% der Fälle gleichzeitig zu Anämie, zu Leukocytenverminderung und Thrombocytenzerfall und damit irreversiblen Schäden und erhöhten Todesrisiko. In den USA wird deshalb eine Konzentration von 25 ppm oder 80 mg Benzol/m³ während 8 Stunden als maximale Arbeitsplatzkonzentration angesehen. Nach I. M. Tough und W. M. Court Brown[47] sowie nach A. M. Forni *et al.*[48] verursacht Benzol in der Atmosphäre von Betrieben ferner strukturelle Chromosomenveränderungen in den weißen Blutkörperchen. Nach H. E. Stockinger und J. T. Mountain[49] weisen 12% der amerikanischen Neger und 0,1% der amerikanischen Weißen abnormale Glucosemetabolismen der roten Blutkörperchen auf und sind daher gegen hämolytisch wirkende Chemikalien besonders empfindlich. Nach T. A. Koslova[50] steigt die chronische Benzoltoxizität mit der Temperatur bei Mensch und Tier. Im Sommer ist deshalb die Gefahr für Anämien größer. In der neueren Literatur über chronische Vergiftungen mit Benzol liegen eine Reihe von russischen[51] und japanischen[52] epidemiologischen Untersuchungen und Experimente mit Mäusen und Ratten vor. Außer den erwähnten Symptomen wird zusätzlich auf reduzierte Blutkoagulation, Nachblutungen, beschleunigte Synthese von Nukleinsäuren im Knochenmark und positives Urobilinogen hingewiesen.

Über chronische Vergiftungen mit Toluol, Xylol und andere Alkylbenzole ist weniger bekannt, bzw. bei den meisten betriebshygienischen Unfällen waren noch andere Schadstoffe gleichzeitig vorhanden, so daß die Interpretation problematisch war[53]. Nach C. A. Nau, J. Neal und M. Thornton[54] sind hochoktanige Alkylbenzole, welche durch katalytisches Cracken entstehen, toxischer als Benzol. Unter anderem ist die Gefahr für Geschwüre, Durchblutungsstörungen der Haut und für Augenentzündungen wesentlich größer. Andererseits treten keine Veränderungen bei der Blutbildung im Knochenmark auf G. P. Babanov und Yu. A. Burov[55] stellten fest, daß 50 mg Toluol/m³ bei Ratten eine gesteigerte immunbiologische Reaktivität und eine vorübergehende Senkung des Serumascorbinsäurespiegels hervorrufen. Nach K. Sugiyama und M. Ogata[56] ist die Hippursäureausscheidung im Urin proportional der Toluolbelastung, und zwar erhöhten 20 ppm oder 75 mg Toluol/m³ bei Arbeitern in einer Plastikfabrik die normale Ausscheidung um 90%. Nach D. Högger (private Mitteilung) muß man allerdings beachten, daß die Hippursäureausscheidung auch von der Ernährung abhängig ist.

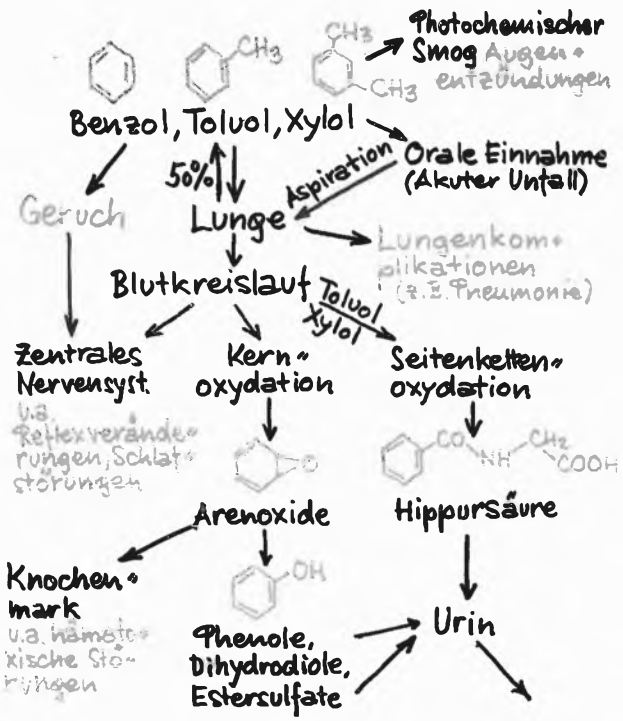
Einige wenige Arbeitsgruppen haben sich auch mit den Wirkungen des benzolhaltigen Autoabgasgemisches befaßt: Schon 1930 stellten E. Keeser, V. Froboese und R. Turneau[57] fest, daß benzolhaltige Autoabgase bei Mäusen und Meerschweinchen Ataxie, narkotische Wirkungen, Lungenveränderungen, Blutdruckveränderungen und Änderungen der Blutchemie und des Methämoglobins verursachen. Nach G. I. Sidorenko *et al.*[58] zeigen weiße, männliche Ratten bei Belastungen mit Kohlenmonoxid, 1 mg Stickoxiden/m³, 0,07 mg Benzol/m³ und 0,04 mg Formaldehyd/m³ eine geringere Gewichtszunahme, eine Tendenz zu Leukocytenvermehrung und eine Zunahme des Carboxyhämoglobins. Neuerdings versuchen L. Laszt und R. Schaad[59] abzuklären, inwiefern unter anderen Luftverschmutzungen Kohlenwasserstoffe den Kreislauf und isolierte Blutgefäße von Kaninchen, Katzen und Hunden beeinflussen. D. Hoffmann *et al.*[60] fanden, daß Autoabgasextrakte bei Mäusen etwa doppelt so häufig Hauttumoren erzeugen als Zigarettenrauchkondensate.

Andererseits reagieren mehrere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffoxiden und bilden den photochemikalischen Smog, welcher Augenreizungen, Lungenreizungen, Gerüche, Schäden an Pflanzen und Herabsetzung der Sichtweite verursacht. Die kritische Schwelle, bei welcher Ozon und/oder Stickoxiden photochemisch zu Aldehyden und Peroxyacylnitraten oxidieren, liegt nach amerikanischen Untersuchungen bei 0,2 mg Kohlenwasserstoffen/m³. Nach M. W. Korth[61] ist bei einer Konzentration von etwa 30 mg Kohlenwasserstoffen/m³ und von etwa 2 mg Stickstoffoxiden/m³ die Gefahr für Augenentzündungen und Korrosion von Anlagen am größten. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß A. Bell[62] auf synergistische Effekte von Schwefeldioxid auf Benzol in Gegenwart von Schwefelsäure, Aerosolen und Kohlenmonoxid hinwies.

5.2 *Mechanismen, Metabolismen und Modelle für die Belastung von Menschen und Tieren mit niedrigen Aromaten*

Nach E. A. Swinyard[37] wird eingeatmetes Benzol hauptsächlich im Zentralnervensystem konzentriert, nachdem etwa die Hälfte mit den Lungen wieder ausgeatmet worden ist und ein Teil zum besonders gefährlichen Arenoxid und hierauf zu Phenol oder Polyphenolen oxidiert und durch den Urin ausgeschieden worden ist (vgl. Abb. 8). Bei dieser Oxidation entstehen gleichzeitig Estersulfate, die neben Phenol im Urin gemessen werden können. Da bei mit Benzol vergifteten Kaninchen im Knochenmark beschleunigte Synthese von Nukleinsäuren auftritt, wird auch deren Metabolismus studiert[63]. Fr. Oesch[64] am Biozentrum in Basel untersucht die Rolle der Epoxidhydrasen, welche leberschädigende und cancerogene Arenoxide (z. B. Benzoloxid) in wenig reaktive Dihydrodiole umwandeln können. Nach H. W. Gerarde und D. A. Ahlstrom[65] tritt bei Verabreichung von Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Propylbenzol oder höheren Alkylbenzolen an männliche Albinoratten neben der Kernoxidation bei den Alkylbenzolen zuerst – und vor allem in niedrigen Mengen – zu einem wesentlichen Teil Seitenkettenhydroxilierung ein ohne gleichzeitige Bildung von Estersulfaten. Bei Toluolbelastungen findet man – wie bereits erwähnt – zusätzliche Hippursäureausscheidung im Urin[56].

Abb. 8. Metabolismus von volatilen Aromaten



V. A. Filov[66], S. M. Pavlenko[67], V. Fiserova-Bergerova und L. Cettl[68] entwickelten mathematische Modelle über die Aufnahme, den Transport und die Wirkung von nichtionogenen Giften (insbesondere Benzol) und verglichen die Resultate mit Experimenten. Es scheint, daß die Effekte von nichtionogenen Giften rein additiv sind. Interessehalber sei noch erwähnt, daß G. E. Mikhaylovskij und Yu. P. Kozlov[69] Zusammenhänge zwischen carcinogenetischen Aktivitäten und Chemiluminiszenz von Aromaten – u.a. Benzol – beobachteten.

5.3 *Subklinische Intoxikationen, neurophysiologische Untersuchungen, Geruchsschwellen*

H. W. Schlipköter, Düsseldorf[70], hat kürzlich in einem Vortrag «Probleme bei der Beurteilung von organischen Verbindungen in der Atmosphäre» darauf hingewiesen, daß niedere Aromaten neben ihren Wirkungen auf das Zentralnervensystem – und im Falle der Benzolstoffwechselprodukte neben der hämatoxischen Wirkung – bereits in kleinen Dosen frühzeitig Störungen hervorrufen können, nämlich unspezifische Beschwerden, wie Mattigkeit, Reizbarkeit, Übelkeit, Schlaflosigkeit, Leistungs- und Konzentrationsschwäche. Diese Beschwerden, welche keinen klaren Krankheitssymptomen entsprechen, sind naturgemäß subjektiv gefärbt. Er, I. Hara[71] und vor allem russische Forscher haben versucht, diese Art von Beschwerden mit neurophysiologischen Methoden zu objektivieren. Dabei müssen auch Geruchsintensitätsbestimmungen berücksichtigt werden, da Geruchsbelästigungen Übelkeit, Erbrechen, Schlafstörungen und psychosomatische Störungen auslösen können.

Nach A. C. Stern, Air Pollution II[7], liegen die Geruchsschwellen von bekannten Luftverschmutzungen vergleichsweise bei

Benzol	4,7 ppm	= 15 mg/m³
Toluol	2,1 ppm	= 8 mg/m³
Xylol	0,5 ppm	= 2 mg/m³
Ozon	0,02 ppm	
Formaldehyd	1,0 ppm	
Schwefeldioxid	0,5 ppm	
Stickstoffdioxid	0,5 ppm	

Nach I. S. Gusev[72] liegen die Geruchsschwellen etwas niedriger, nämlich für Benzol bei 2,8 mg/m³, für Toluol bei 1,5 mg/m³ und für Xylol bei 0,6 mg/m³.

Yu. V. Novikov[73] stellte bei weißen Ratten fest, daß 64 mg Benzol/m³ Veränderungen im Verhalten verursachen, während dies bei 13 mg Benzol/m³ noch nicht der Fall war. Nach A. P. Volkora[74] führen schon Konzentrationen von 20 mg Benzol/m³ innert drei Monaten zu einer Herabsetzung der Resistenz. Bei Kaninchen erniedrigt sich die phagocytische Aktivität schon, bevor Blutveränderungen eintreten. Nach I. S. Gusev[75] treten bei männlichen Albinoratten bei Inhalationsversuchen mit 1,5 mg Benzol/m³ oder 0,6 mg Toluol/m³ oder 0,2 mg Xylol/m³ noch keine Veränderungen ein. Bei höheren Konzentrationen ändert sich die Cholinesteraseaktivität und die Anzahl der weißen Blutkörperchen. Toluol ist gefährlicher als Benzol, und auch die Wahrscheinlichkeit für eine Erholung ist bei Toluol geringer.

[38] *Tr. Voronezh Gos. Med. Inst. 35* (1958) 247–55, 257–62.
[39] *Industrial Hygiene and Toxicology II* (1963).
[40] *J. Amer. Med. Assoc. 118* (1942) 573.
[41] Dissertation Universität Zürich, 1972.
[42] Private Mitteilung.
[43] Benzene in Motor Gasoline, *Ann. Occup. Hyg. 14* (1972) 153.
[44] Evaluation of Exposures to Benzene Vapour, *Brit. J. Ind. Med. 29* (1972) 65.
[45] *Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. 15* (1956) 147.
[46] Vgl. auch R. L. De Gowin, *J. Amer. Med. Assoc. 185* (1963) 748.
[47] *Lancet 1965*, 684.
[48] *Arch. Environ. Health 23* (1971) 385.
[49] *Arch. Environ. Health 6* (1963) 495.
[50] *Gigiena I Sanit. 22* (1957) 18–24.
[51] L. A. Zobrma *et al.*, *Gigiena Truda I Prof. Zabolevaniya* (Moskau) *10* (1966) 26; A. P. Rusinoca, *Gigiena Truda I Prof. Zabolevaniya* (Moskau) *1* (1957) 20; nach V. R. Tsulaya, *Gigiena I Sanit. 32* (1967) 6–10, verursacht eine Mischung von 0,9 mg Benzol/m³ mit 0,003 mg Acetophenon/m³ in Tierversuchen noch keine Veränderungen im zentralen Nervensystem und im Gehalt an Bluteiweiß. Zehnmal höhere Dosen verursachen solche Veränderungen.
[52] S. Nakamura *et al.*, *Ind. Health 5* (1967) 238; S. Sato, *Japan. J. Health* (Tokyo) *2* (1960) 35; I. Hara, *Japan. J. Ind. Health* (Tokyo) *3* (1961) 231; K. Kaneda und Y. Onozawa, *Japan. J. Ind. Health* (Tokyo) *6* (1966) 11; S. Harashima *et al.*, *Japan. J. Ind. Health* (Tokyo) *7* (1965) 8, zeigte, daß auch bei verschiedenen Populationen von männlichen Mäusen die Leukocytenverminderung und die Hämoglobinkonzentrationsherabsetzung bei Belastungen mit 200 ppm = 650 mg Benzol/m³ außerordentlich unterschiedlich ist.
[53] P. U. Capurro, *Arch. Environ. Health 16* (1968) 670–3, untersuchte eine Bevölkerungsgruppe, welche mit 250 ppm = 1 g Toluol/m³ und Methyläthylketon belastet war. K. Nomiyama *et al.*, *Japan. J. Hyg. 24* (1969) 89, untersuchte Personen, die gleichzeitig 0,1 ppm = 0,4 mg Toluol/m³, Methylmercaptan und Butylacetat einatmeten. Nach Sh. Yamaga *et al.*, *Japan. J. Public Health 18* (1971) 285, traten bei Mäusen und Ratten, die gleichzeitig Kohlenmonoxid und Toluol einatmeten (Mengen nicht angegeben), innert drei Monaten keine Veränderungen ein.
[54] *Arch. Environ. Health 12* (1966) 382.
[55] *Gigiena I Sanit. 37* (1972) 93–96.
[56] *Japan. J. Ind. Health* (Tokyo) *4* (1962) 9.
[57] *Toxikologie und Hygiene von Autochemikalien*, Kapitel C, S. 28, Berlin 1930.
[58] *Gigiena I Sanit. 37* (1972) 24–8.
[59] Private Mitteilung.
[60] *Nat. Cancer Inst. Monograph 9* (1962) 91.
[61] Public Health Service, Cincinnati, Division of Air Pollutants, 1966.
[62] *Med. J. Australia* (Sydney) *1* (1957) 817.
[64] *Toxicol. Appl. Pharmacol. 9* (1966) 185.
[63] Vgl. z. B. S. Nakamura und T. Nakajima, *Ind. Health 5* (1967) 238.
[64] Private Mitteilung.
[66] *Doklady Akad. Nauk. SSSR 184* (1969) 1458–60.
[67] *Gigiena I Sanit. 37* (1972) 40–5.
[68] *Pracovni Lekar.* (Prag) *24* (1972) 56–61.
[69] *Nauch. Dokl. Vyssh. Shk. Biol. Nauki 10* (1967) 53–9.
[70] Private Mitteilung.
[71] *Japan. J. Ind. Health* (Tokyo) *3* (1961) 231.
[72] Comparative Toxicity Studies of Benzene, Toluene and Xylene, in *The Biological Effects and Hygienic Importance of Atmospheric Pollutants*, Vol. 10, S. 60 (1968).
[73] *Giglena I Sanit. 21* (1956) 20–5.
[74] *Gigiena I Sanit. 24* (1959) 80–2.
[75] *Gigiena I Sanit. 30* (1965) 331, *32* (1967) 159.

Bei den gleichen Belastungsgrenzwerten setzen auch reflektive Effekte der elektrischen Aktivität der Hirnrinde ein. Diese Konzentrationen liegen in der Größenordnung etwa bei den erwähnten Geruchsschwellen. V.A. Gofmekler *et al.*[76] fanden später, daß weibliche Ratten – insbesondere schwangere – und Foeten noch empfindlicher sind als männliche. Schon 1 mg Benzol/m³ setzt die Ascorbinsäurekonzentration herab, verursacht Gewichtsveränderungen und setzt die Zahl der toten Frühgeburten herauf. Auch die Schwangerschaftsdauer wird beeinflußt. Nach A.P. Karpov[77] verursachen jeweils die gleichen Konzentrationen (bei Benzol 2 bis 3 mg/m³) Veränderungen der Aktivität der für die Geruchsempfindung wichtigen Nervenzellen sowie der Funktion der Mandeln und eine elektroencephalographische Aktivierungsreaktion. Nach A.A. Golubev[78] verursachen schon sehr niedrige Konzentrationen von Xylol Pupillenveränderungen beim Kaninchen.

5.4 *Maximale Immissions-Konzentrationswerte*

Nach W.L.H. Moll[7] wurden in Abb. 9 die zulässigen Luftverunreinigungen zusammen gestellt, welche nach den derzeitigen Erfahrungen im allgemeinen für Mensch, Tier oder Pflanze bei bestimmter Dauer und Häufigkeit der Einwirkung als unbedenklich gilt:

Abb. 9. Belastungsgrenzen für Luftschadstoffe

	Bundesrepublik Deutschland		Sowjetunion		Vereinigte Staaten	
	kurzfristig	dauernd	einmalig	Tagesmittel	T.L.V.	zeitlich beschränkt (E.P.A.)
	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³
Benzol[79]	10	3	1,5	0,8	80	
Toluol[79]	60	20	0,6	0,6	800	
Xylol	60	20	0,2	0,2		
Äthylen			3,0	3,0		
Benzin (ohne Aromaten)	240	80	5,0	1,5		0,16
Ozon						0,16
Formaldehyd	0,07	0,03	0,04	0,04		
Schwefeldioxid	0,75	0,5	0,5	0,05	13	0,4
Stickstoffoxide	2	1			9	0,1
Kohlenmonoxid			3,0	1,0	55	40
Fluorwasserstoff	0,005	0,002	0,02	0,005		
Blei				0,002	0,2	

Es fällt auf, daß die russischen Grenzwerte für volatile Aromaten besonders streng sind und daß Toluol und Xylol gegenüber Benzol gefährlicher beurteilt werden. Die Sowjetunion berücksichtig offensichtlich auch subklinische Intoxikationsgefahren. Demgegenüber sind die Vereinigten Staaten von Amerika weniger kritisch als die Bundesrepublik Deutschland.

6. Schlußfolgerungen

Über das Auftreten und die Wirkung von organischen Verbindungen in der Umwelt ist – wenn man an halogenfreie Kohlenwasserstoffe, Allergene, Proteine und Viren denkt – noch relativ wenig bekannt. Man weiß insbesondere sehr wenig darüber, was mit den Umweltbelastungen im allgemeinen und mit volatilen Aromaten im besonderen geschieht, wie sie transportiert und abgebaut werden und welche Eigenschaften die Abbauprodukte haben. Hier liegt für Umweltanalytik und Umwelttoxikologie bzw. für ökologische Chemie, wie Professor H. Aebi[80] es nennt – noch ein wichtiges Betätigungsfeld offen. Persistente Kohlenwasserstoffe oder Spaltprodukte können sich anreichern. Kurzlebige Produkte können auch zu toxischeren Spaltprodukten führen, die nicht ohne weiteres erkannt werden, wenn der Spaltmechanismus nicht bekannt ist.

Tatsächlich haben die EAWAG und das Planungsbüro Basler & Hofmann[35] in vier repräsentativen Regionen (Pfäffiker- und Greifensee, Unteres Glattal, Landschaft Davos und Tomasee am Oberalppaß) festgestellt, daß die Belastung mit refraktärem (schwer abbaubarem) organischen Kohlenstoff in Zukunft eher kritischer sein wird als der geringe Sauerstoffgehalt, die Konzentrationen an Zink und Blei und als die Temperatur[81].

In der Schweiz dürften jährlich in der Größenordnung etwa 20000 bis 30000 Tonnen volatile Aromaten in die Atmosphäre gelangen. Leider liegen über die Wechselwirkung zwischen diesen – auch wirtschaftlich ins Gewicht fallenden – Mengen und Mensch, Tier und Pflanze nicht sehr viele aussagefähige und quantitative Angaben vor. Eine Reihe von toxikologischen Arbeiten halten außerdem die Versuchsbedingungen nicht genau fest.

Man kann aber immerhin von den in Abb. 10 wiedergegebenen toxischen Dosen ausgehen, welche in der Größenordnung einen Vergleich mit Blei erlauben.

Abb. 10. Größenordnung der toxischen Dosen von volatilen Aromaten (Mensch, Säugetiere)

	Benzol, Toluol, Xylol	Zum Vergleich Blei
Akute Toxizität	etwa 50 g/m³	etwa 800 mg/m³ *
Chronische Toxizität	etwa 80 mg/m³ bis 1 g/m³	etwa 0,1 mg/m³ bis 10 mg/m³ [82]
Subklinische Toxizität, Geruchsschwelle	etwa 0,5 mg/m³ bis 10 mg/m³	etwa 0,005 mg/m³ bis 0,01 mg/m³
Nulleffektspiegel	?	0,004 mg/m³ **

* Nach G. Roush, New Orleans.
** Nach L. Golberg, Albany.

Es kann geschlossen werden, daß niedere Aromaten in gleicher Konzentration etwa zwei Zehnerpotenzen weniger toxisch sind als Bleibelastungen. Diese Vergleiche sind natürlich mangels wissenschaftlich erhärteter Unterlagen mit einer großen Fehlergrenze behaftet und sollen es lediglich erlauben, erste grobe Abschätzungen von Relevanzen vorzunehmen, wobei allfällige synergistische Effekte nicht berücksichtigt sind.

Man kann nun davon ausgehen, daß die Luft in Zürich in der Größenordnung folgende Verunreinigungen aufweist[83]:

Abb. 11. Gemessene Luftbelastungen in Zürich

20	ppm	Kohlenmonoxid	= etwa	22	mg/m³
0,04	ppm	Schwefeldioxid	= etwa	0,1	mg/m³
0,03	ppm	Formaldehyd	= etwa	0,04	mg/m³
0,05	ppm	Stickstoffoxide	= etwa	0,06	mg/m³
0,17	ppm	= etwa 0,5 mg/³ Kohlenwasserstoffe, wovon			
		0,06 mg/m³ Toluol			
		0,04 mg/m³ Benzol			
		0,02 mg/m³ *m*-Xylol			
0,13	mg/m³	Flugstaub, enthaltend			
		0,008 mg/m³ 3,4-Benzpyren			
		0,005 mg/m³ Blei			

Auch diese Zahlen weisen große Fehlergrenzen auf, und sind nur bedingt vergleichbar, weil sie an verschiedenen Orten zu verschiedenen Zeiten während verschiedener Dauer bestimmt wurden.

Trotzdem kann in erster Näherung geschlossen werden, daß die Konzentration an niederen, aromatischen Kohlenwasser-

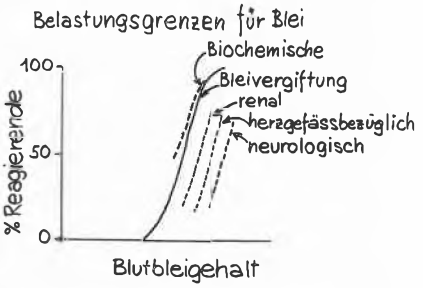
stoffen etwa zwei Zehnerpotenzen größer ist als jene von Blei, besonders wenn man berücksichtigt, daß letzteres in fester Form und im Staub versteckt, weniger direkt mit Mensch und Tier in Berührung kommt. Die Gefährdung durch volatile Aromaten dürfte somit in gleicher Größenordnung liegen wie jene durch Blei, was mit den Konklusionen aus Abb. 3 etwa übereinstimmt.

[76] *Gigiena I Sanit. 33* (1968) 327, *33* (1968) 112.
[77] *Gigiena I Sanit. 37* (1972) 4–10.
[78] *Gigiena Truda I Prof. Zaboievaniya 13* (1969) 58–9.
[79] Vergleichsweise liegen nach L. P. Tharkhova, *Gigiena I Sanit. 30* (1965) 327, und N. G. Andreesheheva, *Gigiena I Sanit. 29* (1964) 4 = *USSR Literature on Air Pollution 16* (1966) 35, die Belastungsgrenzen von Chlorbenzol bei 0,2 mg/m³ und von Nitrobenzol bei 0,1 mg/m³; J. Spinka, *ZIVA 19* (1971) 13–5, gibt kurz- und langfristige Pflanzentoxizitätsgrenzwerte von vielen Chemikalien an, worunter von Benzol.
[80] *NZZ* Nr. 395 vom 27. August 1973.
[81] Kohlenwasserstoffe können, wenn sie in die Gewässer gelangen, Veränderungen der Sedimentstrukturen und des Bakterienwachstums verursachen. Vgl. hiezu die Arbeiten von H. O. Schiegg, Zürich; A. Fiechter, Zürich; W. Stumm, L. M. Schlatter, F. Zürcher, M. Thüer, Dübendorf; H. Ambühl, H. Bührer, Dübendorf; K. Wuhrmann, A. Liechti, Dübendorf (vgl. auch Fußnote [36]).
[82] Vgl. z. B. E. Merian, Blei als Umweltproblem, *Basler Nachrichten* Nr. 371 vom 9. Dezember 1972, und *NZZ* Nr. 22 vom 15. Januar 1973; S. Goodman, A. Gilman, *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, S. 979, 4. Auflage, 1972: Eine wöchentliche Aufnahme von 4 mg Blei führt zu einer allmählichen Steigerung des Blutbleispiegels, wobei innerhalb einer Lebensspanne noch keine schweren Vergiftungen auftreten. Dabei muß berücksichtigt werden, daß der Mensch seit Jahrtausenden etwa 2 mg Blei wöchentlich mit der Nahrung aufnimmt. Bei 18 mg Blei wöchentlich treten innert 4 Jahren, bei 25 mg Blei innert wenigen Monaten Schädigungen ein. Der Bleigehalt der Luft sollte wahrscheinlich nicht wesentlich über 8 mg/m³ liegen, wobei man dieser Belastungsgrenze örtlich schon sehr nahe gekommen ist.

Man weiß, daß Blei bei der Inhalation besser resorbiert wird als bei der Nahrungsaufnahme (vgl. z. B. E. Merian, *loc. cit.* (*NZZ* Nr. 22 vom 15. Januar 1973). Es bestehen ungefähr folgende Zusammenhänge:

Blei in der Luft →	Blei im Blut →	ALA im Urin →	Aktivität der ALAD
2 µg/m³	20 µg/100 cm³	1,5 mg/l	100%
10 µg/m³	40 µg/100 cm³	3 mg/l	50%
20 µg/m³	60 µg/100 cm³	5 mg/l	30%
50 µg/m³	80 µg/100 cm³	9 mg/l	19%
100 µg/m³	100 µg/100 cm³	15 mg/l	5%

Trotzdem ist über klinische Fälle außer in der Gewerbehygiene nichts bekannt. Ob die physikalische Form sich synergistisch nachteilig auswirkt, weiß man nicht. Jedoch weisen gewisse Zusammenhänge mit dem Stoffwechselhaushalt auf Gefahren hin.
Nach G. Roush, New Orleans, bestehen aber auch relativ große Unterschiede in der Belastungsgrenze von Mensch zu Mensch (private Mitteilung):



[83] Vgl. Übersichten von E. Merian, *Chem. Rdsch. 26*, Nr. 28 vom 11. Juli 1973, über «Lufthygiene in der Schweiz», und *Chimia 27* (1973) 531 über «Some Environmental Programs in Switzerland».



Le soleil, notre allié dans la lutte contre la pollution

Depuis quelque temps déjà, il est reconnu que le soleil accélère le processus de décomposition et de dispersion du mazout répandu sur la mer. Des scientifiques et des techniciens de l'Université de Londres sont en train d'étudier ce phénomène afin de voir s'il n'est pas possible d'en faire une arme contre le pollution.

Par N. Philpel *

Les scientifiques qui observent les nappes de mazout répandues sur la mer, savent depuis quelque temps que la lumière solaire décompose de larges quantités de pétrole brut flottant sur l'eau et arrive même à les faire disparaître. Mais ce n'est que récemment qu'ils ont pu répondre à un certain nombre de questions majeures.

Comment le phénomène s'explique-t-il? Comment peut-on mesurer sa force par rapport à celle d'autres phénomènes naturels comme l'émulsification ou l'attaque de micro-organismes qui détruisent les nappes de mazout? Que peut faire l'homme – s'il peut faire quoi que ce soit – pour mettre ce phénomène en valeur et l'utiliser comme une arme contre la pollution en milieu marin?

Les réponses à ces questions se précisent à mesure qu'émergent les résultats des récents travaux de recherche entrepris à l'Université de Londres et ailleurs.

* Neiton Philpel, professeur en Technologie pharmaceutique, Collège des Sciences de Chelsea, Université de Londres

Expériences en laboratoire

En laboratoire, on utilise des réservoirs d'eau et la lumière artificielle des lampes. Des prélèvements de pétrole brut flottant sur l'eau sont soumis à l'effet de la lumière pendant des durées variables et déterminées. Ils sont ensuite analysés, par des moyens chimiques ou physiques, de façon à voir exactement ce qui s'est produit.

Il a donc été noté que certains des éléments contenus dans le pétrole brut, une fois oxydés, se décomposaient rapidement en des substances plus simples, qui alors s'évaporaient dans l'atmosphère ou se dissolvaient dans l'eau.

Toutefois, il a été difficile d'interpréter les résultats d'expériences similaires, mais réalisées en mer.

Il y a de grandes difficultés à différencier l'effet de l'oxidation par la lumière solaire de celui de l'évaporation ou de l'émulsification des résultats qui peuvent provenir d'autres pertes: une partie du pétrole s'enfonçant dans l'eau, attaquée par des micro-organismes ou s'échappant tout simplement du barrage.

Oxidation

Néanmoins, il semble que pour une nappe de mazout de 0,1 mm d'épaisseur, de 1 km de côté, pesant environ 100 tonnes et flottant sur une mer calme, ensoleillée, sous une latitude tempérée, quelques centaines de kilos au minimum (disons 0,25% du pétrole brut) sont chaque jour oxydés par la lumière solaire et transformés en produits volatils ou solubles.

Le taux dépend de la température, de la période de l'année et du degré d'émulsification de l'huile brute par l'action du vent et des vagues. Le taux tend à diminuer lorsque les parties volatiles s'évaporent et lorsque les parties plus susceptibles d'oxidation sont moins nombreuses.

Après avoir sur la mer de six mois à un an, le pétrole brut, ou plutôt ce qui en reste, sera transformé en un résidu visqueux, goudronneux, et, une fois ce stade atteint, le phénomène d'oxidation est virtuellement terminé.

Réactions différentes

Ce ne sont pas tous les éléments du pétrole brut qui sont sensibles à l'oxidation par la lumière solaire. Le pétrole brut est un mélange d'hydrocarbures et de cires, plus d'autres substances en petites quantités.

Les hydrocarbures et les cires n'absorbent que les rayons ultra-violets de longueur d'onde plus petite que les radiations visibles à l'œil nu. Comme la plus grande partie de ces rayons UV sont séparés par filtrage de la lumière solaire lorsqu'elle traverse la couche d'ozone de l'atmosphère, les hydrocarbures purs ne peuvent donc guère s'oxider à la lumière solaire.

Photo-sensibilisateurs

Cependant, d'autres éléments entrant dans la composition du pétrole brut qui absorbent les radiations visibles, de longueurs d'ondes plus grandes. On les désigne sous le vocable de photo-sensibilisateurs. Ils sont transformés par la lumière solaire en radicaux libres, chargés d'énergie et peuvent alors entrer en réaction avec certains des hydrocarbures du pétrole, qui autrement demeureraient stables, et provoquer leur oxidation de la manière décrite ci-dessus.

Les expériences de laboratoire en cours en ce moment, ont pour but de mesurer la rapidité à laquelle opèrent ces mélanges chimiques photo-sensibles. Une certaine quantité d'hydrocarbures purs du pétrole est répandue sur l'eau et l'on compare les temps d'oxidation avant et après traitement aux photo-sensibilisateurs sélectionnés.

Les résultats montrent que même dans une proportion aussi minime que 20 par million, l'effet peut être considérable. L'action dépend de la nature chimique du photo-sensibilisateur et de la nature chimique et physique du pétrole brut traité.

Question d'ordre pratique

Les photo-sensibilisateurs comptent parmi les éléments naturels qui entrent dans la composition du pétrole brut, bien qu'ils n'y apparaissent normalement qu'en faibles proportions. Ils sont séparés du pétrole au cours du procédé de raffinage.

Par conséquent, il serait tout à fait possible d'en prélever une quantité définie sous forme concentrée, et à raison d'une tonne pour 10.000 tonnes de pétrole brut, de l'incorporer dans les cuves des pétroliers ou de la répandre sur une nappe de mazout en cas d'accident. Ce traitement permettrait de multiplier par 10 la rapidité du processus naturel d'oxidation.

Mais tant que les scientifiques n'ont pas eu la possibilité de procéder à des expériences, dûment vérifiées en milieu marin, la réponse doit rester dans le domaine spéculatif.

Certificat en Chimie Analytique de l'Environnement

Dès cette année, l'Université de Genève introduit dans son programme un Certificat en Chimie Analytique de l'Environnement. D'une durée de cinq mois, il débutera le 4 juin prochain dans le cadre du Département de Chimie Minérale et Analytique, avec la collaboration du Département de Biochimie et d'autres professeurs de la Faculté des Sciences de l'Université de Genève et leurs collaborateurs, de professeurs des Hautes Ecoles Suisse (EPF-Z, EPF-L, Université de Berne), de spécialistes français, ainsi que des administrations cantonale et fédérale, de l'industrie et de divers centres de contrôle et d'études.

Cet enseignement est ouvert à tous les chimistes diplômés ou licenciés dans une branche de la chimie, aux pharmaciens et à tous les possesseurs de titres équivalents.

Plusieurs motifs nous ont engagés à créer ce Certificat. En premier lieu, le besoin de personnes qualifiées tant dans les centres de contrôle des administrations et des industries, que dans les laboratoires de recherche officiels et privés. Les problèmes que pose la pollution chimique sont innombrables et nos connaissances à ce sujet sont encore très limitées; or, une lutte efficace dans ce domaine ne peut se faire sans une connaissance approfondie des milieux naturels.

D'une part, nous pensons qu'il est nécessaire que la chimie – souvent décriée et mal connue malgré les avantages et le bien-être qu'elle apporte à tous – se mette au service d'une cause dont l'importance est connue de chacun. Nous devons donc préparer des chimistes conscients de leurs responsabilités, bien documentés, possédant des bases solides, capables de discernement et de jugement. S'il est nécessaire de mettre en évidence la source des pollutions, il faut le faire avec pondération et après une étude approfondie. Il faut chercher des remèdes appropriés en tenant compte de tous les facteurs. Il faut s'opposer à ces fauteurs de troubles qui à tout propos, par ignorance ou mauvaise foi, dénoncent des pollutions plus ou moins imaginaires et excitent une population mal préparée sur de faux problèmes, compromettant ainsi la lutte entreprise.

Enfin, la création de ce Certificat nous a été possible grâce au fait que notre Institut s'est spécialisé depuis un grand nombre d'années en chimie analytique, dans le sens le plus large du terme, c'est-à-dire dans l'étude du comportement des particules dans divers milieux, des interactions, des effets catalytiques, électrochimiques et photochimiques, ainsi que dans la détection et le dosage de micro- et submicrotraces de substances. Pour ce faire, nous disposons d'appareils perfectionnés, dont toutes les ressources ont été déterminées, et ceci tant en optométrie qu'en électroanalyse et en analyse par activation. Nous disposons également de différents centres techniques (spectrométrie de masse, RNM, IR, etc.).

De nombreux doctorants du Département de Chimie Minérale et Analytique ont orienté leurs recherches dans l'étude des milieux naturels (eaux, sédiments, air, etc.). Avec l'aide de spécialistes de l'environnement qui nous apporteront leur concours, il nous sera donc possible de prodiguer un enseignement théorique et pratique d'un bon niveau.

Après avoir demandé avis et conseils, nous avons établi un programme complet de cet enseignement (que nous tenons à disposition), qui comprend:

1. Un enseignement théorique approfondi dans le domaine de la chimie des particules.

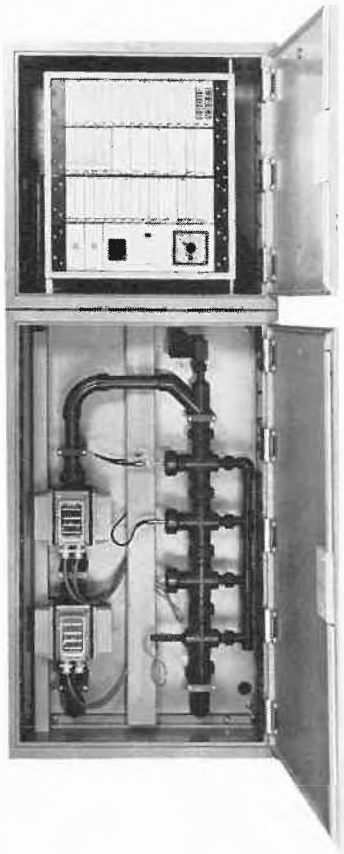
2. Une partie consacrée à l'analyse chimique et physico-chimique des particules dans les milieux naturels (air, eau, sol, aliments, végétaux, minéraux) et comprenant toutes les méthodes utilisées couramment, y compris les méthodes très récentes, entre autres: la chimiluminescence, la phosphorimétrie et, en électroanalyse, le disque-anneau; nous donnerons également les bases de l'analyse radiochimique par activation neutronique et aux particules chargées.
3. Les après-midi: des colloques, séminaires, problèmes et exercices, exposés de spécialistes des instituts internationaux, travaux pratiques.
4. Certains jours seront consacrés à la visite de laboratoires spécialisés dans le contrôle et la recherche dans le domaine de la pollution (EAWAG, Sandoz, Institut de Recherche Agricole, Centre d'Epuration des Eaux, Migros, etc.).
5. Des démonstrations d'appareils récemment conçus pour le contrôle et la recherche dans le domaine de l'environnement.
6. Enfin, des stages d'une durée de trois semaines à un mois seront organisés en août dans divers centres spécialisés.

Le Groupe Directeur
du Département de Chimie Minérale et Analytique

Standbesprechungen pro aqua – pro vita 1974

Die Wassermeßstation GTU 801

Metrawatt Nürnberg – vertreten in der Schweiz von AG für Meßapparate – stellt erstmals ihre neu entwickelte, kontinuierlich messende Wassermeßstation GTU 801 aus, konzipiert speziell für die Wassertechnik. Es ermöglicht die Messung von Parametern, Trübung, Leitfähigkeit, gelöstem Sauerstoff, pH-Wert und Temperatur.



Der wasserführende Teil und die Elektronik sind in getrennten Kunststoffschränken eingebaut. Das zu analysierende Wasser wird mit einer Wasserpumpe der Station zugeführt und durchfließt nacheinander die einzelnen Meßeinrichtungen. Eine automatische Wasserstrahlreinigungsvorrichtung säubert in wählbaren Zeitabständen die Meßfühler. Durch die günstige Konstruktion der Anlage wird ein großer Wartungszyklus erreicht.

Die Elektronik, die steckbar ausgeführt ist, setzt die Meßsignale der Fühler in normierte Ausgangssignale um. Diese Werte können sowohl am Ort der Meßstation angezeigt, registriert oder für Regel- und Steueraufgaben herangezogen und mit dem eingebauten Fernwirkübertragungssystem in eine Zentrale übertragen werden. Zusätzlich übernimmt die Elektronik die Steuerung des automatischen Reinigungssystems sowie die Meldung der Überschreitung von wählbaren Grenzwerten der zu überwachenden Parameter. Der Einsatz von Meßwertverarbeitungssystemen oder EDV-Anlagen für eine größere Überwachungskette ist möglich.

Die automatische Probenentnahme ist ausführbar. Durch den Aufbau in Modulbauweise ist eine einfache Projektierung für unterschiedliche Einsatzzwecke und Aufgabenstellungen gegeben. Im Rahmen der erforderlichen Maßnahmen für den Umweltschutz ergeben sich vielfältige Einsatzgebiete.

Die AG für Meßapparate zeigt aus ihrem Programm:

1. Integriertes System für die Wasserqualität mit kompletter Fernübertragung und Empfangsstation
2. Elektrische Einbaugeräte, anzeigend und registrierend
   Meßumformer und Meßaufnehmer
   Elektronische Temperaturregler
   Labormeßgeräte und Vielfachmeßgeräte für die elektrischen Meßwerte
   Schallpegelmesser

AG für Messapparate, 3013 Bern
Halle 22, Stand 338

Einige neue und weiterentwickelte Modelle aus dem

KSB-Programm für Pumpen, Kompressoren und Armaturen

Die neue vollautomatische Druckerhöhungsanlage HYAMAT N und H wird überall dort eingesetzt, wo der normale Netzdruck in der Wasserversorgungsleitung nicht mehr ausreicht. Diese Anlagen sind mit 2 Pumpenaggregaten ausgestattet und arbeiten druckstoßfrei. Eine der Pumpen dient als Betriebs-, die andere als Reservepumpe. Durch eine automatische Wechselschaltung werden die Pumpen bei jedem Schaltspiel vertauscht, so daß sie jederzeit betriebsbereit sind.

HYAMAT N – Förderhöhe bis 72 m. Anlageenddruck max. 11 kp/cm² – bezogen auf den Fördermengen-Nullpunkt.

HYAMAT H – Förderhöhe bis 120 m. Anlageenddruck max. 20 kp/cm² – bezogen auf den Fördermengen-Nullpunkt.

Die für die Anforderungen der Abwasser- und Klärtechnik konstruierte Kanalrad-Kreiselpumpe KWP vereinigt die Vor-

teile der verstopfungsfrei arbeitenden Kanalrad-Kreiselpumpe mit der wartungsgünstigen Prozeßbauweise. Der Läufer kann aus dem Gehäuse gezogen werden, ohne daß Rohrleitungen abgeflanscht werden müssen. Die KWP eignet sich zum Fördern von Schmutzwasser und Dickstoffen aller Art, die auch chemisch aggressiv sein können. Betriebssicherheit für alle Anwendungsbereiche durch die Austauschbarkeit der Laufräder.

Die Abwassertauchmotorpumpe KRM ist als überflutbares, explosionsgeschütztes Blockaggregat für Förderströme bis 450 m^3/h und Förderhöhen bis 21 m entwickelt worden. Infolge des freien Durchgangs ist ihr Einsatz ohne Rechen möglich. Weder für die Montage noch zum Herausnehmen des Aggregates ist es notwendig, in den Pumpenschacht einzusteigen.

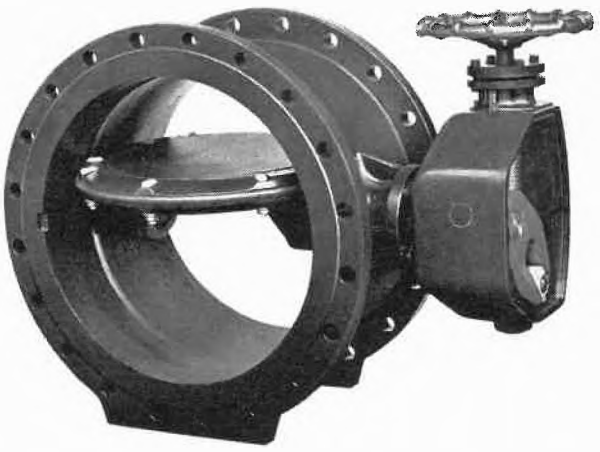
Die als tragbares Aggregat verwendbare Schmutzwasser-Tauchpumpe AMA-DRAINER wird vorwiegend zur Trockenhaltung überflutungsgefährdeter Kellerräume sowie zur automatischen Trockenhaltung von Gruben und zur allgemeinen Entwässerung eingesetzt. Fördermenge bis 40 m^3/h, Förderhöhe bis 19 m.

Das Hochdruck-Reinigungsaggregat URACA, Typ RF 604, eignet sich besonders für hohe Drehzahlen. Der Antrieb erfolgt deshalb direkt über eine elastische Kupplung. Der Aufbau der gesamten Anlage ist dadurch kompakt und raumsparend, ein Gerät für leichte Handhabung. Förderleistung 50 l/min und Arbeitsdruck 100 bar.

Die Gebläsebaureihe LS – am Stand ein WKE-Drehkolbengebläse, Typ LS 32 mit Schalldämmhaube – ist speziell für kleinere bis mittlere Fördermengen (max. 900 m^3/h) vorgesehen. Sie unterscheidet sich in Form und Aufbau von konventionellen Maschinen, wodurch installationstechnische, wirkungsgradmäßige und preisliche Vorteile gewonnen werden. Der Antrieb erfolgt über Keilriemenantrieb mit einer feinen Abstufung der Fördermengen.

Bei den Armaturen sind Modelle ausgestellt, die sowohl für Wasser und Abwasser als auch teilweise für Gas einsetzbar sind.

Als Neuheit auf dem Sektor Absperr-Organe die einklemmbare Exzenterklappe Type REX. Die Absperrklappe ist so konstruiert, daß in einem ringförmigen, robusten Gehäuse die Klappenscheibe exzentrisch gelagert ist. Der eingelegte stahlarmierte Perbunandichtring im Gehäuse sichert in Verbindung mit einer Nickel-Titan-Auftragschweißung auf der Dichtfläche der Klappenscheibe ein Höchstmaß an Dichtheit und Korrosionsschutz in der Schließstellung. Die Klappe wird wahlweise mit Handhebel, Spindelgetriebe mit Handrad, Elektrostellantrieb oder Kraftkolbenantrieb gefertigt.



VAG-ROOR-Absperrklappe, ND 10, NW 500

Ebenfalls neu im Programm ist die Absperrklappe, Typ ROOR. Sie vereinigt die beiden Vorteile des zentrischen sowie exzentrischen Konstruktionsprinzips und ist konzipiert für ND 10 und ND 16 mit Nennweiten von 200 bis 1000. Das wartungsfreie SISTO-Membranventil ND 10 ist praktisch universell einsetzbar für nichtaggressive, aggressive und erosive Durchflußmedien. Erhältlich mit Flansch- und Muffenausführung sowie mit pneumatischem Kolbenantrieb.

KSB Zürich AG, Verkaufsbüro, 8006 Zürich
Halle 23, Stand 431

Die Original-MOINEAU-Pumpe*

Schlammpumpen, verstärkte Modelle für Kläranlagen und Standardmodelle für sämtliche Industriezweige

Labormodelle für kleine Fördermengen, Schnellreinigungsmodelle

Dosierpumpen für alle Industriezweige

Hochdruckpumpen für die Beschickung von Filterpressen, bis 15 atü

Mutrator-Schlammzerkleinerer kombiniert mit der selbstansaugenden MOINEAU-Pumpe

Offene Rachenpumpe mit Zufuhrschnecke, für nicht mehr fließbare Schlammkonzentrationen

Überströmventile für Schlämme, robust, betriebssicher, mit großen Druckbereichen

* MOHNO in Deutschland, MONO in England

Socsil Société Anonyme, 1024 Ecublens-Lausanne
Halle 24, Stand 131

Schwerpunkt Dosiertechnik für die Wasseraufbereitung

Gasdosierung

Die Chlorgasdosiergeräte V 101, eine Neuentwicklung, erstmals an der ACHEMA 73 in Frankfurt vorgestellt, haben neben einer erhöhten Dosiergenauigkeit auch eine Umschaltautomatik. Kompaktgeräte mit einer Leistung bis 2 kg Cl_2 und Großgeräte bis 200 kg Cl_2/h.

ALLDOS-Chlordosiergeräte arbeiten nach dem betriebssicheren, indirekten Verfahren. Die Sicherheitsvakuumdosiergeräte messen die gewünschte stündliche Chlormenge, die von einem Hochleistungswasserstrahlinjektor angesaugt werden.

Chlorverbindungen, wie Chlordioxid oder Chloramine, können in vielen Fällen dem Chlor überlegen sein. ALLDOS-Chlordioxidanlagen bieten die sichere Verfahrenstechnik zur Entkeimung, zur Schönung, zur Geruchs- und Geschmacksverbesserung des Wassers mit Chlordioxid (ClO_2).

Trockengutdosierung

Die kontinuierliche Dosierung trockener, rieselfähiger Medien gewinnt besonders in der Wasseraufbereitung immer mehr an Bedeutung. Der ALLDOS-Trockengutdosierer S 400 wurde aufgrund langjähriger Erfahrung auf dem Gebiet der Dosiertechnik konzipiert und bildet das Grundelement eines kompletten Anlagenbausystems.

Dieses Gerät ist unter anderem geeignet zur Dosierung folgender Stoffe: Phosphate (auch stark hygroskopische), Aluminiumsulfat, Aktivkohle, organische Fällungsmittel, Kalkhydrat, Kieselgur, Eisenoxid usw.

Wie bei den vorgenannten Dosierpumpen und Chlorgasdosiergeräten bieten sich auch hier mehrere Steuerungs- und Regelungsvarianten an. Zur Steuerung des Trockengutdosie-

rers, zur Leistungsverstellung und zur Anpassung der Dosierung an elektronische Regelungseinrichtungen sind folgende Grundausrüstungen einsetzbar:

1. Trockengutdosierer Typ S 402 mit Dosierleistungsverstellung durch mechanische Schneckendrehzahl-Regelung
2. Trockengutdosierer Typ S 404 mit Dosierleistungsverstellung durch Start-Stop-Betrieb
3. Trockengutdosierer Typ S 405 mit elektronischer Schneckendrehzahl-Regelung

Ernst Zier Anlagenbau AG, 8302 Kloten
Halle 24, Stand 113

Wirtschaft

Die Preise für chemische Produkte werden weiterhin steigen

Anläßlich der kürzlichen Generalversammlung der Lonza AG hat Verwaltungsratspräsident Dr. Jürg E. Engi die Hauptprobleme analysiert, mit denen sich die schweizerische chemische Industrie heute konfrontiert sieht:

«Wenn – von allen übrigen Erschwernissen und Einschränkungen der Wirtschaft abgesehen – neben dem Geldwert im eigenen Land, den Wechselkursrelationen und der Beschaffung der Arbeitskräfte nun auch noch die sichere Energie- und Rohstoffversorgung und einigermaßen stabile Preise in Frage gestellt sind, so ist dem unternehmerischen Planen und Disponieren der sichere Boden entzogen.

Von allen Umweltsfaktoren fällt die neueste Entwicklung der *Energie- und Rohstoffversorgung* und die damit einhergehende *Preissteigerung* weitaus am meisten ins Gewicht. Sie stellt uns vor eine völlig neue Situation, deren Konsequenzen sich erst zum Teil überblicken lassen. Bei der Beurteilung der Lage muß davon ausgegangen werden, daß Angebot und Nachfrage bei den petrochemischen Produkten nicht erst seit dem letzten Nahostkrieg und der darauf folgenden Ölverknappung auseinanderklaffen. Angebahnt hat sich diese Entwicklung, die nur teilweise von den Vorgängen auf dem Rohölmarkt abhängt, schon seit etwas mehr als einem Jahr. Die dank der guten Konjunktur in den meisten Industriestaaten verstärkte Nachfrage führte zu Verknappungserscheinungen und zu einem immer stärkeren Ansteigen der Preise. Die Erklärung dafür, daß das Angebot der Nachfrage nicht zu folgen vermochte, ist in erster Linie in einer ökonomisch und ökologisch bedingten Zurückhaltung bei der Errichtung neuer Anlagen für petrochemische Rohstoffe und Zwischenprodukte zu suchen. Tatsächlich waren die Erlöse für solche Produkte im letzten Jahrzehnt auf ein Niveau gesunken, das die Errichtung neuer Fabrikationsanlagen wirtschaftlich unrentabel machte, zumal auch die stark gestiegenen Baukosten und die sehr kostspieligen und zeitraubenden Auflagen des Umweltschutzes in Rechnung gestellt werden müssen. Zwar sind neue Anlagen geplant, die einen gesteigerten Bedarf decken können, soweit die nötigen Erdölprodukte und die notwendige Energie zur Verfügung stehen; bis sie aber in Betrieb genommen werden können, braucht es Zeit. Immerhin darf mit einigem Optimismus angenommen werden, daß die für eine ausreichende Versorgung mit petrochemischen Rohstoffen und Zwischenprodukten erforderlichen Mengen schon mittelfristig, d.h. in vier bis fünf Jahren, wieder zur Verfügung stehen.

Anders sieht es bei der *Preisentwicklung* aus. Viele, davon die gewichtigsten der von uns benötigten Rohstoffe kosten heute das Dreifache, wenn nicht noch mehr, als vor Jahresfrist. Anzeichen für eine Preisrückbildung liegen nur ausnahmsweise vor: es muß im Gegenteil teilweise noch mit weiteren Preissteigerungen gerechnet werden, wie überhaupt davon auszugehen sein wird, daß die Preise für chemische Roh- und Zwischenprodukte wohl dauernd wesentlich höher bleiben werden als im letzten Jahrzehnt.

Chemie-Großhandelspreisindices
(Werte Ende Februar 1973/74)

Sparten	1973	1974	+ %
Anorganika	100,6	114,7	14,0
Organika	85,1	193,5	127,4
Farbstoffe	124,0	139,5	12,5
Applikationsmittel	112,8	116,6	3,3
Kunststoffe	83,7	130,5	55,9
Schädlingsbekämpfungsmittel	91,9	92,8	1,0
Düngemittel	101,9	115,0	12,9
Riech- und Aromastoffe	88,6	92,7	4,6
Kosmetika	144,0	157,2	9,2
Klebstoffe	116,5	175,6	50,7
Lacke und Farben	128,3	169,5	32,1
Pharmazeutika	108,4	118,5	9,3
Seifen und Waschmittel	100,8	108,6	7,7
Photochemische Erzeugnisse	105,5	101,1	– 4,4
Totalindex Chemie	103,7	140,5	+35,5

Ich hoffe, meine bisherigen Ausführungen machen verständlich, daß es sich nicht vermeiden ließ und auch in Zukunft nicht vermeiden lassen wird, die Rohstoffteuerung auf die Preise unserer Produkte zu überwälzen.

Krisensituationen haben ihre eigene Dynamik. Sie sind stets von einem Vertrauensschwund in die künftige Entwicklung begleitet und verleiten damit zu unbesonnenem Handeln oder gar zu Panik. Das muß aber unbedingt vermieden werden. Anderseits ist es aber an der Zeit, daß unsere Industriegesellschaft wirklich von der Binsenwahrheit Kenntnis nimmt, daß sie über die Energie- und Rohstoffquellen nicht mehr wie bis anhin selbstherrlich wird verfügen können.

Sicher fällt es heute schwerer als irgendwann in den letzten zehn Jahren, Vertrauen in die wirtschaftliche Zukunft aufzubringen. Vielleicht ist aber – wie kürzlich ein prominenter Wirtschaftswissenschafter meinte – gerade deshalb «die Chance zur Rückkehr zur Vernunft aus einem Stadium der Euphorie noch nie zuvor so groß gewesen wie heute».

Infochemie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Ein neuer Schmelzpunktbestimmungsapparat

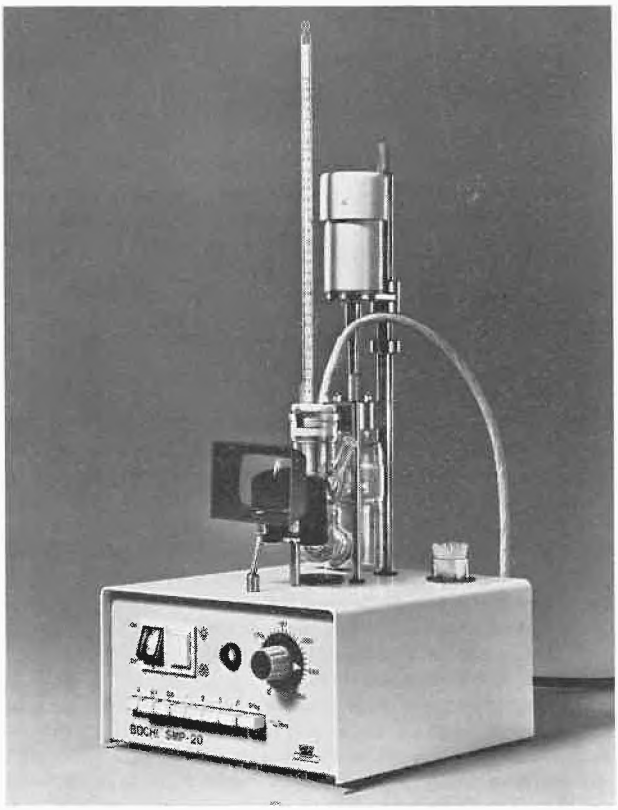
Der Schmelzpunktbestimmungsapparat Büchi SMP-20 wurde speziell für den rationellen Einsatz im Labor hergestellt und zeichnet sich besonders durch den einfachen Aufbau und die problemlose Bedienung aus.

Als Weiterentwicklung des Tottoli Schmelzpunktbestimmungsapparates weist der Büchi SMP-20 einen elektronischen Temperaturregler mit einem Regelbereich von 0–300 °C auf. Im aufgebauten U-förmigen Ölgefäß können gleichzeitig drei Proben eingesetzt werden, die durch eine verstellbare Lupe bei blendfreier Beleuchtung ermüdungsfrei beobachtet werden können. Intensive Umwälzung und homogene Temperaturverteilung des Silikonöls wird durch einen speziellen Rührer gewährleistet. Für den Temperaturanstieg während der Bestimmung stehen Temperaturprogramme mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0,2, 0,5, 1, 2, 3 und 5 °C/Min. zur Auswahl. Die Temperatur kann am mitgelieferten Thermometer oder an einem Temperaturmeßgerät abgelesen werden.

Auf besondere Bestellung ist der SMP-20 auch mit einem eingebauten Kühlgebläse unter der Bezeichnung Büchi SMP-20 K erhältlich. Dank diesem Ventilator wird das Abkühlen des Silikonöls beschleunigt und somit die Wartezeiten zwischen den einzelnen Bestimmungen verkürzt.

Mit dem neuen Schmelzpunktbestimmungsapparat können sowohl Schmelzpunkte als auch Siede- und Fließpunkte bestimmt werden. Die Umstellung ist sehr einfach und erfordert keinerlei Werkzeuge.

Büchi Laboratoriums-Technik AG, 9230 Flawil



Notizen

Große Pläne von Dow Chemical

Im Laufe der letzten Jahre haben sich in der Nähe der großen französischen Erdölraffinerien bedeutende petrochemische Unternehmen niedergelassen, so in Lavéra, Donges, Le Mède, Feyzin u.a. Die Entwicklung dieses Industriezweiges hat sich in einem geradezu rasanten Tempo und in einem zum Ausbau der Kapazitäten stehenden Verhältnis vollzogen.

Der amerikanische Chemiekonzern Dow Chemical plant jetzt, in Lavéra, Raum Bordeaux, einen großen Komplex mit einer Jahreskapazität von 80 000 t zu errichten. Das würde die der französischen Gesellschaft Naphtachimie um das Doppelte übertreffen.

Da die Investitionen früherer Jahre auf diesem Gebiet mit dem Bedarf nach Erdölerzeugnissen nicht Schritt halten konnten, ist in Frankreich und ebenso in anderen Industrieländern ein großer Engpaß bei Äthylen entstanden. Die von Dow Chemical geplante Äthylenanlage soll zwei Dampfcrackeinheiten von je 400 000 t Jahreskapazität erhalten.

Wie sich die Produktion an Polyäthylen in Frankreich während des letzten Jahrzehnts entwickelt hat, geht aus den folgenden Zahlen hervor:

Jahr		Durchschnittliche Monatsproduktion in t
1962		5 263
September	1973	50 600
Oktober	1973	54 690
November	1973	67 780
Dezember	1973	59 755

Bi.

Die Aufgabe des Eidgenössischen Pflanzenschutzdienstes: Pflanzenschutz an der Schweizer Grenze

Gemäß Landwirtschaftsgesetz von 1951 kontrollieren 90 Planzenschutzexperten an 93 Zollämtern jährlich etwa 90 000 Tonnen Pflanzen und pflanzliche Erzeugnisse – darunter 70 000 Tonnen Früchte – auf Schädlingsbefall. Diese Kontrolle umfaßt u.a. Stichproben, Erhebung von Kontrollmustern zuhanden der landwirtschaftlichen Forschungsanstalten, Desinfektion in speziellen Gaskammern, Rückweisung an der Grenze oder Vernichtung, Quarantäne für verdächtige Pflanzen, usw.

Mit diesen Maßnahmen sollen die inländischen Kulturen vor besonders gefährlichen Krankheiten und Schädlingen geschützt werden, die mit der Einfuhr von Pflanzen, Pflanzteilen und pflanzlichen Erzeugnissen wie auch Produktionsmitteln (z.B. Erde, Kompost) und Verpackungen eingeschleppt werden könnten.

Als der Pflanzenschutzdienst vor 25 Jahren seine Tätigkeit aufnahm, mußten noch über 12% der angelieferten Waren beanstandet werden; in den letzten Jahren ist dieser Anteil auf weniger als 5‰ zurückgegangen. Der Verdienst an diesem erfreulichen Resultat dürfte indirekt den Bestimmungen der FAO-Pflanzenschutz-Konvention 1951 und den Bemühungen der Europäischen Pflanzenschutzorganisation zuzuschreiben sein, wonach von den Mitgliedstaaten ein gemeinsames Vorgehen erwartet wird, um die Ausbreitung und Verschleppung von Pflanzenkrankheiten und Schädlingen über die Landesgrenzen hinweg zu verhindern und um die Forschungsarbeit auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes international zu fördern und zu koordinieren.

Infochemie

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

4. Schweizerisches Treffen für Chemie

146. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen
10. bis 13. September 1974 in Basel

anläßlich der

6. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie ILMAC

Programm der Vorträge

Dienstag, 10. September
Kleiner Saal

10.30 *Begrüßung und Eröffnung*

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

11.00 *Pierre Biedermann,* Abteilungsdirektor der SANDOZ AG:
Versorgung, Versorgungsplanung und Einkaufsstrategie in der chemischen Industrie

Schweizerische Chemische Gesellschaft
Schweizerische Gesellschaft für Biochemie

Enzymreaktoren:
gegenwärtiger Stand und Zukunftsentwicklung

14.00 *J. Konecny,* CIBA-GEIGY AG, Basel:
Enzyme als Katalysatoren in der Industrie

14.50 *I.J. Dunn,* ETH, Zürich:
Enzyme Reactor Engineering

15.40 Pause

16.00 *M. Nelboeck*
und *D. Jaworek,* Boehringer Mannheim GmbH, Tutzing:
Immobilisierung von Enzymen und Anwendung in der Biotechnologie

16.50 *V. Krasnobajew* und *R. Böniger,* Givaudan AG, Dübendorf:
Verwendungsmöglichkeiten von PAG-immobilisierten Enzymen in der Stärkeindustrie

---

Mittwoch, 11. September
Kleiner Saal

Schweizerische Gesellschaft für Automatik
Internationale Biometrische Gesellschaft

35. Tagung: Meßwertverarbeitungssysteme in der Industrie (Chemie, Verfahrenstechnik)

9.30 Begrüßung – Einleitung
(Tagungsleiter)

9.45 *P. Dreher,* Siemens, Karlsruhe:
Grundzüge der digitalen Meßwertverarbeitung und Überwachung

10.30 *K. Derge, B. Powell and E. Montoya,* Spectra Physics, Darmstadt:
Comparison of computing integrators and conventional integrators for chromatography

11.00 *Dr. M. Dean* (Ferranti) and
Dr. K. D. Kilburn (British American Tobacco Co.):
Recent improvements in computerized mass spectrometry

11.30 Diskussion

14.00 *P. Kellenberger,* Tektronix, Zug:
Datenerfassung und Aufbereitung mit Oszillograph und Prozeßrechner

14.30 *D.J. Fraade,* CIBA-GEIGY:
Some new aspects of modern computer control in chemical processing

15.00 Diskussion – Pause

16.00 *W. Vollenweider,* Honeywell-Bull, Zürich:
Erfahrungen beim Einsatz von Prozeßrechnern zur Meßwerterfassung in der Industrie

16.30 *W. Kocher,* Philips, Zürich:
Automatische Überwachung von Gewässern

17.00 Diskussion

17.30 Schlußwort des Tagungsleiters

17.40 Schluß der Tagung

Donnerstag, 12. September
Kleiner Saal

Schweizerische Chemische Gesellschaft
Schweizerischer Chemiker-Verband

Flüssig-Chromatographie

9.30 *Prof. Dr. K. Unger,* Ed.-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie, TH Darmstadt:
Flüssig-Chromatographie: eine Übersicht über den heutigen Stand

---

ilmac

6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie
4. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsreihen)
10. bis 14. September 1974 in Basel

10.30 *Dr. A. Wehrli,* SANDOZ AG, Basel:
Die Instrumentelle Ausrüstung

11.30 Round-table Discussion mit Instrumentenherstellern
Diskussionsleiter: *Prof. Dr. J. F. K. Huber,* Universität Amsterdam

Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie
Schweizerische Gesellschaft für Klinische Chemie

Vergleich der Leistungsfähigkeit analytischer Methoden dargestellt am Beispiel
«Spurenbestimmung von Metallen in organischer Matrix»

14.30 Begrüßung und Einführung

14.40 *Dr. D. P. May,* Gerichtlich-Medizinisches Institut, Universität Zürich:
Atomabsorption

15.05 *Dr. E. Pretsch,* Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Z:
Messungen mit ionenselektiven Elektroden

15.30 *Dr. P. Rach,* Organisch-Chemisches Institut, Universität Bern:
Voltametrische Methoden

16.05 *Prof. Dr. W. Haerdi,* Laboratoire de Chimie minérale et analytique, Université de Genève:
Activation nucléaire et traceurs radioactifs

16.35 *Dr. K. Fenkart,* CIBA-GEIGY AG, Basel:
Röntgenfluoreszenz

16.45 Round-table Discussion
Diskussionsleiter: *Prof. Dr. E. Fahr,* Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg

17.30 Schluß

Freitag, 13. September
Großer Saal

Vereinigung diplomierter Chemiker HTL

Die Basler chemische Industrie zeigt:
Moderne Sicherheitsuntersuchungen in der chemischen Industrie und deren Bedeutung für die Betriebspraxis

9.30 Eröffnung und Einführung durch
Dr. Raeto Schett
Mitglied der Generaldirektion der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Themenkreise:
- Untersuchungsmethoden zur Bestimmung sicherheitstechnisch wichtiger Stoffeigenschaften
- Untersuchung von Staub- und Gasexplosionen als Grundlage für die sichere Ausführung von Apparaten
- Thermoanalytische Untersuchungen zur Erfassung kritischer Einflußgrößen chemischer Reaktionen
- Sicherheit als Zielsetzung bei der Prozeßoptimierung mittels Wärmeflußkalorimetrie
- Statische Elektrizität als Gefahrenquelle im Betrieb
- Erhöhte Sicherheit durch Prozeßsteuerung
- Anwendung der sicherheitstechnischen Erkenntnisse in der Betriebspraxis

12.00 bis 14.00 Mittagspause

ca. 16.30 Schluß

Die Themen werden durch ein Referentengremium der Firmen

CIBA-GEIGY LONZA ROCHE SANDOZ

vorgetragen und die praktischen Versuche mittels EIDOPHOR-Großprojektion präsentiert.

Auskünfte Sekretariat ILMAC 74, Postfach
CH-4021 Basel/Schweiz
Tel. (061) 32 38 50, Telex: 62 685 fairs ch.

Die Mitglieder des SChV und die Abonnenten der *Chimia* erhalten eine persönliche Einladung.

Neue Mitglieder

Karl Binggeli, dipl. Chemiker HTL, Gartenstraße 14, 9542 Münchwilen
Heinz Galliker, dipl. Chemiker HTL, Bürenstraße 17, 4411 Lupsingen
Rudolf Hofstetter, dipl. Chemiker TB, Bahnhofstraße 10, 3073 Gümligen
Dr. Gaston Wolf, Obere Heslibachstraße 42, 8700 Küsnacht

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 Otto-Naegeli-Preis für medizinische Forschung ist dieses Jahr *Ernst Sorkin,* Leiter der Medizinischen Abteilung am Schweizerischen Forschungsinstitut für Hochgebirgsklima und Medizin in Davos und Professor für zelluläre Immunologie an der Universität Basel, zugesprochen worden. Der mit 100000 Franken dotierte Preis ist die höchste Auszeichnung, welche die Schweiz auf dem Gebiet der medizinischen Forschung zu vergeben hat. Die Laudatio hält fest, daß Professor Sorkin als Chemiker und Immunologe wegweisende experimentelle Arbeiten über chemotaktische Peptide, über das Zusammenspiel von Thymus und Hormonen und über den Einfluß des Thymus auf das Alter verfaßt hat. Seit seiner Wahl nach Davos im Jahre 1962 ist es dem Preisträger und seiner kleinen Arbeitsgruppe gelungen, abseits des akademischen Betriebes aus der ehemaligen Tuberkuloseforschungsstation ein immunbiologisches Institut von internationalem Ansehen aufzubauen.

Ernennungen

ETH Zürich. Der Bundesrat hat auf Antrag des Schweizerischen Schulrates folgenden Persönlichkeiten in Anerkennung ihrer langjährigen verdienstvollen Lehrtätigkeit an der ETH Zürich den Titel eines Professors verliehen: Dr. *Günther Gut,* Oberassistent am Laboratorium für technische Chemie und Privatdozent für technisch-chemische Arbeitsmethoden; Dr. *Jakob*

Seibl, Oberassistent am Laboratorium für Organische Chemie und Privatdozent für Massenspektrometrie; Dr. *Marcel Soliva,* stellvertretender Leiter der Forschungslaboratorien eines Basler Pharmazieunternehmens und Privatdozent für spezielle Probleme der pharmazeutischen Technologie an der ETH Zürich.

Ein Betriebsdirektor an der ETH Zürich. Für die neugeschaffene Stelle eines Betriebsdirektors der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich hat der Bundesrat auf den 1. April 1974 Dr. *Eduard H. Freitag* gewählt. Dr. Freitag war bisher als wissenschaftlicher Berater der Schulleitung Inhaber der Stabsstelle Forschung. Der neue Betriebsdirektor wird neben dem Präsidenten, Professor Heinrich Ursprung, und dem Rektor, Professor Heinrich Zollinger, das dritte Mitglied der kollektiven Schulleitung der ETH Zürich. Im Rahmen der reorganisierten Schulleitung sind dem Betriebsdirektor die Abteilungen Finanzen und Personal, Bauten und technische Dienste, Bibliothek, Rechenzentrum, die Koordinationsstelle für Datenverarbeitung sowie die Stabsstelle Betriebskoordination (Beschaffungs- und Inventarwesen) unterstellt. Damit erhält der Betriebsdirektor unter anderem die wichtige Aufgabe, für den rationellen Betrieb der Forschungsinstitute zu sorgen.

Gestorben

Dr. G. de Montmollin. In Basel starb kurz nach Vollendung seines 90. Lebensjahres Dr. Guillaume de Montmollin, ehemaliger Direktor der Ciba Aktiengesellschaft. Der Verstorbene trat 1917 in die damalige Gesellschaft für chemische Industrie ein und stand bis zu seiner Pensionierung im Jahre 1951 an verantwortungsvollen Stellen in deren Diensten, zuletzt als ordentlicher Direktor und Leiter der Patentabteilung.

Dr. Carl Miescher. Im 83. Lebensjahr starb in Basel Dr. Carl Miescher, der ehemalige Leiter des Pharmadepartements der Ciba Aktiengesellschaft, dem er bis zu seiner Pensionierung im Jahre 1957 vorstand. Von 1942 bis 1949 gehörte er der eidgenössischen Pharmakopöekommission an. Besondere Verdienste erwarb sich der Verstorbene um die Erforschung der Steroidhormone, die von den Universitäten Basel und Freiburg im Breisgau durch die Verleihung des Ehrendoktorates und von der Schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften durch die Ernennung zum Ehrenmitglied ausgezeichnet wurden. Nach seinem Rücktritt rief Dr. Miescher im Physikalischen Institut der Universität Basel ein international anerkanntes Laboratorium für Farbenlehre und Farbenmetrik ins Leben, das er bis zu seinem 80. Geburtstag leitete. Zur Weiterführung der Forschung auf diesem Gebiet gründete er vor zwei Jahren eine Carl-Miescher-Stiftung mit Sitz in Basel.



Prof. Dr. Albert Wettstein. Kurz nach Vollendung seines 67. Lebensjahres starb in Riehen Prof. Dr. Albert Wettstein, Verwaltungsrat der Ciba-Geigy AG, Basel. Der Verstorbene leitete seit 1957 als Mitglied des Direktionskomitees die Forschung, Entwicklung und Produktion des pharmazeutischen Departementes der Ciba Aktiengesellschaft und wurde 1964 in den Verwaltungsrat gewählt, welchem er auch nach der Fusion mit der J. R. Geigy AG angehörte. Seine erfolgreichen Forschungen auf dem Gebiet der Steroidhormone wurden 1951 von der Universität Basel und 1961 von der Universität Turin mit der Verleihung der Würde eines Ehrendoktors ausgezeichnet. Außerdem wurde ihm 1960 der Marcel-Benoist-Preis zuerkannt. Seit 1966 wirkte Professor Wettstein auch als Honorarprofessor an der Universität Freiburg im Breisgau. Eine Würdigung erschien anläßlich seines 60. Geburtstages im *Chimia 21* (1967) 99.

Prof. Dr. Albert Walser. In Bettingen starb im 56. Lebensjahr Prof. Dr. Albert Walser. Er war von 1953 bis 1961 als Oberarzt an der Medizinischen Universitätsklinik und hierauf als Chef des medizinisch-chemischen Laboratoriums der Universitäts-Poliklinik in Basel sowie seit 1960 als Dozent tätig. Im weiteren amtete er als Generalsekretär der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften sowie als Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Endokrinologie.

Prof. Dr. Heinrich Greinacher. In Bern ist Heinrich Greinacher, von 1924 bis 1950 Ordinarius für Experimentalphysik an der Universität Bern, im Alter von 94 Jahren gestorben.

Berichte Informationen

Internationale Transitgasleitung Holland–Italien

Nach einer Projektierungs- und Bauzeit von etwas weniger als drei Jahren konnte das 164 km messende schweizerische Teilstück der internationalen Transitgasleitung Holland–Italien offiziell in Betrieb genommen werden. In Ruswil (LU) als dem Standort der künftigen schweizerischen Kompressorenstation begrüßte alt Nationalrat Dr. E. Tenchio unter den zahlreichen Gästen insbesondere Bundesrat Willi Ritschard. Über die technischen Belange geben folgende Ausführungen Auskunft.

Dr. B. Meazza,

Direktor der Bauherrin, der Transitgas AG, skizzierte kurz Verlauf und Aufgabe der bei den Gaslagern in Holland beginnenden, Deutschland und die Schweiz durchquerenden und bei Mortara – 50 km südwestlich von Mailand – endigenden Transitgasleitung, an deren schweizerischem Teilstück die Swissgas und die SNAM S.p.A., Mailand, als Partner an der Transitgas AG beteiligt sind. Als wichtigste technische Daten der vier Staaten berührenden rund 1100 km langen Leitung mit einem jährlichen Transportvolumen von 6,5 Milliarden m³ nannte er das Gesamtgewicht der verlegten Stahlrohre von 253000 t, die Gesamtlänge der Stollen und Schrägschächte von 39 km mit einem totalen Felsausbruch von 400000 m³ und die Gesamtleitung der 5 in Betrieb oder im Bau befindlichen Kompressorenstationen (3 in Deutschland und je 1 in der Schweiz und in Italien) von 118000 PS. Ab Anfang April 1974 ist die Transitgas AG bereit, der Gasver-

bund Mittelland AG und der Gasverbund Ostschweiz AG über die Abzweigstellen Zeiningen (AG) und Staffelbach (AG) Erdgas aus der Transitleitung abzugeben.

Als ungewöhnlich bezeichnete

H. Billeter, Direktor der Elektro-Watt

(welche Ingenieurunternehmung für die Projektierung und Bauleitung verantwortlich zeichnet), nicht nur die technischen Dimensionen und die (gemessen am Heizwert) dem rund dreifachen gesamtschweizerischen Elektrizitätsverbrauch entsprechende Transportkapazität der Transitgaspipeline, sondern auch die Trasseführung in der Schweiz, durchquert doch diese Leitung alle geologischen, topographischen und klimatologischen Hauptgebiete unseres Landes zwischen der Unterquerung des Rheins bei Möhlin bis zum Griespaß auf 2400 m ü. M. an der schweizerisch-italienischen Grenze. Von der gesamten Leitungslänge von 164 km liegen 30 km in Stollen und Schächten. Ungewöhnlich waren auch die administrativen Probleme, berührt die Leitung auf ihrem Weg durch die Schweiz doch das Gebiet von 7 Kantonen und 52 Gemeinden und den Besitz von 1060 Grundeigentümern, so daß es allerseits viel Verständnis und den guten Willen aller Beteiligten brauchte, um das Werk in zweckentsprechender Weise realisieren zu können. Ungewöhnlich ist schließlich auch die Sicherheit dieser Leitung, die den sehr strengen Anforderungen der eidgenössischen Rohrleitungsgesetzgebung genügen mußte, aber auch die Umweltfreundlichkeit ihrer Anlage und der von ihr transportierten Energie. Verständlich deshalb der Dank der Bauleitung nicht nur an Behörden und Grundeigentümer, sondern auch an die 37 daran beteiligten Unternehmungen mit über 2000 Arbeitern von 15 Nationen.

Aus der Sicht der schweizerischen Energieversorgung würdigte

Dr. J.-P. Lauper als Direktor des Verbandes Schweizerischer Gaswerke

das vollendete Werk als Objekt von größter Bedeutung für die schweizerische Gaswirtschaft, bildet doch seine Inbetriebnahme einen Markstein in der Geschichte der Branche. Auf nationaler Ebene führte die Transitleitung die Branche zu einer gesammelten Anstrengung mit dem Ziel zusammen, der schweizerischen Energieversorgung das Erdgas auf möglichst breiter Basis zugänglich zu machen. Technischer Ausdruck dieser Integration ist das von der Transitleitung ausgehende inländische Erdgas-Primärnetz, welches in Zusammenwirken mit regionalen und lokalen Leitungssystemen große Teile des Landes der Erdgasversorgung erschließt. Diese Wirkung greift sogar über die Landesgrenzen hinaus, indem sie die schweizerische Gaswirtschaft zum Partner großer europäischer Gasversorgungsunternehmungen gemacht hat.

Quecksilber in Fischen

Seit vor einigen Jahren mit Quecksilber verseuchte Fische in Japan als die Ursache der in vielen Fällen tödlich verlaufenen Minamata-Krankheit erkannt wurden, widmet man diesem Problem erhöhte Aufmerksamkeit. Von der Weltgesundheitsorganisation sind Richtwerte für maximal zulässige Quecksilberkonzentrationen in Wasser und Nahrung beschlossen worden, die die meisten Staaten übernommen haben. Danach soll der Quecksilbergehalt im Wasser nicht höher als ein Tausendstelmilligramm pro Liter und in der Nahrung nicht höher als die Hälfte eines Tausendstelmilligramms pro Gramm sein. Nach Untersuchungen, über die Dr. Neidhart von der Technischen Hochschule Darmstadt kürzlich auf der diesjährigen Chemiedozententagung berichtete, liegt der Wert für den zulässigen Quecksilbergehalt im Wasser offenbar immer noch zu hoch.

Enthält nämlich das Wasser eine Quecksilberverbindung, in der das Quecksilberatom mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, so findet man in Fischen, die nur zehn Tage lang in solchem Wasser gelebt haben, wesentlich mehr als die für Nahrungsmittel zulässige Quecksilbermenge, auch wenn der Quecksilbergehalt des Wassers den höchst zulässigen Wert nicht überschreitet. Fische sind also in der Lage, im Wasser vorhandenes Quecksilber in ihrem Körper anzusammeln, und es hängt von der Art ab, in der das Quecksilber im Wasser gelöst ist, wie schnell und wie gründlich sie dies tun. GDCh

Neues von Zeiss

Das neue Farbrezeptiersystem RFC 3/24

Kleine Farbunterschied sind schwer festzustellen. Die Farbempfindung, die ein Gegenstand auslöst, hängt von seinen physikalischen Eigenschaften, von der Zusammensetzung des beleuchtenden Lichts und von den Eigenschaften des menschlichen Auges ab, also vom spektralen Remissionsgrad des Gegenstandes, von der spektralen Intensitätsverteilung der Beleuchtung und von der spektralen Empfindlichkeitsverteilung der auf der Netzhaut des Auges vorhandenen Detektoren für Blau, Grün und Rot.

Das Problem wird nun dadurch kompliziert, daß man im allgemeinen mit Mischungen verschiedener Farbstoffe arbeitet, daß der Färber und der Kunde die Farben nicht bei der gleichen Beleuchtung vergleicht und daß beträchtliche Unterschiede der individuellen Farbbeurteilung bestehen.

Diese Schwierigkeiten lassen sich in zwei Schritten beseitigen. Erstens ersetzt man die visuelle Beurteilung der Farben durch spektral arbeitende Farbmeßgeräte, die bei genormter Beleuchtung und unter genormten geometrischen Bedingungen reproduzierbare Maßzahlen, sogenannte Normfarbwerte, ermitteln. Zeiß hat auf diesem Gebiet seit Jahren ein umfangreiches Lieferprogramm, das vom einfachen Remissionsphotometer bis zum universellen Hochleistungsgerät für die Farbforschung reicht. Nun hat Zeiß auch den zweiten Schritt vollzogen, um dem Färber die bisher außerordentlich schwierige Farbstoffrezeptur zu erleichtern. Das neue Farbstoffrezeptiersystem RFC 3/24 besteht im wesentlichen aus dem bereits bewährten automatischen Farbmeßgerät Zeiß RFC 3, dem frei programmierbaren Kleinrechner Hewlett-Packard HP 2100 A und einem Eingabe/Ausgabe-Terminal Teletype ASR 33 für den Dialog mit dem Rechner und zum Ausdruck der Meß- und Rechenergebnisse.

Das neue System mißt bzw. berechnet Farbwerte des Musters, Farbdifferenzen zwischen Muster und Nachstellung sowie Metamerie-Indizes, also eine Bewertung der Abhängigkeit der Farbe von der Beleuchtung. Darüber hinaus berechnet das System Farbstoffrezepte, nach denen im Labormaßstab Probefärbungen durchgeführt werden. Etwa 70% aller Erstfärbungen sind ohne größere Korrektur akzeptabel. Er gibt die Messung der Probe jedoch unzulässige Abweichungen, so berechnet das Rezeptiersystem die notwendigen Korrekturen.

Eingehende Erprobungen haben gezeigt, daß das Zeiß-System sich durch höchste Genauigkeit und Reproduzierbarkeit auszeichnet und so beträchtliche Einsparungen im Vergleich zu herkömmlichen empirischen Verfahren und zu anderen EDV-Verfahren mit sich bringt, daß die gesamten Investitionen nach kurzer Zeit amortisiert sind. Z

Neue Routinegeräte ermöglichen Konzentrationsbestimmungen im Laboratorium

Heute kann man auch im klinischen und chemisch-pharmazeutischen Labor photometrische Präzisionsbestimmungen der Konzentration mit Routinegeräten durchführen. Wesentliche Voraussetzung für solche Messungen ist die spektrale Rein-

heit der Meßstrahlung – wie man sie bei guten Doppelmonochromatoren findet. Geräte dieser Leistungsklasse waren allerdings bisher vom Preis und vom Bedienungsaufwand her der Forschung vorbehalten.

Mit den neuen PM-6-Spektralphotometern liefert Carl Zeiß, Oberkochen, Doppelmonochromatorgeräte der Routineklasse mit einem Bedienungskomfort, der die gesamte Präzisionsmessung auf einen Knopfdruck und die Konzentrationsablesung reduziert. Damit für jeden Arbeitsbereich die beste Ergebnisfindung möglich ist, gibt es drei verschiedene PM-6-Modelle. Allen drei gemeinsamen ist der Doppelmonochromator (200 bis 800 nm, 2 nm Bandbreite, immer unter 0,1% Falschlichtanteil) und die einmalig bequeme Einstellung der Konzentrationsnull durch eine Automatik.

Ob man mit motorischem Küvettenwechsler mit oder ohne Küvettenautomatik arbeiten will oder mit einer Trichterküvette oder einer Probenautomatik hängt von der Probenzahl und Probenmenge ab. Große Probenserien werden sicherlich am schnellsten – weil vollautomatisch – mit dem PM-6-Probenautomat gemessen. Zur Messung schiebt man nur das Magazin mit den 12 Proben in das Photometer. In den nächsten 80 sec – schneller, als man das nächste Magazin vorbereiten kann – werden die Konzentrationen samt Datum, Magazin und Platznummer ausgedruckt, unabhängig davon, ob man mit einem gemeinsamen oder mit individuellen Blindwerten arbeitet. Bei Kinetikmessungen werden 4 Küvetten alle 30 sec abgefertigt und die Extinktion oder Konzentration ausgedruckt oder mit einem Schreiber registriert. Natürlich kann man auch, wie gewohnt, die Küvetten einzeln messen – ein Tastendruck genügt und die entsprechende Küvette fährt in den Strahlengang. z

Spektralphotometer-Detektor PM 2 DLC für die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie

Im Gegensatz zu herkömmlichen Filterphotometer-Detektoren mit einer oder zwei Wellenlängen kann man mit dem neuen Detektor PM 2 DLC von Carl Zeiß, Oberkochen, alle Wellenlängen von 200 bis 850 nm auf 1 nm genau einstellen. Gerade die häufig zu bestimmenden organischen Substanzen absorbieren im UV, und dort stand bisher nur die Quecksilberresonanzlinie bei 254 nm zur Verfügung. Jetzt kann man immer im Absorptionsmaximum messen, wodurch die Analyse empfindlicher und spezifischer wird. Durch Variation der Wellenlänge können einzelne Fraktionen gezielt unterdrückt oder auch hervorgehoben werden.

Der hochlineare Verstärker liefert neben der digitalen Extinktionsanzeige ein Schreibersignal von 10 mV für 8 umschaltbare Extinktionsbereiche, die von $E = 0{,}02$ bis $E = 2{,}56$ binär abgestuft sind. Die Verstärkungsreserve ist so groß, daß bei Arbeiten mit der 1 cm langen 8 μl-Küvette im Bereich von 230 bis 700 nm eine vom Eluens verursachte Grundextinktion von $E = 1$ noch voll kompensiert werden kann. Die Nachweisgrenze dieses Detektors ist durch sein geringes Rauschen von $\pm\ 2 \cdot 10^{-4}$ Extinktionseinheiten bei der Extinktion null und der Wellenlänge 250 nm gekennzeichnet. z

Reserven für die landwirtschaftliche Nutzung

Zehn Prozent der festen Erdoberfläche werden heute landwirtschaftlich genutzt, d.h. 1,5 Milliarden Hektar. Nach Schätzungen der FAO wären kurzfristig noch annähernd 1 Milliarde Hektar (Brach- und Weideland) in Ackerboden umzuwandeln. Die bewaldete Fläche von insgesamt 4 Milliarden Hektar kann nicht als Reserve angesehen werden, da Rodungen erfahrungsgemäß unerwünschte Auswirkungen auf die Umweltfaktoren Boden und Klima haben. Bedeutende Reserven liegen, weltweit gesehen, allein in einer intensiven Nutzung der vorhandenen Ackerböden durch die verschiedenen agrartechnischen Hilfsmittel. ips

Für und gegen DDT*

Im Jahre 1948 erhielt der Schweizer Chemiker Dr. *Paul Hermann Mueller* für seine Entdeckung des Schädlingsbekämpfungsmittels Dichlor-Diphenyl-Trichloromethan, kurz DDT genannt, den Nobelpreis; denn mit seinem Mittel war es möglich geworden, die Stechmücken, die Malaria und Schlafkrankheit übertragen, in weiten Gebieten der Erde auszurotten und auch andere tierische Schädlinge zu vernichten. Wie die Zeitschrift *Die Naturwissenschaften* berichtet, hat DDT allein durch die Ausrottung der Malaria mehr menschliches Leben gerettet und vor Krankheit geschützt als irgendein anderes chemisches Mittel jemals zuvor. So gab es auf der Insel Ceylon vor der Anwendung des DDT im Jahre 1956 schätzungsweise 2,8 Millionen an Malaria erkrankte Bewohner. Nur sieben Jahre später waren noch ganze 17 Malariafälle bekannt. Da DDT aber auch nützliche Tiere vernichtet, wurde es auf Ceylon verboten. Jetzt ist die Zahl der Erkrankungen an Malaria wieder so hoch wie 1956.

Auch in den Vereinigten Staaten ist DDT wegen der unerwünschten Nebenwirkungen vom Bundesamt für Umweltschutz in allen Bundesstaaten verboten worden. Befürworter und Gegner des DDT hatten darauf heftige Auseinandersetzungen. Da die Bekämpfungsmaßnahmen ausgesetzt wurden, konnte ein aus der Alten Welt stammender Forstschädling riesige Waldflächen verwüsten. Die Folge davon war, daß das Amt für Umweltschutz sich gezwungen sah, den Einsatz von DDT für zwei Monate befristet wieder zu gestatten, um die betroffenen Wälder vor weiteren Schäden zu schützen.

Gegen den Einsatz von DDT spricht, daß das Mittel als Nervengift im Verdacht ist, Krebs zu erregen. Tatsache ist, daß mit den schädlichen Insekten auch nützliche wahllos ausgerottet worden sind. Eine weitere Folge davon war, daß damit vielen insektenfressenden Vogelarten die Nahrungsgrundlage entzogen war, so daß sie ausstarben. Auch Raubvögel, die von DDT vergiftete Beutetiere verzehrten, gingen daran ein oder vermehrten sich nicht mehr. Vor allem erhob sich eine immer stärkere Kritik gegen die chemische Stabilität des DDT die einst als Vorzug gelobt worden war, sich jetzt aber als Verhängnis erwiesen hat. Es bleibt jahrelang erhalten und wurde fern von aller menschlichen Zivilisation sogar im ewigen Eis der Arktis festgestellt.

Ein verbessertes DDT?

An der Universität des Bundesstaates Illinois in Chicago tätige Professoren haben ein dem DDT in der Wirkung ähnliches Schädlingsbekämpfungsmittel entwickelt, das biologisch abbaubar ist, also nach einiger Zeit wieder verschwindet. Das Mittel ist inzwischen durch das amerikanische Bundespatent Nr. 3 787 505 geschützt worden. Eine Lizenz hat bereits der bekannte japanische Chemiekonzern Mitsubishi erworben. Wie von den Erfindern hierzu ergänzend mitgeteilt wurde, läßt sich das Mittel nach dem neuen Rezept in großen Mengen billig herstellen.

* Siehe auch *Chimia 28* (1974) 157, Märzheft Bi

Umwelt anno dazumal**

«Als ich gegen zwei Uhr nachmittags von London auf der Themse nach Hungerford Bridges fuhr, zogen Aussehen und Geruch des Wassers meine Aufmerksamkeit auf sich. Der ganze Fluß war eine undurchsichtige, übelriechende, braune Brühe. Ich zerriß eine weiße Karte und befeuchtete die Stücke, so daß sie untergehen mußten, als ich sie ins Wasser warf. Schon etwas mehr als einen Zentimeter unter der Wasseroberfläche waren sie nicht mehr zu sehen, obwohl wir helles Sonnenwetter hatten.»

** Tagung der G D Ch-Fachgruppe «Geschichte der Chemie» am 21. und 22. Februar 1974 in Frankfurt.

Diese Zeilen stammen aus einem Leserbrief, den der englische Chemiker Michael Faraday vor einhundertzwanzig (!) Jahren an den Herausgeber der *Times* richtete. Die satirische Zeitschrift *Punch* druckte daraufhin eine Karikatur, in der Faraday dem aus den Fluten der Themse auftauchenden, unvorstellbar schmutzig aussehenden Wassergott seine Visitenkarte überreicht und sich dabei die Nase zuhält. Auf dem Wasser treiben Tierkadaver, und qualmende Schlote bilden den Hintergrund.

In einem Vortrag vor der Fachgruppe «Geschichte der Chemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker lieferte Dr. Helmut Wolter weitere Beweise dafür, daß die «gute alte Zeit» so gut offenbar gar nicht gewesen ist. So erschien 1661 in London eine Schrift, in der es heißt: «Wenn an allen Orten die Luft höchst klar und rein ist, so ist sie hier verfinstert, und die Sonne, die sonst der ganzen Welt den Tag bringt, ist kaum fähig durchzudringen. Der Wanderer, noch viele Meilen entfernt, riecht die Stadt, zu der er sich begibt, eher, als er sie sieht.» Und vor mehr als sechshundert Jahren mußte das englische Parlament das Verbrennen von Abfällen untersagen, weil die in der Luft hängenden Rauchschwaden die Sitzungen unmöglich machten. Wer gegen das Verbot verstieß, wurde gehenkt.

Offenbar ist eine verschmutzte und beeinträchtigte Umwelt also ein altes Problem, und jedes Zeitalter hat auf seine Art versuchen müssen, damit fertig zu werden (die Londoner vor 300 Jahren z. B. durch das Pflanzen von Jasminbüschen und anderen stark duftenden Sträuchern, um die Geruchsbelästigungen zu mildern). Nur darf über dieser historischen Reminiszenz eines nicht vergessen werden: die Umweltprobleme, vor denen unsere Zeit steht, haben durch die verbreitete Verwendung von Chemikalien, die für Menschen, Tiere und Pflanzen giftig sein können, einen neuen Aspekt und durch die hohe Industrialisierungsdichte ein sehr viel größeres Gewicht bekommen. Sie verlangen damit von jedem einzelnen ein Maß an Aufmerksamkeit und Disziplin, das die Generationen vor uns – wenigstens in dieser Hinsicht – nicht zu leisten hatten.

Ansturm auf Ricinusöl

Früher war der Ricinus nur seiner medizinischen Eigenschaften wegen bekannt. Heute gilt er als eine der ölhaltigsten Pflanzen überhaupt – seine Samen enthalten nebst Kohlehydrat, Cellulose, Alkaloiden und 20% Proteinen 50% Öl.

So findet der Ricinus denn auch Anwendung in verschiedenen Industriezweigen, namentlich für die Herstellung von Kosmetika, Farben, Lacken, Kunststoffen und synthetischen Wichsen, ferner als Schmiermittel und Treibstoff.

Die Verknappung von Rohöl und petrochemischen Produkten hatte in jüngster Zeit eine große Nachfrage nach diesem nunmehr begehrenswerten Samen aus allen Erdteilen zur Folge; um dieser zu genügen, arbeiten die brasilianischen Ricinusölproduzenten – die mehrheitlich im Staate Bahia domiziliert sind – Tag und Nacht.

Praktisch wird die ganze, auf jährlich 350 000 Tonnen geschätzte brasilianische Produktion exportiert. Die Preise sind entsprechend gestiegen: Im Jahre 1972 kostete die Tonne 400 Dollar; Anfang 1974 bezahlt man für das kostbar gewordene Produkt etwa 1000 Dollar pro Tonne.

Infochemie

Kurzfristig dürfte die Versorgung der Schweizer Landwirtschaft mit Stickstoffdüngern gesichert sein

Angesichts der sehr starken Position der Hofdünger (Stallmist und Gülle) und der zweckmäßigen Verwendung derselben verbraucht die Schweiz, trotz guter Erträge, knapp 40 kg Reinstickstoff je Hektare Kulturland, gegenüber mehr als 200 kg/ha in den Niederlanden.

Die Stickstoffdünger basieren auf dem Stickstoff der Luft und dem Wasserstoff. Letzteren bezog man früher aus der Wasserspaltung (Wasserelektrolyse), die aber sehr viel Energie benötigt und dementsprechend teuer ist, d.h. konkurrenzunfähig wurde. In Visp steht noch eine Anlage zur Wasserelektrolyse, die allerdings nur in wirklichen Notzeiten wieder in Betrieb genommen würde.

Wasserstoff wird heute fast ausschließlich aus Erdölprodukten gewonnen.

Die bedeutendste Stickstoffdüngerfabrik der Schweiz kann in der derzeitigen Düngerkampagne die Versorgung nach Maßgabe der letztjährigen Bezüge in vollem Umfange sicherstellen. Die ihr namentlich in Visp zur Verfügung stehenden Anlagen dürften den schweizerischen Bedarf weitgehend decken.

Es ist also nicht anzunehmen, daß in absehbarer Zeit die wichtigsten Düngemittel zu Mangelware werden. Die Rohphosphate sind auf dem Weltmarkt knapp und sehr teuer geworden. Dementsprechend werden die daraus hervorgehenden PK- und NPK-Dünger, d.h. die bekannten Mehrnährstoffdünger, teurer werden.

Infochemie

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 30. Mai: Professor *A.R.Battersby,* F. R. S. (University Chemical Laboratory, Cambridge). The Puzzle of How Nature Makes Type-III Porphyrins. – 20. Juni: Prof. Dr. *Th. Leisinger* (Mikrobiologisches Institut der ETH Zürich), Evolution von Stoffwechselwegen bei Mikroorganismen (jeweils 16.45 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 17. Mai: Prof. Dr. *Otto Exner* (Institut für Organische Chemie und Biochemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag), Dipolmomente und Stereochemie funktioneller Gruppen – Methodik – Anwendung in der Stereochemie – Konformationsanalyse. – 28. Mai: Prof. Dr. *R.J.P. Williams* (Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford, England), Uncovering the Roles of Metal Ions in Biological Systems. – 7. Juni: Prof. Dr. *N. Kornblum* (Department of Chemistry, Purdue University, USA), Substitution and Elimination Reactions which Proceed *via* Radical Anion Intermediates (jeweils 17.15 Uhr im mittleren Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 21. Mai: Prof. Dr. *H. G. Viehe* (Universität Louvain, Belgien), Heterozyklisierungen mit durch Stickstoff-Substituenten aktivierten Kohlenstoffverbindungen. – 11. Juni: Prof. Dr. *J. Troe* (ETH Lausanne), Photochemische Untersuchungen in komprimierten Gasen. – 18. Juni: Dr. *E.A. Koerner von Gustorf* (Max-Planck-Institut für Kohle-

forschung, Mülheim an der Ruhr), Präparative und mechanistische Aspekte der metallorganischen Photochemie (jeweils 17.15 Uhr im Auditorium des neuen Chemiegebäudes der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 22. Mai: Prof. Dr. *H. G. Viehe* (Universität Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgien), Neue Reagenzien aus der Reihe der Imoniumsalze und der ungesättigten Nitroverbindungen. – 29. Mai: Professor *R. J. Williams* (Universität Oxford, England), Conformation in Solution. – 5. Juni: Prof. Dr. *K. Krogmann* (Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe), Eindimensionale Wechselwirkungen zwischen Komplexen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 30. Mai: Dr. *H. Buschmann* (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen-Bayerwerk), Digitale Meßtechnik zur Bestimmung von Körnigkeit und Schärfe. – 13. Juni: Dr. *H. Hefter* (Du Pont de Nemours, Deutschland), ESR-Untersuchungen zur photographischen Entwicklung (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal F 82, Clausiusstraße 25).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles – Section Chimie. 15 mai: Professeur *J. Riess* (Faculté des Sciences de l'Université, Nice), Quelques aspects de la chimie moléculaire du niobium et du tantale. – 29 mai: Professeur *F. Hensel* (Département chimie physique, Université de Marburg), The Electronic and Thermodynamic Properties of Compressed Vapours. – 12 mai: Professeur *R. Collongues* (Ecole nationale de chimie, Paris), La non-stœchiometrie (17 h. 30 à l'Auditoire XII, Ecole de chimie de l'Université, Place du Château).

Ausland

Korrosion bei Automobilien

Am 13. und 14. November 1974 findet diese Tagung in London statt. Es ist gleichzeitig die 79. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion. Die Tagung wird organisiert von der Automobile Division of the Institution of Mechanical Engineers und der Institution of Corrosion Technology. An der Organisation sind auch das D. T. I. Corrosion Committee und die Society of Chemical Industry beteiligt.

Das Vortragsprogramm umfaßt die folgenden Gebiete:

- Economics
- Safety and Legislation and Environmental Factors
- Effect of Corrosion on Components
- Remedies

Die Tagungssprache ist Englisch.

Sekretariat: R. C. Knight, Secretary, Automobile Division, Institution of Mechanical Engineers, 1 Birdcage Walk, Westminster, London SW1H 9JJ

Diskussionstagung «Strahlenchemie der Polymeren»

veranstaltet von den Fachgruppen «Kern-, Radio- und Strahlenchemie» und «Makromolekulare Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker

23. bis 25. Oktober 1974

Technische Universität München, Garching bei München

Das Ziel dieser Tagung ist es, neue Ergebnisse der Strahlenchemie von Polymeren aufzuzeigen und zu diskutieren. Beiträge aus allen Gebieten, die sich mit diesen Problemen befassen, sind erwünscht (Polymerisation, Pfropfpolymerisation, Reaktionen an Polymeren, spektroskopische Untersuchungen, Anwendungen ...)

Anfragen: G D Ch, Gesellschaft Deutscher Chemiker, D-6000 Frankfurt am Main 90, Postfach 90 04 40

2. Internationales Symposium über die Chemie nichtbenzoider aromatischer Verbindungen (ISNA II)

Die G D Ch veranstaltet unter der Schirmherrschaft der IUPAC vom 23. bis 27. September 1974 in Lindau/Bodensee das obengenannte Symposium. Themen:

Synthesen und Reaktionen von zyklischen Polyenen und deren Derivaten sowie von neuartigen Heterozyklen
Moderne spektroskopische Methoden zur Lösung von Struktur- und Bindungsproblemen
Quantenchemie von π-Systemen

Es werden 12 Hauptvorträge (A. G. Anastassiou, V. Boekelheide, M. J. S. Dewar, P. Garratt, H. Günther, E. Heilbronner, Y. Kitahara, S. Masamune, M. Nakagawa, J. F. M. Oth, G. Schröder, R. Zahradnik) und etwa 30 Diskussionsvorträge gehalten.

Auskunft und Anmeldung: Dr. W. Fritsche, Gesellschaft Deutscher Chemiker, D-6000 Frankfurt am Main 90, Postfach 90 04 40

Bücher

An Introduction to Separation Science. Von *B. L. Karger, L. R. Snyder* und *C. Horvath.* XIX + 586 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1973. Gebunden £ 9.75.

Trotz der explosiven Entwicklung der analytischen Trennmethoden in den letzten zwanzig Jahren fehlte bisher eine Behandlung dieses Gebietes als einheitliche wissenschaftliche Disziplin. – Das Buch verfolgt zwei Ziele: einerseits die Vereinigung sämtlicher Trennmethoden in einem Band und anderseits die Betonung der ihnen zugrunde liegenden gemeinsamen theoretischen Prinzipien. Zusammen ergibt dies den Rahmen für das Wissensgebiet «Trennmethoden». – In einem ersten Teil (Kapitel 1 bis 6) werden die gemeinsamen Grundlagen, wie Thermodynamik, zwischenmolekulare Wechselwirkungen, Kinetik, methodische Klassifizierung und grundsätzliche Gesichtspunkte der chromatographischen Methoden behandelt. Im zweiten Teil (Kapitel 7 bis 19) folgt dann die Besprechung der einzelnen Methoden: Destillation, Gas-flüssig- und Flüssig-flüssig-Verteilungschromatographie, Flüssig-fest-Adsorptionschromatographie, Extraktion, Kristallisation, Ionenaustausch- und Exklusionsprozesse, Elektrophorese usw., wobei das Hauptgewicht auf Trennungen im analytischen Maßstab liegt. Die wichtigste Literatur wurde bis in die neueste Zeit berücksichtigt. – Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß dieses wirklich erfreuliche Buch eine große Lücke in der bestehenden Literatur über Trennmethoden ausfüllt und dem Praktiker als kompaktes Nachschlagewerk, dem Studenten der Chemie und Biochemie als umfassende Einführung sehr empfohlen werden kann. H. Arm

Friedel-Crafts Chemistry. By *G. A. Olah.* 581 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1973. Bound £ 9.75.

George Olah's prolific output is not limited to journal articles, but also extends to books of which the one reviewed here is a condensation (if such an operation is really possible for so vast a subject) of a series devoted to Friedel-Crafts reactions. Although Professor Olah's papers are readable because they deal with exciting subjects and are couched in an idiosyncratic writing style, it must be said that this book is hard going. This represents an

acceptable situation, because this kind of chemistry book is not normally kept on a chemist's bed table. The lack of readability is somewhat leavened by two chapters, one dealing with the mechanistic aspects of the reaction and the other which consists of a brief biography of the two gentlemen in question. It is readily seen from the photographic reproductions of some of the pages of their laboratory note-books that their handwriting seems no better than that of today's students. – Although I personally feel that benzene chemistry as such is not wildly exciting and its importance has been overrated, I nevertheless concede that books such as this are necessary for the pursuit of practical chemistry. Consequently I would encourage its purchase by those having a special interest and those who will not be put off by the price which is incompatible with the quality of the printing. C. W. Jefford

Chemische Mikroskopie. Von *H.-H. Emons, H. Keune* und *H.-H. Seyfarth.* 304 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1973. Gebunden 52,– M.

Das Lichtmikroskop und die direkte visuelle Untersuchung sind in den letzten Jahren in der Chemie hintangestellt worden, und die Anstrengungen der führenden Instrumentalanalytiker richten sich darauf, künftig den Gesichtssinn gänzlich zugunsten digitaler Auswerte-, Rechen- und Schreibautomaten zurückzutreten zu lassen. Wie sinnvoll diese Bemühungen sind, wird die Zukunft zeigen. Als «Erfolg» darf verzeichnet werden, daß Absolventen eines chemischen Studienplans in gewissen Universitäten schon in Bälde kaum mehr etwas mit dem Gesichtssinn anfangen können und zuallererst nach dem Elektronenrechner greifen. Auf diesem Hintergrund ist die Neuerscheinung zu prüfen, in der die Kristalloptik, die mikroskopischen Geräte, die Probenahme und -vorbereitung, die Bildregistrierung und die Messung physikalischer Eigenschaften nacheinander systematisch abgehandelt werden. Das Kapitel «Auswertungsbeispiele» gibt eine weitgespannte Übersicht über die Möglichkeiten der vorher von den Autoren dargelegten Versuchsmethodik. Ein abschließendes Kapitel über Entwicklungstendenzen eröffnet Ausblicke in die Zukunft. – Das Buch von Emons, Keune und Seyfarth ist sehr empfehlenswert, und man verbleibt in der Hoffnung, sein Inhalt werde in der ferneren Zukunft wieder zum elementaren Rüstzeug jedes Chemikers gehören. R. Giovanoli

Hard and Soft Acids and Bases. Edited by *R. G. Pearson.* XIV + 480 pages. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. Stroudsburg (Pa.). Distributed by Wiley, New York/London 1973. Bound £ 11.50.

Die aus der elektronischen Valenzlehre stammenden Begriffe der elektro- und nukleophilen Atome erlaubten ab 1930 erstmals eine Klassierung der chemischen Reaktivität, was eine rege kinetische Forschungstätigkeit in organischer Chemie auslöste («physical organic chemistry»). Etwa ein Jahrzehnt später setzt mit der messenden Komplexchemie eine analoge Entwicklung für die Chemie der Metalle ein, nur daß es hier – wegen der Labilität der Bindungen – Gleichgewichte zu untersuchen galt und nicht Reaktionsgeschwindigkeiten. Wieder sind es aber elektro- und nukleophile Atome (metallische Zentren und Liganden) welche die Reaktion veranlassen. In der Zwischenzeit hat sich ein gewaltiges Erfahrungsmaterial angesammelt, das aber keineswegs leicht zu verstehen ist. Man kann dieses Reaktionsgeschehen generell als Säure-Base-Wechselwirkung im weitesten Sinne des Wortes bezeichnen, denn das einfachste elektrophile Atom ist das Proton und dessen Reaktionspartner die Brönsted-Basen.

Wenn man die Basen ordnet nach steigender Affinität (ΔG bzw. ΔH der Reaktion oder die entsprechenden Aktivierungsparameter im Falle kinetischer Daten), so findet man je nach der Säure, mit der man die Ordnung vornimmt, verschiedene Base-Reihen. Es ist diese Selektivität der Säuren gegenüber den Basen und umgekehrt, welche man mit den Begriffen hart und weich in den Griff zu bekommen versucht. Es wird dabei vorausgesetzt, daß es gelingen würde, zwei typische Verhaltungsweisen zu postulieren und daß alle Fälle als Mischungen der beiden Prototypen darstellbar seien. Das Vorhaben ist aber keineswegs befriedigend geglückt, und man hat sich vielfach daran gestoßen, daß Pearson Adjektive aus der Umgangssprache zur Kennzeichnung eines Selektivitätsverhaltens verwendet, das nur sehr bedingt mit Polarisierbarkeit zusammenhängt. Das ist aber eine Angelegenheit der Terminologie, über der man die Wichtigkeit der Aufgabe, mit der sich das vorliegende Buch befaßt, nicht vergessen sollte. Es handelt sich um eine Zusammenstellung von 49 Originalartikeln, die sich mit diesem Problem befassen, für die man dem Herausgeber dankbar ist. Die Auswahl ist keineswegs so erfolgt, daß vor allem zustimmende Autoren zu Worte kommen. Für jeden, der sich für chemische Reaktivität interessiert, vermittelt das Buch eine Fülle von Anregungen und kann bestens zur Lektüre empfohlen werden. G. Schwarzenbach

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. System-Nr. 61: *Silber,* Teil A 4, Elektrochemie. VI, XII + 394 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 524,–.

Das elektrochemische Verhalten des Silbers, das in diesem Band in 12 Kapiteln zusammengefaßt wird, weist zwei Schwerpunkte auf: In den Kapiteln 11 und 12 wird das kathodische und anodische Verhalten des Silbers mustergültig, im Stil einer gepflegten Monographie, dargestellt. In Kapitel 4 und 5 wird über Potentiale von Ag-Elektroden 1. und 2. Art referiert. Dieser Teil wirkt schon in der Stoffanordnung etwas diffus. Wer sich an andere Nachschlagewerke gewöhnt hat (z. B. *Stability Constants,* L. G. Sillén und A. E. Martell), wird einige Mühe haben, sich in diesen Abschnitten zurechtzufinden. Zudem fragt man sich, ob Angaben über die Potentiale von Gasketten des Typs $Ag\,|\,AgX\,|\,HX\,|\,H_2(Pt)$ in diesem Band richtig untergebracht sind. Da diese Angaben doch fast ausnahmslos zur Berechnung der mittleren Aktivitätskoeffizienten von Halogenhydriden ausgewertet werden, würden sie viel eher in den Bänden 5 bis 8 des Gmelin-Systems zu suchen sein. P. Schindler

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. System-Nr. 56: *Mangan,* Teil C 1. VI, XIV + 423 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 566,–.

Der vorliegende Band behandelt die Hydride, Oxide, Hydroxide und Oxidhydrate des Mangans. Nach einer kurzen Besprechung des Systems Mangan–Wasserstoff (binäre Hydride sind nur in der Gasphase nachgewiesen) ist der Hauptteil des Buches dem System Mangan–Sauerstoff gewidmet. Hier wiederum bildet die Zusammenfassung unserer Kenntnisse über «Braunstein», einem Sammelbegriff für natürliche und synthetische Manganoxide im Bereich $MnO_{1,7}$ bis $MnO_{2,0}$, einen Schwerpunkt, was sich aus der großen technischen Bedeutung dieser Produkte erklärt. Das Bemühen um ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Struktur und Reaktivität der Manganoxide ist in den letzten Jahren speziell durch die Arbeiten schweizerischer Anorganiker (u. a. W. Feitknecht und R. Giovanoli) dokumentiert. Es ist erfreulich, festzustellen, daß die Ergebnisse dieser Arbeiten praktisch das Skelett dieser Kapitel bilden, um das herum das zahl-

reiche Material sinnvoll gegliedert ist. Der Band ist, wie üblich, graphisch und drucktechnisch gut gestaltet. Allerdings: Die Übersicht würde gewinnen, wenn Titel und Untertitel ihrem relativen Gewicht entsprechend graphisch differenziert würden. P. Schindler

Cours de chimie et éléments de chimie nucléaire. Par *D. Monnier* et *J. Zahler*. 362 pages. Editions Georg, Genève 1973. Relié Fr. 25.–.

Il s'agit de la 9e édition de cet ouvrage destiné aux élèves des écoles secondaires supérieures et à tous ceux qui désirent s'initier aux bases de la chimie. Neuf éditions en moins de vingt ans, pour un manuel de ce type, en Suisse romande, est un record qui prouve qu'il a su trouver la faveur du jeune public. – La matière qui y est traitée est conforme au programme de maturité: structure de l'atome et de la molécule, réactions et équilibres chimiques, acides et bases, phénomène rédox, complexes, solubilité, aperçu de chimie descriptive (sous forme de tableaux), radiochimie, et enfin chimie organique avec quelques applications (produits pharmaceutiques, plastiques, textiles). – C'est un ouvrage d'une graphie aérée, agréable. Mise en page, structuration en chapitres, équations et formules, dessins, tout est d'une clarté remarquable. Les chapitres sont illustrés par des exemples et des exercices. Les auteurs en ont indiqué les résultats et parfois la marche à suivre. Ceci à l'avantage de permettre aux étudiants de se confronter régulièrement aux difficultés de la matière traitée et de vérifier s'il les a surmontées. Il n'est pas possible d'analyser chaque chapitre, mais il faut cependant signaler celui de radiochimie qui constitue une très bonne initiation. Quant à l'additif, traitant de réactions chimiques et complétant le chapitre de chimie organique, il permettra aux débutants de clarifier leurs idées. Ce volume est complété par différentes tables: unités, masse des éléments, couples acides–bases, rédox, etc. – Mais vouloir parcourir en si peu de pages tout le programme de chimie est une gageure pas toujours tenue par les auteurs. Le résumé frise parfois l'imprécision. Par exemple, la structure de l'atome est décrite sans justification et à aucun moment, le lecteur ne prend conscience qu'il n'a affaire qu'à des modèles, donc des hypothèses de travail. Le chapitre de la cinétique chimique devient parfois imprécis à force de concision (molécularité et ordre ne font qu'un!). La même remarque vaut pour l'électrolyse (p. 124): toutes les réactions secondaires sont écrites de façon peu convaincante. En général, on peut regretter qu'il n'y ait pas plus de rigueur dans le choix des unités physiques: les abréviations sont kcal et non Kcal pour kilocalorie et C et non Cb pour coulomb. Pourquoi s'obstiner à parler de petite calorie ou à affubler la réaction exotherme d'un signe positif? Ce qui est détail insignifiant pour l'initié devient difficulté et surcharge inutiles pour le novice. – Sous réserve de ces quelques ombres, tribut qu'il faut payer pour l'avantage d'avoir un cours de chimie dans un seul livre, cet ouvrage est un outil précieux pour ceux qui affrontent pour la première fois les difficultés de la chimie. Ainsi remis à jour, il continuera à rendre service à bien des lycéens. R. Sandrin

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. 6, 86. Jahrgang, Zweites März-Heft 1974: Neuere Befunde zur Evolution der Proteine, R. Acher. – Photochemie mit circular polarisiertem Licht, O. Buchardt.

Nr. 7, 86. Jahrgang, Erstes April-Heft 1974: Analytik der Herbizide, H.-P. Thier. – Spurenanalyse organischer Verbindungen, K. Beyermann. – Massenspektrometrische Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen mehrfach substituierter Alkane, H. Boßhardt und M. Hesse.

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. 6, 46. Jahrgang, März 1974: Auslegung pneumatischer Förderanlagen, E. Muschelknautz und H. Wojan. – Probleme bei der mathematischen Modellierung von Schüttschicht-Reaktoren, H. Hofmann. – Fluiddynamische Untersuchungen an Schraubenfördern, H. Thiele und H. Brauer. – Untersuchung des Einflusses der Alterung technischer Adsorbentien auf das Adsorptionsgleichgewicht und die Sorptionsgeschwindigkeit, W. Dengler und H. Blenke. – *Synopse:* Zur stationären Bewegung fluider Partikel, A. Mersmann. – Fließvorgänge in belüfteten Bunkern, H. P. Kurz und H. Rumpf. – Der Einfluß des Anströmbodens auf die Verweilzeitverteilung des Anströmgases in halbtechnischen Fließbetten, J. Lehmann und K. Schügerl. – Varianz der stochastischen Homogenität bei Körnermischungen und Suspensionen und praktische Ermittlung der Mischgüte, K. Sommer und H. Rumpf. – Messung von Schüttgutgeschwindigkeiten am Beispiel der Schwingsiebzentrifuge, A. Schulz-Walz. – Strömungsverlauf und Mischzeiten in axialen Strahlmischern, I. Racz und J. Groot Wassink. Zerkleinerung von binären und ternären Mischungen von Glaskugeln und Quarz-Körnern in einem Gutbett, N. Hoffmann, F. Flügel und K. Schönert. – Auslegung pneumatischer Strahlsiebmaschinen, P. Schmidt. – Rechenprogramm zur Auslegung von kontinuierlichen und diskontinuierlichen Destillationsanlagen aus der Sicht der Kostenoptimierung, D. Arnold und H. P. Paulsen. – Einfluß verschiedener Schweißverfahren auf das Korrosionsverhalten von Verbindungen aus Rein-Nickel im Chemie-Betrieb, H. Zürn und E. Morach.

Nr. 7, 46. Jahrgang, April 1974: Kunststoffe im Rohrleitungs- und Apparatebau, E. Gaube und G. Diedrich. – Thermisches Spritzen im Chemie-Apparatebau, H. Zürn und E. Morach. – Erfahrungen bei der Entwässerung von Schlämmen aus einer Reinigungsanlage für chemische Fabrikationsabwässer, A. Bauer und K.-H. Trobisch. – Teilchengrößenanalyse, B. Koglin, K. Leschonski und W. Alex. – *Synopse:* Ein neuentwickeltes Tropfkörperelement aus Kunststoff-Folien zur biologischen Abwasserreinigung, J. Lüke, A. Krahl und J. Lohmann. – Energiebedarf beim Homogenisieren im pneumatischen Mischbunker, W. Müller. – Zur Verhinderung der Funkenbildung an Werkzeugen mit Löschflüssigkeiten, H. Grimminger und E. Gaube. – Konvergenzprobleme bei Anwendung modularer Simulationsprogramme, E. Futterer und H. Schlosser. – Betrachtungen über das Betriebsverhalten des Stahles X 12 NiCrSi 32 20 bei hohen Temperaturen und langen Zeiten, W. Thießen und B. Poweleit. – Wärmeübergang an der Innen-

wand eines Kessels mit Impeller-Rührer, K. Dürichen. – Von der konventionellen Steriltechnik zu einer neuen Generation der Pharma-Fabrikation, H.-P. Hortig. – Rechenprogramm zur Optimierung von Wärmeaustauschergruppen, H.-G. Kandel und G. Heck.

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, 98. Jahrgang, März 1974: Eine neue Synthese zur Herstellung von Schwefeltetrafluorid, W. Becher und J. Massonne. – Cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, H. W. Roesky. – Reaktionen des elementaren Schwefels mit organischen Verbindungen, H. Juraszyk. – Aktuelle Forschungsrichtungen der organischen Schwefelchemie, P. Neumann und F. Vögtle. – Spektroskopische Methoden zur Untersuchung organischer Thiole, Sulfide und Disulfide, G. Jung und M. Ottnad. – Radiohochspannungsionophorese als Hilfsmittel zum Nachweis neuer langkettiger Schwefelverbindungen, E. Blasius und H. Wagner.

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.

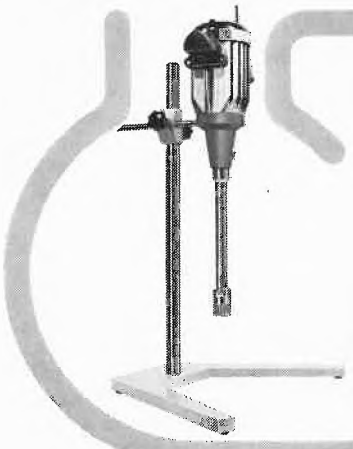
Nr. 3, 3. Jahrgang, März 1974: Anwendung von Ultrafiltration und Hyperfiltration als Vorkonzentrierungs- und Reinigungsstufen in der pharmazeutischen Industrie und Nahrungsmittelindustrie, R. F. Madsen und O. J. Olsen. – Der Trennfaktor – ein wichtiges Auswahlkriterium für Extraktionsverfahren, W. Hüwels. – Zur Verteilung kleiner Flüssigkeitsmengen in Stoffaustauschkolonnen, H.-J. Kloß. – Zur strömungstechnischen Dimensionierung von Ventilböden für Destillationskolonnen, R. Rödl. – Kristallkeime – Beobachtungen und Gedanken zu Verbesserungen in der Kristallisationstechnik, T. Adamski. – Möglichkeiten der schnellen Flüssigkeits-Chromatographie am Beispiel eines kompakten neuen Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographen, U. Prenzel, R. Schuster und W. Strubert. – Rechner in der Austauscher-Chromatographie, K. H. Baumann. – Ein neues GC/MS-System mit automatischer Datenauswertung, W. Kögler und P. Schulze.

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, 61. Jahrgang, März 1974: Verflüssigung und Vergasung von Kohle, Maria Höring und E. E. Donath. – Wege zur kontrollierten Kernfusion, H. Wobig. – Lumineszenzthermochromie, ein vergessenes Phänomen, H. D. Hardt. – Bilharziose – ein lösbares Problem, G. Technau. – Haschisch – Chemie und Probleme, D. Bieniek, W. Gau und F. Korte. – Pyruvate Kinase of Yeast. Properties and Crystals, B. Heß and J. Sossinka.

verfahrens-technik. 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, 8. Jahrgang, März 1974: Optimierung von Destillationskolonne, R. Billet. – Voraussage von thermodynamischen Lösungseigenschaften mit Hilfe von Strukturgruppenbeiträgen, W. A. Scheller. – Möglichkeiten der Anwendung von Optimierungsmethoden bei der Planung und Entwicklung chemischer Anlagen, H. Hofmann. – Einfluß der Gemischzusammensetzung und Kolonnenbelastung auf das Bodenverstärkungsverhältnis bei Rektifikation von Mehrstoffgemischen, St. Cilianu, V. Brauch und E. U. Schlünder. – Gewinnung und Abtrennung von Aromaten durch Extraktion und Extraktivdestillation, E. Müller. – Azeotropic Distallation, D. F. Othmer.



Dispergiergeräte · Rührmotoren · Magnetrührer · Analysenmühlen

ILA-Dispergiergerät X 40
Das Hochleistungs-Dispergiergerät für Labor und Technikum. Geeignet für Mengen zwischen 2 und 20 l. Motoren 640 W, 10000 UpM. Auch in EX G 5 lieferbar oder 2000 W, 20000 UpM. 6 Schäfte zur Wahl, für nieder- bis hochviskose Stoffe, als Vario-Type mit variabler Spalteinstellung.
Auch als kontinuierlich arbeitendes Dispergiergerät lieferbar.

Generalvertretung:

ALFA

ALFA Ingenieurbureau AG,
4310 Rheinfelden, Tel. 061-87 65 25

Grossisten:
Arnold AG, 8057 Zürich,
Oerlikonerstr. 57, Tel. 01-48 13 31
Auer & Co AG, 8031 Zürich,
Sihlquai 131/133, Tel. 01-42 62 55
Müller & Krempel AG, 8180 Bülach,
Schützenmattstr., Tel. 01-96 83 87

Chimia-Leserdienst ▶ 15

Forschung Wissenschaft

Technische Hochschulen in der heutigen Zeit — eine kritische Besinnung[1]

Von HEINRICH ZOLLLINGER

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Summary

The present position and prospective goals of Technical Universities (Institutes of Technology or Colleges of Science and Technology in the American and British nomenclature, respectively) are critically discussed on the basis of recent developments at the Swiss Federal Institute of Technology (ETH) in Zurich and in the context of the limits to growth of our modern society. The antagonism of breadth and depth is discussed in terms of the evolution of the human brain and in terms of BOHR's complementarity hypothesis, and extended to encompass the relationship between teaching and research in science and technology.

- «Technik für oder gegen den Menschen?» Das ist die Frage, die sich Angehörige der Eidgenössischen Technischen Hochschule am ETH-Symposium 1973 gestellt haben.
- «Grenzen des Wachstums» – ein Problem, das mit Methoden der modernen Forschung an einer andern Technischen Hochschule, dem Massachusetts Institute of Technology, in Angriff genommen worden ist[2]. Dieses Problem ist heute im Munde vieler; bei manchen ist es sogar ins Bewußtsein eingedrungen.
- Anderseits geht an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich die Zahl der Studenten in den typisch technischen Disziplinen, den Ingenieurwissenschaften, aber auch in der Chemie und in den meisten andern Naturwissenschaften zurück.
- Weiter stellen wir fest, daß eine beträchtliche Zahl akademischer Institutionen, die sich früher stolz Technische Hochschulen nannten, ihren Namen gewechselt haben: Heute heißen sie Technische Universitäten oder einfach Universitäten!

Technik für oder gegen den Menschen, Grenzen des Wachstums, Rückgang der Zahl der Ingenieurstudenten, Abwendung vom Begriff Technische Hochschule – was steckt hinter diesen Problemen?

Lassen wir es vorläufig offen, ob wir nach dem Hintergrund oder nach den Wurzeln fragen!

Die Hauptsache ist das Fragen an sich. Der Außenstehende sieht im naturwissenschaftlich oder technisch ausgerichteten Wissenschaftler meist einen Menschen, der objektive Antworten, gesicherte Meßwerte als Symbole der menschlichen Erkenntnisse erarbeitet. Wo aber liegen die Wurzeln der schöpferischen wissenschaftlichen Leistung?

Der Wissenschaftler stellt Fragen. Nicht nur zu Beginn, auch während und sogar am Schluß seiner Arbeit stehen Fragen, häufig sogar unerwartete, die unsern Blickwinkel öffnen, Fragen, die nicht nur den Wissenschaftler selbst, sondern auch – so hoffen wir – den Außenstehenden zur Tat drängen.

Die Wechselwirkungen zwischen Mensch und Technik sind am ETH-Symposium 1973 eingehend und von mancher Warte aus zur Sprache gekommen. Es kann sich hier nicht darum handeln, die dort diskutierten Probleme hier zusammenfassend zu wiederholen[3]. Die Erkenntnis der Grenzen des Wachstums, an die unsere Zivilisation – vorläufig immer noch exponentiell zunehmend – stößt, war evident.

Ein freiwilliger Verzicht drängt sich auf, bevor er durch die Störung des biologischen und materiellen Gleichgewichts erzwungen wird. Verzichte sind nötig für den einzelnen wie für kollektive Einheiten politischer und wirtschaftlicher Art.

Es kann weder darum gehen, mit Akribie Fehler der Systemanalyse von FORRESTER, der Arbeiten von MEADOWS und des Klubs von Rom zu suchen, noch durch willfährige Auftragsforschungsinstitute optimistischere Zukunftsprognosen aufstellen zu lassen.

Zukunftsoptimismus ist nötig, aber ein solcher, wie ihn z.B. MARTIN LUTHER ausgesprochen hat: «Selbst wenn ich wüßte, daß die Welt morgen unterginge, würde ich heute einen Apfelbaum pflanzen.» Beherzigen wir diese Worte!

Hier geht es darum, die Stellung der Technischen Hochschulen in unserer heutigen Welt zu beleuchten und soweit als möglich zu den Wurzeln ihrer Aufgaben vorzustoßen.

Gehen wir von einigen aktuellen, scheinbar äußerlichen Fragen des Hochschullebens aus!

[1] Rektoratsrede am ETH-Tag 1973.

[2] Vgl. D.L. MEADOWS, D. MEADOWS, E. ZAHN und P. MILLING, *Die Grenzen des Wachstums*, Stuttgart 1972.

[3] Sämtliche Vorträge werden in einem Band erscheinen, der vom Verlag Birkhäuser in Basel herausgegeben wird.

Voranmeldungen, Numerus clausus, Aufnahmeprüfungen, Losentscheid für Aufnahmen sind aktuelle Probleme mancher Fakultäten schweizerischer Universitäten. Sie sind Zeichen des Andranges zur höhern Bildung; sie machen die Überfüllung unserer Hochschulen offenbar. Die heutige Kritik an Struktur, Arbeit und Zielen der Hochschulen, die nie zuvor ein solches Ausmaß annahm, läßt zwar nur schwer verstehen, warum die Hochschulen dermaßen überfüllt sind.

In dieser Situation ist es merkwürdig, daß wir einen Stillstand oder sogar einen Rückgang des Interesses für einige – man darf wohl sagen – wesentliche Abteilungen unserer eigenen Hochschulen feststellen müssen. Wo sind die Ursachen dafür zu suchen?

Es ist wohl richtig, sich zunächst auf diejenige Studienrichtung zu konzentrieren, mit der man aus der eigenen Tätigkeit in der Industrie und an der ETH am besten vertraut ist, nämlich auf die Chemie; die Chemie, so wie sie an der ETH vertreten ist, mit ihren Übergängen zu den drei wichtigsten Nachbargebieten, zur Physik über die physikalische Chemie, zu den Ingenieurdisziplinen über die chemische Verfahrenstechnik und zur Biologie über Biochemie und Molekularbiologie.

Von zwei Tatsachen müssen wir ausgehen:

Wir stellen einmal fest, daß die Zahl der Chemiestudenten an der ETH in den letzten dreißig Jahren nur wenig zugenommen hat. Während dieser Zeit ist die Gesamtzahl der ETH-Studenten von 2000 auf 6000, d.h. auf das Dreifache, gestiegen. Der leichte und recht stetige Zuwachs der Chemiestudenten ist 1972 durch einen starken Rückgang von 140 auf 85 Studenten im 1. Semester unterbrochen worden. 1973 ist diese Zahl nochmals etwas kleiner geworden (79).

Der geringe Anstieg der Zahl der Chemiestudenten in den fünfziger und sechziger Jahren steht in merkwürdigem Gegensatz zum damaligen Bedarf der florierenden schweizerischen chemischen Industrie.

An den meisten unserer Ingenieurabteilungen sind die Verhältnisse nur insofern etwas anders, als nach starken Zunahmen in den fünfziger und sechziger Jahren die rückläufige Bewegung bereits einige Jahre früher eingesetzt hat als in der Chemie. Ob die Zunahme der Maschinen- und Elektroingenieurstudenten im Jahre 1973 signifikant ist, sei dahingestellt.

An der Abteilung für Naturwissenschaften, die im wesentlichen durch Biologie und Chemie mit all ihren Zwischengebieten sowie durch die Erdwissenschaften Geologie, Kristallographie-Mineralogie und Geographie geprägt wird, folgten einem steten Zuwachs in den letzten vier Jahren unregelmäßige Zu- und Abnahmen.

Was steht hinter diesen Bewegungen? Versuchen wir, der Frage *sine ira et studio* beizukommen! Es wäre wohl nicht richtig, den Rückgang zum vorneherein als bedauerlich oder gar anstößig zu bezeichnen, geschweige denn zu fordern, er sei um jeden Preis zu korrigieren. Ausgerechnet in der heutigen Zeit, in der man sich mit den Grenzen des Wachstums der menschlichen Welt befaßt, wäre der Bezug einer solchen Ausgangsstellung fehl am Platz.

Man hört oft die Meinung, der Rückgang sei ein Zeichen dafür, daß die heutige junge Generation, geboren und aufgezogen in einer Welt des Wohlstandes, den Weg des geringsten Widerstandes gehe und deshalb einem streng geordneten Studium mit genau festgelegten Stundenplänen, Übungen und Prüfungen ausweiche.

Unseres Erachtens ist diese Feststellung mindestens in einer solchen Verallgemeinerung nicht richtig. Dazu einige Tatsachen: Die erwähnten Studienrichtungen beruhen alle auf der Mathematik und Physik. Sie gehören zu den Wissenschaften, die man im internationalen Hochschuljargon oft *hard science* nennt. *Hard science* stellt ohne Zweifel harte Anforderungen an jeden, der sich damit intensiv beschäftigt. Sicher sind die Anforderungen in anderen Hochschulstudien auch hart; im Unterschied zu den Natur- und Ingenieurwissenschaften erlauben sie aber wohl ein allmähliches Einlaufen und zeigen ihre Härte und ihre Schwierigkeiten erst, wenn man zu ihrem Kern vordringt. Das Meßbar-Quantitative der Natur- und Ingenieurwissenschaften zeigt sich hingegen schon am Anfang als Härte.

Daß die heutige Jugend nicht durchwegs diese Anfangsschwierigkeiten scheut, beweist die Abteilung für Mathematik und Physik der ETH – Gebiete, die wohl am ehesten mit *hard science* identifiziert werden können. Das Interesse für das Studium der Mathematik und Physik scheint bis jetzt kaum nachgelassen zu haben.

Analoges läßt sich auch von den Universitäten sagen: Trotz langem Studium und harten Anforderungen in den vorklinischen Semestern ist der Zudrang zum Medizinstudium heute größer als je zuvor.

Am ETH-Symposium 1973 wurden eine Reihe von Problemen diskutiert, mit denen sich die Menschheit als Ganzes sehr real auseinandersetzen muß. Es ist zu wünschen, daß viele Teilnehmer daraus für sich persönlich Konsequenzen ziehen werden. Der einzelne muß sich überlegen, wie er sein eigenes Können, seine persönlichen Talente zur Lösung der Probleme einsetzen kann.

Schauen wir wieder zunächst den Chemiker an. Dem Chemiker fallen in Zukunft wichtige und grundsätzlich verschiedene Aufgaben zu. In den vergangenen ersten hundert Jahren der modernen Chemie stand die Gewinnung neuartiger chemischer Verbindungen aus einem scheinbar unerschöpflichen Vorrat von Naturstoffen der anorganischen und organischen Welt im Vordergrund – das Ergebnis sind einige Millionen chemisch genau beschriebener Stoffe. In Hochschul- und Industrielaboratorien haben Forschungschemiker diese Verbindungen erstmals hergestellt. Sie wurden stolz und freudig begrüßt. Im Laboratorium lag das Primat; war das Laboratoriumspräparat einmal hergestellt, so sah man es fast als selbstverständlich an, daß es der Betriebschemiker in der Produktionsanlage auch in beliebig großen Mengen

herstelle. Die wesentliche Aufgabe des Betriebschemikers war wirtschaftlich-kaufmännischer Art: Produktionsmenge und -preis.

Gewiß, dieses Bild der industriellen Chemie ist gewaltig vereinfacht. Ausnahmen bestätigen nur die Regel. So wurden die Ammoniaksynthese von HABER und BOSCH ausgelöst durch die Knappheit an Stickstoffprodukten während des Ersten Weltkrieges; die Kohleverflüssigung von FISCHER und TROPSCH erhielt die entscheidenden Impulse aus dem Mangel an Erdöl im Deutschen Reich der Zwischenkriegszeit und aus den Autarkiebestrebungen der unseligen nationalsozialistischen Jahre. Knappheit und Mangel waren die Triebfedern jener Entwicklungen. Heute sehen wir ähnlichen Entwicklungen entgegen – nicht zuletzt auf Grund der systemanalytischen Arbeiten von FORRESTER am M.I.T.

Gibt es da nicht Arbeit für den Chemiker, der einen fachmännischen Beitrag für die Zukunft leisten möchte, – für den Chemiker, der seine Aufgaben nicht mehr in der bedenkenlosen Ausbeutung, sondern in einem optimalen Einsatz der Rohstoffe der Erde sieht, – für den Chemiker, der nicht mehr ungezählte neue Verbindungen herstellt, die man ohnehin nicht innert nützlicher Frist auf Verwendbarkeit prüfen kann (das ist heute der Fall in der pharmazeutisch-chemischen Industrie), – für den Chemiker, der Produkte und Herstellungsverfahren im Gegenteil nach allen Gesichtspunkten, nicht nur nach kommerziellen, optimiert? Daß er dabei Fragen des Umweltschutzes, der Haltbarkeit und Wiederverwendbarkeit beachtet, ist selbstverständlich.

Was hier kurz für die Chemie skizziert wurde, gilt mit grundsätzlich gleichem Ziel, aber in andern Problemkreisen und mit andern Methoden, für alle Ingenieurdisziplinen, aber auch für Biologie, Erdwissenschaften und Physik.

Wenn sich heute ein Maturand beispielsweise für das Studium als Kulturingenieur entschließt, weil er auf diesem Wege später einen persönlichen Beitrag zur Verbesserung des ökologischen Gleichgewichtes auf einem kleinen Teil der Erdoberfläche leisten möchte, so stellt dies – *pars pro toto* – der heutigen Jugend ein sehr hoffnungsvolles Zeugnis aus.

Eine ähnliche Motivierung liegt bei einem Architekturstudenten vor, der sich für neue, unserer Zeit angepaßte Siedlungsformen interessiert und deshalb bereit ist, alle die technischen Einzelheiten in Theorie und Praxis zu lernen, die der Fachmann zur Verwirklichung seiner Pläne braucht[4].

Es ist die vornehmste Aufgabe der Dozenten, solche Studenten zu fördern. Wir wollen ihnen zeigen, daß sie sich zuerst ein solides Werkzeug in einem Gebiet erwerben müssen – sei es nun Kulturtechnik, Ökologie, Architektur oder Chemie, Maschinenbau, Tierzucht oder Biologie, um einige weitere Beispiele zu erwähnen. Dabei werden sie erkennen, wie alle diese Gebiete sich von den exakten Naturwissenschaften und ihrer quantitativ-messenden Denkweise ableiten.

Erst wenn dieser grundlegende Teil der Ausbildung gelungen ist, wird es möglich sein, komplexe Zusammenhänge von Gebieten aufzuzeigen und konstruktive Lösungen dafür auszuarbeiten. Es ist heute einfach, Mißstände unserer Zivilisation zu erkennen und an den Pranger zu stellen – es ist auch einfach, dafür einseitige Fachperspektiven und mangelnde Einsicht in interdisziplinäre Zusammenhänge verantwortlich zu machen. Es ist jedoch nicht einfach, Verbesserungsvorschläge zu entwickeln, die alle Aspekte der Einzelgebiete in sich konsistent und interdisziplinär, d.h. in Tiefe und Breite, widerspruchsfrei erfassen.

Tiefe und Breite: darauf werden wir am Schluß dieser Betrachtungen im Zusammenhang mit dem Begriff Interdisziplinarität eingehen.

Kommen wir auf die Frage der Studentenzahlen zurück! Es steht unseres Erachtens fest, daß die absolute Zahl der angehenden Studenten, die gewillt sind, ein bereits in den ersten Semestern anspruchsvolles, hartes Studium zu ergreifen, heute nicht kleiner ist als vor einem oder zwei Jahrzehnten. Die Gesamtzahl der Mittelschulabsolventen hat jedoch enorm zugenommen. Wir müssen die Bedenken mancher Mittelschullehrer ernst nehmen, wonach die enorme Zunahme der Schülerzahlen die Bildungs- und die Ausbildungsmission der Mittelschullehrer erschwert. Dies trifft besonders solche Lehrer, die ihren Beruf als echte Berufung auffassen. Sie müssen feststellen, daß die Identität Maturität = Hochschulreife für viele Mittelschulabsolventen die Gültigkeit zu verlieren droht. Diese fragwürdige, zahlenmäßig aber starke Gruppe von Mittelschulabsolventen findet man zwar später wohl nur zum kleineren Teil an Technischen Hochschulen, an den naturwissenschaftlich-philosophischen und den medizinischen Fakultäten der Universitäten. Direkt und indirekt führt diese Gruppe aber bei allen Fakultäten und Abteilungen zu einer Nivellierung nach unten.

Eine Antwort auf diese Entwicklung wäre eine Beschränkung der Studentenzahl an Technischen Hochschulen und Universitäten. Sie scheint aber nicht der richtige Weg zu sein, wenn wir an die Tatsache denken, daß in Maturklassen bis zu 40% der Schüler sich nicht oder noch nicht für ein Hochschulstudium entschließen können.

Es müssen und können jedoch Wege gefunden werden, um die berechtigte Forderung nach Chancengleichheit auf der Mittelschulstufe nicht dadurch zu erkaufen, daß eine große Zahl ungeeigneter Mitläufer mitgeschleppt werden muß. Sie belasten die Mittelschule über Gebühr. Zugegebenermaßen ist es ein politisch heißes Eisen. Es ist zu hoffen, daß sich die Räte in Bund und Kantonen nicht scheuen, es in naher Zukunft anzufassen. Auch hier gibt es Grenzen des Wachstums!

[4] Vgl. dazu den Vortrag von M. BURCKHARDT an der SIA-Tagung «Technik für den Menschen», 22. Februar 1974 in Zürich (erscheint in der *Schweizerischen Bauzeitung*).

Sicher dürfen wir den prozentualen Rückgang der Studenten technisch-naturwissenschaftlicher Disziplinen nicht einfach unbesehen hinnehmen. Wir sollten uns aber entschieden gegen das Primat rein quantitativer Überlegungen wenden: Wollen wir wirklich mehr technische Akademiker, ohne daß wir uns überlegen, ob sie auch gut qualifiziert sein werden? Wäre nicht ein Mehr an Format und an Profil einer größern Zahl vorzuziehen – gerade für die auf uns zukommende grundsätzlich gewandelte innere und äußere Welt?

Gehen wir von diesem Gesichtspunkt aus auf Motivierungen für technisch-naturwissenschaftliche Berufe ein!

Heute bewegen technische Erfindungen und Entdekkungen den Menschen viel weniger, als dies vor fünfzig oder hundert Jahren der Fall war. Sie haben viel von ihrer Faszination verloren. Es gibt dafür wohl zwei Gründe: Erstens gibt es je länger desto weniger «Entdeckungen auf einen Schlag», d.h. Entdeckungen, bei denen eine geniale oder ingeniöse Idee rasch und von einem einzelnen Menschen grundsätzlich verwirklicht werden kann. Heutige Entdeckungen haben eine lange Entwicklungsgeschichte mit Sackgassen komplexen, vom einzelnen kaum mehr überschaubaren Zusammenhängen. Zweitens sind wir dem Fortschritt, der Entdeckung gegenüber grundsätzlich skeptisch geworden. Die Erfahrung hat gelehrt, daß es kaum Entdeckungen gibt, die nicht Schattenseiten haben. Faszination ist jedoch für den jungen, begeisterungsfähigen Menschen eine Notwendigkeit!

Steht aber nicht ausgerechnet den technischen Berufen in Zukunft eine Mission offen, deren Entwicklung und Förderung ein vornehmstes Anliegen der naturwissenschaftlichen und technischen Hochschuldozenten sein könnte? Die Technik von morgen ist berufen, manche krankhafte Entwicklungen der menschlichen Zivilisation von gestern und heute zu heilen!

Dies setzt noch mancherorts ein Umdenken voraus. Nehmen wir als Beispiel den Umweltschutz in der chemischen Industrie! Er darf nicht als notwendiges und kostspieliges Übel betrachtet werden, sonst fühlt sich der Chemiker, der auf diesem Gebiet eingesetzt ist, ebenfalls als notwendiges Übel – und damit ist sein Elan, mit dem er sich einst für die Chemie begeisterte, zerstört!

Eigene Beobachtungen im Unterricht und in der Forschung lassen erkennen, daß das Interesse der Chemiker nicht nur für auf der Hand liegende Probleme des Umweltschutzes, sondern auch für komplexere Zusammenhänge technisch-chemischer Vorgänge vorhanden ist und weiter entwickelt werden kann. Themen wie Forschungsplanung und -management, Verantwortung des Chemikers gegenüber seinen Untergebenen u.ä. können und sollen bereits mit angehenden Chemikern, d.h. in einem Zeitpunkt, da ein Mensch noch sehr aufnahme- und begeisterungsfähig ist, behandelt werden[5]. Glücklicherweise gehört heute auch die Systemanalyse zum Unterricht der Chemie-Ingenieure. Bestimmt wird sie in zehn Jahren noch viel wichtiger sein, sofern man sie nicht als rein technisch-kaufmännisch ausgerichtetes Prozeßoptimierungsverfahren betrachtet.

Stoßen wir zum Kernpunkt meiner heutigen kritischen Besinnung vor!

Wir wollen versuchen, den Wurzeln des Selbstverständnisses Technischer Hochschulen in einer Zeit, die der Technik nicht mehr mit einem unkritischen Positivismus gegenübersteht, nachzugehen!

Zwei Ansätze, vorher nur kurz gestreift, mögen uns hier weiterhelfen:

1. Interdisziplinäre Zusammenhänge, ein Begriff, der erst in den letzten Jahren in den allgemeinen Sprachgebrauch aufgenommen wurde, der aber oft – zu oft – nur als leeres Schlagwort gebraucht wird.
2. Das unterschiedliche Interesse, das in den letzten drei Jahrzehnten bei der Studienwahl der Physik und der Chemie als nächstverwandten Disziplinen der Naturwissenschaften entgegengebracht wurde.

Beginnen wir mit dem zweiten Ansatz!

Hat sich die Jugend nach dem Zweiten Weltkrieg von den Möglichkeiten, die Kernenergie- und Festkörperphysik aufzeigten, wirklich stärker anziehen lassen als von den Entwicklungen der Chemie in der gleichen Zeit – Entwicklungen, von denen man sagen könnte, sie ständen unserem Körper viel näher, wenn wir etwa an Pharmazeutika oder Chemiefasern denken – Entwicklungen, die gerade in der Schweiz von einer einzigartig erfolgreichen Industrie mitgetragen wurden?

Nein, die Gründe müssen wesentlich tiefer liegen!

Schauen wir uns ganz kurz, summarisch die Entstehung der Chemie und der Physik von heute an! Die *experimentelle* Chemie begann 1772, als LAVOISIER die Bedeutung der Waage für die Untersuchung chemischer Reaktionen erkannt hatte. Für das *theoretische* Verständnis chemischer Verbindungen und Vorgänge waren die sechziger Jahre des 19. Jahrhunderts entscheidend: die Entdeckung des Periodensystems der Elemente, die Entwicklung des Begriffs der chemischen Valenz. Diese Marksteine ermöglichten den bis heute andauernden Bau eines Gebäudes von Millionen chemischer Verbindungen.

Der entsprechende Durchbruch des theoretischen Verständnisses der modernen Physik erfolgte in den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts mit der Quantenphysik. Die ETH war dabei mit der Voraussage eines der ersten Elementarteilchen, des Neutrinos, durch WOLFGANG PAULI (1931) beteiligt. Möge dies allen heutigen ETH-Angehörigen Ansporn sein, sich auch heute dafür einzusetzen, daß die ETH an der Front des Wissens steht.

Daß dieser Durchbruch in der Physik sechzig Jahre jünger, wenn man will moderner ist als derjenige in der Chemie, erklärt kaum die Einstellung der Maturanden

zu Physik und Chemie. Dem stehen schon die Nicht-Anschaulichkeit der Quantenphysik und die Schwierigkeit ihrer Darstellung auf der Mittelschulstufe entgegen. Wir wissen jedoch, daß die Quantenphysik nicht nur die Newtonsche Physik in einen größern Zusammenhang gestellt hat, sondern daß sie auch die Grundlage, d.h. die Wurzeln der Chemie bildet.

Deutet dieses Interesse an der Physik nicht darauf hin, daß der aufgeschlossene junge Mensch, der die Zukunft vor sich hat, bewußt oder unbewußt die Wurzeln seiner Existenz sucht?

Hier können uns, weit ausholend, die Erkenntnisse der Biologen über die Evolution den Schlüssel zu einer möglichen Antwort geben[6].

Die Evolution von Lebewesen und ihrer Organe, in Menschenaltern gemessen, geht sehr langsam vor sich. Überblicken wir die Entwicklung des Menschen seit den Prähominiden, so dürfte der letzte wesentliche Schritt, der Übergang vom Nomaden zum Ackerbauer, in der frühen Steinzeit, also vor mindestens zehntausend Jahren. erfolgt sein.

Spätestens zu jenem Zeitpunkt hat der Mensch begonnen, mit dem Intellekt Leistungen zu vollbringen, die ihm ermöglichten, die Darwinschen Selektionsprinzipien mehr und mehr zu umgehen: Werkzeuge, Kleidung, Vorratshaltung, Behausung, Sprache, Technik, Wissenschaften wirken in diesem Sinne.

Die Grundlage dafür bildete wohl, wie die heutige Anthropologie und die Hirnforschung zu zeigen beginnen, die Hirnstruktur des Steinzeitmenschen. Diese ist von der unsrigen nicht wesentlich verschieden. Sie zeichnet sich vor allem durch große Funktionsreserven des Großhirns aus – Funktionsreserven, die uns heute z.B. bei Unfällen, bei denen Hirnteile verletzt werden, zugute kommen. Die Hirnforschung brachte weitere Anhaltspunkte dafür, daß das Großhirn und dessen assoziativ wirksamen Teile lernfähig sind. Gleichzeitig ergab sie jedoch, daß im Zwischenhirn Mechanismen wirken, die eine Voraussetzung für das Funktionieren des Großhirns sind. Sie steuern dessen Programmierung – um einen Ausdruck aus den Computer-Wissenschaften zu brauchen. Die Zwischenhirnmechanismen scheinen sich aber beim Einzelindividuum nicht veränderten Umweltsbedingungen anzupassen. Sie können sich also nur sehr langsam, durch Evolution im Laufe vieler Generationen, ändern.

Evolutionsmäßig-biologisch gesehen unterscheidet sich unser Hirn, dies muß wiederholt werden, grundsätzlich nicht von dem unserer Vorfahren vor zehntausend Jahren.

Was heißt das nun? Es bedeutet, daß unser heutiges Hirn immer noch auf die *Umwelt* des Steinzeitmenschen abgestimmt ist.

Wie war diese Umwelt? Jener Mensch lebte in kleinen Verbänden – man mag Sippen oder Großfamilien sagen – von 20 bis 100 Menschen. Dies war sein Horizont, seine Welt!

Doch was ist unsere Welt? Es wäre übertrieben, zu sagen, daß unsere Welt aus den 3,6 Milliarden Menschen unserer Erde besteht – sicher ist es jedoch, daß wir in größern Verbänden als 20 oder 100 Menschen leben!

Liegt nicht gerade hier die Wurzel des Unbehagens in unserer heutigen Zivilisation *und* Kultur? Müssen wir uns nicht fragen, ob wir einen Raum suchen, in dem wir uns verwirklichen können, daß dieser Raum aber kleiner ist als der, in dem wir auf Grund der «Organisationsformen» der Menschheit des 20. Jahrhunderts leben?

Es ist eine Tatsache, daß sich der Mensch in der modernen Gesellschaft einsam fühlt. Wird die subjektive Einsamkeit nicht immer bedrückender, je mehr sich die Großfamilie und die dörfliche Gemeinschaft auflösen? Entsprechen diese Gemeinschaften, die wir heute gerne als konservativ, traditionell bezeichnen, den zuvor erwähnten Verbänden von 20 bis 100 Menschen in der Steinzeit? Sind unsere heutigen Verbände nicht zwar meist effizient, aber doch zufällig zusammengesetzte und unpersönliche Organisationsstrukturen der Zivilisation? Müssen wir vielleicht in den uns Ältern unverständlichen Gruppenbildungen der letzten Jahre, den nach Indien ziehenden Hippies, verzweifelte Versuche erkennen, den unpersönlichen Zweck-Ziel-Verbänden zu entrinnen? Sind das Reaktionen von seelisch nicht mehr beheimateten Menschen?

Der Leser wird sich vielleicht wundern, daß ein Chemiker solche Fragen stellt. Von einem Vertreter der technischen Wissenschaften erwartete man dies früher sicher nicht. Von einem Vertreter der exakten Naturwissenschaften nahm man üblicherweise an, er werde sich im allgemeinen höchstens über die Schwierigkeiten einer gemeinsamen Sprache mit Vertretern der «unexakten» Geistes- und Sozialwissenschaften auslassen.

Gewiß, der Typ des technischen und des Naturwissenschaftlers, dessen Sicht sich auf sein Laboratorium konzentriert, der darin aufgeht, existiert auch heute. Es gibt aber eine Reihe von Symptomen, daß das Zeitalter des reinen Intellektuellen dem Ende entgegen geht. Ein typisches Beispiel ist die aktive Auseinandersetzung vieler Wissenschaftler mit moderner Kunst. KARL SCHMID hat darauf und auf andere Anzeichen, wie sie vor allem in Europa zu beachten sind, in *Hochmut und Angst* hingewiesen. Mit Recht sagt er, daß diese Vorgänge zwei Jahrhunderte nach der Thronbesteigung der aufklärerischen Vernunft fällig sind[7].

Aufklärung und Vernunft, ihr Beginn im 18. Jahrhundert – wer wird dabei nicht an LESSINGS *Nathan den Weisen* erinnert, an das erste große Zeugnis der Aufklärung im deutschen Sprachraum!

[5] H. ZOLLINGER, *Chimia 26* (1972) 179.

[6] Gespräche mit Prof. Dr. K. AKERT und Arbeiten von Prof. Dr. H. KUMMER, Hirnforschungs- bzw. Zoologisches Institut der Universität Zürich, bildeten den Ausgangspunkt für die folgenden Gedanken.

[7] KARL SCHMID, *Hochmut und Angst*, Artemis-Verlag, Zürich 1958, S. 155.

Lessing läßt Nathan sagen:

«Ein Mann wie du bleibt da
nicht stehen, wo der Zufall der Geburt
ihn hingeworfen, oder, wenn er bleibt,
bleibt er aus Einsicht, Gründen, Wahl des Bessern.»

«Einsicht, Gründe»: dafür treten auch wir im 20. Jahrhundert noch aus Überlegung und Überzeugung ein!

Doch «Zufall der Geburt»? Ist darin nicht ein Gegensatz angedeutet zu den vorher geäußerten Fragen nach den seelisch nicht mehr beheimateten Menschen, nach der Entwurzelung in der modernen Zivilisationsgesellschaft? Dürfen wir sogar noch weiter gehen und behaupten, daß ein Zufall der Geburt sich nicht mit den Gedanken über die Evolution des Menschen, insbesondere seines Hirnes, in den letzten zehntausend Jahren verträgt? Sind wir nicht berechtigt, zu vermuten, daß das Zeitalter der Aufklärung weder das Sensorium noch das Wissen über solche Zusammenhänge haben konnte, da das exponentielle Wachstum unserer Zivilisation im 18. Jahrhundert noch keinen Anlaß zu solchen Überlegungen bot?

Kurz – die Zeit scheint gekommen zu sein, daß wir Naturwissenschaftler und Ingenieure uns ganz bewußt mit dieser Art von Fragen befassen, solche Fragen in unser Bewußtsein aufnehmen und verarbeiten. Bewußtsein sei dabei klar und unmißverständlich im Sinne der Psychoanalyse definiert.

Wir müssen uns bewußt werden, daß eine Verwurzelung in der Tiefe nötig ist. «Verwurzelung in der Tiefe» steht aber im Gegensatz zu Fortschritt. Fortschritt drängt dynamisch in die Weite, in die Zukunft. Fortschritt führt zu sichtbaren Erfolgen.

Die japanische Kultur kennzeichnet Erfolg und Fortschritt mit dem Symbol des Fächers. Die Strahlen des geöffneten Fächers bedeuten die Zeit, vor allem die Zukunft; die nach außen immer größere Breite der Sektoren des Fächers symbolisieren für den Japaner, daß der Fortschritt und der Erfolg mit der Zeit immer größere Gebiete umfassen wird.

Mit der Zeit wird aber auch der Abstand zwischen den Strahlen größer; ihr Zusammenhang wird kleiner und kleiner. Der radiale Fortschritt führt zu einem Verlust an Gefühl für die Wechselwirkung der Teile.

Es gibt deshalb keine Riesenfächer in Japan – Fortschritt des Intellekts und bindende Mitte müssen im Gleichgewicht bleiben!

Auch an Universitäten und Technischen Hochschulen gibt es Gleichgewichte von Tiefe und Weite, Fortschritt und Mitte!

Man denke an Lehre und Forschung. Die das Zentrum umkreisenden bindenden Kräfte entsprechen der Lehre, die sich öffnende, radiale Wirkung des Intellekts der Forschung. Lebendig und stark sollen sie im Gleichgewicht zueinander stehen. *Echte* Fortschritte in der Forschung, aber auch in der Lehre sind sicher nur mit Tiefe *und* Weite, nicht aber mit Weite allein möglich.

Sind das jedoch nicht alles leere Worte? Erwartet nicht gerade die junge Generation konkrete Fakten?

Diese Frage bringt uns zurück zu den Naturwissenschaften, zur Physik im besondern. Unseren Studenten ist das *Dualitätsproblem* von Korpuskel und Welle aus der Physik bekannt. Sie wissen auch, mindestens im Prinzip, die Lösung, die HEISENBERG 1927 mit der Unschärferelation gab[8]. Danach können wir nicht gleichzeitig Impuls und Lage eines Elementarteilchens kennen. So ist z.B. jede Messung der Lage eines Elektrons mit Hilfe eines geeigneten Meßgerätes mit einem Impulsaustausch zwischen Elektron und Meßgerät verbunden. Je genauer die Lage des Teilchens ermittelt werden soll, um so größer ist dieser Austausch, desto unschärfer, unbestimmter ist deshalb die Aussage.

Heisenbergs Unschärfeprinzip gehört zur Physik, innerhalb dieser zur Quantenphysik.

Eine merkwürdige zeitliche Koinzidenz machte aber bereits 1927 klar, daß dem Unschärfeprinzip eine viel weiter gehende Bedeutung zukommt. Im selben Jahr berichtete NIELS BOHR[9] erstmals über das, was er *Komplementarität* nannte und wofür HEISENBERGS Unschärferelation das beste Beispiel aus dem Gebiete der exakten Naturwissenschaften war. Nach Bohr «dient der Begriff der Komplementarität (zunächst einmal) als Symbol für die in der Atomphysik auftretende fundamentale Begrenzung unserer gewohnten Vorstellung einer von den Beobachtungsmitteln unabhängigen Existenz der Phänomene». Bohr ging aber sofort über den Rahmen der Quantenphysik hinaus und wies schon 1927 wie auch in spätern Arbeiten darauf hin, daß Komplementarität oft auch in der Analyse und Synthese von Erfahrungen besteht, die wir auf andern Gebieten menschlicher Erkenntnis machen, so in der Biologie, in der Ethnologie und in der Psychoanalyse.

Von grundlegender Bedeutung für das Erkennen komplementärer Vorgänge oder Situationen ist das, was man eine *ausschließende Dualität* nennen kann. Ein komplementäres Problem läßt sich nur dann vollständig erfassen, wenn es von zwei sich ausschließenden Standpunkten aus angegangen wird. Einfache Probleme hingegen kann man von beliebiger Seite, von links oder von rechts, angehen und erschöpfend beantworten.

NIELS BOHRS Komplementaritätsprinzip hat kaum die Breitenwirkung erlangt, die ihr gebührt. Gewiß, es waren nicht die Mindesten, die damit arbeiteten, an der ETH z.B. WOLFGANG PAULI auf dem Gebiet der Erkenntnistheorie[10], KARL SCHMID für die Bildungsaufgabe des Gymnasiums von heute[11].

Ein Beispiel aus der Farbstoffchemie mag zeigen, daß der Komplementaritätsbegriff Bohrs an konkreten Problemen diskutiert werden kann. Zur Farbstoffchemie gehört ein Verständnis für das Phänomen der Farbe. Dies gilt besonders heute, wo Farbrezepturen immer mehr mit Farbemissionsgeräten aufgestellt werden, die auf der Farbmetrik beruhen. Wir wissen, daß der Eindruck Weiß durch Kombination von drei geeigneten farbigen

Lichtern entsteht und daß farbloses Licht durch ein Prisma in die Spektralfarben zerlegt wird. Umgekehrt widerspricht es unserem Gefühl, daß im Weiß alle Spektralfarben enthalten sind: Weiß ist weder gelblich, rötlich, bläulich noch grünlich.

Diesem Gegensatz liegt GOETHES heftige Ablehnung von NEWTONS Farbenlehre zugrunde. Er führte ihn nicht nur zur Entwicklung einer eigenen Farbenlehre, sondern auch – im zweiten, sogenannten polemischen Teil der Farbenlehre – zu einer umfangreichen Diskussion, in der Goethe Newtons Versuche bis in alle experimentellen Einzelheiten kritisiert.

Newtons und Goethes Auffassung von Weiß schließen sich aus; sie sind komplementär zueinander.

Die neueren neurophysiologischen Erkenntnisse über die Verarbeitung von Lichtreizen in der Netzhaut des Auges, im Sehnerv und im Hirn haben ergeben, daß die physikalisch verständlichen photochemischen Vorgänge in der Netzhaut nach einem Dreifarbensystem erfolgen, daß diese Reize aber in den Ganglienzellen nach einem Gegenfarbenprinzip von drei Gegenfarbenpaaren Rot/Grün, Gelb/Blau und Weiß/Schwarz weiterverarbeitet werden[12]. Psycholinguistische Farbbenennungsversuche, die wir an der ETH sowie mit Angehörigen außereuropäischer Sprachen durchführten, bestätigen grundsätzlich dieses Gegenfarbenprinzip. Sie zeigten aber gleichzeitig Komponenten, die nicht biologischen Ursprungs sein können, sondern von der kulturellen Umgebung der Versuchspersonen beeinflußt sind[12, 13]. Der komplementäre Charakter von Farbreiz und -empfindung bleibt deshalb auch jetzt noch bestehen.

Faszination durch die Farbe könnte man die vielen Versuche seit LEONARDO DA VINCI nennen, in denen man der Farbenempfindung mit Farbkreisen, -kugeln, -kegeln, -doppelkegeln und andern Körpern, kurz mit *Symmetrie*, beizukommen versuchte. Eine Lösung war bis jetzt nicht möglich; sie wird es kaum je sein, sofern Farbe ein echt komplementäres Phänomen ist. Der Begriff Symmetrie selbst wurzelt vermutlich ebenfalls in einem komplementären Begriff. Der Mathematiker HERMANN WEYL verkündete auf unnachahmbar klare Weise den Triumph der Symmetrie, wonach es keinen innern Unterschied, keine Polarität zwischen Links und Rechts gäbe[14]. Der theoretische Nachweis der Nicht-Erhaltung der Parität symmetrischer physikalischer Vorgänge durch YANG und LEE sowie die experimentelle Bestätigung durch WU lassen aber vermuten, daß links/rechts doch ein echtes Dualitätsproblem ist[15]. Die große wissenschaftliche und praktische Bedeutung, die Symmetriefragen nicht nur in der Mathematik, sondern in wohl allen Natur- und technischen Wissenschaften zukommt, läßt es nicht an Gelegenheiten mangeln, auch hier auf die Wurzeln hinzuweisen und dadurch zum Nachdenken anzuregen.

Das Thema ließe sich weiterführen, etwa zur Frage der *Harmonie* in dem Sinne, ob bei ausschließenden Dualitäten ein übergeordnetes, umfassendes Drittes vorhanden sei. So diskutierte kürzlich ein bekannter Genetiker, GUNTER STENT, die Entwicklungsgeschichte der Erkenntnis, daß Desoxyribonukleinsäure den genetischen Code aller Lebewesen bildet[16]. Er verglich die Tatsache, daß die erste Entdeckung durch AVERY im Jahre 1944 verfrüht war, mit PICASSO, der 1907 mit dem Gemälde *Demoiselles d'Avignon* seiner Zeit ebenfalls vorauseilte. Er glaubt hier im Strukturalismus des menschlichen Denkens und Fühlens ein übergeordnetes Prinzip zu sehen.

Solche Hypothesen sprengen jedoch Rahmen und Ziel von rein naturwissenschaftlichen oder technischen Vorlesungen. Unsere Aufgabe kann es nur sein, mit leicht erfaßbaren konkreten Beispielen, etwa dem erwähnten Welle-Korpuskel- und dem Weiß-Problem, auf das Vorhandensein von ausschließenden Dualitäten hinzuweisen. Dies mag den Studenten anregen, über die Wurzeln unserer naturwissenschaftlich-technischen Fakten nachzudenken. Will er sich damit tiefer befassen, so sind dazu Vorlesungen und Kolloquien, vielleicht ein Selbststudium geisteswissenschaftlicher Disziplinen unumgänglich.

Kommen wir zum Schluß zu zwei Fragen zurück, die vorher kurz gestreift wurden. Zunächst die Feststellung, daß in der Physik der Rückgang der Studentenzahlen geringer ist als in den übrigen Natur- und technischen Wissenschaften. Könnte dies nicht das Ergebnis dessen sein, daß sich seit den fünfziger Jahren unbewußt die Nähe der grundsätzlichen Erkenntnisse der Quantenphysik aus den zwanziger Jahren bemerkbar macht?

Diese Vermutung, falls richtig, läßt sich getrost auf alle andern Disziplinen übertragen, insofern als auch in ihnen neben der Weite die Tiefe zu Wort kommen soll.

So aufgefaßt, besteht keine Gefahr, daß der ebenfalls erwähnte Begriff *interdisziplinär* zu breiter Oberflächlichkeit entartet. In einer Umkehrung von Weite und Tiefe kann ein Dozent gelegentlich in eine interdisziplinäre Weite gehen, wenn er sicher und fest in *einem* Gebiet der Forschung verwurzelt ist. Dies bewahrt ihn vor der Gefahr der Oberflächlichkeit. Nur der ist ihr unterworfen, der zuvor nirgends in die Tiefe ging.

[8] W. HEISENBERG, *Z. Physik 43* (1927) 172.
[9] N. BOHR, Vortrag in Como am 16. September 1927, *Nature 121* (1928) 580; vgl. K. M. MEYER-ABICH, *Korrespondenz, Individualität und Komplementarität*, Verlag Steiner, Wiesbaden 1965; vgl. auch N. BOHR, *Atomphysik und menschliche Erkenntnis* I und II, Verlag Vieweg, Braunschweig 1964 bzw. 1966.
[10] W. PAULI, *Experientia 6* (1950) 72.
[11] K. SCHMID, Fortschritt und Dauer, in *Zeitspuren*, Artemis-Verlag, Zürich 1967, besonders S. 70 ff.
[12] Literatur vgl. H. ZOLLINGER, *Vjschr. Naturforsch. Ges. Zürich 118* (1973) 227.
[13] H. ZOLLINGER, *Farbe 22* (1973) 264.
[14] H. WEYL, *Symmetrie*, Basel 1955.
[15] C. N. YANG, The Law of Parity Conservation and other Symmetrie Laws of Physics; T. H. LEE, Weak Interactions and Non-Conservation of Parity, Stockholm 1968.
[16] G. STENT, *Sci. Amer. 227* (1972) Nr. 6, S. 84.

An den Technischen Hochschulen sind wir dank unserem Fachwissen und -können in der Lage, Gefahren der technischen Entwicklung mit deren eigenen Werkzeugen, einer neuen Technik, zu bekämpfen. Voraussetzung ist der Wille der Dozenten und die Verwurzelung in der Tiefe. Dann wird es auch möglich sein, den an sich gesunden Oppositionswillen der jungen Generation auf konstruktive Ziele hinzuweisen. Die Jungen werden alsdann nicht mehr die ganze physische und intellektuelle Energie in Anklagen gegen die heutigen und gestrigen Zustände verpuffen, und der Verschleiß von Zeit und Nervenkraft von vielen Dozenten, der damit verbunden ist, wird nicht länger andauern. Die Ereignisse der vergangenen Jahre seien allen Mahnung und Lehre zugleich!

Zum Schluß seien Worte zitiert, die einer der Größten, wenn nicht der Größte sagte, der Tiefe und Weite, Künstler und Ingenieur zu Beginn der rationalen Neuzeit in sich vereinigte, LEONARDO DA VINCI:

«Dove si grida, non è scienza» –
Wo man schreit, wächst keine Wissenschaft.

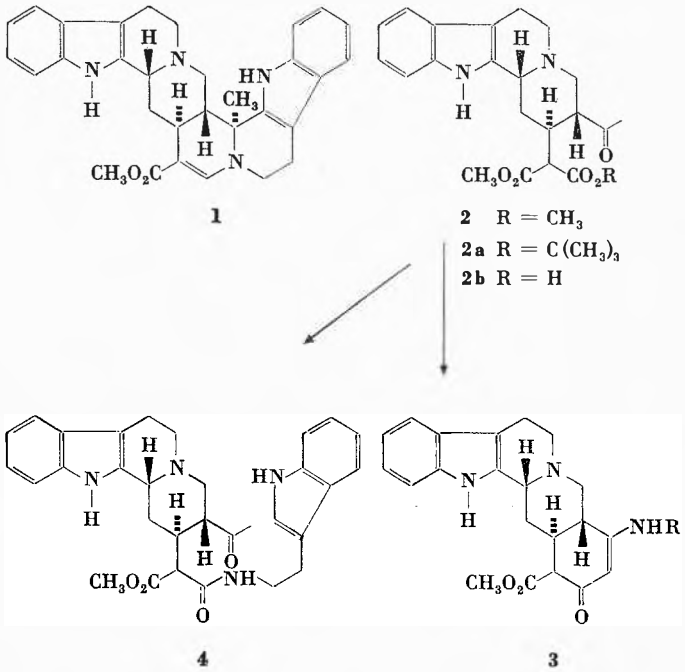
Vortragsreferate

Basler Chemische Gesellschaft

25. April 1974

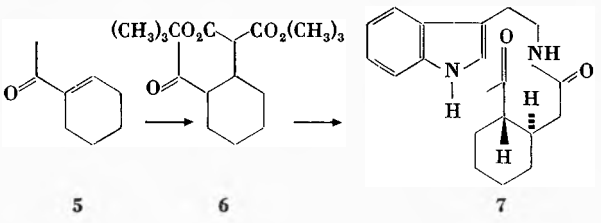
E. WINTERFELDT (Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover), *Biogenese-orientierte Alkaloidsynthese*

Es wird über eine einfache und stereoselektive Totalsynthese des Indolalkaloids Roxburghin D (**1**) berichtet, das, ausgehend von dem gut zugänglichen Ketoester **2**, gewonnen werden kann.

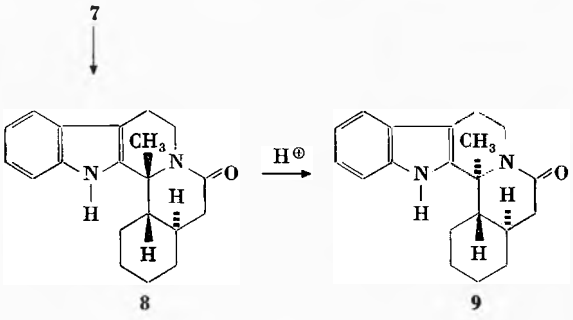


Während direkte Umsetzung von **2** mit Tryptamin oder anderen primären Aminen in einer an das Biogeneseschema angelehnten Reaktion den pentazyklischen Yohimbinon-Typ **3** erzeugt, erhält man nach Spaltung des Esters **2a** mit Trifluoressigsäure und anschließender Umsetzung der Säure **2b** mit Tryptamin und DCCI das Amid **4**.

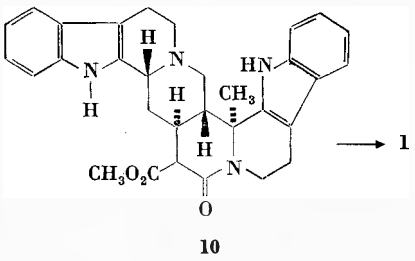
Zum Studium des sterischen Verlaufs der geplanten Zyklisierungsreaktion zum octazyklischen Lactam **10** wurde das Modellamid **7** stereoselektiv synthetisiert.



Über eine Michael-Addition liefert **5** den Diester **6**, der nach Spaltung und Kondensation mit Tryptamin in **7** überführbar ist.

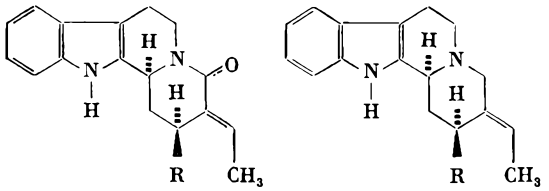


Anhand NMR-spektroskopischer Kriterien kann gezeigt werden, daß **7** in verdünnter Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur (kinetische Kontrolle) das *syn-anti*-Lactam **8** liefert, das dann mit purer Trifluoressigsäure (thermodynamische Kontrolle) das *anti-trans*-Produkt **9** hervorbringt. Dieses Resultat lehrt, daß das aus **4** mit purer Trifluoressigsäure gewinnbare Produkt **10** somit die thermodynamisch stabile *anti-trans*-Konfiguration aufweisen muß.



Vorsichtige Reduktion von **10** mit DIBAH erzeugt dann das octazyklische Alkaloid Roxburghin D und beweist somit die

in **1** wiedergegebene *anti-trans*-Konfiguration für dieses Alkaloid. Abschließend wird über stereoselektive Reaktionen berichtet, die geeignet sind, substituierte Indolochinolizidine in tetrazyklische Substanzen vom Typ **11** bzw. **12** zu überführen.



11 **12**

Auch hier ist die Synthese-Planung an biogenetischen Vorstellungen orientiert. Autoreferat

Berner Chemische Gesellschaft

3. Mai 1974

C. H. SCHNEIDER (Universität Bern, Institut für klinische Immunologie, Inselspital), *Immunologisch aktive Peptide*

Immunologisch aktiv sind in erster Linie Proteine und weitere komplexe Makromoleküle; Peptide zeigen zum Teil schwache oder auch gänzlich fehlende Immunogenität. Ihre gute Definierbarkeit macht sie aber zu wichtigen Werkzeugen des Immunchemikers und Immunologen zur Untersuchung der Immunogenitätsfunktion und weiterer Antigenfunktionen wie Einleitung immunologischer Toleranz, Auslösung entzündlicher, allergischer Reaktionen oder temporäre Inhibition immunologischer Manifestationen[1]. Neben natürlichen Peptiden werden seit einigen Jahren vermehrt auch gänzlich artifizielle, synthetische Peptide verwendet, um grundlegende immunologische und allergologische Zusammenhänge zu untersuchen.

Ein Beispiel derartiger Antigene stellt das System der sogenannten LAG-*Peptide (z.B. Lys-LAG- und Glu-LAG-dodecapeptide) dar[2,3]. Mittels einiger Lys-LAG-Derivate wurde im Rahmen von Immunogenitätsuntersuchungen an Meerschweinchen eine interessante Querverbindung von der allergischen Spättypusreaktion in der Haut zur anamnestischen Sofortreaktion gefunden[3]. Es scheint, daß ähnlich wie in der anamnestischen Reaktion, die Spezifität der Spätreaktion sich aufteilen läßt in eine, die vorwiegend von einer am Peptid-N-Terminus sitzenden Haptengruppe abhängt, und in eine zweite, die den nicht substituierten Peptidteil, den Trägerteil, betrifft. Ein weiteres zur Zeit intensiv bearbeitetes Einsatzgebiet für Peptidantigene betrifft die Einleitungsphase der anaphylaktischen Reaktionen. Hier kann mittels Peptidantigenen abgeklärt werden, ob die Reaktionseinleitung durch intramolekulare Überbrückung der zwei Antikörperkombinationsstellen erfolgen könnte, oder ob eher eine intermolekulare Vernetzung der zellmembranfixierten Antikörper eine Rolle spielt.

* Leu-Ala-Gly.

Für die Darstellung der artifiziellen Antigenpeptide eignen sich die etablierten Synthesestrategien nur bedingt. Insbesondere ist das Fehlen einer *a priori* biologischen Aktivität dieser Peptide ein Hindernis für die Merrifieldsche Festkörpersynthese, da bei der Präparation chemisch schwerer zugänglicher Peptidsequenzen nach dieser Methodik mit dem Auftreten komplexer Gemische zu rechnen ist, deren Auftrennung nur dann aussichtsreich erscheint, wenn die jeweils gewünschten Peptide mittels einer Aktivitätsmessung identifiziert werden können. Andererseits stellt die klassische Peptidsynthese das sicherste Verfahren dar, um ein gegebenes Ziel zu erreichen (vgl. WÜNSCH[4]), doch ist ihr großer Arbeitsaufwand nachteilig. Es wurde daher eine Synthesestrategie, die sogenannte Zweiphasenmethode, adoptiert und entwickelt, welche einen Mittelweg zwischen «klassischer Synthese» und Merrifield-Methode einschlägt[2].

Im Prinzip wird die Peptidkette stufenweise vom C-Terminus her in einem unpolaren, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel (Phase I, meist Methylenchlorid) aufgebaut. Die Reaktionsschritte werden so geplant, daß die jeweils verlängerte Peptidkette nach der Reaktion in Phase I gelöst bleibt, während alle trivialen Nebenprodukte, wie unumgesetzte Edukte und Hydrolyseprodukte aktiver Ester, mittels wässerigen Extraktantien (Phase II) aus Phase I entfernt werden können. Das Extraktionsprogramm läuft in einer automatischen Apparatur ab, wodurch eine beachtliche Synthesegeschwindigkeit erreicht wird. Als Vorteil des Verfahrens ist zu werten, daß die monotone Synthese beim Auftreten chemischer Schwierigkeiten jederzeit unterbrochen werden kann.

Bisher wurden Hexapeptide, Nonapeptide und ein Decapeptid nach dem Zweiphasenverfahren aufgebaut. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen kann erwartet werden, daß durch Verwendung spezieller Schutzgruppen, welche die Peptidkette lipophiler machen, noch längere Sequenzen nach dem Zweiphasenprinzip monoton synthetisierbar sind.

Zur Zeit ist die Zweiphasensynthese einer Teilsequenz des humanen Choriogonadotropins (HCG) im Gang[5]. Die Sequenz enthält dank einem ziemlich hohen Gehalt an Prolin höchst wahrscheinlich einige gut definierte effiziente Antigendeterminanten, welche als Grundlage für ein HCG-spezifisches Immunogen dienen sollen. Autoreferat

[1] C. H. SCHNEIDER und A. L. DE WECK, *Chimia 24* (1970) 10.
[2] C. H. SCHNEIDER und W. WIRZ, *Helv. Chim. Acta 55* (1972) 1062.
[3] C. H. SCHNEIDER, A. L. DE WECK, E. SCHENKEL, W. Wirz und S. LAZARY, *Immunology 23* (1972) 911.
[4] E. WÜNSCH, *Angew. Chem. 83* (1971) 773.
[5] K. BLASER, Diss. Bern, in Vorbereitung.

Chemie-Dissertationen 1973

Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

STEINMANN WILLI: Sterische Effekte bei der Komplexbildung von Schwermetallionen mit 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecanen (Th. Kaden*).

WYSS KURT: Zur katalatischen Aktivität des Ni^{2+}- und des Cu^{2+}-Ions, sowie einigen Ni^{2+}- und Cu^{2+}-Amin-Komplexen (H. Sigel*).

ZEHNDER MARGARETA: Präparative Darstellung und Untersuchung der Struktur und der Reaktivität von binuclearen μ-Disauerstoff-Kobalt(II)-Chelaten (S. Fallab*).

Institut für organische Chemie

FLÜCK NIKLAUS: Ein Beitrag zur Kenntnis der Lage des Gleichgewichts 2,4-Dienon-2H-Pyran (P. Schieß*).

FÜNFSCHILLING PETER: Thermische Reaktionen ungesättigter Carbonylverbindungen (P. Schieß*).

GLASER REMO: Festphasensynthese von Oligonucleotiden an einem unlöslichen, makroporösen Träger (Ch. Tamm*).

HELLER WERNER: Über einige Inhaltsstoffe von *Eucomis punctata* l'Hérit. Isolierung, Konstitution und Synthese von (−)-*R*-Eucominsäure (Ch. Tamm*).

* Dissertationsleiter.

KUNZ WALTER: Die regioselektive Fragmentierung von γ-Aminoalkohol-Derivaten (C. A. Grob*).
MARTIN HANS: Wärmeflußkalorimetrie unter präparativen Bedingungen und ihre Anwendung zur Verfolgung der Isomerisierungskinetik von Trimethylphosphit (M. Brenner*).
MARTIN PIERRE: Synthese und Reaktivität von Isochinuclidinderivaten (C. A. Grob*).
RADIMERSKI PAUL: Thermische 1,5-H-Verschiebungen in konjugierten Carbonylverbindungen (P. Schieß*).
SANDMEIER RUDOLF: Synthese von 3-Oxacholestanen (Ch. Tamm*).
SENDI EBRAHIM: 1. Beitrag zur Kenntnis der Indolsynthese nach Fischer. 2. Grignard-Addition an Pyridin-N-Oxide (P. Schieß*).
SCHILLING BERND: Back-bone Acylierung als Nebenreaktion bei der Festkörpersynthese von Hexaleucin (M. Brenner*).
SCHLESINGER ULRICH: Studien zur Gewinnung und Verwendung eines Festkörper-fixierten Enzyms (M. Brenner*).
TRABER RENÉ: Über die nukleophile Substitution am tertiären Kohlenstoffatom (C. A. Grob*).

Physikalisch-chemisches Institut

HAINK HANS-JOCHEN: Elektronenspektren der Polyacetylene im fernen Ultraviolett (M. Jungen*).

Biozentrum der Universität Basel

BRETZ ROLF: Untersuchung der Selbstassoziation von Purinderivaten in wäßriger Lösung (G. Schwarz*).
BRUGNONI GIAN PIETRO: Thermodynamik und Kinetik der Reaktion von Thiazoliumsalzen und des Vitamin B_1 mit Basen in Wasser und Methanol (G. Schwarz*).
LIMACHER HUGO: Die molekulare Architektur von flüssigkristallinen Bilayermembranen und die Faltung von Fettsäuren in flüssig-kristallinen Doppelschichten (J. Seelig*).
SEELIG-LÖFFLER ANNA: Untersuchungen über das Aggregationsverhalten von Acridinorange sowie Polyglutaminsäure-Acridinorange Komplexen (G. Schwarz*).

Institut für Farbenchemie

FREI RENÉ: Synthese, Photo- und Thermoisomerisierung von 1,2-Dihetaryläthenen (H. Balli*).
HINSKEN HANS: Über die Reduktion heterocyclischer Aziniumsalze mit Kupfer(I)-chlorid (H. Balli*).
POLENTARUTTI ROMANO: Über chromotrope, substituierte 6-Phenylazospiro [(2H)-1-benzopyran-2,2'-indoline] (H. Balli*).

Physiologisch-chemisches Institut

BÜHLMANN ROLAND: Veränderungen des Fettstoffwechsels im Biotinmangel bei Schweinen (Sus Scrofa) (K. Bernhard*).

Pharmazeutisches Institut

FRÄNKL-GAEBEL KRISTINE: Versuche zur Aufstellung eines chromatographischen Bestimmungsschlüssels für die Drogengruppen Flores, Folia und Herbae (K. Leupin*).
HAGEMANN RUTH: Versuche mit Hartgelatine-Steckkapseln (K. Leupin*).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

GÄGGELER HEINZ: Unabhängige Ausbeuten von Pm-150 in der thermischen Neutronenspaltung von U-233, U-235, Pu-239 und Cf-249, sowie in der γ-induzierten Spaltung von U-238 (H. R. von Gunten*).
STUCKI HANS: Strukturchemische Untersuchungen an Cyanokomplexen des Chroms (A. Ludi*).
STUCKI SAMUEL: Untersuchung von Halogenidadsorbaten an Gold, Platin und Silber (E. Schmidt*).
WÜTHRICH NIKLAUS: Adsorption und Legierungsbildung bei der Bleiabscheidung auf Fremdunterlagen (E. Schmidt*).

Institut für organische Chemie

BERNHARD KURT: Beiträge zur Oxidation von β-Carotin mit Phthalmonopersäure (H. Pfander*).
GUT URS: Hofmann-1,6-Eliminierung in der Diazinreihe (W. Jenny*).
HODLER MARTIN: A. Zum Einfluß des Lichtes auf die Aktivität der Nitratreduktase in synchronen Zellen von Chlorella pyrenoidosa (C. E. Grob*). – B. Synthese und Charakterisierung von Zeaxanthinmono- und -diglucosid (H. Pfander*).
LEUENBERGER URS: Die Reaktion von Dihydroxicarotinoiden in $CHCl_3$/HCl 0,01 *n* (H. Pfander*).
MOLINARI MARIO: Immunchemische und immunologische Untersuchungen an niedrig substituierten Penicilloyl-Polysacchariden (C. H. Schneider*).
MÜLLER URS: Synthese von $\Delta^{\alpha,\beta}$-Butenoliden aus Alkoxyepoxiden und Carbonsäuren (R. Scheffold*).
NIRKKO PENETI: Wasserdampf-Sorption von Kartoffelstärke, ihren Bestandteilen und Abbauprodukten (S. Gal und R. Signer*).
SCHENK WALTER: Synthese von Heptafulven und Sesquifulvalen (M. Neuenschwander*).
TOMKA IVAN: Untersuchungen über die Wasserdampf-Sorption quellbarer Körper (S. Gal und R. Signer*).

Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern

GERBER HANS: Beiträge zur Fraktionierung und Charakterisierung der Membranproteine der menschlichen Erythrozyten (E. F. Lüscher und P. Zahler*).

Medizinisch-chemisches Institut

BÖRNER HILDEGARD: Metabolismus und Pharmakokinetik von Imipramin im System der isoliert perfundierten Rattenleber (M. H. Bickel*).
BRAWAND FRITZ: Beiträge zum Stoffwechsel des Pyruvates und Propionates in Rattenlebermitochondrien (P. Walter*).
GUSUS BASSAM: Trennung und Charakterisierung von drei Partikelfraktionen aus polymorphkernigen neutrophilen Leukocyten des Menschen (H. Aebi und M. Baggiolini*).
SCHÖLLHAMMER INGRID: Glucuronyltransferase und β-Glucuronidase. Untersuchung der Abhängigkeiten ihrer Aktivitäten von multiplen Versuchsparametern (M. H. Bickel*).
WERMUTH BENDICHT: Untersuchungen an Acetylcholinesterase aus Electrophorus Electricus (H. Aebi und U. Brodbeck*).

Pharmazeutisches Institut

BRENTANO MAX DOMINIQUE: Die Beeinflussung der menschlichen Darmflora durch oral verabreichte L. acidophilus-Keime (G. Lebek*).
FALLERT HEINZ: Die Alkaloidführung von Genista radiata (L) Scop. in verschiedenen Entwicklungsstadien (E. Steinegger*).
HERRMANN ERNST-GEORG: Umlagerung von Prolinol-Derivaten und Untersuchungen von Cynanchum-Alkaloiden (W. Wiegrebe*).
PALATINI EGIDIO: Die Restriktion von R-Faktoren in Salmonella typhimurium und Escherischia coli (G. Lebek*).
TARCHINI JEAN-CLAUDE: Epidemiologische Untersuchungen zur Verbreitung von R-Faktoren im Krankenhaus (G. Lebek*).
WIDMER HANS-RUDOLF: Die durch RNS-Phagen verursachten Informationsänderungen in dereprimierten fi-+R-Faktoren (G. Lebek*).

Université de Fribourg

Institut de chimie inorganique et analytique

BÄBLER FRIDOLIN: Charge-Transfer-Komplexe mit Bis-*o*-phenylendiamido-Nickel-Verbindungen als Donatoren (A. von Zelewsky*).

DELL'ANNA ANTONIO: Gasphasenkomplexe zwischen Kobaltchlorid und Aluminiumchlorid (F. Emmenegger*).

Institut de chimie organique

GAIMARD JEAN-BENOÎT: Etude spectrométrique et cinétique de la localisation partielle des doubles liaisons dans le vératrole et le méthylènedioxybenzene (E. Giovannini*).

PASQUIER PIERRE: Etude des réarrangements méthyliques des diméthyl-2,4-aryl-2-pentanols-3 lors de la cyclisation en dérivés indaniques (E. Giovannini*).

TRICKL JANOS: Über Synthese und Eigenschaften von Bis (7,7'-dimethylen-*cis*-indigo) (E. Giovannini*).

Université de Genève

Département de chimie organique

DELAY FRANÇOIS DENIS: The Use of Bridged Bicyclic Molecules as Models for the Study of Chemical Reactivity (C. W. Jefford*).

GONZENBACH HANS-ULRICH: Zur Photochemie von β,γ-Ungesättigten Methyl- und Arylketonen (K. Schaffner*).

Département de chimie minérale et de chimie analytique

GUGLIELMINA FRANÇOIS CLAUDE: Contribution à l'étude de l'oxydation d'une huile essentielle catalysée par les traces métalliques (D. Monnier et W. Haerdi*).

Département de chimie physique

SINGY GÉRARD ANDRÉ: Etude en spectrométrie de masse des cyclopentanes et cyclopentènes hydroxyles (A. Buchs*).

Département de chimie et électrochimie appliquées

DÉRIVAZ JEAN-PIERRE: Contribution à l'étude chimique et électrochimique des nitrates alcalins fondus (R. Monnier*).

Laboratoires de chimie pharmaceutique et de chimie organique propédeutique

GRAF RENÉ: Synthèses de Nucléosides à amino-sucres et d'un nucléoside à sucre ramifié (J. M. J. Tronchet*).

LE-HONG NGHIEP: Synthèse de nouveaux types de C-nucléosides par l'intermédiaire d'oxydes de nitrile dérivés de sucres (J. M. J. Tronchet*).

TRONCHET JEANNINE: Apionucléosides analogues de l'adénosine. Synthèses et propriétés (J. M. J. Tronchet*).

Institut de biochimie médicale

FAVARGER PIERRE-YVES: Metabolisme à court terme des atomes de carbone et d'hydrogène de l'acétate chez la souris vivante (P. F. Spahr et S. Rous*).

Département de biochimie

LEHKY PAVEL: Rôle du Zinc dans l'Aminopeptidase de Rein (E. A. Stein*).

Université de Lausanne

Institut de chimie minérale et analytique

BAGNOUD PAUL: Contribution à l'étude des phases de Laves (P. Feschotte*).

BARBEY CLAUDE: Isomérisation cis-trans en solution des complexes bis (dialkylthioéther) dihaloplatine (II) (R. Roulet*).

ERNST RICHARD: Réactions de substitution dans des complexes de palladium (II) par quelques diamines (R. Roulet*).

NGUYEN QUANG LAN: Réaction d'oxydo-réduction entre le tétrachloroaurate (III) et les dérivés triphénylés du groupe V (R. Roulet*).

Institut de chimie organique

DAO HUU LÊ: Réactivité en milieu alcalin des composés tricarbonylés (H. Dahn*).

FIERZ GÉRARD: Participation des nucléophiles et des bases lors de l'hydrolyse acide des diazocétones (H. Dahn*).

JAN GÉRALD: Elimination bimoléculaire dans quelques dihaloalcanes vicinaux (J. Sicher et M. Schlosser*).

JUVET MICHEL: Synthèse et désamination des acides cis-et trans-amino-3-cyclobutanecarboxylique (H. Moll*).

SCHWITZGUEBEL JEAN-LUC: La migration SYN-1,2 lors de la désamination pinacolique des amino-2 cyclopentanols (H. Moll*).

WEIBEL BLENDA: La décomposition en milieu basique de quelques N-nitroso-acylamines (H. Moll*).

ISREC
(Institut suisse de recherches expérimentales sur le cancer)

BERSIER DANIELLE: Variations des pools de nucléosides triphosphates et synthèse de DNA de Physarum polycephalum, en croissance exponentielle et après inhibition de la protéosynthèse (R. Braun*).

FAKAN STANISLAV: Localization of nucleic acids in mammalian cells as studied by high resolution autoradiography (N. Odartchenko*).

MIRAULT MARC-EDOUARD: Biosynthèse des ribosomes: Maturation des preribosomes de cellules HeLa in vivo et in vitro. Electrophorèse: Analyse des acides ribonucléiques et des ribonucléoprotéines en gels exponentiels de polyacrylamide (K. Scherrer*).

THOMAS KARL: Biochemische und Biologische Eigenschaften der Transplantationsantigene bei der Inzuchtmaus (J. C. Cerottini*).

Institut de biochimie

PUSZTASZERI GABOR: Carcinoembryonic antigen (CEA) in non digestive cancerous and normal tissues (J. P. Mach*).

SEEMATTER ROLANDO: L'influence de tumeurs plasmocytaires sur la réponse immunitaire humorale chez la souris. Dosage de l'activité d'anticorps antiperoxydase par la méthode au sulfate d'ammonium (H. Jaquet*).

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Institut de chimie physique

FIAUX ANDRÉ: Fragmentation des halogénures d'alkyle en spectroscopie de masse (T. Gäumann*).

GAEDTKE HARTWIG: Photochemische Untersuchungen zur Druckabhängigkeit chemischer Elementarreaktionen (J. Troe*).

HUBER GUSTAVE: Standard Stationäre Phasen für die Gaschromatographie – Versuche zur Auswahl eines Kohlenwasserstoffs mit optimalen Eigenschaften (E. Kováts*).

KELLER HANS-PETER: Über die Darstellung Endgruppenverätherter Polyäthylenglykole (E. Kováts*).

LUTHER KLAUS: Untersuchungen zur Rekombination von Jodatomen im Übergangsgebiet zwischen Gas und Flüssigkeit (J. Troe*).

Université de Neuchâtel

GUENTERT BRUNO: Préparation de complexes de nickel (II) avec quelques tétramines optiquement actives et étude de leur coordination stéréosélective avec des ligands bidentés (K. Bernauer*).

HOSTETTMANN KURT: Contribution à la phytochimie du genre Gentiana: Phytochimie comparée de la section Coelanthe et étude des composés xanthoniques dans les feuilles de *Gentiana bavarica* L. (A. Jacot-Guillarmod*).

JEANNERET CLAUDE: Etudes de modifications de surfaces de polymères halogénés (F. Stoeckli*).

REBER JEAN-FRANÇOIS: Photolyse et développement d'images sur des macrocristaux d'halogénures de plomb (Ch. G. Boissonnas*).

SCHWENDIMANN JEAN-MICHEL: Contribution à la phytochimie des genres Homogyne, Petasites et Adenostyles: Identification de composés phénoliques dans les feuilles de *Homogyne alpina* de *Petasites albus, hybridus* et de *Adenostyles allariae* (A. Jacot-Guillarmod*).

SZEKELY GUSTAVE: Contribution au développement de méthodes physico-chimiques pour la séparation, l'identification et la détermination quantitative des substances organiques (A. Jacot-Guillarmod*).

Universität Zürich

Anorganisch-chemisches Institut

EGGLI RUDOLF: Die Elektronenspektren von Komplexen mit sechs-, fünf- und vierfach koordiniertem Nickel mit Pseudohalogenid- und Stickstoffliganden (W. Ludwig* und H. R. Oswald).

FERRAZZINI JEAN-CLAUDE: Thermische Untersuchungen an $EuZrO_3$ in Gegenwart von Sauerstoff oder Chlorwasserstoff (H. R. Oswald*).

KLÄUI WOLFGANG: Untersuchungen über den Einfluß koordinativ gebundener Übergangsmetalle auf Reaktionen von ungesättigten Carbocyclen in Übergangsmetall-π-Komplexen (H. Werner*).

STIEGER HANS-RUDOLF: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Halogenokomplexen von Kupfer(II) und Nickel (II) (W. Ludwig* und H. R. Oswald).

Organisch-chemisches Institut

BREITSCHMID HANS A.: Synthese und Reaktionen deuterierter Pterine (M. Viscontini*).

DILLENBERGER ZIVA: Untersuchungen über Allylgruppenwanderungen in aliphatischen Carbeniumionen (H. Schmid*).

FURUTA YOSHITERU: Phosphorylierung von 6-Hydroxyalkylpterinen (M. Viscontini*).

HELLER JÜRG ERNST: Synthesen und Eigenschaften von anti- und syn-Bishomochinon. Konfiguration und Konformation der intermediären Tetrabrom-cyclooctandione (A. S. Dreiding*).

ITEN PETER XAVER: Russulafarbstoffe. Zur Struktur von Russupteridin-S_{III} (C. H. Eugster*).

MATZINGER PETER: I. Neue Aminosäuren aus *Boletus satanas* LENZ. II. Zur Struktur des Carthamins aus *Carthamus tinctorius* L. (C. H. Eugster*).

PETER-KATALINIC JASNA: I. Säurekatalysierte Umwandlungen von 6-Methylen-tricyclo [3.2.1.$0^{2,7}$] oct-3-en-8-onen. II. Herstellung und Solvolyse von 4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-yl-3′, 5′-dinitrobenzoesäureester (H. Schmid*).

PETER MARTIN GEORG: Untersuchungen zur Biosynthese des Cantharidins und des Palasonins (H. Schmid*).

SIEBER WILLI: Photochemische Untersuchungen an 1,2-Dihydronaphtalinen und 3-Phenyl-2H-azirinen bei tiefen Temperaturen (H. Schmid*).

SCHMID ERWIN HANS: Umlagerungsreaktionen von 2-Allylphenolen und 7,7-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorbicyclo [2.2.1] hept-2-en-5-on (H. Schmid*).

SCHMID MAX: I. Säurekatalysierte Umlagerung von Allylcyclohexadienontosylhydrazonen: Beispiel einer Dienimin-Anilin-Umlage. II. Zinkchloridkatalysierte, thermische Umlagerungen von N-Allyl-in C-Allyl-aniline; ladungsinduzierte, aromatische Amino-Claisen-Umlagerungen (H. Schmid*).

WALDNER ERICH: I. Strukturaufklärung des alkaloiden Macralstonidin. II. Zur Biosynthese des Ameiseninhaltsstoffes Dendrolasin (H. Schmid*).

WÄLCHLI PETER CHRISTIAN: Synthese der isomeren Dihydropalustraminsäuren und Struktur von Palustrin (C. H. Eugster*).

WEIBEL PETER ANTON: I. Die massenspektrometrische Retro-Diels-Alder-Reaktion. II. Substituenteneinfluß bei der massenspektrometrischen Fragmentierung. Untersuchungen an N-Methyl-β, β'-diphenyl-diäthylaminen (M. Hesse, H. Schmid*).

WUNDERLI ALFRED PETER: I. Neuere Untersuchungen über aromatische [3s, 3s]-sigmatropische Umlagerungen. II. Zur Photochemie von 3,4-Diaryl-sydnonen und 1,3,4-Oxadiazolin-5-onen (H. Schmid*).

Physikalisch-chemisches Institut

BLANK BERND: Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation bei photochemischen Reaktionen von aliphatischen Ketonen und Aldehyden (H. Fischer*).

KRIEBEL ARND: Bestimmung innerer elektrischer Felder in flüssigen Lösungen mit Hilfe der Elektrochromie (H. Labhart*).

PAUL HENNING: Elektronenspinresonanz freier Radikale während photochemischer Reaktionen von Ketonen in Lösung (H. Fischer*).

Biochemisches Institut

BIRCHMEIER WALTER: Das aktive Zentrum der cytoplasmatischen Aspartat-Aminotransferase: Synkatalytische Konformationsänderungen, Bedeutung von Cysteinylrest 390, Eigenschaften von eingeführten «Reporter-Gruppen» (Ph. Christen*).

HEALY MICHAEL JOHN: Mechanistic Probes for Enzymatic Reactions. Oxidation-Reduction Indicators as Oxidants of Intermediary Carbanions (Studies with Fructose 1,6-Diphosphate Aldolases, Pyruvate Decarboxylase, Cytoplasmic Aspartate Aminotransferase and 6-Phosphogluconate Dehydrogenase) (Ph. Christen*).

Eidgenössische Technische Hochschule

Laboratorium für anorganische Chemie

HOHL HERBERT: Kinetik der Metallkomplexbildung mit Tetramethylmurexid (G. Geier*).

SIROKY OTAKAR: Die Chemie der μ-Hydroxo-Dicobalt(III)-Komplexe (G. Schwarzenbach*).

STERN CHRISTIAN: Kinetik und Mechanismus der Bildung von Kupfer- und Eisenporphyrinen (W. Schneider*).

Laboratorium für organische Chemie

AUSTERMUHLE-BERTOLA ELENA: Über den stereochemischen Verlauf enzymatischer Transaminierungsreaktionen (D. Arigoni*).

BAUMANN WERNER: Synthese und α-chymotrypsin-katalysierte Hydrolyse von Peptidsubstraten (H. Dutler*).

BÜHLER NIKLAUS: Synthetische und mechanistische Studien zum Aufbau corrinoider Metallkomplexe durch lichtinduzierte A/D-Cycloisomerisierung (A. Eschenmoser*).

DEMUTH MARTIN: Die Synthese von (−)-11-Hydroxy-Δ^8-6a,10a-trans tetrahydro-cannabinol, einem Metaboliten des (−)-Δ^8-6a,10a-trans-Tetrahydrocannabinols (T. Petrzilka*).

DUTHALER RUDOLF OTTO: I. Konformative Untersuchungen an 9-Oxabicyclo-3.3.1-nonanen und 1,5-Dioxa-cis-decalin. II. Beitrag zur Photochemie von α-Alkoxy- und α-Hydroxyketonen (C. Ganter*).

FUHRER WALTER: Totalsynthese von Vitamin B_{12}: der photochemische Weg (A. Eschenmoser*).

GIGER RUDOLF: Analogien und Unterschiede in der Biosynthese von α- und β-Amyrin (D. Arigoni*).

GONZENBACH HANS-ULRICH: Zur Photochemie von β,γ-ungesättigten Methyl- und Arylketonen (K. Schaffner*).

GÖTSCHI ERWIN: Über den Aufbau corrinoider Systeme mit der Sulfidkontraktionsmethode (A. Eschenmoser*).

KÄPPELI FRANZ: Über Mechanismus und Stereochemie der Urocanase-Reaktion (J. Rétey*).

KLOSTER GERD: Synthetische Versuche in der Corrin-Reihe (A. Eschenmoser*).

LEUTWILER ALBERT: Die Konstitution des Paspalicins (D. Arigoni*).

MAAG HANS: Totalsynthese von Vitamin B_{12}: Dicyano-Co (III)-Cobyrinsäure-Hexamethylester-f-Amid (A. Eschenmoser*).

MARTINONI BRUNO: Stereochemischer Verlauf der cis-Aconitat-Decarboxylase-Reaktion (D. Arigoni*).

MAYER PETER: Isolation und kinetische Untersuchung der Phenylalanyl-transferribonukleinsäure-synthetase aus Bäckerhefe (H. Dutler*).

MEIER KURT A.: Beitrag zur Charakterisierung von metastabilen Ionen in der Massenspektrometrie (J. Seibl*).

MEIER PETER: Beitrag zum Einsatz der Photoelektronenspektroskopie mit UV-Anregung in der Strukturanalytik organischer Verbindungen (W. Simon*).

MÜLLER PETER M.: Corphin: ein neuartiges porphinoid-corrinoides Ligandsystem (A. Eschenmoser*).

NYFELER ROBERT: Zur Strukturaufklärung des Antibiotikums A-32204/B (W. Keller-Schierlein*).

DE ROCHE PIERRE: Versuche zu Totalsynthesen in der Prostaglandinreihe (E. Hardegger*).

ROHR MARTIN: Zur Biogenese des Avocettins (D. Arigoni*).

RÜTTIMANN AUGUST: A) Untersuchungen über die Ag^+-induzierte Cycloaddition von α-Chlornitronen an konjugierte Diene und Triene. B) Untersuchungen über die Photosensibilisierte Oxidation von 1,2-Dimethyl-cyclohexen (1) mit Corrinen als Sensibilisatoren (A. Eschenmoser*).

SCHWARZENBACH RENÉ: Beitrag zur Automatisation im organisch-analytischen Laboratorium. Echtzeitdatenerfassungssystem für die niederauflösende Massenspektrometrie (W. Simon*).

THIX JEAN: Zur «geometrischen» Enantiomerie in der organischen Chemie (V. Prelog*).

TRACHSLER DIETER: Beiträge zur Herstellung von Aldonsäurelactonen und zur Synthese des D-Galactomasim-hydrochlorids (E. Hardegger*).

VASAK MILAN: Beitrag zur Ionenspezifität von stickstoffhaltigen Modellverbindungen als Komponenten für ionenselektive Flüssigmembranelektroden (W. Simon*).

WINKLER FRITZ: Röntgenkristallographische Untersuchungen zur Transplanarität der Amidgruppe (J. D. Dunitz*).

WIRTHLIN TONI: Über den partialsynthetischen Aufbau von 14α-Methylsteroiden auf der Basis von tricyclischen Diterpenoiden (H. Wehrli*).

WYSS ALFRED: Eine neue, präparativ ergiebige Synthese von Albocorticin (E. Hardegger*).

Laboratorium für physikalische Chemie

ATTANASIO ANTONIO: Semirigid Rotation-Inversion Model for Molecules with C_{2v}Frame and C_{2v} Invertor (Hs. H. Günthard*).

BACHMANN PETER: ESR-Spektrum des Cyclopentadienyl-Radikals im Cyclododekan-Einkristall (Hs. H. Günthard*).

GRUBER KURT: Bau eines computergesteuerten ENDOR-Spektrometers (Hs. H. Günthard*).

KÄNZIG HERBERT: A. Zur Entwicklung eines computergesteuerten UV-VIS-NIR Spektrometers: Erfassung und Auswertung spektraler und kinetischer Daten. – B. Zur Photochemie der Indigo-Farbstoffe (U. P. Wild*).

KNUTTI RUDOLF: Massenspektroskopische Untersuchung der Reaktionen von Wasserstoff-Atomen mit Benzol in der Gasphase (R. Bühler*).

SERRALLACH ALBERTO: Vibrational Spectra of 8 Isotopic Species of Methanol (Hs. H. Günthard*).

WEBER HANS: Isothermal Calorimetry for Thermodynamic and Kinetic Measurement (Hs. H. Günthard*).

Technisch-Chemisches Laboratorium

BELLIDO V. JOSÉ A.: Influence of the Molecular Weight Distribution on the Second Virial Coefficient of Poly (α-Methylstyrene) (P. Pino).

BOMIO PIETRO: Dissolution and Growth of Single Particles of Hexamethylenetetramine in Aqueous Solutions (J. R. Bourne*).

BRAUN MORITZ: Über den Einfluß der Diffusion auf die Elektrokristallisation von Metallen (N. Ibl*).

BURRI PETER: Arylierungen von Aromaten mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von 2,2,2-Trifluoraethanol (H. Zollinger*).

DOSSENBACH OTMAR: Zur Kenntnis des turbulenten Stoffaustausches an der rotierenden Scheibenelektrode (N. Ibl*).

EUGSTER PETER: Reaktions- und diffusionsbestimmte Selektivität bei der Bromierung von Aromaten (H. Zollinger*).

FONTANA PIETRO: Charakterisierungsmethoden zur Untersuchung von Zinkoxidkatalysatoren unter spezieller Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit (N. Ibl*).

FURRER FRITZ: Maskierte Selektivität bei der katalytischen Hydrierung von Alkinen (H. Zollinger*).

HOFMANN JEAN-CHARLES: Electro-Réduction du Groupement Carbonyle de Composés Aromatiques (N. Ibl*).

HOHL MATHIAS: Beitrag zur Kenntnis von 5-Aminotetrazol (H. Hopff und H. Zollinger*).

KNECHT HANS-PETER: Über das Soll-Release-Verhalten von sauren Acrylat-Polymeren auf Baumwolle, Polyester und Polyester-Baumwoll-Mischgeweben (H. Zollinger*).

KNOEPFLI WILLY: Charakteristik eines Wendelrührers beim Mischen viskoser Newtonscher Flüssigkeiten unter Berücksichtigung des Einflusses der Rührergeometrie auf die Leistungsaufnahme und die Mischzeit (J. R. Bourne*).

MÜLLER RUDOLF FELIX: Über die Herstellung von Aktivkohlen aus organischen Polymeren und die Charakterisierung poröser Stoffe (W. Richarz*).

NEUENSCHWANDER PETER: Über die Bestimmung der Fadenendenabstände von Poly-(S)-4-methyl-1-hexen und Poly-4-methyl-1-penten im «ungestörten» gelösten Zustand (P. Pino*).

PFISTER FRIEDRICH: Untersuchungen über die Selektivität diffusionsmaskierter Nitrierungen (H. Zollinger*).

SPÖRRI HEINRICH PETER: Einfluß des Bodenabstandes und des Durchsatzes auf das Verweilzeitverhalten von Bodenkolonnen (A. Guyer und W. Richarz*).

STEIGER FRANZ: Untersuchung des Stoff- und Impulsaustausches in einer gekrümmten, turbulenten Couette-Strömung (W. Richarz*).

STEIGER JÜRG: Über die Konformation substituierter Benzylidenaniline und das Azo-Hydrazon-Tautomeriegleichgewicht eines 1,2,7,8,13,14-Hexaaza[18]annulen-Derivates (H. Zollinger*).

SUTER WERNER U.: Über die konformationellen Eigenschaften der diastereomeren 2,4,6,8-Tetramethylnonane und 2,4,6,8,10-Pentamethylundekane, Modellsubstanzen von Polypropylen (P. Pino*).

SCHALCH EUGEN: Untersuchung des Stofftransportes an gewischten Platten (N. Ibl*).

Agrikulturchemisches Institut

ANDEREGG PAUL: Bildung von Dehydrationsprodukten aus Ascorbinsäure und Pentosen unter milden Bedingungen (H. Neukom*).

BALTHASAR Paul: Einfluß der Citronensäure auf Keimung, Wachstum und Fettsäuren von Lepidium sativum L. (Gartenkresse) (R. Bach*).

Laboratorium für Ingenieur-Chemie

STALDER FERDINAND: Verschiedene Korrosionsformen und -Intensitäten beim Angriff von Chloridlösungen auf Eisenwerkstoffe (A. Bukowiecki*).

Institut für Molekularbiologie und Biophysik

BALERNA MARCO: Isolierung und Charakterisierung der hochmolekularen Aminopeptidase AP I_m und der niedermolekularen Aminopeptidase AP III aus mesophilen Kulturen von *Bacillus stearothermophilus* (H. Zuber*).

BINDER ANDRES: Isolierung und Charakterisierung des C-Phycocyanins aus der thermophilen Blaualge *Mastigocladus Laminosus* (H. Zuber*).

FRANK JÖRG: Charakterisierung und affinitätschromatographische Isolierung von Acetylcholin-Bindungsproteinen (poteniellen Rezeptormolekeln) mit Cholinderivaten; Synthese und Eigenschaften von Diazoacetylcholin und ε-Aminocaproylcholin (R. Schwyzer*).

FISCH HANS-ULRICH: Trägerfixierte Bindungsproteine zum Nachweis von cAMP und Testosteron. Untersuchungen über die Stabilität von trägerfixiertem cAMP und Alanin als Modellsubstanzen für die Affinitätschromatographie (R. Schwyzer*).

FISCHER ERNST-ALFRED: Über intramolekulare Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkungen und Konformation von 1,2-disubstituierten Cyclopentylaminen (Synthese, UV/VIS-, ^{1}H- und ^{13}C-Spektren) (R. Schwyzer*).

HENGARTNER HANS: Isolierung und Charakterisierung der Glukokinase, der Glukose-6-phosphatase und der p-Nitrophenylphosphatase aus *Bacillus stearothermophilus* (H. Zuber*).

KARLAGANIS GEORG: Hormon-Rezeptor-Beziehungen: Synthese und Eigenschaften von [Phenylalanin^2, (4,5-dehydro-4,5-ditritio)-norvalin^4]-adrenocorticotropin-(1–24)-tetrakosipeptid. Bau einer Apparatur zur katalytischen Tritierung (R. Schwyzer*).

LANG URSULA: Hormon-Rezeptoren der Fettzellen. Der Einfluß von Actinomycin D und von Calcium auf die Stimulierung durch ACTH von isolierten Adipocyten aus Rattenepididymis (R. Schwyzer*).

LOCHER PETER: Isolierung und Charakterisierung der Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase aus der thermophilen Blaualge *Mastigocladus Laminosus* (H. Zuber*).

MÜHLEMANN MAX: Synthese von Oxytocin, Deaminooxytocin und 7 weiteren Analogen aus Hexapeptid-Zwischenprodukten mit vorgebildeter Disulfidbrücke (J. Rudinger*).

SCHILDKNECHT JÜRG: Methodik und Anwendungsstudien: Bindung von niedermolekularen Liganden an Serumalbumin (J. Rudinger*).

Pharmazeutisches Institut

LUTZ RUDOLF A.: Vergleichende Untersuchung einiger Methoden zur Bestimmung von Testosteron im menschlichen Plasma unter spezieller Berücksichtigung der Sättigungsanalyse (J. Büchi und H. H. Märki*)

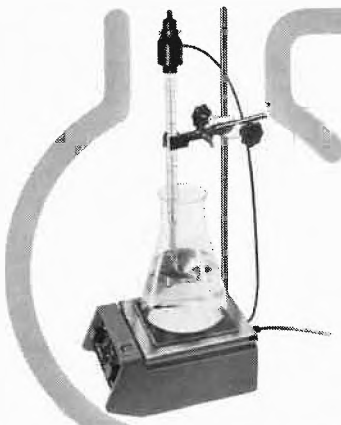
SCHLUMPF-RENGGLI MARGARET: Analytische Mikromethode zur fluorimetrischen Bestimmung von Monoaminen unter Verwendung einer topographisch standardisierten Exzisionstechnik für Ratten- und Mäusegehirn (P. G. Waser*).

WEZEL VOLKER: Gaschromatographische Bestimmung von Acetylcholin im Rattenhirn (P. G. Waser*).

ZOLLIKER BARBARA E.: Beitrag zur quantitativen Bestimmung von Serumproteinen unter spezieller Berücksichtigung der quantitativen Immuno-Elektrophorese nach Afonso (J. Büchi und H. H. Märki*).

Laboratorium für Werkstofflehre

WALSER BRUNO: Der Einfluß von periodischen Temperaturwechseln auf das Kriechen von Metallen (W. Epprecht*).



Dispergiergeräte · Rührmotoren · Magnetrührer · Analysenmühlen

ILA-Magnetrührer M 21
Das Standardmodell für das anspruchsvolle Labor. Ausgestattet mit problemlosem, leistungsstarkem Dauerläufer-Motor und revolutionierendem Heizsystem mit 2 x 250 W. Heizplatte aus Glaskeramik, optimale Chemikalienresistenz, kein Wärmeverzug, garantierte Planauflage auch nach härtestem Temperaturschock. Aussenläufer-Kondensator-Motor, 13 W, 220 V, 50 Hz, Drehzahl stufenlos von 0 bis 1200 UpM einstellbar. Auch als Typ M 22 mit Kontaktthermometeranschluss lieferbar.

Generalvertretung:

ALFA

ALFA Ingenieurbureau AG,
4310 Rheinfelden, Tel. 061 - 87 65 25

Grossisten:
Arnold AG, 8057 Zürich, Oerlikonerstr. 57, Tel. 01 - 48 13 31
Auer & Co AG, 8031 Zürich, Sihlquai 131/133, Tel. 01 - 42 62 55
Müller & Krempel AG, 8180 Bülach, Schützenmattstr., Tel. 01 - 96 83 87

Chimia-Leserdienst ▶ 11

Praxis Technik Industrie

Die Argumente, welche bei der Auswahl des geeigneten und optimalen

Werkstoffes

alle in Betracht gezogen werden müssen, sind ganz besonders weitschichtig. Sie können schließlich sogar für die Möglichkeit der Durchführung eines technischen Prozesses ausschlaggebend sein. Denken wir an das typische Beispiel der Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch. Bei den Werkstoffen können wir metallische, nichtmetallische, anorganische und organische unterscheiden. Wir sind unseren Autoren sehr dankbar, daß sie uns ermöglicht haben, daß wir aus dem weiten Fächer jedes Gebietes den Einsatz eines Vertreters vorstellen können. Über das besondere Gebiet der «Kunststoffe» werden wir im Septemberheft der *Chimia* berichten.

Das Juliheft der *Chimia* wird sich mit Problemen der Schmiertechnik befassen.



Keramische Materialien im Zeitalter der Rohstoffverknappung, der Energiekrise und des Umweltschutzes

Von G. Bayer*

1 Einleitung

Rohstoffverknappung, Energiekrise und Umweltschutz sind drei Schlagworte, die in zahlreichen Aufsätzen in Fachzeitschriften, Büchern und Tageszeitungen immer wieder ausführlich behandelt werden. Dies geschieht größtenteils unter ökonomischen Aspekten, vielfach aber auch politisch-polemisch und natürlich auch auf rein wissenschaftlicher Basis. Der vorliegende Aufsatz bringt nicht eine Wiederholung der hinlänglich und ausführlich beschriebenen Tatsachen, sondern beschäftigt sich mit einer wichtigen Gruppe von Werkstoffen, nämlich den keramischen Materialien, im Zusammenhang mit den oben erwähnten Problemen. Immer mehr hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, daß die drei Gebiete: Rohstoffe, Energie und Umweltschutz, eng miteinander verflochten sind und nicht getrennt voneinander behandelt werden sollten. Schematisch sind diese Zusammenhänge und Überschneidungen in Abb. 1 angegeben. In den USA besteht seit einiger Zeit die sogenannte COSMAT (Committee on the Survey of Materials Science and Engineering, National Academy of Sciences), die sich mit der Erforschung all dieser Probleme im Zusammenhang und unter gleichrangigen Gesichtspunkten beschäftigt (1). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden dann zu Empfehlungen für zukünftige Entwicklungen und Schwerpunkte ausgearbeitet. Bei den empfohlenen Forschungsprojekten mit besonderer Priorität werden auch die keramischen Materialien aufgeführt neben Korrosion, Biomaterialien, Supraleitung, Verbundwerkstoffen, Polymeren u.a. Bezüglich der Rohstoffknappheit wurde festgestellt, daß sie praktisch überall existiert. Vielfach ist sie aber nicht auf einen akuten Mangel zurückzuführen; vielmehr ist sie durch menschlich-soziale und industrie-politische Faktoren bedingt. Diese führen letzten Endes zum Überkonsum und zu Materialverschwendung.

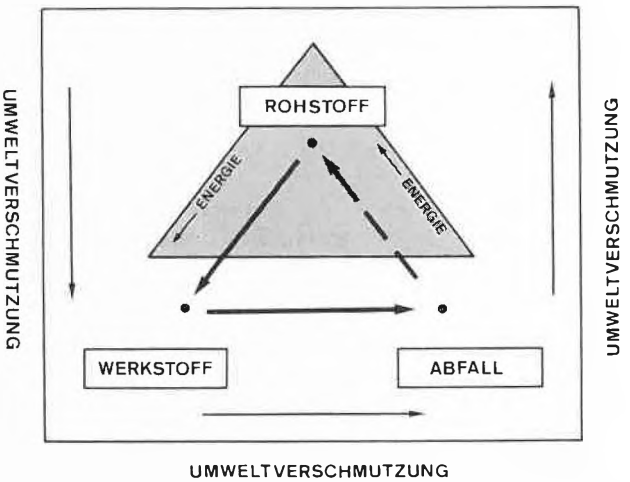


Abb. 1 Schema des Stoffkreislaufs

* Dr. G. Bayer, PD ETH
Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH-Zürich
8006 Zürich

MIKROSTRUKTUR, FORM	BEISPIELE	NEUE ANWENDUNGEN
EINKRISTALL	QUARZ, KORUND SPINELL, GRANATE	LASER, SUBSTRATE, MONOCHROMATOREN, RESONATOREN
POLYKRISTALLIN, MEIST EINPHASIG	OXIDKERAMIK, FERRITE, PEROVSKITE, SiC, Si_3N_4, GRAPHIT	HOCHTEMP. WERKSTOFFE, MAGNETE, REAKTORKERAMIK, BIOKERAMIK
POLYKRISTALLIN, MIT GLASPHASE	SILIKATKERAMIK, GLASKERAMIK	WAERMEAUSTAUSCHER, HEIZPLATTEN, KOCHGESCHIRR, TELESKOPSPIEGEL
AMORPH, KOMPAKT	QUARZGLAS, GLAESER, KOHLENSTOFF	LASER, VERZOEGERUNGSLEITUNGEN, STRAHLENSCHUTZGLAESER, PHOTOCHROME GLAESER
PULVERFOERMIG, AMORPH ODER KRISTALLIN	SiO_2, Al_2O_3, ALSILIKATE, SiC, BN, C, MISCHOXIDE	KATALYSATOREN, SCHLEIFPULVER, SCHMIERMITTEL, PIGMENTE
FASERFOERMIG, AMORPH ODER KRISTALLIN	GLASFASERN, OXIDFASERN, KOHLENSTOFFAEDEN, Al_2O_3- UND SiC-WHISKERS	ISOLIERGEWEBE, FILTER, FASERVERSTAERKTE WERKSTOFFE, GLASFASEROPTIK
KOMBINATIONEN VON KERAMIK MIT METALLEN ODER KUNSTSTOFFEN	GLASFASERN/KUNSTSTOFFE, OXIDFASERN UND WHISKERS MIT METALLEN	HOCHTEMPERATUREMAILLE, CERMETS, LAMINATE, SCHLEIFSCHEIBEN

Abb. 2 Einteilung der keramischen Materialien

Was nun die keramischen Materialien betrifft, so sind sie in ähnlicher Weise wie andere Werkstoffe mit der komplexen Problematik der Energiekrise, des Umweltschutzes und der Rohstoffknappheit konfrontiert. Schematisch wurden diese Zusammenhänge bereits in Abb.1 dargestellt. Je nach Werkstoffgruppe (metallisch, keramisch, organisch) sind dabei die Schwerpunkte verschieden gelagert. Erze für die Metallerzeugung sind wesentlich knapper als die praktisch überall vorkommenden «Steine und Erden», die als Rohstoffe für die üblichen Keramikerzeugnisse verwendet werden. Genauso existieren Unterschiede, was die Umweltbelastung und den Energiebedarf bei der Produktion der verschiedenen Werkstoffe betrifft. Im folgenden soll an ausgewählten, neueren Beispielen gezeigt werden, wie die Situation bei den Keramikmaterialien ist, welche besonderen Probleme bei ihrer Erzeugung im Hinblick auf die oben erwähnten Faktoren bestehen. Weiters soll aber auch der Einsatz und die Bedeutung von speziellen Keramikmaterialien für die Lösung dieser Probleme zur Sprache kommen. Die Auswahl der Beispiele erfolgte dabei rein subjektiv und weitgehend aus der Fachliteratur.

Da verschiedentlich noch weitgehend Unklarheit besteht, was eigentlich noch und was nicht mehr zu den Keramikmaterialien zählt, sei dies kurz in einer Zusammenstellung mit einigen Beispielen erläutert (siehe Abb. 2). Prinzipiell werden heute als Keramik alle anorganischen, nichtmetallischen Stoffe bezeichnet, die unter Verwendung von hohen Temperaturen hergestellt werden und eine mehr oder minder große Hitzebeständigkeit aufweisen. Dabei spielt es keine Rolle, ob sie einkristallin, polykristallin oder amorph sind, ob sie in kompakter, faseriger oder pulveriger Form verwendet werden. In den USA versucht man seit vielen Jahren auch die Bindemittel (Zement, Kalk, Gips) bei der Keramik einzureihen, allerdings ohne großen Erfolg. Dies liegt daran, daß bei den Bindemitteln, die zwar zum Teil ebenfalls bei sehr hohen Temperaturen hergestellt werden, ganz andere Eigenschaften im Vordergrund stehen und zudem die Bindemittelindustrie sehr bedeutend und eigenständig ist. Dagegen ist es jetzt üblich, auch die nichtsilikatischen und nichtoxidischen Materialien wie Graphit, Carbide, Nitride, Calciumfluorid usw. bei der Keramik einzureihen.

2 Rohstoffsituation

Neben den natürlichen Rohstoffen soll hier auch die zunehmend wichtige Verwertung von Abfällen als künstliche Rohstoffe besprochen werden. Bekanntlich werden bei verschiedenen Metallen die derzeitigen Erzlagerstätten in wenigen Jahrzehnten erschöpft sein. Als eventuelle Auswege aus dieser Situation werden genannt: Erschließung neuer Lagerstätten, Heranziehung von minderwertigen Erzen, Wiedergewinnung aus Abraum und Abfall, Ersatz von knappen Metallen durch andere Metalle und Werkstoffe, neuartige materialsparende Konstruktionen, verbesserter Schutz gegen Korrosion und Verschleiß, usw. Einige dieser Vorschläge gelten auch für gewisse Rohstoffe und Materialien der Keramik. Allgemein sind aber

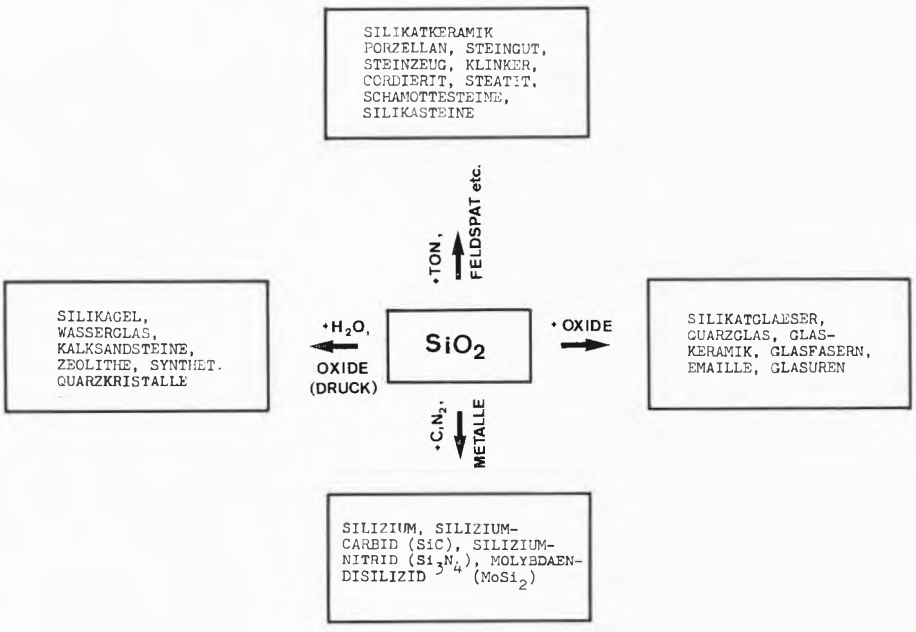


Abb. 3. Keramische Produkte, die aus SiO_2 hergestellt werden

die Rohstoffe für die traditionelle Silikatkeramik in genügendem Ausmaß vorhanden. Dies trifft vor allem auf Quarz, Feldspäte, Tone, Bauxit, Calcit, Dolomit, Magnesit, Talk, Zirkon, Kyanit, Sillimanit zu. Welche Vielfalt von Keramikprodukten z. B. mit SiO_2 als alleinigem oder wesentlichem Bestandteil hergestellt werden können, ist in Abb. 3 gezeigt.

Von den weiteren Gesteinen, die als Rohmaterial direkt verwendet werden, sei vor allem der Basalt erwähnt, der aufgeschmolzen und zu Formstücken gegossen wird. Diese Schmelzbasalterzeugnisse zeichnen sich durch besondere Härte, chemische Beständigkeit und Verschleißfestigkeit aus. Ebenso kann Basalt zu Basaltglasfasern verblasen werden, die nicht nur als Wärme- und Schallisolation verwendet werden, sondern auch als Füllmaterial für Baustoffe, Papier und Möbel. In der UdSSR hat man diese Produktion in letzter Zeit intensiviert und etliche Großanlagen gebaut. Die ähnlich verwendbare Steinwolle wird auch in der Schweiz (Flums) durch Schmelzen einer Mischung von Dolomit, Kalkstein, Grünschiefer und eventuell Breccien hergestellt (2). Gewisse Tone wie der Opalinuston (Jura) können als Blähtone (Leca) in Leichtbaustoffen verwendet werden. Der Nephelinsyenit ist als Ersatz für Feldspat ein besonders begehrter Rohstoff der Keramik geworden. Die Verwendung von Mergel, Vermiculit, Pechstein, Tuffen für Bau- und Isolierstoffe ist bekannt. Diese Beispiele sollen zeigen, wie wichtig natürliche Gesteine als Rohstoffe sind. Außerdem bestünden sicher noch Möglichkeiten für die Entwicklung von Keramikmaterialien unter Verwendung von anderen reichlich vorhandenen Massengesteinen.

Schwierig könnte die Versorgungslage einmal bei gewissen mineralischen Rohstoffen werden, die als Flußmittel verwendet werden, z. B. Fluorit, Soda, Pottasche, Bor- und Lithiummineralien. Hier wird sich in Zukunft vielleicht eine Aufarbeitung von entsprechendem Abraum und Abfällen als nötig erweisen oder der Ersatz durch andere Mineralien und Verbindungen sowie die Beschränkung auf unbedingt wichtige Anwendungen. Weiters gibt es auch keramische Spezialprodukte wie SE-Granate, Ferrite, bestimmte Oxidkeramik, Reaktorkeramik, spezielle optische Gläser, die nicht nur seltene, sondern auch reinste Ausgangsprodukte benötigen. Deren Herstellungskosten sind so hoch, daß in manchen Fällen die Wiederaufarbeitung der Abfälle billiger kommt. Man denke nur an das in Farbfernsehgeräten verwendete kostspielige Europiumoxid, an die Neodym-dotierten Glas- und Oxidlaser, an die ThO_2-Keramik und die Ferroelektrika, ganz abgesehen von den Brennstoffelementen und Brutstoffen in Kernreaktoren (UO_2, PuO_2, ThO_2), wo eine Wiederaufarbeitung mit entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen unbedingt durchgeführt werden muß. Nebenbei sei erwähnt, daß die Wiedergewinnung von $^{238}PuO_2$ aus Isotopenbatterien, die für Herzschrittmacher verwendet werden, nicht nur technologische, sondern auch spezielle medizinische und juristische Probleme aufwirft.

Was die Verwendung von keramischen Abfallprodukten betrifft, so wird diese in verschiedenen Zweigen der Keramikindustrie bereits seit vielen Jahren praktiziert. Bekannte Beispiele sind der Zusatz von Abfallglas zur Rohstoffmischung bei der Glasherstellung, die Verwendung von Flugasche für hydraulische Bindemittel, verschiedenste Produkte aus metallurgischen Schlacken (Schlackenwolle, Schlackenkeramik), Keramikabfälle als Zuschlagstoffe, Aufarbeitung von Gipsformen. Die geringsten Probleme verursacht wahrscheinlich die Wiederverwertung von Abfallglas, das etwa 6 bis 8% der festen Haushaltabfälle ausmacht. Je nach Sortierung und Reinheit kann man damit die verschiedensten Produkte herstellen. Die Glasindustrie könnte z. B. bei entsprechender Sortierung und Reinigung bis zu 50% Abfallglas statt der bisher üblichen 10 bis 15% wiedereinschmelzen. Mit Abfallglas werden bereits Baumaterialien hergestellt wie Terrazzo-ähnliche Platten mit verschiedenfarbigem Glasbruch, Ziegel, Kanalisationsrohre, Isoliermaterialien. Auch Mischungen aus Klärschlamm oder Fäkalien können, mit Glaspulver gemischt, zu Keramikplatten gebrannt werden. Für Straßenbeläge hat sich asphaltgebundener Glasbruch (Glasphalt) gut bewährt. Die verschiedensten Kombinationen von keramischen Abfallstoffen mit Ton oder mit hydraulischem Bindemittelzusatz sind möglich und ergeben ebenfalls wertvolle Baustoffe. Sicher ist eine derartige Produktion mit Abfallstoffen in manchen Fällen teurer als mit neuen Rohstoffen, aber wesentlich ist ja, daß man die riesigen Mengen von Abfall wieder zirkuliert und nicht die Umwelt damit belastet und verändert. Es wäre außerdem paradox, wenn auf der einen Seite immer ärmere Erze und Gesteine mit aufwendigen Methoden abgebaut und angereichert werden, während auf der andern Seite wesentlich höherprozentige und wertvollere Stoffe als Abfall weggeworfen werden. Nach einer Untersuchung des US Bureau of Mines kann z. B. die Schlacke bzw. Asche, die bei der Müllverbrennung anfällt, bis zu 30% an Metallen enthalten.

3 Energieprobleme

Ähnlich wie in der Metallurgie werden auch in der Keramikindustrie große Mengen von Energie für die Aufbereitung und Verarbeitung der Rohstoffe zu Fertigprodukten benötigt. Die Temperaturen für die Schmelz- und Sinterprozesse liegen allerdings in der Keramik niedriger (im Durchschnitt etwa bei 1300 bis 1500 °C), wenn man von dem mengenmäßig geringen Anteil der hochschmelzenden Oxid- und Spezialkeramik absieht. Als Brennstoffe werden vor allem Erdöl, Erdgas, Propan und zum Teil wieder Kohle verwendet. Wenn immer möglich wird elektrische Energie bevorzugt, da sie bei hohen Temperaturen wirtschaftlicher ist und keine Abgasprobleme verursacht. Für technisch wichtige Produkte wie SiC und Graphit ist sie sogar unbedingt notwendig.

Bestrebungen zur Energieeinsparung sind in der Keramikindustrie (der Wirkungsgrad bei den Brennprozessen liegt in den USA bei maximal 30%) nicht erst seit dem Auftreten der Energiekrise, sondern schon seit vielen Jahren im Gange. Dies ist durch die steigenden Arbeitslöhne, Energie- und Rohstoffkosten, durch die vielen Konkurrenzprodukte und die daher knapp kalkulierten Verkaufspreise der Keramikprodukte bedingt. Maßnahmen, die zu wesentlichen Energieeinsparungen geführt haben und noch führen könnten, sind folgende: Abänderungen an der Ofenkonstruktion, Übergang zu meist kontinuierlichen Öfen, verbesserte Brennersysteme mit Umwälzung der Ofenatmosphäre, Herabsetzung des Luftüberschusses, Anreicherung der Luft mit Sauerstoff, Entwicklung neuer Massen mit niedrigerer Brenntemperatur, bessere Ausnützung der Abgaswärme, vermehrte Isolation mit neuartigen Isoliermaterialien, usw. Der Bedarf an Energie zum Sintern von Al_2O_2-Keramik für Substrate ist z. B. im Tunnelofen etwa halb so groß als bei einem periodischen Ofen (beide gasbeheizt), für einen elektrisch geheizten «walking beam»-Ofen aber nur etwa ein Sechstel (3). In den letzten Jahren ist in der Keramikindustrie der sogenannte Schnellbrand aktuell geworden, d. h. der ganze Brennvorgang wird zeitlich auf ein Minimum reduziert, z. B. auf eine Stunde und weniger statt früher zehn Stunden und mehr. Dadurch sind erhebliche Steigerungen in der Produktionsrate und Einsparungen an Energie möglich. Allerdings müssen die dafür in Frage kommenden Rohstoffmischungen vorgetrocknet und kalziniert sein, und die damit hergestellte Keramik muß eine relativ niedrige und gleichmäßige Wärmeausdehnung aufweisen. Von besonderem Interesse sind daher für derartige Schnellbrandverfahren die Spodumen-, Wollastonit-, Cordierit-, Zirkon- und Mullitkeramik. Man kann auch gleichzeitig Energie und Rohstoffe sparen, wenn man Keramikprodukte, wo immer möglich, dünner und leichter macht, ohne Einbuße an mechanischer Festigkeit. Dies wird neben hochfesten, dünnwandigen Oxidkeramikprodukten und Spezialporzellanen vor allem in der Hohlglasindustrie mit Erfolg praktiziert (Energie- und Rohstoffbedarf bis zu 20% niedriger).



Abb. 4. Fiberwall-Isolation aus Aluminiumsilikat-Fasergewebe (Carborundum Comp.)

Bisher war die Rede vom Energiebedarf bei der Keramikproduktion. Welches sind nun die Möglichkeiten für den Einsatz von Keramikprodukten bei der Energieerzeugung und -einsparung selbst. Als bekanntestes Beispiel seien zuerst die zahlreichen keramischen Isoliermaterialein erwähnt. Bei den verschieden porösen Baustoffen im Hochbau, Industrieanlagenbau gibt es noch immer Möglichkeiten zur Weiterentwicklung und für einen effektiveren Einsatz. Stärkere Beachtung sollte man der Isolierung ganz besonders beim Wohnhausbau schenken, hier wären beträchtliche Einsparungen an Heizungsenergie möglich. Nicht überall wird in der Industrie die optimale Isolierung gewünscht, so z. B. in der Glasproduktion, wo sie an bestimmten Stellen der Wannen zu einer vermehrten Korrosion des feuerfesten Materials durch die Glasschmelze führen kann. Neuentwicklungen und Verbesserungen bei keramischen Isoliermaterialien sind vor allem auf dem Gebiet der verschiedensten Oxid- und Silikatfasern erfolgt, die vermehrt in Filz- und Plattenform angewendet werden (Abb. 4). Weiters wären auch keramische Speichersysteme zu erwähnen, die zur Nutzung der Abgaswärme noch vermehrt herangezogen werden könnten.

In den Erdölraffinerien sind keramische Materialien besonders wichtig, z. B. als Katalysatoren für die Raffination und für das Cracken (Aluminiumoxid, Al-silikatgele, synthetische Zeolithe), als abrasionsbeständige Auskleidung in Öfen, Zyklonen, Fließbettreaktoren (meist Calciumaluminat- oder phosphatgebundene Keramik) sowie für Isoliersteine. Interessant ist die Anwendung von Keramikkugeln im neuentwickelten «TOSCO Process» zur Gewinnung von Öl aus Ölschiefer und aus Teersanden (4). Bei diesem Verfahren, das in Abb. 5 schematisch dargestellt ist, werden die ölhaltigen Rohstoffe mit vorerhitzten Keramikkugeln in einer Art Kugelmühle durchmischt und so indirekt aufgeheizt. Die dafür verwendete Keramik muß vollkommen dicht und abrasionsfest sein sowie eine hohe Wärmekapazität und Wärmeleitung aufweisen. Korund und Mullit haben sich bisher am besten bewährt. Für eine große TOSCO-Anlage werden über eine Milliarde Keramikkugeln von etwa 12 mm Durchmesser benötigt, die dauernd zirkulieren. In modifizierter Art wird der TOSCO-Prozeß derzeit auch bei der Kohleverflüssigung erprobt.

Die Verwendung von UO_2, ThO_2, PuO_2 für Brennstoffe und Brutstoffe in Kernreaktoren ist ein weiteres bekanntes Beispiel für den Einsatz von Keramik bei der Energieerzeugung (5). Bei Bernnstoffzellen wird vor allem Yttriumoxid-stabilisierte Zirkonoxidkeramik als Feststoffelektrolyt verwendet, die bei hohen Temperaturen ein echter Anionen (O'')-Leiter ist. Derzeit können in Versuchselementen spezifische Leistungen von etwa 355 W/kg Zellenmaterial erreicht werden (6).

Sonnenenergie ist ein besonders aktuelles Thema im Zusammenhang mit der Erschließung zukünftiger Energiequellen. Abgesehen von der regional und jahreszeitlich sehr unterschiedlichen Sonneneinstrahlung sind etliche technologische Probleme nicht so ganz einfach zu lösen. Vor allem ist es die Speicherung der Wärme, die eine Entwicklung von neuartigen Systemen erfordert. Daran beteiligen sich auch verschiedene keramische Firmen, u. a. die Corning Glass Works, die kürzlich einen «solar collector» entwickelt hat, der aus speziellen Glasrohren mit dazwischen zirkulierender Flüssigkeit besteht.

Auf die ganz wichtigen Anwendungen der Keramikmaterialien in Form von riesigen Isolatoren, Unterbrechern, Funkenlöschstrecken usw. in der Erzeugung und beim Transport von elektrischer Energie sei ebenfalls hingewiesen. Auch hier gibt es Verbesserungen und Neuentwicklungen, die eine noch wirtschaftlichere Ausnützung dieser Energieform ermöglichen.

Als abschließendes Beispiel soll noch die bevorstehende Verwendung von Keramikmaterialien in Gasturbinen erwähnt werden. Sie würden eine bedeutend höhere Arbeitstemperatur als die bisher verwendeten Superlegierungen ermöglichen, gleichbedeutend mit verbessertem Wirkungsgrad und mit Energieeinsparung. Das Problem ist nach wie vor die Sprödigkeit der Keramik, was spezielle Konstruktionen für die rotierenden Teile bedingt. Als aussichtsreichste Materialien wurden bisher Si_3N_4 und SiC erprobt. Weiters ist die Ausnützung der hohen Abgaswärme zur Vorerhitzung der Frischluft von großer Bedeutung. Dafür wurden u. a. spezielle Glaskeramik-Regeneratoren mit Zellenstruktur entwickelt, die bereits in konventionelle Gasturbinen eingebaut werden. Diese Keramikscheiben rotieren während des Laufs und weisen bis etwa 900 °C keine Wärmeausdehnung auf.

4 Umweltschutz

Auch dieses Thema soll unter zwei Gesichtspunkten betrachtet werden: Welche Umweltbelastung verursacht die Produktion und die Abfallbeseitigung bei keramischen Materialien, und wie kann die Keramik zur Lösung unserer derzeitigen und künftigen Umweltprobleme eingesetzt werden? Zum ersten ist zu sagen, daß fast jede Industrie und auch viele Gewerbe eine Verschmutzung der Umwelt mit gasförmigen, flüssigen und festen Abfallstoffen verursachen, so auch die keramische Industrie. Durch geeignete Maßnahmen, wie Luftfilter, Waschtürme, Klär-, Fällungs- und Filteranlagen, läßt sich in vielen

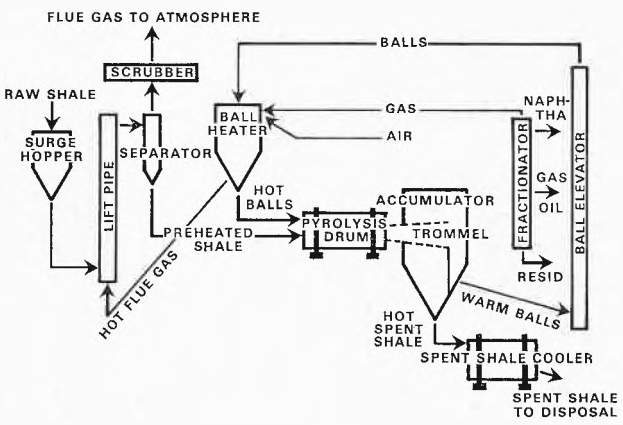


Abb. 5. TOSCO-II-Prozeß zur Ölgewinnung aus Ölschiefer

Fällen Abhilfe schaffen. Eine bessere Lösung wäre die vollständige Umstellung des Produktionsablaufes auf umweltfreundliche Prozesse. Alle diese Maßnahmen, besonders die letzte, verteuern ganz erheblich die Produkte, die zwar der Konsument bezahlen muß, aber sie stärken damit auch eine weniger mit Skrupel behaftete in- oder ausländische Konkurrenz. Daher lassen sich solche umweltschützenden Maßnahmen bei Industrien mit ausgesprochener Monopolstellung leichter durchführen, sonst erfolgen sie meist zögernd und nur wo unbedingt erforderlich. Wie ist die Situation bei der keramischen Industrie? Diese zählt im allgemeinen nicht zu den großen Umweltverschmutzern im Vergleich zur chemischen und zur Hüttenindustrie. Die Rohstoffgewinnung und Aufbereitung, die vor allem Lärm, Staub, Abwasserverschmutzung und natürlichen Abraum verursacht, liegt meist von Wohngebieten entfernt. Entsprechende Anlagen und eine in die Landschaft passende Ablagerung und Verteilung des Abfallgesteins sind hier oft ausreichende Lösungen. Die Produktionsmethoden der Keramik wie Zerkleinern, Sieben, Mischen, Formen und Brennen verursachen bei modernen Betrieben wenig Probleme. Hauptsächlich sind es die Abgase beim Brennprozeß, deren SO_2-Gehalt und mitgeführte Staubpartikel die Umwelt belasten. Die zum Teil noch üblichen hohen Schornsteine sind keine ideale Lösung, da sie vor allem einen Verteilungseffekt haben. Wirksam sind hier nur entsprechend «reine» Brennprozesse, Filter-, Abscheide- und Waschanlagen, wenn immer möglich mit Rückgewinnung der Abgaswärme. Ein besonderes Problem stellen die fluorhaltigen Abgase dar, die in gewissen Keramikindustrien durch den Abbrand von Fluoriden, vor allem CaF_2, entstehen. Ihre außerordentlich schädliche Wirkung auf Flora und Fauna – etwa um einen Faktor 100 schädlicher als SO_2 – erfordert energische und besonders wirkungsvolle Maßnahmen. Der Anfall von schädlichen Abwässern ist in der Keramikindustrie relativ gering; die üblichen Klär- und Reinigungsverfahren sind hier meist ausreichend. Feste Abfallstoffe und Ausschuß werden in der Keramik zum Teil wieder mitverwendet, zum Teil an andere Industrien wie die Baustoffindustrie abgegeben oder als Auffüllmaterial verwendet. Dies alles gilt natürlich nur für die üblichen Keramikerzeugnisse. Spezialprodukte wie Reaktorbrennstoffelemente aus UO_2 und PuO_2 benötigen neben einer eigenen Technologie für die Produktion auch eine solche für die Behandlung der gasförmigen, flüssigen und festen Abfälle.

Im folgenden sollen nun noch einige Anwendungen von keramischen Produkten für verschiedene Umweltschutzmaßnahmen erwähnt werden. Eine wichtige Anwendung ist die von keramischen Überzügen (Emaille, Oxidschichten) zum Schutz von Metallen vor Korrosion. Abgesehen von der dadurch möglichen Einsparung an knapper werdenden Metallen sind auch die in Lösung gehenden Korrosionsprodukte vielfach schädlich. Eine vermehrte Anwendung von beständigen keramischen Schutzüberzügen wäre hier eine geeignete und erprobte Maßnahme.

Abgasreinigung ist ein anderes großes Gebiet, auf dem die Keramik eine wichtige Rolle spielt. Besonders wirksam sind die katalytischen Reinigungsverfahren, für die poröse, zellen- oder wabenförmige Keramiksubstrate verwendet werden. Ein von den Corning Glass Works kürzlich entwickeltes System verwendet wabenförmige, feinporöse Cordieritkeramik (s. Abb. 6), die mit Platin beschichtet ist. Es zeichnet sich durch eine sehr hohe Wirksamkeit bezüglich der Umwandlung von CO und Kohlenwasserstoffen zu CO_2 und H_2O aus. Außerdem besitzt Cordieritkeramik die gewünschte hohe Temperaturwechselbeständigkeit und Korrosionsfestigkeit. Andere Materialien, die für derartige Substrate versucht wurden, sind Glaskeramik und Aluminiumoxid (zum Teil als «pellets») und SiC in rein thermischen Abgasreinigern. Als Katalysatoren für die gleichzeitige Umwandlung von Stickstoffoxiden NO_x zu N_2 haben sich nach neuen Versuchen bei Bell Telephone Lanthan-Bleimanganite

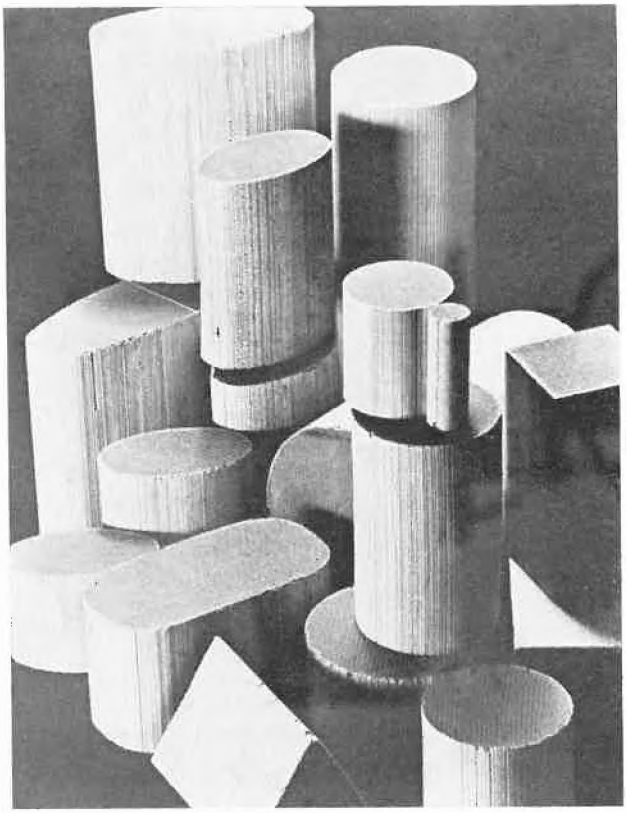


Abb. 6. CELCOR-Katalysatorenträger für die Abgasreinigung (Corning Glass Works)

sehr bewährt, also ebenfalls keramische Materialien. Alle diese Abgasreinigungssysteme werden in erster Linie für die Automobilindustrie entwickelt, bedingt durch die verschärften Vorschriften, die in naher Zukunft in Kraft treten. Sie können und sollten aber auch in der Industrie eingesetzt werden. Dies ist zum Teil bereits realisiert, z. B. in verschiedenen Betrieben der Nahrungsmittelindustrie, wo lästige Gerüche aus den Abgasen mit Hilfe von katalytischen Reinigungsverfahren (Keramikwabenrohre als Träger) entfernt werden.

Für die Reinigung der Abwässer werden neben den bekannten Kläranlagen verschiedene Systeme und Keramikmaterialien verwendet. Eine einfache Methode, um Phosphate zu entfernen, besteht in der intensiven Belüftung, wobei Luft durch mikroporöse Aluminiumoxid-Keramikrohre in die Abwässer eingeblasen wird. Ähnlich kann man auch poröse Blockfilter aus Al_2O_3 zur Wasserreinigung verwenden. Eine andere Möglichkeit zur Entkeimung und Entsalzung ist die Umkehrosmose, wo poröse Keramik für die Permeatoren versuchsweise angewandt wird. Ähnlich diesem Verfahren ist auch die Ultrafiltration, bei der Verunreinigungen bis hinunter zu 20 A bis 50 A durch permeable Membranen zurückgehalten werden. Dabei ist das Hauptproblem nicht das poröse Trägermaterial (z. B. Kohlenstoff- oder Al_2O_3-Rohre), sondern die nur etwa 1 μm dicke Membran. Diese muß porös sein, aber trotzdem mechanisch fest verankert sein und beständig gegen Temperatur, pH-Änderungen und Abrasion. Die bisher verwendeten Polymerfilme waren in dieser Hinsicht nicht befriedigend. Vor kurzem wurde nun bei der Union Carbide ein neues System «UCARSEP» entwickelt, bei dem eine vollständig anorganische Membran auf porösen Kohlenstoffrohren aufgebracht ist. Dieses System hat eine Lebensdauer von etwa zwei bis drei Jahren und arbeitet im pH-Bereich von 2 bis 14 bei Temperaturen bis zu 100 °C (7).

Eine ganz wichtige Rolle spielt die feuerfeste Keramik für die Auskleidung von Müllverbrennungsanlagen, die in extremen Fällen bei Temperaturen bis zu 1650°C betrieben werden. Neben der hohen Temperaturbeständigkeit ist vor allem die Korrosionsbeständigkeit gegen die entstehenden Schlacken und eine hohe Abrasionsfestigkeit wichtig. Hier haben sich dichte feuerfeste Steine auf Mullit-, Korund-, SiC-Basis bewährt. Die anfallende Schlacke kann, wie bereits erwähnt wurde, für Baustoffe verwendet werden.

Ein spezielles Anwendungsgebiet von keramischen Materialien und Methoden ist die Fixierung radioaktiver Abfälle. Dabei kommt dem Einschmelzen in Gläser und Keramik sowie der Bindung mit Zement besondere Bedeutung zu. Hierüber wurde früher an anderer Stelle berichtet (5). Die Gefährlichkeit der radioaktiven Abfälle und die damit verbundene umständliche Handhabung bedingt eine äußerst aufwendige keramische Spezialtechnologie.

Zum Abschluß sei noch ein ebenfalls sehr aktuelles Thema erwähnt, nämlich die Ölverschmutzung von Wasseroberflächen. Hier wird ein besonders wichtiger Rohstoff der Keramik verwendet, und zwar Sand. Eine Methode besteht darin, das mit einem Diamin oberflächlich hydrophobisierte SiO_2-Pulver auf dem Ölfilm zu verteilen. Dabei haftet das Öl an dem spezifisch schwereren Pulver und sinkt mit diesem ab. Eine andere Methode besteht darin, das Öl nicht zu versenken, sondern von der Wasseroberfläche abzutrennen. Dies kann durch Aufsprühen einer Suspension von γ-Fe_2O_3 oder Ferriten in Kerosen erfolgen, die das Öl bindet und mit diesem zusammen vom Wasser magnetisch abgetrennt wird. Diese elegante Methode ist bisher allerdings nur in kleinem Maßstab anwendbar.

5 Zusammenfassung

Mit den hier besprochenen Beispielen sollte gezeigt werden, wie auch die Keramikindustrie von der Rohstoffverknappung, der Energiekrise und den Umweltschutzmaßnahmen betroffen wird, zum Teil allerdings in geringerem Ausmaß als andere Industrien. Die Rohstoffe der üblichen Keramik, also «Steine und Erden», sind in genügendem Ausmaß vorhanden, der Energieverbrauch ist zwar sehr hoch, kann aber durch Abänderungen des Brennprozesses, der Öfen und der Massen sicher noch weiter gesenkt werden, die Umweltverschmutzung, hauptsächlich durch Abgase, kann und wird durch geeignete Maßnahmen auf ein erträgliches Ausmaß reduzierbar sein. Als Abfall verursachen die keramischen Materialien wenig Probleme, sie werden im Gegenteil jetzt schon zu neuen Produkten wiederverarbeitet. Es gibt natürlich auch Ausnahmen, verursacht durch umweltbelastende Produktionsmethoden in veralteten Betrieben. Die kürzlich in einer amerikanischen Fachzeitschrift erschienene Feststellung «The public and the manufacturer should be aware that pollution control is a non-profit activity» stimmt sicher. Dies darf allerdings kein Grund dafür sein, daß man zwar wirtschaftliche, aber umweltbelastende Produktionsmethoden beibehält, bis es zu spät ist. Unsere Überflußgesellschaft muß sich vor allem bewußt werden, daß gesundes und menschenwürdiges Leben und Überleben nur mit entsprechenden Opfern erkauft werden kann.

Keramische Materialien haben dank ihren besonderen Eigenschaften, wie hohe Härte und mechanische Festigkeit, chemische und thermische Beständigkeit, große Aussichten, zur Lösung unserer derzeitigen und zukünftigen Probleme mit beizutragen. Wie vielseitig Keramik bereits heute schon für die wirtschaftlichere Verwertung von Energie und im Umweltschutz eingesetzt wird, ist in vielen Kreisen völlig unbekannt. Einige wichtige Beispiele wurden in den vorliegenden Ausführungen erwähnt, wie keramische Isolierstoffe, Wärmeaustauscher, Katalysatoren, Brennstoffelemente, Gasturbinen, Abgasreiniger, Filtersysteme, Müllverbrennungsanlagen, Fixierung radioaktiver Abfälle. Eine entsprechende Forschung und Entwicklung auf dem großen Gebiet der Keramik erscheint in der heutigen Zeit mehr denn je als wichtig. Nach dem kürzlichen Forschungsbericht des Schweizerischen Wissenschaftsrates an den Bundesrat wird in der Schweiz die anorganische Chemie allgemein wegen der geringeren industriellen Bedeutung und der fehlenden Rohstoffbasis wenig gefördert. Dies trifft auch auf die Keramik zu. Es wäre angebracht, diese Einstellung nochmals zu überdenken, da z. B. eine mineralogisch fundierte und den aktuellen Problemen angepaßte Keramikforschung und -lehre auch ohne großen Aufwand durchführbar wäre und wichtige neue Ergebnisse bringen könnte.

Literatur

(1) Anon., Materials shortages linked to energy, ecology, *Chem. & Eng. News 51* (1973) 11.
(2) F. de Quervain, *Die nutzbaren Gesteine der Schweiz*, Verlag Kümmerly & Frey, Bern 1969.
(3) Anon., Energy action today, *Ceramic Ind. 101* (1973) 14–9.
(4) M. S. Crowley and J. F. Wygant, Critical ceramic applications in fossil fuel processing, *Ceramic Bull. 52* (1973) 828–37.
(5) G. Bayer, Neue Entwicklungen bei Oxidwerkstoffen, *Schweiz. Techn. Z. 69* (1972) 341–57.
(6) R. T. Sproule, Feste Elektrolyte – neue Anwendungen für ZrO_2, *Microtecnic 27* (1973) 2.
(7) Anon., New ultrafiltration system uses inorganics, *Chem. & Eng. News 52* (1974) 24–5.



Rostfreier Stahl
Einige Richtlinien für die Qualitätswahl – Spannungsrißkorrosion

Von J.-P. Jaquet*

Auf dem Gebiet des rostfreien Stahls gibt es eine sehr große Anzahl Legierungen, so daß das Gespräch mit Fachleuten nicht immer einfach ist, weil der generelle Leitfaden fehlt. Dieser Artikel versucht eine Idee zu geben, wie das Problem der Wahl einer Legierung angepackt werden kann. Als Beispiel suchen wir eine Legierung mit einem guten Widerstand gegen Spannungsrißkorrosion. Am Schluß dieses Artikels finden Sie die Daten einer neuen Legierung, die diese Anforderungen bestens erfüllt.

* Jean-Pierre Jaquet, Ingenieur bei der Generaldirektion der Notz & Co. AG, Gruppe Industrie, 2501 Brügg-Biel

Die chemische Industrie hat in den letzten Jahrzehnten eine starke Entwicklung durchgemacht. Diese Entwicklung erforderte neue Fabrikationsprozesse. Für deren Realisierung stellte sich gleichzeitig die Frage, welche rostfreien Stähle zu verwenden sind.

Welche Richtlinien sind bei der Wahl eines rostfreien Stahles zu befolgen? Einerseits sollte das Rohmaterial preislich günstig sein, d.h. so niedrig legiert wie möglich. Auf der andern Seite muß es den technischen Anforderungen entsprechen. Von rostfreiem Stahl erwartet man mindestens folgende Eigenschaften:

- hohe mechanische Festigkeit
- gute Formbarkeit
- gute Schweißbarkeit
- hohe Beständigkeit gegen Korrosion

Oft muß man feststellen, daß der rostfreie Stahl durch die Bearbeitung zum fertigen Produkt spannungsrißkorrosions-empfindlich geworden ist.

Welche Vorteile und Nachteile bietet jede Kategorie von rostfreien Stählen, bzw. in welcher Richtung muß man suchen, wenn gezielte Eigenschaften erreicht werden sollen? – Da sich Korrosion mit der Zeit fast auf jedem rostfreien Stahl bildet, wollen wir die verschiedenen Korrosionstypen definieren.

I Korrosionswiderstand

Der Korrosionswiderstand von rostfreiem Stahl basiert normalerweise auf seiner Passivierung. Chrom ist das nötige Element, um die Passivierungsschicht auf der Oberfläche zu erzeugen.

Der Einfluß anderer Elemente ist eher da, um die elektrochemischen Eigenschaften der passiven Schicht zu ändern oder um den Korrosionsgrad im aktiven Zustand zu vermindern.

In den letzten Jahren hat man viele Fortschritte gemacht, und die Forschung geht weiter, um das Verhalten von rostfreiem Stahl in verschiedenen Korrosionsmedien zu klären. Die Bestimmung der Korrosion erfolgt aber immer auf praktischer Basis (Gewichtsverlust pro Stunde). Dies ist die einzige Methode, um den Widerstandsgrad gegenüber Korrosion der verschiedenen Qualitäten zu unterscheiden.

a) Allgemeine Korrosion

Wenn der rostfreie Stahl mehr oder weniger auf der ganzen Oberfläche dem Korrosionsangriff ausgesetzt ist, spricht man von allgemeiner Korrosion. Üblicherweise wird der Angriff in Gewichtsverlust gemessen, d.h. ein Verlust von 0,1 g/m²/Std. entspricht einer gleichmäßig verteilten Abtragung einer 0,11 mm dicken Oberflächenschicht im Laufe eines Jahres.

Diese Abtragung ist so gering, daß der Werkstoff als *völlig korrosionsbeständig* anzusehen ist. Liegt der Gewichtsverlust zwischen 0,10 und 1,0 g/m²/Std., so ist das Material nur in bestimmten Fällen verwendbar.

Die Grenze der 0,1 g/m²/Std.-Materialabtragung ist in Form von Isokorrosionskurven angegeben, die erlauben, den Korrosionswiderstand jeder Legierung in einer leicht lesbaren Art darzustellen.

Abb.1 zeigt ein Beispiel, wo Stähle durch ein stark reduzierendes Medium angegriffen wurden. Man sieht aus diesem Diagramm, daß die Passivierung teilweise unstabil ist (Konzentration/Temperatur). Es ist aber zu erwähnen, daß das Experiment unter sehr ungünstigen Bedingungen durchgeführt wurde. Die Muster wurden durch Salzsäure aktiviert, bevor man sie in die Testlösung tauchte. Eine Materialwahl aufgrund dieser Kurven ist deswegen relativ sicher. Würde die Schwefelsäure Unreinheiten enthalten, würde der Prozeß verlangsamt. Auf der andern Seite kann die Korrosion mit Chlorid oder Schwefeldioxid beschleunigt werden.

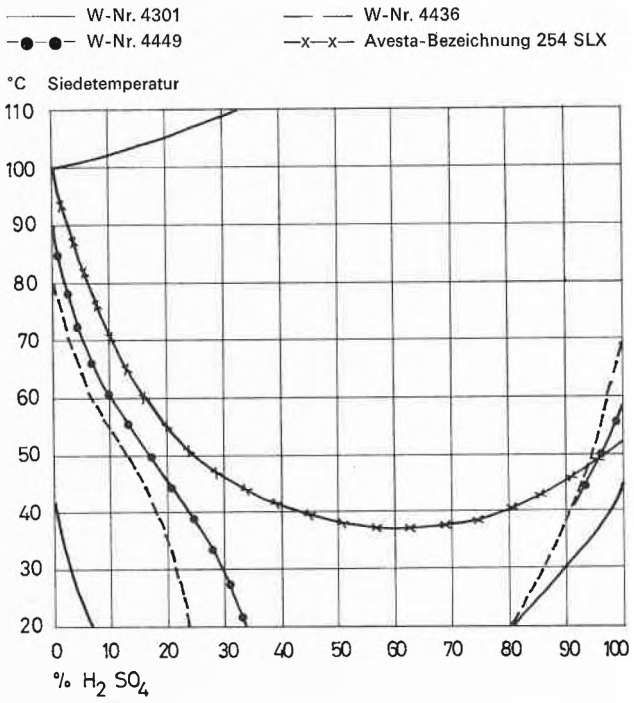


Abb. 1. Isokorrosionskurven für einen Gewichtsverlust von 0,1 g/m²/Std. in reiner Schwefelsäure

Bezeichnung	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu
W-Nr. 4301	0,04	18,0	9,5	–	–
W-Nr. 4436	0,04	17,0	11,5	2,7	–
W-Nr. 4449	0,04	16,8	15,0	4,4	–
Avesta-Bezeichnung 254 SLX	0,04	20,0	24,0	2,9	2,2

b) Andere Korrosionen

Lochfraß oder Grübchenbildung, ein örtlicher Angriff von geringem Umfang, der aber häufig eine bedeutende Tiefe erreicht (Abb.2).

Spannungskorrosion: Korrosion durch Zusammenwirken der Zugspannungen im Metall mit einem korrodierenden Medium, die zu einem Riß führt (Abb.3).

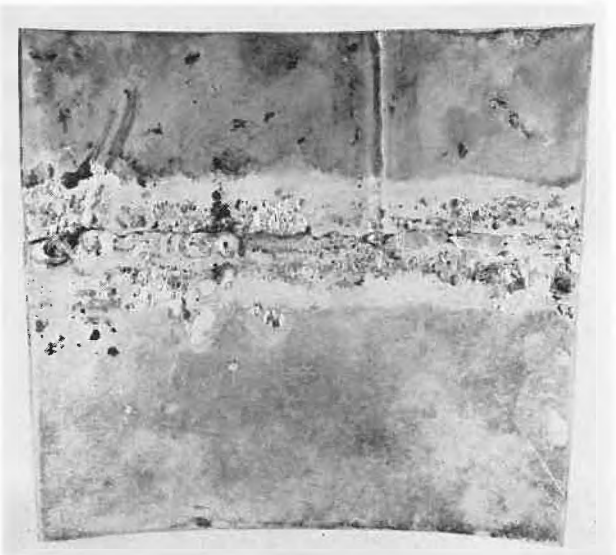


Abb. 2. Lochfraßkorrosion einer Rohrleitung aus rostfreiem Stahl W-Nr. 4306 in einer Papierfabrik

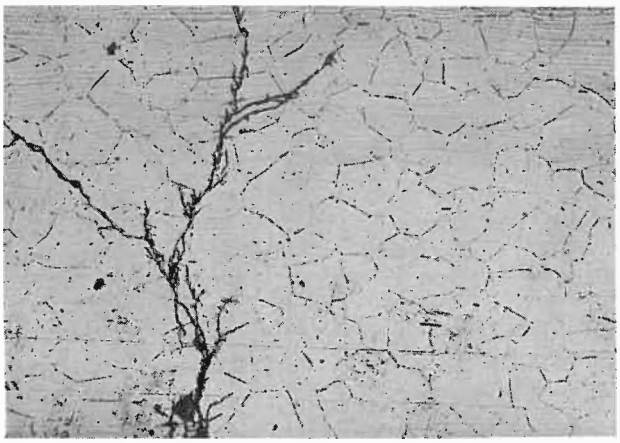


Abb. 3. Deckel zu einem Futterkocher aus rostfreiem Stahl Typ 18/10, in welchem Carbidausscheidungen und transkristalline Spannungsrißkorrosion erscheint. Vergrößerung 145 : 1

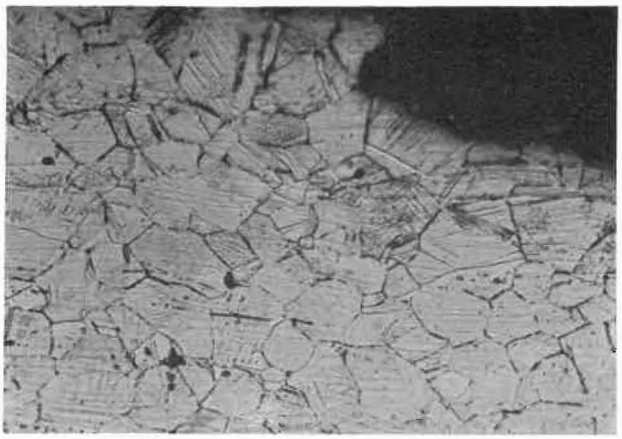


Abb. 4. Interkristalline Korrosion in einem Getränketank aus rostfreiem Stahl Typ 18/9. Vergrößerung 220 : 1

Spaltkorrosion: Örtlich stärker einsetzende Korrosion in engen Spalten, in denen sich leicht Flüssigkeit sammelt und die Strömung erschwert ist.

Korngrenzenkorrosion: Auch interkristalline Korrosion genannt. Diese entsteht an den Korngrenzen eines Metalls oder dicht an den Korngrenzen (Abb. 4).

Galvanische Korrosion oder Kontaktkorrosion, hervorgerufen durch die Entstehung galvanischer Elemente in Gegenwart von Stahloberflächen unterschiedlichen Potentials oder von Stahloberflächen und einem anderen Metall, das mit der Flüssigkeit in Berührung steht.

Korrosion in heißen Gasen: Abplatzen von Zunder, das bei einer bestimmten Temperatur eintritt, welche als Verzunderungstemperatur bezeichnet wird. Die Temperaturgrenze ist von der Zusammensetzung des metallischen Werkstoffes und der Atmosphäre abhängig.

II Gefüge

Nachdem wir den Korrosionstyp ermittelt haben, müssen wir suchen, was für eine Struktur der rostfreie Stahl hat, um den Anforderungen des Verwendungszweckes zu entsprechen.

Die übliche Klassierung von rostfreien Stählen basiert auf deren Gefüge, und diese Struktur wird in erster Linie durch den Gehalt verschiedener Zusatzelemente bestimmt. Der Effekt der üblicherweise benützten Zusatzlegierungen auf die Struktur ist im Schaeffler-de-Long-Diagramm angegeben (Abb. 5).

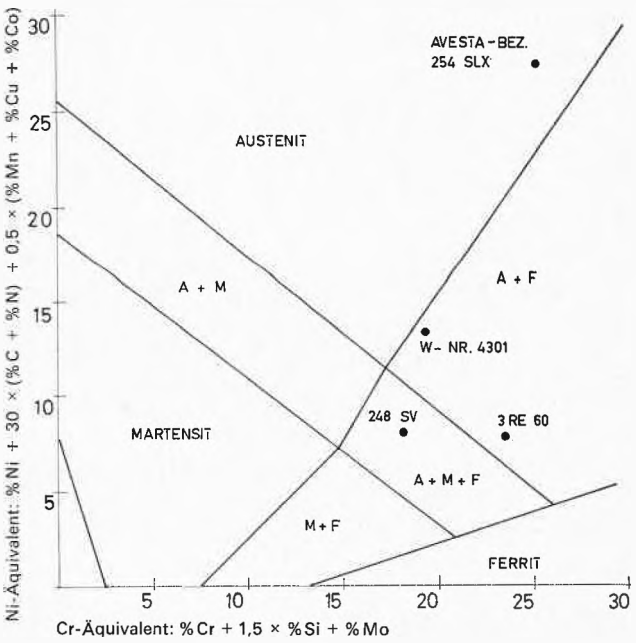


Abb. 5. Schaeffler-de-Long-Schema mit der Position einiger erwähnter Qualitäten

Andere Faktoren, die die Struktur beeinflussen können, sind die thermische Behandlung und die Verarbeitung. Die drei Hauptstrukturen, die man im rostfreien Stahl findet, sind Ferrit, Martensit und Austenit.

a) Martensitische Stähle

Diese Stähle enthalten normalerweise 12 bis 17% Cr und haben einen relativ hohen Kohlenstoffgehalt (über 0,10%). – Die Struktur der thermisch behandelten martensitischen Stähle ist sehr hart. Sie werden für Rasierklingen und Messer, ebenso wie für Wasserturbinen oder Schiffspropeller verwendet, wo eine hohe Festigkeit verlangt wird. – Abb. 6 stellt einige Eigenschaften für martensitische Stähle dar. Die mechanischen Eigenschaften sind je nach Kohlenstoffgehalt und thermischer Behandlung sehr unterschiedlich.

C	Cr	Ni	Mo	STRUKTUR	$\delta_{0.2}$ (N/mm²)	δ_5 (%)
0.2 - 1.0	12 - 17	0 - 4	0 - 2	MARTENSITISCH	800	15
0.1 - 0.2	12 - 17	0 -4	0 - 2	FERRITISCH - MARTENSITISCH	600	20
0.02 - 0.2	14 - 30	–	0 -4	FERRITISCH	350	25
0.02 - 0.2	18 - 30	4 - 10	0 - 3	FERRITISCH - AUSTENITISCH	500	30
0.02 - 0.12	12 - 30	8 -25	0 - 5	AUSTENITISCH	250	60

Abb. 6. Verschiedene Typen von rostfreien Stählen und typische Werte über die chemische Zusammensetzung und mechanischen Eigenschaften

b) Ferritische Stähle

Durch Verminderung des Kohlenstoffgehalts und/oder durch Erhöhung des Chromgehalts kann man bei einer gewissen Zusammensetzung (Abb. 6) von der martensitischen zur ferritischen Struktur übergehen. – Ferritische Stähle sind an und für sich gegen Spannungsrißkorrosion unempfindlich. Dies ist ein wesentlicher Vorteil, der aber wegen der Sprödigkeit dieses Stahles speziell nach dem Schweißen nur bis zu einem gewissen Grad ausgenützt werden kann. Diese Sprödigkeit

wird einerseits durch Ausscheidung von Carbiden und Nitriden oder bei labilen martensitischen Strukturen durch ungünstige thermische Behandlung verursacht.

c) Austenitische Stähle

Der dominierende Typ rostfreien Stahls ist der austenitische Stahl, welcher in der einfachsten Form ein 18/9-Stahl (Abb. 7)

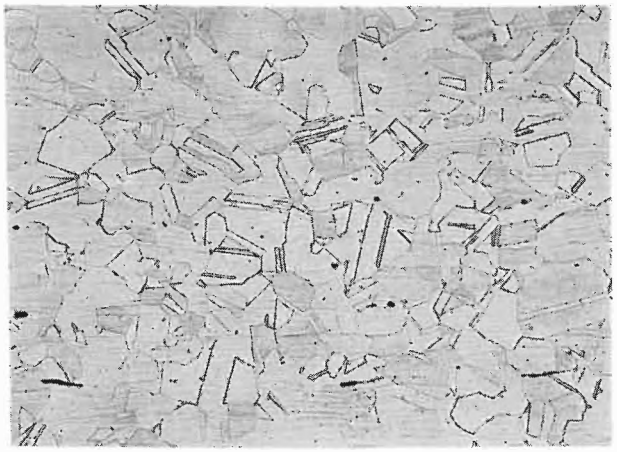


Abb. 7. Austenitische Struktur

sein kann, aber auch als anspruchsvoller Stahl wie 20Cr 25Ni 4,5 Mo und 1,5 Cu auftritt. – Es ist kein anderes Material bekannt, das diese Zähigkeit, diesen Korrosionswiderstand, diese Verformbarkeit und diese Schweißbarkeit des austenitischen Stahls besitzt. Dieser Stahl kann Temperaturen von – 270° bis 1100° aushalten und ist gegen viele Medien widerstandsfähig. – Die Eigenschaft, die die Verwendbarkeit der austenitischen Stähle begrenzt, sind ihre Neigung zu Spannungsrißkorrosion, und dies speziell in heißen Chloridlösungen.

d) Ferritisch-austenitische Stähle

Um die Spannungsrißkorrosion zu vermeiden, verwendet man Stähle, die über eine gemischte ferritisch-austenitische Struktur verfügen. Ferritisch-austenitische Stähle sind aber schwieriger zum Rollen, zum Biegen und zum Schweißen. Die übliche Zusammensetzung ist 25Cr 5Ni, manchmal mit Mo legiert und einem relativ hohen C-Gehalt (0,1 bis 0,2%).

III Richtlinien zur Bestimmung der Qualität

Stahl mit hoher Festigkeit

Wie bereits erwähnt, haben konventionelle austenitische Stähle selbst bei sehr tiefen Temperaturen ausgezeichnete Dehnungs- und Verformungseigenschaften. Leider können diese Eigenschaften wegen der tiefen Streckgrenze (0,2 oder 1% Grenze), welche zur Berechnung von Druckbehältern dient, nicht voll ausgenützt werden. Man muß also einen Stahl suchen, der eine höhere Streckgrenze besitzt.

Erhöhung der Festigkeit

Änderung der Struktur: Mit einer martensitischen Struktur erreicht man die höchsten Festigkeitswerte. Um die Schweißeigenschaften und die Widerstandskorrosion zu verbessern, fügt man verschiedene Elemente hinzu, die in der Struktur Teile austenitischen oder ferritischen Charakters bilden (Stahl Avesta 248 SV, 65% martensitisch, 30% austenitisch, 5% ferritisch, Abb. 5). Dieser Stahl ist ohne Vorwärmung schweißbar und hat einen Korrosionswiderstand, der ungefähr mit einem Stahl 18/9 vergleichbar ist. – Die ferritisch-austenitischen Stähle haben eine hohe Festigkeit, aber durch die schlechte Schweißbarkeit ist ihre Verwendbarkeit reduziert. Die Qualität 3RE60 (Abb. 5) (50% ferritisch, 45% austenitisch), die am Schluß dieses Artikels beschrieben ist, löst teilweise diese Nachteile.

Legieren mit Stickstoff: Durch Verwendung austenitischer Stähle mit N-Zusatz erreicht man ebenfalls eine höhere Festigkeit. Die Verbesserung der Festigkeit ist etwa 7 N/mm² je 0,01%-Erhöhung des Stickstoffgehalts. Die Streckgrenze von mit Stickstoff legierten Stählen ist normalerweise 50% höher als ähnliche Stähle ohne Stickstoffzusatz. – Die anderen Eigenschaften des Materials bleiben unverändert. Schweißbarkeit und Korrosionswiderstand bleiben gleich wie für Stähle ohne Stickstoff.

Kaltstrecken: Durch Kaltverformung kann man bei austenitischen Stählen die Festigkeit erhöhen. Dies wird z. B. durch die Kalt-Reck-Methode erreicht. Die Erhöhung der Streckgrenze ist abhängig von der Kaltverformung. Um eine Erhöhung der Streckgrenze von 100 bis 150 N/mm² in Stahl 18/9 zu erreichen, muß das Material 5 bis 8% gestreckt werden. – Das Kaltstrecken hat, wie beim Legieren mit Stickstoff, nur einen Einfluß auf die Festigkeit. Alle andern Eigenschaften sind praktisch unverändert. – Kaltgestreckte Stähle können wie stickstofflegierte und ferritisch-austenitische Stähle für Druckkessel oder andere Objekte mit hoher Beanspruchung verwendet werden. Die hohe Festigkeit dieser Stähle erlaubt eine Reduktion der Wanddicke bis zu 50%.

Korrosionswiderstand

Wenn man einen hohen Korrosionswiderstand erreichen will, geht man bei der Auswahl der Stahlqualität oft wie in Abb. 8 beschrieben vor. Je nach Aggressivität der Umgebung wird Cr, Ni, Mo oder manchmal Cu–Ti hinzugefügt.

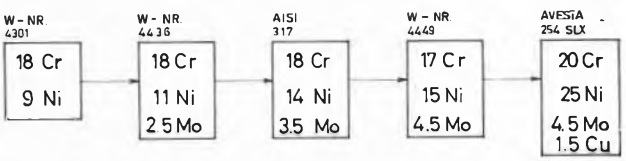


Abb. 8. Die Pfeile geben die Richtung an, in welcher der Stahl korrosionsbeständiger wird

Die interkristalline Korrosion wird durch das Ausscheiden von Chromcarbiden nahe der Korngrenze unter bestimmten Wärmebedingungen verursacht. Das Material in dieser chromarmen Zone ist nicht mehr rostbeständig, wenn es mit einem sauren Elektrolyten in Berührung kommt. Deshalb wählt man Stähle mit sehr kleinem C-Gehalt (maximal 0,030 oder in einzelnen Fällen 0,020%).

IV Spannungsrißkorrosion

Das Problem bei austenitischen Stählen bleibt nach wie vor die Spannungsrißkorrosion. Es gibt zwei Möglichkeiten, die Spannungsrißkorrosion zu vermeiden:

1. Ni-Gehalt erhöhen
2. Ni-Gehalt reduzieren

Ni-Gehalt erhöhen

Ein Weg, um den Widerstand gegen die Spannungsrißkorrosion zu verbessern, ist den Nickelgehalt zu erhöhen. Legierungen mit 24Ni – 20Cr – 3Cu–Ti Mo haben einen guten Widerstand. Sie werden aber wegen ihrem relativ hohen Preis selten verwendet. Um einen ausgezeichneten Widerstand zu erhalten, sollte der Ni-Gehalt bei 35 bis 40% liegen. Dann handelt es sich aber nicht mehr um einen Stahl, sondern um eine Nickellegierung (Preis).

Reduktion des Ni-Gehalts

Durch Reduktion des Ni-Gehalts erhält man einen Stahl mit einer gemischten ferritisch-austenitischen Struktur. Wie bereits erwähnt, verfügt dieses Material über einen ausgezeichneten Spannungsrißkorrosions-Widerstand. Die Legierung 3 RE 60 ist ein ausgezeichnetes Beispiel dafür.

3 RE 60 weist unter normalen Verhältnissen eine gute Kerbschlagzähigkeit auf, wird aber nach einer langen Zeit im Betrieb bei Temperaturen über 325° spröde.

Mechanische Eigenschaften

Die Qualität 3 RE 60 weist einen hohen Streckgrenzwert auf, etwa 100% höher als bei konventionellen austenitischen Stählen. – Bei 20°C:

Blechdicke mm	σ 0,2 kp/mm² minimal	Zugfestigkeit kp/mm²	Bruchdehnung δ 5% minimal	Härte HV etwa	Kerbschlagzähigkeit Kv kpm/cm² etwa
≦ 30	45	65–90	30	250	10
> 30	40	65–90	30	250	10

V Stahlqualität 3 RE 60

Bei den vorliegenden Richtlinien stellt man fest, daß ein Stahl, der ferritisch-austenitisch ist, auch mit wenig Ni-Beigabe ausgezeichnete Eigenschaften hat. Der neue Stahl 3 RE 60 bringt die Lösung vieler schwieriger Korrosionsprobleme, denn dieser neue Stahl verfügt über:

- hohe Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion
- gute Beständigkeit gegen allgemeine Korrosion
- Unempfindlichkeit für interkristalline Korrosion
- hohe mechanische Festigkeit – eine ungefähr doppelt so hohe 0,2-Grenze wie die austenitischen Stähle
- gute Schweißbarkeit
- gute Formbarkeit

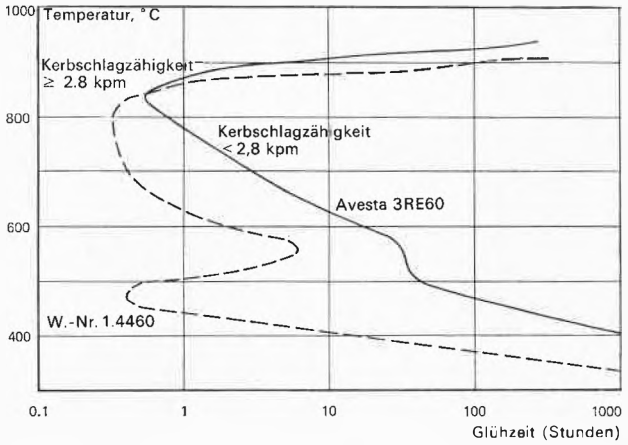


Abb. 9. Versprödung bei ferrit-austenitischen Stählen nach Langzeitglühung. Die Prüfung wurde an kaltbearbeitetem, abschreckgeglühtem Gefüge mit 45% Austenit bei Avesta 3RE60 und 20% beim Stahl W-Nr. 1.4460 durchgeführt

Chemische Zusammensetzung

Der nichtrostende ELC-Stahl 3 RE 60 hat ein Zweiphasengefüge, das aus etwa 60% Ferrit und 40% Austenit besteht.

Richtanalyse in %:

C_{max}	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P_{max}	S_{max}
0,030	1,7	1,5	18,5	4,7	2,8	0,030	0,030

Gefüge

Die Gefügestabilität ist sehr gut, was bedeutet, daß die Gefahr einer 475°-Versprödung oder einer Ausscheidung von Sigmaphase (die z. B. bei langsamem Abkühlungsverlauf nach dem Schweißen auftreten kann) und anderen intermetallischen Phasen bedeutend kleiner ist als bei den konventionellen ferrit-austenitischen Stählen (vom Typ W-Nr.1.4460). Dies geht aus der Abb. 9 hervor.

Bei erhöhter Temperatur

Temperatur °C	σ 0,2 kp/mm² minimal	σ 1,0 kp/mm² minimal
100	36 (18)	39 (21)
200	30 (16)	33 (19)
300	28 (14,5)	31 (17,5)

In Klammern: Vergleich mit einem Stahl Typ W-Nr. 1.4435.

Korrosionsbeständigkeit

Spannungsrißkorrosion: Dieser Stahl weist durch das zweiphasige Gefüge eine sehr gute Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion auf. 3 RE 60 wurde in Laborversuchen in autoklavem Wasser mit 5 ppm Chloriden bei 295°C, 100 atü, 26 kp/mm² Belastung in einem Zeitraum von 10000 Stunden ausgesetzt. Der Stahl zeigte keine Neigung zu Angriffen. An Prüfstäben aus einem molybdänlegierten austenitischen Stahl (W-Nr.1.4436), die unter gleichen Bedingungen mit einer Belastung von 10 kp/mm² geprüft wurden, trat nach 2000 bis 4000 Stunden Bruch ein.

Allgemeine Korrosion

Stahl 3 RE 60 weist in mehreren Agentien eine Beständigkeit gegen allgemeine Korrosion auf, die der des Stahles W-Nr. 1.4435 gleichwertig oder überlegen ist. Unter stark oxydierenden Verhältnissen, z. B. in Salpetersäure, hält ein Vergleich nicht stand, da die Stähle W-Nr.1.4435 der Qualität 3 RE 60 überlegen sind. (Für Salpetersäure kommen in der Regel nichtmolybdänlegierte austenitische Stähle vom Typ W-Nr. 1.4306 zur Anwendung.)

Gewichtsprozent	Temperatur °C	Abtragung, mm/Jahr 3 RE 60	Stahl W-Nr.1.4435
Ameisensäure, HCOOH			
5	k	0,04	0,17
10	k	0,15	0,37
50	50	0,00	0,00
konz.	k	0,35	1,00
Salpetersäure, HNO_3			
40	k	0,17	0,05
50	k	0,35	0,10
63,5 (konz.)	k	0,75	0,25
Salzsäure, HCl			
0,3	70	0,01	0,00
0,5	70	0,02	0,36
0,5	80	0,10	0,93

k = kochende Lösung

Es wurden Versuche in mit Chloriden und Schwefelwasserstoff verunreinigtem Wasser ausgeführt, die ebenfalls die gute Beständigkeit von Stahl 3 RE 60 bestätigten.

Schweißen

Die Schweißbarkeit ist gut. Geeignete Schweißverfahren sind Schutzgasschweißen (MIG und WIG) oder Lichtbogenschweißen mit umhüllten Elektroden. Die Wärmezufuhr soll möglichst gering sein. Man schweiße deshalb mit dünnen Elektroden. – Dieser Stahl braucht weder vorgewärmt noch nachgeglüht zu sein.

Biegen

Stahl 3 RE 60 kann nach denselben Methoden wie die austenitischen Stähle gebogen werden. Da 3 RE 60 eine hohe Streckgrenze aufweist und die Spannungs-Dehnungs-Kurve sich deshalb beträchtlich von derjenigen für austenitische Stähle unterscheidet, erfordert das Biegen von Blechen eine größere Initialkraft. Die Kaltverfestigung ist jedoch geringer als bei austenitischen Stählen.

Verunreinigung, ppm		Temperatur	Abtragung, mm/Jahr	
HCl	H_2S	°C	3 RE 60	Stahl W-Nr. 1.4301
365	0	140	0,01	0,04
365	210	140	0,04	0,20

Anwendungsgebiet

Diese Qualität wird anstelle der austenitischen Stähle des Typs W-Nr. 1.4301, 1.4435 und 1.4436 in den Fällen eingesetzt, wo diese Stähle wegen der Gefahr von Spannungsrißkorrosion nicht verwendbar und die ferritischen Stähle aufgrund weniger guter mechanischer Eigenschaften nicht geeignet sind. 3 RE 60 findet seine Anwendung in vielen ganz verschiedenen Gebieten, z. B. Wärmeaustauscher, Rohrböden, Zentrifugen, Kühler usw.



Warmfeste Werkstoffe im modernen Maschinenbau

Von W. Siegfried *

Die immer stärkere Verknappung der Energievorräte verlangt eine fortlaufende Erhöhung des Wirkungsgrades der thermischen Maschinen. Diese Forderung kann am leichtesten durch eine Steigerung der Arbeitstemperatur erfüllt werden. Die Arbeitstemperatur ist im wesentlichen durch die zur Verfügung stehenden Werkstoffe beschränkt. Beim Flugzeugbau muß das Gewicht pro Leistungseinheit möglichst klein gehalten werden, was wieder den Konstrukteur zwingt, eine möglichst hohe Arbeitstemperatur anzuwenden. Auch auf dem Gebiete der chemischen Verfahrenstechnik wurden neue Prozesse eingeführt, welche eine hohe Arbeitstemperatur verlangen.

Aus diesen Gründen wurde im Laufe der letzten Jahre an der Entwicklung von neuen warmfesten Werkstoffen intensiv gearbeitet. Es zeigte sich dabei, daß je nach den Anwendungen ganz verschiedene Eigenschaften der Werkstoffe ausschlaggebend sind und daß für jeden Anwendungszweck spezielle Werkstoffe entwickelt werden mußten.

Die Wahl des schließlich angewendeten Werkstoffes beruht in der Regel auf einem optimalen Kompromiß zwischen den verschiedenen Gesichtspunkten:

- Festigkeit
- Chemische Beständigkeit und Widerstand gegen Verzunderung
- Möglichkeit der Formgebung
- Preis

1 Anforderungen an die warmfesten Werkstoffe

1.1 *Anforderungen an die Festigkeit*

Das Verhalten der Werkstoffe bei mechanischer Beanspruchung verändert sich mit steigender Temperatur grundsätzlich. Bei Raumtemperatur können die metallischen Werkstoffe, falls sie mit einer Beanspruchung unterhalb der Festigkeit belastet werden, als vollständig elastisch angesehen werden. Sie verändern ihre Form nicht, auch wenn sie lange Zeit mit einer konstanten Spannung beansprucht werden. Bei hohen Temperaturen jedoch wird bei konstanter Belastung im Laufe der Zeit eine kontinuierliche plastische Verformung festgestellt, welche «Kriechen» genannt wird. Dieses Verhalten bewirkt, daß der Werkstoff auch bei Belastungen, welche bedeutend unterhalb der im gewöhnlichen Zugversuch bestimmten Festigkeit liegen, brechen kann, wenn die Zeit der Beanspruchung genügend vergrößert wird. Abb. 1 zeigt die Verlängerung in Abhängigkeit von der Zeit für einen Stahl bei 450 °C bei verschiedenen zeitlich konstanten Spannungen.

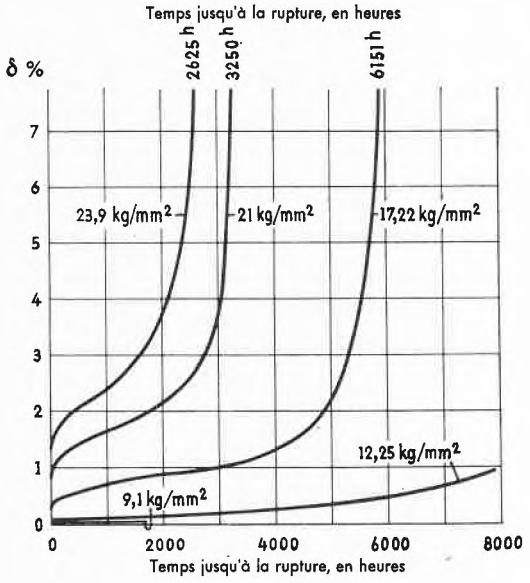


Abb. 1. Zeit-Dehnungs-Kurven für einen Stahl bei 450 °C und verschiedenen statischen Belastungen

* Prof. Dr. Ing. Walter Siegfried
6, chemin Girod-de-l'Ain, 1290 Versoix

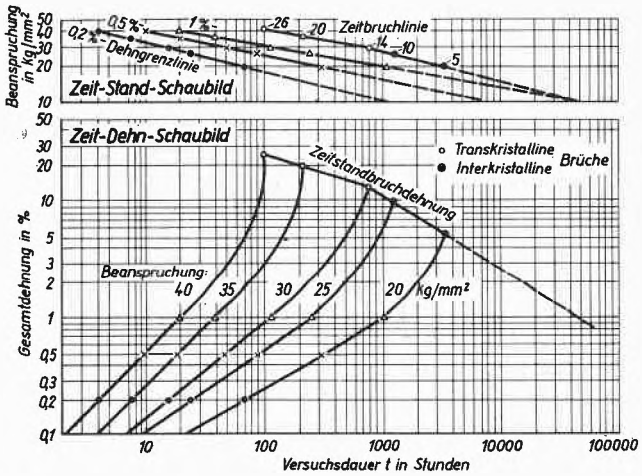


Abb. 2. Auswertung von Langzeit-Bruchversuchen (Zeitstandversuchen) an Stählen bei hohen Temperaturen

Aus diesem Grunde müssen für die Bestimmung der zulässigen Spannung Langzeitversuche durchgeführt werden, welche gewöhnlich, wie dies in Abb. 2 dargestellt ist, ausgewertet werden.

1.2 *Zunderbeständigkeit*

Die Zunderbeständigkeit wird um so wichtiger, je höher die Temperatur ist. Sie wird in der Regel erhalten, indem Cr, Si, Al in ganz bestimmten Verhältnissen dem Stahl zulegiert werden. Diese Elemente bilden an der Oberfläche eine festhaftende und dichte Oxidschicht, welche das darunterliegende Metall vor weiterer Oxidation schützt. Wichtig ist dabei, daß diese Oxidschichten im Laufe der Zeit stabil sind. Je höher die Temperatur, um so größere Legierungsgehalte sind notwendig, um die notwendige Stabilität zu erhalten.

2 Physikalische Möglichkeiten für die Herstellung von warmfesten Legierungen

Für die Herstellung von warmfesten Legierungen stehen folgende physikalische Mechanismen zur Verfügung (Tabelle 1).

Tabelle 1

	Beschreibung des Mechanismus	Metallurgische Maßnahmen
1	Erhöhung der Erholungstemperatur der Grundmasse	Zulegierung von Elementen mit hohem Schmelzpunkt wie Mo, W, Cr, V usw.
2	Stabilisierung der Grundmasse durch austenitisches Gefüge	Kombination von Ni und Cr gemäß Schaeffler-Diagramm
3	*Verfestigung durch:*	
	A Ausscheidungen von Carbiden	Zulegierung von Mo, W, Cr, V usw.
	B Intermetallische Verbindungen von (Cr—Ni—Ti—Al)	Zulegierung von Ti, Al, zu Ni—Cr-Grundmasse
	C Erzeugung von sekundären Carbidausscheidungen in Vergütungsstählen	Zulegierung von Cr, Mo
4	Einbau von feindispersem Thoriumoxid in eine Nickel-Grundmasse	
5	Verfestigung durch Aufspaltung der Versetzungen in Teilversetzungen	Zulegierung von Co zu austenitischen Nickellegierungen
6	Verfestigung durch Kaltverformungseffekte	Verformung bei etwa 600 °C

Kommentar zu Tabelle 1:

Punkt 1: Die Veränderung der Erholungstemperatur von reinem Eisen bei Hinzulegieren von je 1% verschiedener Elemente zeigt Abb. 3.

Es wurde dort die Härte von kaltverformten Proben nach einer 200stündigen Glühung bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Die Temperatur des Steilabfalles entspricht der Erholungstemperatur. Man sieht, daß sie genau mit der Schmelztemperatur des zulegierten Elementes ansteigt.

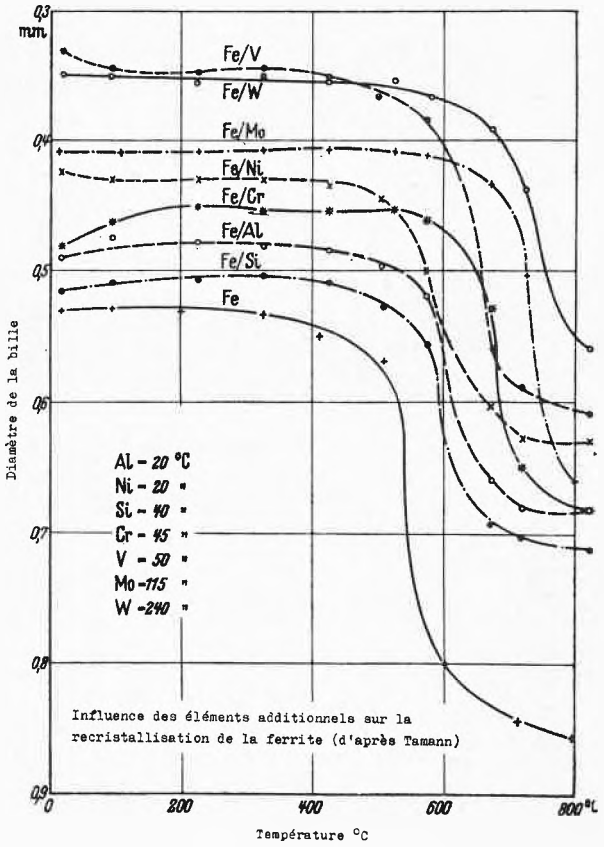


Abb. 3. Härte von kaltgereckten Proben aus Legierungen von Eisen mit Zusatz von je 1% an V, W, Mo, Ni, Cr, Al, Si in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur (Temperatur des Steilabfalles = Erholungstemperatur; nach Tamann)

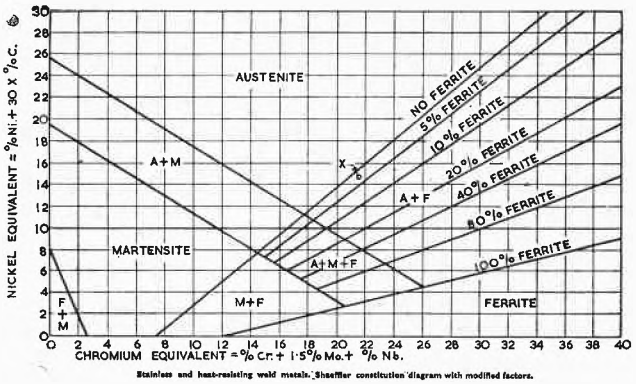


Abb. 4. «Schaeffler-Diagramm» für austenitische Cr—Ni-Stähle

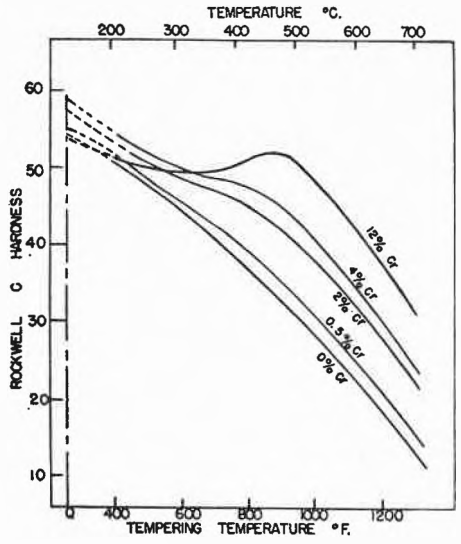
Punkt 2: Abb. 4 zeigt das Zustandsfeld des Austenites in Abhängigkeit der dem Eisen zulegierten Elemente. Auf der Abszisse ist die Größe:

$$\%\,Cr + 1{,}5 \times \%\,Mo + \%\,Nb \text{ (Cr-Äquivalent)}$$

und auf der Ordinate die Größe:

$$\%\,Ni + 30 \times \%\,C \text{ (Ni-Äquivalent)}$$

aufgetragen. – Die im Diagramm eingezeichneten Linien sind die Grenzen der Zustandsfelder.



Effect of chromium on the tempered hardness of 0,35% carbon steel (after Bain)

Abb. 5. Härte von abgeschreckten und angelassenen Stählen mit verschiedenem Chromgehalt in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur

Punkt 3: Abb. 5 zeigt die Anlaßdiagramme von Kohlenstoffstählen mit verschiedenen Chromgehalten. Es wurde dort die Härte von abgeschreckten Proben nach einer Anlaßbehandlung bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Der Anstieg der Härte des Stahles mit 12% Cr bei einer Anlaßtemperatur von 500 °C ist auf die Ausscheidung von sekundären Cr-Carbiden zurückzuführen.

3 Kurze Beschreibung der wichtigsten warmfesten Werkstoffe

3.1 *Allgemeine Betrachtungen:*

Man kann die warmfesten Stähle und Legierungen in drei Klassen einteilen:

a Vergütungsstähle mit ferritisch-martensitischer Grundmasse
b austenitische Stähle (mit bis etwa 50% Eisen)
c austenitische Legierungen mit nur wenigen Prozenten an Eisen

Für die praktische Anwendung spielen nicht nur die mechanischen und chemischen Eigenschaften, sondern auch die Preise eine sehr wichtige Rolle.

In Tabelle 2 ist der Preis relativ zu demjenigen des Kohlenstoffstahles für Rohre aus verschiedenen Stählen angegeben. Diese letzten 5 – der in dieser Tabelle aufgeführten Stähle – haben austenitisches Gefüge, während die übrigen ferritisch-martensitisch sind.

Man sieht aus dieser Tabelle, daß der Preis von Rohren aus austenitischem Stahl ungefähr das 20fache desjenigen für ferritisch-martensitischen Stahl beträgt.

Sehr aufschlußreich ist auch ein Vergleich der Warmfestigkeit und der Empfindlichkeit gegen Oxydation für ferritische und austenitische Stähle. In Abb. 6 wurde die Spannung für 1% Kriechen nach 10000 h für verschiedene Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

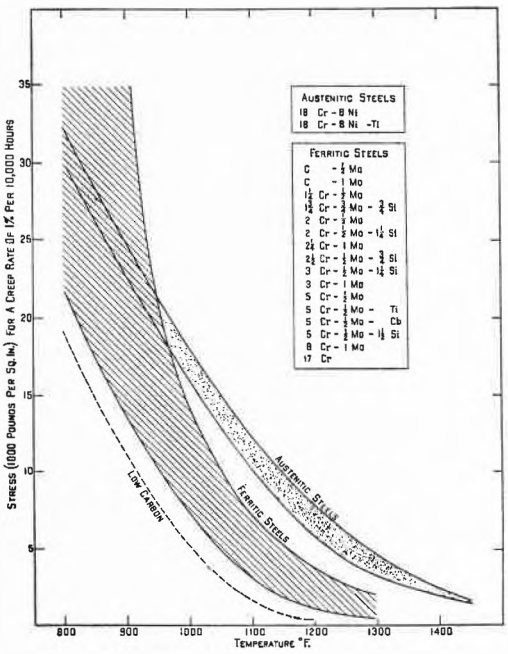


Abb. 6. Einfluß der Temperatur auf die Kriechfestigkeit (Spannung für 1% Kriechen nach 10000 h) für verschiedene Stähle (nach United State Steel Corporation)

Hier sieht man, daß die austenitischen Stähle nur bei sehr hohen Temperaturen den ferritisch-martensitischen Stählen überlegen sind, während bei tiefern Temperaturen gerade das Umgekehrte der Fall ist.

In Abb. 7 wurde die Empfindlichkeit für Verzunderung für die gleichen Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Hier ist ersichtlich, daß die Zunderbeständigkeit in erster Linie von der Menge der Elemente, welche eine stabile Schutzschicht bilden können, also von Cr, Si, Al, abhängig ist.

Tabelle 2: Preise von Rohren aus verschiedenen warmfesten Stählen relativ zum C-Stahl (nach Timken)

Aciers	C	Mn	Si	Cr	Mo	Anderes	Preis C-Stahl = 1
C	0,10–0,20	0,30–0,60	0,25 max	–	–	–	1,00
C—Mo	0,10–0,20	0,30–0,60	0,10–0,50	–	0,45–0,65	–	1,46
DM 2	0,15 max.	0,30–0,60	0,30 max.	0,80–1,10	0,45–0,65	–	1,60
DM	0,15 –	0,30–0,60	0,50–1,00	1,00–1,50	0,45–0,65	–	2,08
2% Cr—Mo	0,15 –	0,30–0,60	0,50 max.	1,75–2,25	0,45–0,65	–	2,39
2¼ Cr, 1 Mo	0 15 –	0,30–0,60	0,50 max.	2,00–2,50	0,90–1,10	–	2,68
Sicromo 3	0,15 –	0,30–0,60	1,00–1,40	2,75–3,25	0,45–0,65	–	2,80
4–6% Cr—Mo	0,15 –	0,30–0,60	0,50 max.	4,00–6,00	0,45–0,65	–	3,30
Sicromo 55	0,15 –	0,30–0,60	1,00–2,00	4,00–6,00	0,45–0,65	–	3,50
4–6 Cr—Mo + Ti	0,12 –	0,30–0,60	0,50 max.	4,00–6,00	0,45–0,65	Ti: 4 × C 0,70 max.	4,40
Sicromo 7	0,15 –	0,30–0,60	0,50–1,00	6,00–8,00	0,45–0,65		3,70
Sicromo 9 M	0,15 –	0,30–0,60	0,50–1,00	8,00–10,00	0,90–1,10	–	5,34
18–8	0,08 –	2,00 max.	0,75 max.	18,0–20,0	–	Ni 8,0–11,0	14,6
18–8 + Cb	0,08 –	2,00 max.	0,75 max.	17,0–20,0	Cb: 10 × C mn	Ni 9,0–13,0	17,57
16–13–3 (316)	0,08 –	2,00 max.	0,75 max.	16,0–18,0	2,0–3,0	Ni 11,0–14,0	23,33
25 Cr-12 Ni	0,15 –	2,00 max.	1,00 max.	22,0–24,0	–	Ni 12,0–15,0	21,09
25 Cr-20 Ni	0,15 –	2,00 max.	1,00 max.	24,0–26,0	–	Ni 1,90–22,0	28,18

Tabelle 3: Spannung für Bruch nach 1000, 10000, 30000, 100000 h Standzeit bei 450, 500, 550 und 600 °C von warmfesten Vergütungsstählen[2] (kg/mm²)

	Temperatur °C	450				500				550				600				Vergütung
	Standzeit h	1000	10000	30000	100000	1000	10000	30000	100000	1000	10000	30000	100000	1000	10000	30000	100000	
1	C-Stahl	15	12	10	8	8	5	4	3	–	–	–		–	–	–	–	
2	17 Mn 4 und 19 Mn 5 0,17 bis 0,19 C; 0,9 bis 1,3 Mn	20	14	11	9	11	7	6	4	8	4	3	2	–	–	–	–	
3	15 Mo 3; 0,15 C; 0,3 Mo	35	31	27	25	26	17	14	9	14	7	6	3	–	–	–	–	
4	13 Cr Mo 44; 0,13 C; 1 Cr; 0,4 Mo	–	–	–	–	31	24	19	14	18	11	8	5	9	5	3	2	
5	10 Cr Mo 9 10; 0,1 C; 2,25 Cr; 1 Mo	36	32	30	26	25	20	17	15	15	11	9	7	10	5	4	3	
6	14 Mo V 63; 0,14 C, 0,6 Mo, 0,3 V	–	–	–	–	33	25	21	17	22	15	11	9	14	8	6	4	
7	24 Cr Mo V 55	–	–	–	–	36	24	23	20	24	12	12	9	–	–	–	–	σ_B = 70 bis 85 kg/mm²
	0,24 C; 1,25 Cr; 0,5 Mo; 0,2 V	–	–	–	–	33	26	23	21	24	18	14	9	–	–	–	–	σ_B > 85 kg/mm²
8	X 10 Cr 13 / X 15 Cr 13 / X 20 Cr 13 13% Cr mit 0,1; 0,15; 0,2 C	–	–	–	–	22	19	16	13	–	–	–	–	7	4	3	2	σ_B = 80 bis 95 kg/mm²
9	X 19 GrMo 121; 12 Cr, 1 Mo, 0,19 C	–	–	–	–	34	26	28	24	–	–	–	–	14	3	7	5	σ_B = 65 bis 90 kg/mm²
10	X 20 Cr Mo (W) V 121; 0,2 C; 12 Cr; 1 Mo; (W)	–	–	–	–	34	30	28	24	24	19	17	13	15	10	8	6	σ_B = 65 bis 90 kg/mm²
11	X 22 Cr Mo (W) V 121; 0,22 C; 12 Cr;	–	–	–	–	40	35	31	28	27	21	28	14	16	10	8	5	σ_B = 80 bis 95 kg/mm²
	1 Mo; (W), V	–	–	–	–	(49)	(40)	(36)	(30)	34	24	20	15	19	11	8	7	σ_B > 95 kg/mm²

Tabelle 4: Spannung für Bruch nach 1000, 10000, 30000, 100000 h Standzeit bei 550, 600, 650, 700 und 750 °C von austenitischen Stählen[2] (kg/mm²)

	Temperatur °C	550				600				650				700				750			
	Standzeit h	1000	10000	30000	100000	1000	10000	30000	100000	1000	10000	30000	100000	1000	10000	30000	100000	1000	10000	30000	100000
1	X 8 Cr Ni Nb 16 13 0,08 C; 16 Cr; 13 Ni; Nb > 10 × C	30	23	21	18	22	16	14	11	16	12	8	7	12	7	6	4	–	–	–	–
2	X 8 Cr Ni Mo Nb 16 13 0,08 C; 16 Cr; 13 Ni; 2 Mo; Nb > 10 × C	40	32	28	23	27	22	18	14	19	13	11	8	14	8	7	4	–	–	–	–
3	X 8 Cr Ni Mo Nb 16 16 0,08 C, 16 Cr; 16 Ni; 2 Mo; Nb > 10 × C	–	–	–	–	29	23	20	16	20	14	12	8	14	8	7	4	9	6	4	2
4	X 8 Cr Ni Mo V Nb 16 13 0,08 C; 16 Cr; 13 Ni; 2 Mo; V; Nb > 10 × C	50	39	33	28	34	25	22	18	22	15	13	10	17	9	7	–	–	–	–	–
5	X 8 Cr Ni Mo B Nb 16 16 0,08 C; 16 Cr; 16 Ni; 2 Mo; B; Nb > 10 × C	39	36	32	30	32	28	25	22	25	20	16	13	16	11	9	7	–	–	–	–
6	X 8 Cr Ni Mo B Nb 16 16 Warm-, kaltverformt	–	–	–	–	38	35	32	28	31	25	21	16	23	14	10	7	15	9	7	4

Tabelle 5: Spannung für Bruch nach 100 und 1000 h Standzeit bei 1200, 1500, 1800 und 2000 °F von austenitischen Legierungen[3] (kg/mm²)

	Temperatur °F (°C)	1200 F	(650°C)	1500 F	(816°C)	1800 F	(982°C)	2000 F	(1093°C)
	Standzeit h	100	1000	100	1000	100	1000	100	1000
1	Astroloy (d) 0,06 C; 15 Cr; Ni Bal; 15 Co; 5,25 Mo; 3,5 Ti; 4,4 Al; 0,03 B; 4,3 Ta	–	–	51	38,5	18,2	10,8	–	–
2	Inconel 700 0,13 C; 15 Cr; 4,6 Ni; 29 Co; 3 Mo; 2,2 Ti; 3,2 Al; 0,8 Fe	70	61	30,0	21	4,2	–	–	–
3	S 816 0,38 C; 20 Cr; 20 Ni; Co Bal; 4 Mo; 4 W; 4 Cb; 4 Fe	42	32	20	12,5				
4	Nimonic 100 0,3 C; 10 bis 12 Cr; Bal Ni; 18 bis 22 Co; 4,5 bis 5,5 Mo; 1 bis 2 Ti; 4 Al	–	–	27,4	18	6,5	2,02	–	–
5	G 18 B 0,4 C; 13 Cr; 13 Ni; 10 Co; 2 Mo; 2,5 W	33,6	25	10	9,1	–	–	–	–
6	TD-Nickel Ni mit 2% Thoriumoxid in Dispersion	15,5	14,5	11	9,8	8,4	7	5,6	4,8

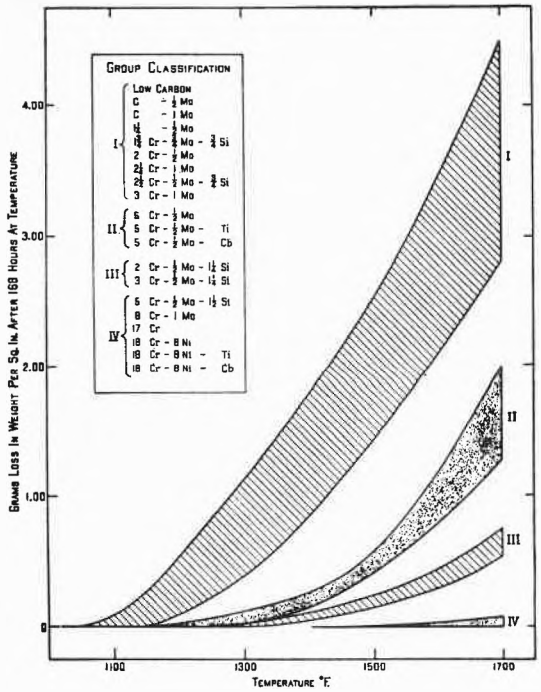


Abb. 7. Einfluß der Temperatur auf die Neigung zur Verzunderung für verschiedene warmfeste Stähle (nach United State Steel Corporation)

3.2 *Übersicht über die ferritisch-martensitischen Vergütungsstähle*

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Stähle für den Maschinen- und Kesselbau zusammengestellt. Es wurde dabei die Spannung für Bruch nach 1000, 10000, 30000 und 100000 h bei 450, 500, 550 und 600 °C angegeben. Die Werte wurden von der Deutschen Gemeinschaft für die Bestimmung der Festigkeit bei hohen Temperaturen mit umfangreichen Langzeitversuchen, welche bis zu 100000 h Dauer ausgedehnt wurden, bestimmt. Die Stahlbezeichnung entspricht den deutschen Normen; ferner wurde der Gehalt an für die Warmfestigkeit ausschlaggebenden Legierungselementen angegeben.

Die Warmfestigkeit wird im wesentlichen durch die unter den Nummern 1 bis 3 in Tabelle 1 angegebenen Mechanismen erzielt.

Bei den Stählen 8 bis 10 beträgt der Cr-Gehalt 12%; sie weisen gegenüber den Stählen Nrn. 1 bis 6 namentlich bei langen Versuchszeiten und hohen Temperaturen eine merkliche Verbesserung auf. Es ist dies auf sekundäre Ausscheidung von Cr-Carbiden zurückzuführen.

3.3 *Austenitische Stähle* (maximaler Eisengehalt etwa 50%)

Es wurden in Tabelle 4 die Spannungen für Bruch nach 1000, 10000, 30000 und 100000 h für 550 °C, 600, 650, 700 und 750 °C wiederum nach den Ergebnissen der deutschen Langzeitversuche angegeben. Für die einzelnen Stähle wurden die deutsche Normenbezeichnung und die wichtigsten Legierungselemente angegeben. Wir können uns mit Hilfe von Tabelle 1 Rechenschaft über die Wirkung der verschiedenen Elemente geben.

Stahl 1: Stabile Grundmasse (siehe Abb. 4)
(Nb ist Stabilisator für Korngrenzen)
Stahl 2: Zusatz von 1% Mo (hoher Schmelzpunkt)
Stahl 3: Erhöhter Molybdängehalt
(Nickelgehalt muß gemäß Abb. 4 erhöht werden)
Stahl 4: Außer Mo-Gehalt noch Zusatz an Vanadin
(Ausscheidungseffekte)
Stahl 5: Borzusätze erhöhen wahrscheinlich die Festigkeit der Korngrenzen
Stahl 6: Durch eine Verformung bei etwa 600 °C können die austenitischen Stähle mit einem ähnlichen Mechanismus wie bei der Kaltverformung verfestigt werden. Im Gegensatz zur Kaltverfestigung ist der neue Mechanismus bei hohen Temperaturen sehr stabil, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist.

3.4 *Austenitische Superlegierungen mit nur wenigen Prozenten an Eisen*

Einige typische Beispiele dieser Legierungen, welche hauptsächlich für die Herstellung von Schaufeln für Flugzeugturbinen entwickelt wurden, zeigt Tabelle 5. Die approximative Wirkungsweise der verschiedenen Legierungselemente kann mit Hilfe von Tabelle 1 erklärt werden.

- Legierung 1: Der stabilen austenitischen Grundmasse wurden 5% Mo zur Erhöhung der Erholungstemperatur, ferner 15% Co zur Aufspaltung der Versetzungen zulegiert. Aluminium und Titan bilden mit Cr und Ni eine intermetallische Verbindung, welche sehr stabile Ausscheidungen erzeugt.
- Legierung 2: Im Prinzip gleich wie Legierung 1, mit dem Unterschied, daß infolge des höhern Kohlenstoffgehaltes wahrscheinlich noch Ausscheidungen an Titancarbid auftreten.
- Legierungen 3 bis 5: Im wesentlichen sind hier die gleichen Prinzipien wirksam wie bei Legierungen 1 und 2.

Allerdings muß bemerkt werden, daß bei dieser Klassifikation außerordentlich starke Vereinfachungen gemacht wurden, indem alle die Ausscheidungs- und Umkristallisationsvorgänge, welche sich bei diesen komplexen Legierungen abspielen, noch lange nicht im Detail bekannt sind.

Die Legierung Nr. 6 besteht aus Nickel, bei dem mit speziellen Methoden eine äußerst feine Dispersion von ThO_2 in der Nickelgrundmasse eingebaut wurde. Diese Dispersion ist um ein Mehrfaches stabiler als alle Dispersionen, welche durch Ausscheidung aus übersättigter Lösung erhalten werden. Ähnliche Legierungen können auch durch Dispersion von Aluminiumoxid in Aluminium hergestellt werden. Diese Legierungen sind unter der Bezeichnung SAP schon lange im Handel.

Literaturverzeichnis

1 The Timken Roller Bearing Company, *Technical Bulletin No. 20.*

2 VDEh (Hrg.). *Ergebnisse deutscher Zeitstandversuche langer Dauer,* Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1969.

3 W. F. Simmons und V. N. Krivobok: Compilation of chemical compositions and rupture strengths of superstrength alloys, *ASTM Spec. Techn. Publ. No. 170-A.*



Naturkautschuk in Malaysia

Von Hannelore Müller*

Etwa 1 700 000 Hektaren in West-Malaysia und über 240 000 Hektaren in Ost-Malaysia, die mit Kautschuk bepflanzt sind, ergaben 1972 einen Ertrag von 1,2 Millionen bzw. 47 000 Tonnen. Malaysia ist folglich mit Abstand der größte Naturkautschukproduzent der Welt, der mehr als 40% der Weltproduktion liefert. Der wirtschaftliche Wert dieses Produktes ist für Malaysia von lebenswichtiger Bedeutung.

Die Zeiten, in denen der Naturkautschuk konkurrenzlos war, sind vorüber, und es gibt jetzt eine Reihe ähnlicher Werkstoffe, von denen sich der Verbraucher je nach Bedarf den am besten geeigneten aussuchen kann.

Derzeit ist eine grundlegende Reorganisation des gesamten Naturkautschuksektors in Malaysia im Gange, die insbesondere das Marketingwesen, die Kleinpflanzer sowie die Bereiche Forschung und Entwicklung umfaßt. Diese Umstrukturierung basiert auf einer Anzahl gesetzlicher Maßnahmen, die im Sommer 1972 vom malaysischen Parlament beschlossen wurden.

Malaysische Organisationen für Naturkautschuk

Verantwortliche Marketingorgane waren bisher die Kautschukbörse, Malaysian Rubber Exchange (MRE) und der Malaysian Rubber Export Registration Board (MRERB). Die MRE spielte bei der Preisfestsetzung verglichen mit der Börse in Singapur eine untergeordnete Rolle. Aufgabe des MRERB, einer gemeinsamen Behörde für Malaysia und Singapur, war die Qualitätsüberwachung des exportierten Kautschuks. Nach malaysischer Auffassung deutet aber vieles darauf hin, daß die Überwachung in der Vergangenheit lückenhaft war und Praktiken zuließ, die das Vertrauen in den Standard Malaysian Rubber (SMR) schmälerten.

Eine weltweite Erhebung über den Kautschukverbrauch wird derzeit unter der Federführung der Vereinigung Naturkautschuk produzierender Länder (ANRPC) von einem Wirtschaftsfachmann des Rubber Research Institute of Malaysia (RRIM) durchgeführt und könnte als Grundlage dienen.

Für jedes aus den Bundesstaaten von Malaysia exportierte Pfund Kautschuk wird eine Forschungssteuer (gegenwärtig in der Höhe von 1 mal. Cent) erhoben; die Einnahmen werden zur Finanzierung des Malaysian Rubber Research and Development Board, MRRDB (früher Malayan Rubber Fund Board, MRFB), verwendet. Diese Gelder werden von einem durch den Staat eingesetzten Komitee verwaltet, zu dessen Obliegenheiten gehören: die Koordination der Forschungs-, Entwicklungs-, Werbungs- und anderer Tätigkeiten im Interesse der Naturkautschukproduktion innerhalb und außerhalb von Malaysia; Kontrolle der Tätigkeit und des Budgets aller Forschungs- und Entwicklungsorganisationen, welche ganz oder vorwiegend aus diesen Geldern finanziert werden.

Derartige Organisationen sind das Rubber Research Institute of Malaysia, RRIM, die Malaysian (früher: Natural) Rubber Producers' Research Association, MRPRA, in England und die Geschäftsstellen des Malaysian (früher: Natural) Rubber Bureau in allen Teilen der Welt.

* Dipl. Dolmetsch Hannelore Müller
Malaysian Rubber Bureau, Wien

Seit seiner Gründung im Jahre 1925 hat das Rubber Research Institute of Malaysia ständig an Größe und Bedeutung zugenommen. Mit einem Stab von etwa 100 Wissenschaftern und einer 1200 Hektaren großen Versuchsstation ist das RRIM wahrscheinlich die größte Forschungsorganisation für ein einzelnes tropisches landwirtschaftliches Produkt. Die weitgesteckten Ziele des Institutes sind die Erhöhung der Kapazität und die Herabsetzung der Produktionskosten des Naturkautschuks. Die Biologischen Abteilungen, nämlich die Abteilungen für Bodenkunde, Botanik und Pathologie, führen Forschungsarbeiten über den Anbau und die Pflege des Baumes und das Einbringen des Produktes durch. Die Chemische Abteilung untersucht die Verarbeitung des Produktes in marktgängige Formen.

Das RRIM ist eines der wenigen landwirtschaftlichen Forschungsinstitute in der Welt, welches einen umfassenden Beratungsdienst für die Produzenten unterhält. Dieser Beratungsdienst wird von der Statistischen Abteilung, welche die wirtschaftliche Seite der Kautschukproduktion untersucht, und von der Abteilung für Veröffentlichungen und Informationen unterstützt, deren regelmäßige Publikationen in drei Sprachen von etwa 40 000 Interessenten in Malaysia gelesen werden. Der Beratungsdienst wird laufend erweitert. Überall in der Welt ist der Verzug zwischen der Ankündigung von Forschungsergebnissen und ihrer praktischen Anwendung ziemlich groß. Der Beratungsdienst bemüht sich nach Kräften, den zeitlichen Vorzug in der malaysischen Kautschukproduktion auf ein Mindestmaß zu verringern.

Die Malaysian Rubber Producers' Research Association wurde vor etwas mehr als 25 Jahren in Welwyn Garden City (England) gegründet, um die Wissenschaft und Technologie des Naturkautschuks zu fördern. Im Laufe der Jahre hat die MRPRA als Mittelpunkt der Kautschukwissenschaft internationalen Ruf gewonnen, und die Bedeutung ihrer Beiträge zur Chemie, Biochemie, Physik und Technologie des Naturkautschuks wird allgemein anerkannt.

Durch die Ergebnisse dieser Forschung ist jetzt die Grundlage für Verbesserungen der Technologie in der Erzeugung und Verarbeitung von Naturkautschuk sowie seiner Gebrauchs-

eigenschaften geschaffen worden. Die MRPRA beschäftigt sich heutzutage damit, die Forschung bei der Lösung der praktischen Fragen der Technologie einzusetzen. Ihr Technischer Beratungsdienst bearbeitet unmittelbar die tagtäglich in der Industrie anfallenden Probleme. Über diesen Beratungsdienst werden die Verbraucher über die technischen Fortschritte in Kenntnis gesetzt, wodurch die kautschukverarbeitende Industrie in die Lage versetzt wird, von allen sich bietenden Möglichkeiten des Naturkautschuks vollen Gebrauch zu machen.

Vor einigen Jahren hat die MRPRA einen internationalen Technischen Beratungsdienst zur Intensivierung und Verbesserung ihrer technischen Beratungstätigkeit eingerichtet. Eine ähnliche Organisation wurde später beim Rubber Research Institute of Malaysia für die Länder Südostasiens ins Leben gerufen.

Zusätzlich zu ihrem Technischen Beratungsdienst für die Kautschukindustrie berät die MRPRA auch die «Endverbraucher», z. B. Architekten und Ingenieure, die immer mehr Bestandteile aus Kautschuk verwenden. Da die Anwendung dieser Bestandteile oft relativ neu ist und je nach der besonderen Verwendung schwankt, ist es unbedingt nötig, diesen Verbrauchern die entsprechenden Angaben zu liefern und dafür zu sorgen, daß sie auf die Vorteile des Naturkautschuks für spezielle Anwendungen aufmerksam gemacht werden.

Zurück zur Natur

Einige namhafte Wissenschafter – darunter der bekannte amerikanische Biologe und Umweltexperte Professor Barry Commoner – haben in letzter Zeit wiederholt darauf hingewiesen, daß es höchste Zeit sei, sich wieder auf natürliche Herstellungsprozesse zu besinnen um die Menschheit vor einer drohenden Umweltkatastrophe zu bewahren. Ein typisches Beispiel für einen natürlichen Rohstoff, zu dem der wissenschaftliche und technische Fortschritt ein synthetisches Gegenstück lieferte, ist der Kautschuk.

Dr. Leslie Bateman, bis vor kurzem Controller of Rubber Research des MRRDB, sprach anläßlich seiner Ernennung zum Ehrendoktor der englischen Universität Aston zu diesem Thema und verglich die beiden Methoden der Kautschukgewinnung: die eine besteht darin, Erdöl aus den zweifellos riesigen, aber nicht unerschöpflichen Reserven der Erde zu fördern,Tausende Kilometer weit durch Pipelines zu pumpen oder zu verschiffen, wobei die akute Gefahr der Umweltverpestung gegeben ist; sodann das Rohöl mittels künstlich erzeugter Energie und verschiedener Hilfsmittel abzubauen und einige der Fraktionsprodukte wiederum mit einem hohen Aufwand an Energie, Katalysatoren usw. zu chemischen Reaktionen zu veranlassen. Der hohe Preis dieses komplizierten Syntheseprozesses ist die Zerstörung der natürlichen Landschaften und der gesunden Umwelt.

Demgegenüber steht die zweite, die natürliche Methode: ein Urwaldbaum wird durch einen anderen, Kautschuk liefernden Urwaldbaum ersetzt. Landschaft, Boden, Lebensraum und Klima bleiben unverändert. Die Pflanze benötigt Sonnenenergie, Regenwasser und Kohlendioxid – das in der Luft enthaltene Abfallprodukt tierischer und menschlicher Atmung, von dem jährlich viele Millionen Tonnen in den Auspuffgasen der Verbrennungsmotoren anfallen – und erzeugt daraus Naturkautschuk – in einem abfallfreien, geräuschlosen Produktionsvorgang, der noch dazu von unbegrenzter Dauer ist. Der Bedarf an natürlicher Energie und erschöpflichen Quellen ist minimal, und gewissermaßen als Nebenprodukt entsteht ein für den Mensch lebenswichtiges Gut: Sauerstoff. Die Kautschukerzeugung in der Pflanze ist demnach ein idealer Umwandlungsprozeß.

Die Zukunft hat schon begonnen

Neben den ökologischen gibt es aber auch zahlreiche wirtschaftliche und technologische Argumente, die für die Naturkautschukproduktion sprechen. Diese «natürliche Industrie» hat ein enormes Entwicklungspotential aufzuweisen, da die tiefgreifende Anwendung wissenschaftlicher Methoden bei der Gewinnung und Verarbeitung von Naturkautschuk in den letzten Jahren nun Früchte zu tragen beginnt.

Erstens konnten außerordentlich hohe Ertragssteigerungen bereits dadurch erzielt werden, daß man alte Kautschukbäume durch neue ersetzt, die zehnmal so viel Latex liefern. Zweitens hat die intensive Grundlagenforschung über die Mechanismen der Ertragssteigerung zur Entwicklung chemischer Verfahren geführt, mit denen die Erträge alter Bäume mit einem Schlag um ein Vielfaches gesteigert werden können. Drittens haben die radikalen neuen Methoden der Aufbereitung, chemischen Modifikation und technischen Klassifizierung von Naturkautschuk eine Revolution des Marketing in Gang gesetzt. Und viertens hat die Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Naturkautschuks seine hervorragende Stellung in der Erzeugung von Qualitätsreifen und anderen Gummiartikeln gefestigt.

Einige Neuentwicklungen der von Malaysia finanzierten Forschung sind: deproteinisierter Naturkautschuk, ölgestreckte und Öl/Ruß-Sorten, reversible Pasten aus Latex, flüssiger und thermoplastischer Kautschuk, Urethanvernetzung. Die jüngsten Maßnahmen der Regierung Malaysias zur Reorganisation des Kautschuksektors und der verschiedenen Organisationen werden die praktische Anwendung dieser Neuentwicklungen beschleunigen.

In Zukunft wird man den «idealen» Kautschukbaum aus Gewebekulturen züchten können. Diese Bäume werden Latexerträge von mehr als 3000 kg/ha jährlich erzielen. Die Entwicklung geht dahin, den gesamten Aufbereitungsprozeß für Latex auf nahezu «industrieller» Basis in zentralen Verarbeitungsbetrieben abzuwickeln. Hierzu werden tiefgreifende soziale und wirtschaftliche Umstrukturierungen erforderlich sein. Zahlreiche Kleinpflanzungsbetriebe sollen zu plantagenartigen Genossenschaften zusammengelegt werden, um die Rentabilität zu erhöhen. Das Management wird in der Hand qualifizierter Fachkräfte liegen. Zentrale Marketingorganisationen werden auch die technische Beratung der Verbraucher übernehmen.

Werkstoff für das Industriezeitalter

Der Naturkautschuk hat seine Stellung auf den herkömmlichen Anwendungsgebieten, insbesondere in der Reifenindustrie, behauptet und findet gleichzeitig laufend neue Anwendungen, vor allem im Ingenieur- und Bauwesen, wobei der Dämpfungseffekt des Kautschuks auf mannigfache Art nutzbringend verwertet wird.

Reifen nach wie vor aus Naturkautschuk. Die wichtigste Domäne des Naturkautschuks liegt in der Reifenindustrie, wo seine Vielseitigkeit unerreicht ist. Die Verwendung in Reifen für schwere Lastwagen, Rennwagen und Flugzeuge aller Typen ist bezeichnend für seine ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften in Kombination mit niedriger Wärmespeicherung. Reifen aus Naturgummi waren an der Aufstellung der Landgeschwindigkeits-Weltrekorde maßgeblich beteiligt; das bedeutet, daß bei hohen Anforderungen «der Naturkautschuk eine Naturgegebenheit» ist.

Technische Neuheiten. Der Naturkautschuk führt zu neuen Entwicklungen auf dem Gebiet des Ingenieurwesens. Ein tieferes Verständnis seiner Eigenschaften gestattet die Planung von Bestandteilen auf wissenschaftlicher Grundlage, die Architekten und Ingenieure zur einwandfreien Unterdrückung von Bewegungen, Spannungen und Dehnungen, Stößen und Schwingungen verwenden können. Bestandteile aus Naturkautschuk werden in einer Reihe von Fällen anstelle der herkömmlichen Werkstoffe verwendet: man kann sich darauf verlassen, daß ihre Gebrauchseigenschaften besser sind und daß sie bei langjähriger Verwendung auch unter den härtesten Bedingungen nur wenig oder überhaupt keine Wartung brauchen.

Stoßdämpfer aus Naturkautschuk. Brückenlager aus Naturkautschuk werden allgemein zur Dämpfung von durch Verkehr, Wind und Temperaturveränderungen verursachten Bewegungen verwendet. Ein neueres Beispiel hierfür ist der Viadukt der Autobahn M 4 von London nach West-England, bei dem 8894 Lager aus Naturkautschuk mehr als 74 000 Tonnen Beton tragen.

Eisenbahnwesen. Naturkautschuk wird immer häufiger auch auf Eisenbahnen, insbesondere auf Strecken für Expreßzüge, verwendet, wo die Gummiblöcke zwischen den Schienen und den Betonschwellen den Beton vor Beschädigung schützen und den Lärm sowie die Schwingung dämpfen. Ein aktuelles Beispiel für die Verwendung von Gummischwellenschuhen ist die im Bau befindliche Untergrundbahn in Wien.

Dockfender aus Naturkautschuk. Auch in Docks nimmt Kautschuk die Stöße der anlegenden Schiffe auf. Gummifender gibt es in allen Größen. Es sind technisch sorgfältig installierte Vorrichtungen, die auch für die größten Schiffe geeignet sind.

Kautschuk zur Schwingungsisolation von Gebäuden. Naturkautschuk wird in zunehmendem Maße zur Isolierung gegen Lärm und Schwingungen in Gebäuden verwendet. Das Gebäude der Radiodiffusion Télévision Française ruht zur Gänze auf Gummiblöcken, und kleinere Gummiplatten isolieren jedes Studio vom übrigen Bau. Ähnlich «schweben» die neuen Fernsehstudios der BBC auf Kautschuk. Die Möglichkeiten, Gebäude durch Lagerung auf Gummifedern vor Erdbeben zu schützen, werden derzeit erforscht.

Gummifedern. Ein wichtiges neues Anwendungsgebiet für Naturkautschuk sind Autofedern. Viele Millionen Federn mit Bestandteilen aus Naturkautschuk erhöhen die Elastizität der Kraftfahrzeugfederungen in allen Teilen der Welt. Ähnliche Federungen werden gegenwärtig in rollendem Eisenbahnmaterial angebraucht, so z. B. sind die neuen leichten Wagen für die Londoner U-Bahn anstelle von Stahlfedern mit Naturkautschukfederungen versehen.

Gibt es neue Anwendungen für Naturkautschuk?

Es ist begreiflich, daß die Kautschukindustrie – Produzenten wie Konsumenten – an dieser Frage brennend interessiert ist. Für die Kautschukproduzenten bedeuten neue Anwendungen soviel wie neue Absatzmöglichkeiten. Für die Kautschukkonsumenten sind neue Anwendungen gleichbedeutend mit neuen Fertigprodukten.

In der Frage der neuen Anwendungen sind zwei gängige Irrtümer festzustellen: Erstens darf «neue Anwendungen» nicht mit «neuen Konzeptionen» verwechselt werden, und zweitens ist die Werteskala des tonnenmäßigen Verbrauchs oft unzulänglich, um die «Bedeutung» einer neuen Anwendung zu ermessen.

Die Ansicht, daß viele neue Anwendungen mengenmäßig nicht ins Gewicht fallen, ist ein verbreiteter Irrtum der Kautschukbranche. Dies erklärt sich aus der dominierenden Rolle des Luftreifens innerhalb der Kautschukindustrie. Die Reifenherstellung hat einen Anteil von 60% am Kautschukverbrauch der Welt. Das verführt dazu, nur in großen Maßstäben zu denken und neue Anwendungsmöglichkeiten, die an den hohen Tonnenverbrauch für Reifen nicht herankommen, als uninteressant abzutun. Ein neues Produkt, das nicht mehrere 100 000 Tonnen im Jahr verbraucht, erscheint unbedeutend. Wenn dieses Denken mit allzu optimistischen Schätzungen des Marktpotentials gepaart ist, dann können diese Erwartungen nur enttäuscht werden.

Tatsache ist, daß außer Reifen und einigen wenigen traditionellen Produkten (z. B. Schläuchen, Gurten, Schuhen) kein anderes Produkt einen Anteil von mehr als 1% des Gesamtverbrauchs erreicht. Aber selbst innerhalb dieser größeren Gruppen ist der Kautschukverbrauch für einzelne Sektoren viel geringer, als viele glauben. Für Flugzeugreifen etwa beträgt der Gesamtverbrauch ungefähr 25 000 Tonnen jährlich, das sind 0,4% des Weltkonsums. Ein anderes gängiges Produkt, Gummilager für Fahrzeugmotoren, verbraucht weniger als 10 000 Tonnen im Jahr. Die Aufschlüsselung des Gesamtverbrauchs zeigt eine kleine Zahl wichtiger traditioneller Produkte (vor allem Reifen), die in der Summe etwa 70% ausmachen, sowie Hunderte von Anwendungen mit einem Jahresverbrauch zwischen 1000 und 10 000 Tonnen. Ein typisches Nichtreifenprodukt verbraucht rund 5000 Tonnen.

Erkennt und akzeptiert man diese Gegebenheiten, dann wird man auch einsehen, daß eine neue Anwendung nicht einen riesigen Kautschukverbrauch haben muß, um als bedeutend zu gelten. Eine äußerst dynamische Entwicklung ist im Gange. Produkte verschwinden, und neue Anwendungen treten an ihre Stelle. Die meisten neuen Anwendungen haben einen Verbrauch von rund 5000 Tonnen, einige haben Chancen, einen großen Markt zu erobern – so z. B. Autostoßstangenelemente, die vielleicht einmal hinsichtlich der verbrauchten Kautschukmenge einen «fünften Reifen» darstellen könnten. Beschichtete Noppenteppiche, ein Produkt der Nachkriegszeit, sind heute eines der wichtigsten Anwendungsgebiete – der größte Verbraucher von Latexkonzentrat.

Die Kautschukindustrie blickt auf eine 150jährige Geschichte zurück, und es wäre absurd, eine ähnliche hohe Entwicklungsrate zu erwarten, wie sie jüngere Industriezweige, z. B. Elektronik, Computer und Kunststoffe, verzeichnen. Die Zeit der revolutionären Entdeckungen fällt in der Kautschukbranche in das vergangene Jahrhundert.

Dennoch gibt es zahllose neue Entwicklungen, auf die sie mit Recht stolz sein kann. Die Kautschuk- und Gummiindustrie unserer Tage zeichnet sich durch eine erfolgreiche Symbiose alter und neuer Anwendungen aus.



* James E. Lock
de *Chemical Fracening*, Londres

Génie chimique en Grande-Bretagne

Par J. E. Lock *

Chacun sait que la découverte du polyéthylène eût lieu vers 1920, dans les laboratoires de la société Imperial Chemical Industries (I.C.I.). Des hommes de talent de toutes nationalités ont remarquablement contribué à l'avènement de cet âge de la pétrochimie. Pourtant ces produits, nouvelle source de prospérité mondiale, n'ont pu connaître ce développement qu'après mise au point de leur production à l'échelle industrielle.

Pour réaliser ces usines, les hommes nécessaires étaient disponibles en Grande-Bretagne. On pouvait les recruter parmi ceux qui avaient construit les usines sidérurgiques, les manufactures, les bateaux à vapeur, pour ne citer ni la première installation de traitement de schistes bitumineux ni les nombreux systèmes électriques créés lors de la révolution industrielle.

La croissance des grandes compagnies pétrolières comme British Petroleum [1], Shell [2], Burmah Oil [3], ainsi que celle des sociétés chimiques a encouragé les recherches. Ce fut une telle source

de progrès que les sociétés d'études et de réalisation d'installations industrielles se sont regroupées dans la région londonienne où leur densité est plus forte que partout ailleurs.

Les sociétés britanniques étudient maintenant et réalisent, à travers le monde entier, des installations allant de l'unité de production la plus complexe à la raffinerie entière.

Un contrat pour l'U.R.S.S.

Un important complexe destiné à produire 50 000 tonnes par an de polyester et 70 produits différents a récemment été terminé à Mogilov (U.R.S.S.). Il a été réalisé suivant un procédé I.C.I. (6) par Polyspinners[4, 5, 6], un consortium groupant Constructors John Brown Ltd. (C.J.B.)[4] et Stone Platt Engineers Ltd.[5]. Sur un coût total de £ 100 millions, la fourniture de Polyspinners se montait à £ 40 millions.

Citons également l'unité de compression pour la liquéfaction de gaz naturel et destinée à l'Algérie que réalise actuellement C.J.B., parmi d'autres projets. Cette affaire est partiellement financée par un prêt de £ 11,5 millions consenti à la société algérienne Sonatrach par la National Westminster Bank[7]; la couverture en est assurée par l'Export Credit Guarantee Department[8]. Les banques et les organismes financiers de la Cité jouent en la circonstance un rôle primordial.

Ainsi la Lloyds Bank[9] a ouvert depuis peu un crédit de £ 2 millions pour la construction d'une unité de polyéthylène en Espagne; de même, sur un plan plus vaste, la Grande-Bretagne et l'Inde ont-elles négocié un accord débloquant un prêt supplémentaire de £ 14 millions destiné à couvrir l'achat de biens d'équipement fabriqués dans le Royaume-Uni.

Technique de synthèse du méthanol

La fabrication du méthanol, matière première très utilisée en pétrochemie, a été révolutionnée par l'introduction du procédé I.C.I. à basse pression. Ces techniques les plus récentes utilisent des catalyseurs à base de cuivre et mettent en œuvre des pressions de 100 atm. Elles permettent d'obtenir des taux de transformation de 90% ainsi qu'un rendement global moyen de 100%.

Davy Power Gaz Ltd.[10] réalise présentement deux unités de production de méthanol, l'une de 1000 tonnes-jour pour AZO/DSM en Hollande, l'autre de 600 tonnes-jour pour Ugine Kuhlmann en France. Dans ces deux cas, la matière première utilisée est le gaz naturel; une autre installation de synthèse destinée à la Corée est à partir de naphta. Davy Power Gas Ltd., société du groupe Davy International Ltd., est l'une des plus importantes sociétés britanniques de génie chimique.

Le procédé I.C.I. de synthèse du formaldéhyde permet d'obtenir des rendements supérieurs à 91%. Deux unités de ce type ont été construites par Davy Power Gas. L'une d'elles, fournie à B.P. Chemicals Ltd., produit (à partir du méthanol) 30000 tonnes-an de formaldéhyde. Celui-ci servira à fabriquer des résines aminées et des matériaux de moulage.

B.P. Chemicals International[11] a reçu également une distinction de la Reine pour son procédé de synthèse de chloroprène à partir de butadiène. Permettant de fabriquer des caoutchoucs au polychloroprène, ce procédé est déjà utilisé sous licence en France, aux U.S.A. et au Japon. Une unité de ce type de 75000 tonnes-an de capacité a récemment été construite en U.R.S.S. par Davy Power Gas.

Gaz naturel synthétique et gaz de synthèse

Le procédé de synthèse du gaz naturel du British Gas Council[12] utilise comme matières premières de coupes de naphtas lourds et légers. Ceux-ci sont d'abord désulfurés puis ils traversent deux étages de réformage catalytique. Le gaz naturel ainsi synthétisé est très riche en méthane. De nombreuses installations de ce type ont été réalisées par Davy Power Gas, telle l'unité de 1180000 m³/jour fournie à la Tokio Gas Company.

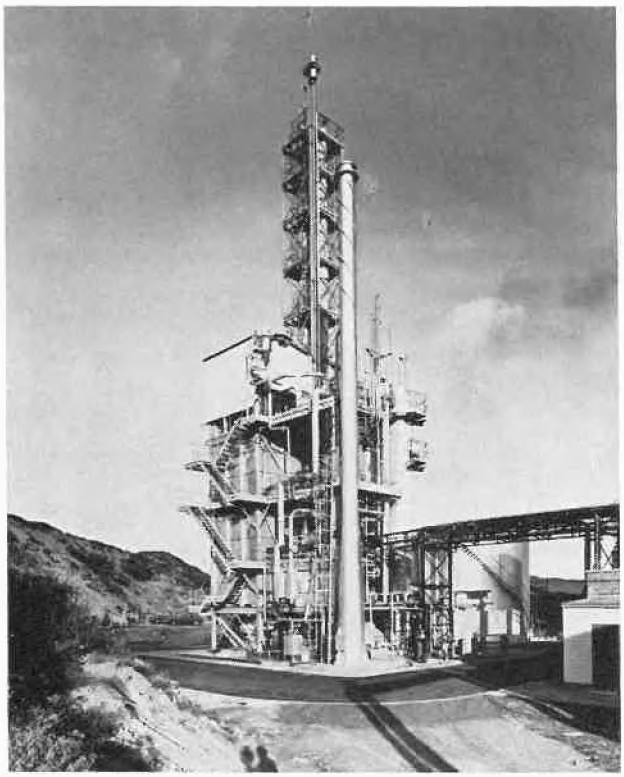


Fig. 1. L'unité de fabrication d'hydrogène construite par Davy Power Gas Ltd. à l'usine de Stevenston pour le département des produits organiques de I.C.I. Capacité de production: 56630 m³/jour (Davy Power Gas Ltd., Power Gas House, 8 Baker Street, Londres W1M 1DA)



Fig. 2. Unité de fabrication de chlorure de vinyle monomère construite par Humphreys and Glasgow Ltd. à Petkim en Turquie. Capacité de production: 26000 tonnes/an (Humphreys and Glasgow Ltd, Carlisle Place, Londres SW1P 1JA)

Woodhall Duckham Ltd.[13], également intéressé par ce domaine, est particulièrement actif aux U.S.A.

La pénurie mondiale de naphtas a donné un regain d'intérêt au procédé de production de gaz de synthèse par oxydation partielle de coupes lourdes de pétrole. Le gaz obtenu contient moins de 0,5% de méthane résiduel. Cette technique, vieille de 19 ans, a déjà donné lieu à environ 200 applications industrielles.

Dans ce domaine, Davy Power Gas travaille sous licences Texaco et Royal Dutch Shell. Une unité de séparation d'oxygène est alors nécessaire, unité semblable à celles construites par British Oxygen Company[14], Petrocarbon Developments[15] ou Air Products Ltd.[16].

On utilise dans de nombreux procédés des unités de production d'hydrogène. L'installation représentée (Fig. 1) a été construite par Davy Power Gas d'après la technique I.C.I. Elle produit 56600 m³/jour d'hydrogène à 96%.

Quelques produits intermédiaires

Une caractéristique commune à la plupart des sociétés de génie chimique réside dans la diversité des procédés qu'elles réalisent. Ainsi Petrocarbon Developments Ltd. cité plus haut construit également des unités de fabrication de styrène, de polystyrène, de styrène copolymérisé et d'ABS, d'oxyde de propylène, de résines polyuréthanes et de chlorure de polyvinyle. Cette société a, depuis peu, achevé la construction d'unités de polystyrène en Finlande, en U.R.S.S. et en Grande-Bretagne. Elle construit en Pologne une installation cryogénique d'extraction d'hélium de haute pureté destinée à améliorer la rentabilité d'un gisement de gaz naturel. Elle s'est également spécialisée dans l'application des télécommunications dt de la télémesure à la régulation et aux mesures sur conduites de transport à longues distances. Elle est enfin chargée de l'exécution de tous les travaux de génie chimique pour l'ensemble du groupe Burmah Oil.

Les activités de Humphreys and Glasgow[17] couvrent également une large gamme de fabrications, allant de la construction de raffineries à celle d'usines d'engrais complètes. Cette société a réalisé sous licence I.C.I. Solvic, pour Petkim, en Turquie, l'unité de chlorure de vinyle monomère représentée Figure 2.

Matthew Hall Engineering Ltd.[18] conçoit également des unités de chlorure de polyvinyle. Cette société a réalisé ces dernières années des installations de méthyle éthyle cétone pour Esso Chemicals, de Phloroglucinol pour Fisons Ltd., d'anhydride maléïque pour Monsanto et de cataoutchouc synthétique pour Doverstrand.

Suivant un procédé I.C.I., Sim Chem Ltd.[19] vient de terminer l'extension de deux unités de polyéthylène, l'une en Turquie, l'autre en Yougoslavie. Elle détient les licences permettant de concevoir des installations de chlorure de vinyle monomère, de chlorure de polyvinyle, d'isocyanates, de mélamine, de polyalcools polyéthers pour ne citer que les principales. Son domaine d'activité couvre également les textiles articiciels, les engrais et les acides minéraux correspondants. Elle a construit dans 30 pays, près de 200 unités d'acide sulfurique suivant le procédé par contact et réalise ces unités combinées à celles de l'acide chlorosulphonique.

Les engrais

Dans le domaine des engrais, Fisons Ltd.[20] est intervenu comme bailleur de licences et a apporté à 28 pays l'asistance technique correspondante. Fisons Ltd. a également signé des accords de collaboration avec les principales sociétés internationales d'études et de réalisation. La technique mise au point par Fisons Ltd. est utilisée par Humphreys and Glasgow qui a fourni pour plus de 165 millions de dollars d'installations de fabrication d'engrais, ainsi que par Davey Power Gas. Ces dernières sociétés signent fréqeumment d'importants contrats avec l'Inde, le Brésil et d'autres pays, pour la fourniture d'installations de fabrication d'engrais azotés, phosphatés ou à base d'urée. Elles utilisent aussi d'autres techniques, telles que celles de Stamicarbon.

La plupart de ces sociétés s'occupent également de procédés métallurgiques ou voisins; par exemple C.J.B. possède l'expérience de la fabrication du chlorure d'aluminium, Davy Power Gas, celle du bioxyde de titane.

Dans un domaine tout à fait différent, Pilkington Brothers Ltd.[21] a bouleversé la fabrication du verre. La licence de son intéressant procédé de verre flotté a déjà été cédée à 22 fabricants dans 12 pays.

Cette technique a quasiment supplanté le procédé à feuille de verre polie. Pour la fabrication du verre flotté, un ruban de verre continu glisse tout au long du four de fusion en flottant à la surface d'un bain d'étain liquide. On maintient ce ruban à assez haute température jusqu'à ce que ses irrégularités disparaissent par fusion, et de manière à ce que les surfaces soient planes et parallèles.

Un nouvel aspect de ce procédé réside dans sa capacité d'adaptation pour de courtes séries et économiquement à la fabrication de «Spectrofloat», une qualité de verre réfractaire.

Toutes les informations concernant de nombreuses autres sociétés d'études et de réalisation telles que Tarmac Construction Ltd.[24] et Badger[25] pourront être obtenues auprès de la British Chemicals Engineering Contractors Association[22] et du C.B.M.P.E., Council of British Manufacturers of Petroleum Equipment[23]. Badger, compagnie britannique filiale de Badger Inc. est en train de monter en Inde une unité de styrène et de polystyrène dont l'équipement provient principalement du Royaume-Uni.

Liste des sociétés mentionnées dans l'article:

1. The British Petroleum Company Ltd., Britannic House, Moor Lane, Londres EC2
2. Shell International Petroleum Company Ltd., Shell International Chemical Company Ltd., Shell Centre, Londres SE1
3. The Burmah Oil Company Ltd., Burmah Engineering, North West House, Marylebone Road, Londres NW1
4. Constructors John Brown Ltd., CJB House, Eastbourne Terrace, Londres W2
5. Stone-Platt Crawley Ltd., P.O. Box 5, Gatwick Road, Crawley, Sussex, RH10 2RN (Angleterre)
6. Imperial Chemical Indistries Ltd., Imperial Chemical House, Millbank Londres SW1
7. National Westminster Bank Ltd., 41 Lothbury, Londres EC2
8. Export Credits Guarantee Department, Aldermanbury House, Aldermanbury, Londres EC2
9. Lloyds Bank Limited, 71 Lombard Street, Londres EC3
10. Davy Power-Gas Ltd., Power Gas House, 8 Baker Street, Londres W1M 1DA
11. BP Chemicals International Ltd., Devonshire House, Piccadilly, Londres W1
12. Gas Council, 59 Bryanston Street, Londres W1
13. Woodall-Duckham Ltd., Woodall-Duckham House, The Boulevard, Crawley (Sussex, Angleterre)
14. British Oxygen Company Ltd., Hammersmith House, Londres W6 9DX
15. Petrocarbon Developments Ltd., Petrocarbon House, Sharston Road, Wythenshawe, Manchester M22 4TB (Angleterre)
16. Air Products Ltd., St George's Square, New Malden (Surrey, Angleterre)
17. Humphreys and Glasgow Ltd., 22 Carlisle Place, Londres SW1P 1JA
18. Matthew Hall Engineering Ltd., Matthew Hall House, 101-108 Tottenham Court Poad, Londres W1A 1BT
19. Sim-Chem Ltd., Stockport, Cheshire, SK3 ORZ (Angleterre)
20. Fisons Ltd., Fison House, 9 Grosvenor House, Londres W1X OAH
21. Pilkington Brothers Ltd., Prescot Road, St Helens (Lancashire, Angleterre)
22. The British Chemical Engineering Contractors Association, 1 Regent Street, Londres W1
23. Council of British Manufacturers of Petroleum Equipment, 118 Southwark Street, Londres SE1
24. Tarmac Construction Ltd., Process Engineering Division, Collingwood House, 99 New Cavendish Street, Londres W1
25. Badger Ltd., Turriff Building, Great West Road, Brentford, Middlesex TWH 9BH (Angleterre)

Kohlenstoff-Fasern aus Kohle

Von D. Clutterbuck

Forscher des britischen National Coal Board haben jetzt Methoden entwickelt, um aus Kohle eine Reihe wichtiger Materialien herzustellen, die normalerweise aus Öl gewonnen werden. Bei einem dieser Materialien – Kohlenstoff-Fasern – könnte der NCB-Prozeß zu einer bedeutenden internationalen Absatzsteigerung führen.

Kohlenstoff-Fasern werden normalerweise durch Erhitzen von Polyacrylnitrilfäden hergestellt, selber schon ein teures Material. Für hochwertige Kohlenstoff-Fasern liegt der Preis bei etwa 30 Pfund pro Kilogramm. Kohle hingegen ist ein billigeres Ausgangsmaterial – sofern es gelingt, sie in geeignete Fäden umzuwandeln. Im NCB-Forschungsinstitut in Stoke Orchard bei Cheltenham wird Kohle zu diesem Zweck als erstes auf zweierlei Weise aufgeschlämmt.

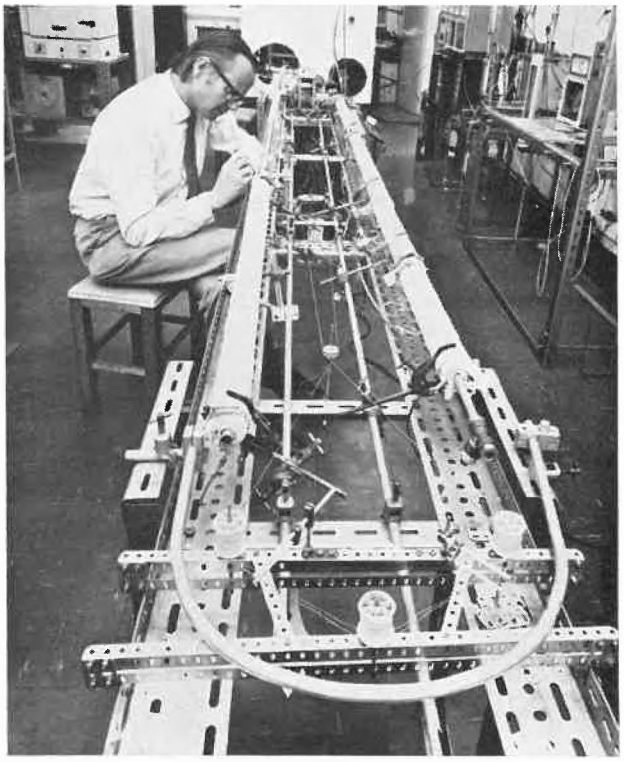
Bei der ersten Methode, die sich im fortgeschritteneren Entwicklungsstadium befindet, wird Kohle mit Anthracenöl bei einem Druck von 3 bis 4 atü und einer Temperatur von rund 450 °C erhitzt. Alle unerwünschten Stoffe und die Öle (die wiederverwendet werden können) werden ausgefiltert.

Bei der zweiten Methode, wiederum unter hohem Druck, wird die Kohle einem Strom von Heißgas oder -dampf ausgesetzt. Sie löst sich auf, wird von dem Gasstrom in einen Kondensator geleitet und ausgefällt.

Um aus der aufgeschlämmten Kohle Kohlenstoff-Fasern herzustellen, verwenden die Wissenschafter im wesentlichen die gleichen Verstreckungs- und Warmbehandlungsverfahren, wie sie bei der üblichen Produktion dieser Fasern benutzt werden. Durch Verstrecken der heißen Aufschlämmung entstehen Fäden mit einer Stärke von 0,005 bis 0,05 mm, die dann bei einer Temperatur von 1000 °C carbonisiert werden. Das Ergebnis ist eine verhältnismäßig schwache Faser, doch durch Carbonisierung bei etwa 2500 °C wurden im NCB bereits stärkere und steifere Fasern hergestellt, als sie sonst erhältlich sind.

Ein weiterer Anwendungsfall für die verflüssigte Kohle ist die Gewinnung von Elektrodenkoks für Lichtbogenöfen. Da flüssige Kohle verhältnismäßig wenige Verunreinigungen enthält, ist sie für diesen Zweck ein geradezu idealer Ausgangsstoff. Die geschlämmte Kohle wird auf rund 550 °C erhitzt und bildet dann eine harte schwarze Masse, die zu Koks ausgeglüht wird. Die Elektrode entsteht durch Hinzufügen eines als Bindemittel dienenden anderen Kohleextrakts.

Auch ein Verfahren zur direkten Gewinnung von Aktivkohle aus Kohle haben die Wissenschafter des National Coal Board entwickelt. Aktivkohle ist eine wichtige Substanz zur Reinigung von Wasser, da sie die meisten in Flüssen und Seen üblichen Verunreinigungen absorbiert. Insbesondere im Wasser von Seen finden sich riesige Mengen von Algen, die ausgefiltert werden müssen, ehe das Wasser als Trinkwasser verwendet werden kann.



Die im Versuchsstadium befindliche Anlage zur Herstellung von Kohlenstoff-Fasern aus Kohle in Stoke Orchard

In Stoke Orchard wird über zerkleinerten Anthrazit überhitzter Dampf geleitet. Nach diesem Prozeß haben die Kohlepartikel eine rund 30mal größere Innenfläche als in unbehandeltem Zustand und sind chemisch stabil. Durch dieses Verfahren wird Aktivkohle so preiswert, daß sie in einer Vielzahl anderer Filteranlagen Verwendung finden könnte – beispielsweise zum Abscheiden von Dämpfen aus Fabrikluft und Schornsteinemissionen. Weitere denkbare Gebiete wären Spezialfilter zur Reinigung von Erdgas und die Verwendung als Additiv bei Zigarettenfiltern.

B.I.

Wirtschaft

1973 gingen der schweizerischen chemischen Industrie Milliarden Franken verloren – ist da Optimismus noch angebracht?

Welchen Umfang die Auswirkungen der Währungskrise 1973 in Wirklichkeit angenommen haben, ist anläßlich der Generalversammlungen der Aktionäre der großen schweizerischen Chemiegesellschaften deutlich zutage getreten.

Die auf die Schwankungen der ausländischen Währungen gegenüber dem Schweizer Franken zurückzuführenden «geringeren Umsatzzahlen» – die auch als Verluste gewertet werden können – belaufen sich auf Milliarden Franken: etwa eine Milliarde für CIBA-GEIGY, 460 Millionen für SANDOZ und proportional ebensoviel für die übrigen, auslandgerichteten großen und mittleren Unternehmen.

Anläßlich der verschiedenen Pressekonferenzen begrüßten die führenden Persönlichkeiten die in starkem Steigen begriffenen Resultate des ersten Quartals 1974. Man darf sich jedoch

nicht dem Glauben hingeben, daß dem Anstieg der Umsatzzahlen (+15 bis 20%) eine Gewinnzunahme im gleichen Ausmaß entsprechen wird.
Langfristig werden diese günstigen Aussichten durch verschiedene Unbekannte «gedämpft»:

- die Gefahr neuer Währungsunruhen
- die Auswirkungen des rückläufigen Geschäftsganges in bedeutenden Abnehmerkreise der Schweizer Chemie (wie etwa die Textil- und Automobilindustrie)
- die Folgen einer Verschärfung des internationalen Protektionismus (Italien, Dänemark usw.) für unsere Ausfuhr
- die Auswirkungen der allgemeinen Teuerung unserer Produkte infolge der internen Inflation und der Kostenexplosion im Sektor Rohstoffe auf unsere Verkäufe

Ist unter diesen Umständen Optimismus noch angebracht? Dr. Louis von Planta, Verwaltungsratspräsident der CIBA-GEIGY, meint es, schreibt er doch in seinem Vorwort zum Jahresbericht:

«Wir verfügen über eine Reihe wichtiger Aktiven – und nicht nur solche, die im Bilanzteil unseres Jahresberichtes erscheinen. Das wichtigste Aktivum sei an die Spitze gestellt: Wir sind in der glücklichen Lage, in der ganzen Welt auf hochqualifizierte Mitarbeiter zählen zu können, die sich in Loyalität mit unserer Firma verbunden fühlen und die sich, oft unter schwierigen Verhältnissen, für die Erreichung der ihnen gesteckten oder von ihnen selbst erarbeiteten Ziele einsetzen.

Zum zweiten stellen wir gute Produkte her, die einem echten Bedarf bei unseren Abnehmern und Verbrauchern und größtenteils auch menschlichen Grundbedürfnissen wie Gesundheit, Ernährung, Kleidung usw. entsprechen.

Sodann steht unsere Forschung auf internationaler Ebene im Bereich unserer Tätigkeitsgebiete an der Spitze der Entwicklung; sie gewährleistet den Anschluß an den wissenschaftlichen und technischen Fortschritt und stellt somit auch den Nachschub an neuen Produkten sicher. Auch besitzen wir dank einer langfristig geplanten Investitionstätigkeit mit Schwerpunkt im Fabrikationsbereich einen weltweit dezentralisierten, modernen und leistungsfähigen Produktionsapparat. Wir glauben ebenfalls über eine Organisation zu verfügen, welche uns eine rasche Anpassung an die jeweils veränderten Situationen gestattet.

Es ist zweifellos diesen positiven Elementen zuzuschreiben, daß die Schwierigkeiten des Berichtsjahres gemeistert werden konnten.

Auch das Jahr 1974 wird uns bestimmt keine Ruhe bringen, doch dürfen wir, gestützt auf die in der Firma vorhandenen Kräfte, der weiteren Entwicklung getrost entgegensehen. Wir sind der festen Überzeugung, daß ein freiheitliches und anpassungsfähiges Wirtschaftssystem für alle Beteiligten, unter Abwägung aller vorhandenen Vor- und Nachteile, die besten Chancen und Möglichkeiten gewährt. Wir sind daher aus unserer gesellschaftlichen Verantwortung heraus gewillt, uns für die Aufrechterhaltung und Weiterentwicklung desselben einzusetzen.»

Diese Äußerungen, so scheint uns, gelten nicht nur für die CIBA-GEIGY, sondern für die Gesamtheit der schweizerischen chemischen Industrie.

Infochemie

Arzneimittel-Exporte der OECD: Die Schweiz an 3. Stelle

Als Versorger des OECD-Raums mit Medikamenten belegt die Eidgenossenschaft hinter der Bundesrepublik Deutschland und Großbritannien den dritten Platz. Dies geht aus den neuesten, auf 1972 bezogenen Außenhandelsstatistiken der OECD (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung) hervor. Die gleiche Rangfolge gilt auch für die Pharmaexporte der OECD-Länder über diesen Wirtschaftsraum hinaus.

1972 hat die Schweiz insgesamt für 955 Millionen Franken Arzneimittel exportiert, was gegenüber dem Vorjahr einen Zuwachs von 9,8% bedeutet. Mehr als die Hälfte davon (nämlich 65%) ging in europäische, 23,8% in asiatische, 10,5% in amerikanische und 6,3% in afrikanische Länder sowie 3,4% nach Australien und Ozeanien.

Alle diese Angaben betreffen ausschließlich die aus der Schweiz ausgeführten pharmazeutischen Fertigprodukte, nicht aber die (anteilmäßig bedeutende) Produktion der schweizerischen Filialunternehmen im Ausland.

Pharma Information

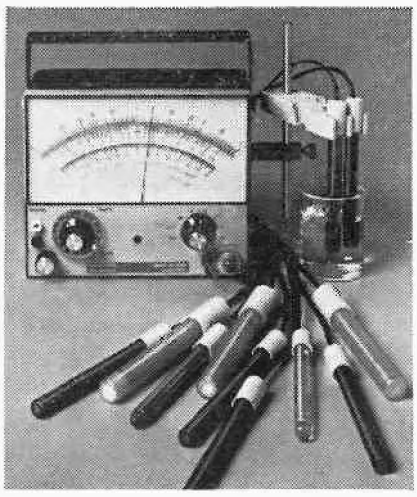
Mitteilungen aus Industrie und Handel

Elektroden und industrielle Meßgeber für die pH-Messung

Zum erstenmal in der Schweiz zeigt Ingold an der Fachmesse «Pro Aqua – Pro Vita» den «Orion-Fluorid-Monitor» zur kontinuierlichen automatischen Überwachung von Fluorid in Trinkwasser und Abwässern. Das Lieferprogramm der Firma *Orion Research* (USA) umfaßt über 20 verschiedene ionenselektive Elektroden. Besonders aktuell ist die gasempfindliche Ammoniak-Elektrode zur Bestimmung von organischem Stickstoff in Kläranlagen, Industrieabwässern, Grundwasser, Erdproben und in biologischen Proben sowie in Nährmitteln. Dazu das neue Digital *p*H/mV-Meter «Orion/801» mit automatischer Eichung.

Weitere Neuheiten aus den USA: Der automatische Wasserprobensammler ISCO zur zeitlich programmierbaren Probeentnahme aus Gewässern, Abwasser und Kanälen.

Von *Instrumentation Laboratory* (Lexington, USA/Milano) zeigt Ingold ferner das neue tragbare *p*H/mV-Meter «IL 275» und das IL-Sauerstoff-Meßsystem als O_2-Schreiber «IG 504» mit sterilisierbarer Elektrode.



Dr. W. Ingold AG, 8006 Zürich



Kompakt-Digital-Datalogger

Der neue Logger «Digitrend 210» bildet ein komplettes Instrumenten-System mit Meßstellenumschaltung, Analog/Digital-Wandlung, Signalaufbereitung, Messung und digitaler Registrierung in physikalischen Einheiten. Er eignet sich speziell zur Verarbeitung von Low-Level-DC-Signalen, wie sie Thermoelemente, Transmitter und andere Millivolt-Meßgeber liefern. Zur Erreichung einer maximalen Genauigkeit werden die Eingangssignale ohne Vorverstärker direkt dem A/D-Wandler zugeführt. Nach jeder Messung wird der Eingang kurzgeschlossen und ein allenfalls aufgetretener Drift durch eine Sample-and-Hold-Schaltung kompensiert. Die damit erreichte innere Genauigkeit liegt bei 0,005% mit 1-μV-Auflösung und Repetierbarkeit. Dank sorgfältigem Aufbau sind auch rauhe Industriebedingungen wie geerdete Thermoelemente und geerdeter BCD-Ausgang der hohen Meßgenauigkeit nicht abträglich. Es können bis zu 100 Meßstellen angeschlossen werden, wobei die Möglichkeit besteht, die Abtastung von unten wie von oben zu begrenzen und einzelne Meßstellen zu überspringen. Im Falle von Temperaturmessungen mit Thermoelementen (Genauigkeit 0,05%, Auflösung 0,1°C) ist die Kaltlötstellen-Kompensation eingebaut. Die Linearisierung der Spannungs-Temperatur-Kurve erfolgt digital durch eine als LSI aufgebaute Read-only-memory-Schaltung und ist damit völlig driftfrei. Ferner erlaubt der Digitrend den Anschluß von zwei verschiedenen Thermoelementgruppen (z.B. Eisen/Konstantan und Chromel/Alumel) sowie einer dritten Gruppe mit linearen Spannungen.

Weitere Optionen bilden eingebaute Kalibrierspannungen auf Meßstelle 00, BCD-Ausgang, Remote Random Access, «Hoch»-und-«Tief»-Alarmmeldung sowie erhöhte Auflösung von 1 μV bzw. 0,1 °C. Die Meßstellenumschaltung erfolgt kontaktlos durch JFET-Transistoren mit einer Spannungsfestigkeit bis 130 V. Ein 6stufiger elektronischer Timer erlaubt die Wahl von Abtast-Intervallzeiten in den Bereichen 0,5 ... 6 Minuten, 5 Minuten ... 1 h oder 1 h ... 24 h. Standardmäßig ist ein 14stelliger Meßwertdrucker für Betrieb mit 76 mm breitem Faltpapier eingebaut, doch sind auch Data Coupler für den Betrieb von Inkremental-Magnetbandgeräten, Streifenlocher, Modem und Schnelldrucker lieferbar.

Dr. K. Witmer Elektronik AG, 8703 Erlenbach

«Pyrogent»®

Unter der Marke «Pyrogent» haben die Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis (Mo., USA), ein neues Reagens in den Handel gebracht. Es wird zur In-vitro-Testmethode beim Nachweis pyrogener Stoffe in verschiedensten Ausgangsmaterialien, Zwischen- und Endprodukten mit Erfolg eingesetzt.

Das neue Präparat «Pyrogent» ist ein Lysat der im *Limulus Polyphemus* (Hufeisenkrabbe) zirkulierenden Amöbozyten. Es hat sich bereits als überaus zuverlässiges Reagens zur Pyrogen-Kontrolle bei der Herstellung von Radiopharmazeutika, Röntgenkontrastmittel, Injektionslösungen, pyrogenfreien Utensilien, Steroiden, Blutfraktionen, Antikörpern, Protein-Hydrolysaten, bewährt. – Bedingt durch die Vielfalt der Produkte (und ständige Neuentwicklungen), die pyrogenfrei sein müssen und diesbezüglich strenge Kontrollen verlangen, können die Arbeiten noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden, um bekannte Produkte vollständig zu ersetzen.

Der «Pyrogent»-Test, der für die laufende Pyrogen-Kontrolle während des Herstellungsprozesses eingesetzt werden soll, erweist sich als einfache, schnelle und sehr zuverlässige Testmethode, die sich zeit- und kostensparend auswirkt.

Vertrieb in der Schweiz durch die Mallinckrodt-Alleinvertretung: Oryx Pharmazeutika AG, Postfach 244, 8025 Zürich

Rationelle und moderne Labor-, Meß- und Regeltechnik

Wir stellen zur Verfügung: *Aus dem Gebiet der Labortechnik*

Ausrüstung kompletter Kläranlagelaboratorien und anderer Wasseruntersuchungslabors unter Berücksichtigung kantonaler und eidgenössischer Richtlinien.

Neue Apparaturen für einfache und zuverlässige Wasseruntersuchung, z.B. für Sauerstoffbestimmung.

«WTW Oxi 56», ein vielseitiges Meßgerät zur gleichzeitigen Bestimmung von gelöstem Sauerstoff, Temperatur, vereinfachter BSB-Bestimmung (alles mit einer Sonde).

«ORI - Barovibrationsmeßgerät» für BSB - Bestimmungen nach barometrischem Prinzip.

«WTW *p*H-Meter».

«*p*H 55», ein neues Klein-*p*H-Meter.

«*p*H 540», ein netzunabhängiges Digital-*p*H-Meter.

«Chemograph M 256», ein Gerät in verbesserter Ausführung, registriert netzfrei nebeneinander entweder *p*H/Temperatur oder Sauerstoff/Temperatur. Ein «Kanalspion» modernster Konzeption.

Probenahmegeräte für Einzelproben, Sammelproben, einfache und aufwendigere Systeme für mengen- und zeitproportionale Probenahme.

«Salvis-Laborequipment» für Wasseruntersuchung (Glühofen, Trockenschränke, Aufschlußapparate).

Aus dem Gebiet der Meß- und Regeltechnik

Neue Serie der WTW-Industriegeräte für *p*H-Sauerstoff- und Leitfähigkeits- (Elektrolytbelastung!) Meß- und Registriergeräte sowie Monitorsysteme (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim).

«Meßstation MS 620» zur kontinuierlichen Überwachung von *p*H / mV, Elektrolytbelastung, Sauerstoffkonzentration und Temperatur mit eingebautem Schreiber oder Digitalanzeige mit Fernübertragung in einem kompakten, tragbaren Kasten.

Leitfähigkeits-, *p*H- und Sauerstoff-Industriegeräte, u.a. zur Verwendung auf Kläranlagen, z.B. um den O_2-Eintrag im Belüftungsbecken zu überwachen oder zu regeln.

WTW-Industriegeräte sind als Kompaktgeräte mit massivem, wasserdichtem Gehäuse oder als Meßzusätze für Schalttafeleinbau (mit Schreiberausgang mit eingeprägtem Strom) ausgeführt.

K. Schneider & Co. AG, vorm. J. E. Gerber & Co., 8031 Zürich

Notizen

Verfahren zur Beurteilung der Zähigkeit von Werkstoffen

Sprödbruch in einem Bauteil tritt dann auf, wenn an der Spitze eines vorhandenen Risses eine kritische plastische Verformung erreicht wird. Ein Maß für diesen kritischen Wert ist die dort in Richtung der größten Schubspannung auftretende 45-Grad-Gleitstufe («stretch zone»). Sie ist im Rasterelektronenmikroskop deutlich erkennbar. Messungen an Bruchzähigkeitsproben erbrachten eine eindeutige Korrelation zu den nach ASTM E 399 bestimmten K_{IC}-Werten. Die Methode der quantitativen Fraktographie, zusammen mit einer elastoplastischen Theorie der Rißaufweitung (COD), ist ein geeignetes Verfahren zur Beurteilung der Zähigkeit von Werkstoffen. BBC

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1974–1976

Der an der Generalversammlung vom 9. Februar 1974 für eine Amtsdauer von drei Jahren neu gewählte Vorstand hat sich an seiner Sitzung vom 30. März 1974 wie folgt konstituiert:

Ehrenpräsident: Dr. M. Lüthi, 3400 Burgdorf
Präsident: Dr. M. Rutishauser, 4708 Luterbach
Vizepräsident: Prof. Dr. T. Gäumann, 1000 Lausanne
Quästor: W. Burri, Ing. Chem., 6006 Luzern
Aktuar: P. Koller, dipl. Chem. HTL, 9000 St. Gallen

Beisitzer: PD Dr. B. Böhlen, 4922 Bützberg
Dr. J. Druey, 4000 Basel
Prof. Dr. W. Richarz, 8006 Zürich
L. Scheck, dipl. Chem. HTL, 4336 Kaisten
Prof. Dr. E. Schumacher, 3000 Bern
Prof. Dr. W. Simon, 8006 Zürich

Sekretariat: E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt, Höschgasse 53, 8008 Zürich, Tel. 01 32 90 69

Chronik

Ehrungen

Preise der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Anläßlich der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 3. Mai 1974 wurden die folgenden Preise vergeben: Der *Werner-Preis mit Medaille* wurde Dr. *H.-J. Hansen*, Institut de Chimie Organique, Université Fribourg, für seine Arbeiten auf dem Gebiet der molekularen Umlagerungen und der Photochemie von Heterozyklen verliehen. Dr. *C. Ganter*, Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich, erhielt den *Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit Werner-Medaille* für seine Beiträge zur Synthese von neuartigen Heterozyklen.

Eggert-Preis. Anläßlich eines Eggert-Gedächtnis-Kolloquiums in Zürich wurde am 16. Mai 1974 erstmals der Eggert-Preis verliehen. Dr. M. Lüthi, Präsident des Stiftungsrates des Eggert-Preis-Fonds, überreichte den Preis Dr. *Josef Karrer*, Typon AG, Burgdorf, für seine Arbeiten über den Mechanismus des Einsetzens der Entwicklung an den Silberhalogenid-Kristallen einer photographischen Emulsion. Es wurde dabei bewiesen, daß die Entwicklung von Anfang an einen Elektrodenprozeß darstellt.

Anläßlich ihrer 141. Stiftungsfeier verlieh die Universität Zürich Prof. Dr. *Luitzen Osterhoff*, Universität Leiden, für seine Arbeiten über den Zusammenhang zwischen Tereometrie und elektronischem Aufbau von Molekülen und für seine Beiträge und Impulse zur theoretischen organischen Chemie, den Titel eines Ehrendoktors.

Ernennungen

Universität Basel. Die Medizinische Fakultät hat Dr. *Hermann Bartels*, Zentrale Funktion Forschung der Ciba-Geigy AG, Basel, die Venia docendi für Klinische Chemie erteilt. – PD Dr. *Peter Bärtschi* erhielt einen Lehrauftrag für Physikalische Chemie.

Universität Genf. Dr. *Bernard Allet* wurde zum Assistenzprofessor für Molekularbiologie ernannt. – Dr. *Mool Chand Mehra* wurde für die Zeit vom 1. Juni 1974 bis 31. Januar 1975 als Gastprofessor am Département de chimie minérale et analytique eingeladen.

Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne. Der Bundesrat hat Dr. *Roland Charles Fivaz*, dipl. Ing.-Phys., zur Zeit außerordentlicher Professor für angewandte Physik an der EPF Lausanne, zum Ordinarius für das gleiche Lehrgebiet befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. *Thomas Leisinger*, Assistenzprofessor, wurde zum Extraordinarius für Mikrobiologie befördert. – *William Lowrie*, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lamont-Doherty Geological Observatory der Columbia-Universität, wurde zum außerordentlichen Professor für Geophysik gewählt.

Geschäftsleitung der Ciba-Geigy AG, Basel. Der Verwaltungsrat der Ciba-Geigy AG, Basel, hat davon Kenntnis genommen, daß Prof. Dr. *R. Geigy* und Dr. *E. Hockenjos* aus Alters- bzw. aus Gesundheitsgründen auf das Datum der Generalversammlung vom 30. Mai 1974 ihren Rücktritt als Mitglieder des Verwaltungsrates erklärt haben. Der Verwaltungsrat wird der Generalversammlung beantragen, Dr. *W. G. Stoll*, bisher Mitglied der Konzernleitung, in den Verwaltungsrat der Ciba-Geigy AG zu wählen. Als Nachfolger von Dr. Stoll in der Konzernleitung ernennt der Verwaltungsrat Dr. *H. J. Heller*, bisher Leiter der Zentralen Forschung in der ZF Forschung, zum Mitglied der Konzernleitung. Als Nachfolger von Dr. Stoll in seiner Eigenschaft als Bereichsleiter ernennt der Verwaltungsrat Dr. *P. Rhyner*, bisher Forschungsleiter der Division Farbstoffe und Chemikalien, zum neuen Leiter der zentralen Funktion Forschung. Dr. Rhyner wird in Personalunion auch die Leitung der Forschungsdienste in der ZF Forschung übernehmen. Als neues Mitglied der Divisionsleitung FC wird Dr. *H. Ackermann*, bisher Leiter der Forschungsdienste in der ZF Forschung, die Forschungsleitung in der Division Farbstoffe und Chemikalien übernehmen.

Rücktritt

Universität Genf. Auf den 30. September 1974 wird Prof. Dr. *Denys Monnier*, Ordinarius für Anorganische und Analytische Chemie, in den Ruhestand treten.

Gestorben

Professor Franz Borbély. Im 74. Lebensjahr ist Franz Borbély, Professor Dr. med. und Dr. h. c. der Universität Zürich, Begründer und erster ärztlicher Leiter des Toxikologischen Informationszentrums in Zürich, gestorben. Professor Borbély, der 1944 aus Ungarn in die Schweiz gekommen war, baute eine umfassende Dokumentation über giftige Stoffe und deren Wirkungen auf. Mit Unterstützung des Schweizerischen Apothekervereins gelang es ihm 1966, das Schweizerische Toxikologische Informationszentrum ins Leben zu rufen. Auch an den Vorarbeiten für das neue eidgenössische Giftgesetz war er maßgeblich beteiligt. Neben seiner Tätigkeit als Forscher und Lehrer war er Mitherausgeber des *Internationalen Archivs für Arbeitsmedizin*, und er führte an der Medizinischen Poliklinik des Kantonsspitals Zürich eine toxikologische Sprechstunde.

Professor Hubert Bloch. Am 18. Mai 1974 ist unerwartet im Alter von 61 Jahren Professor Dr. med. Hubert Bloch gestorben. Der Verstorbene war zuerst an der Universität Basel tätig. Von 1950 bis 1956 leitete er als Direktor das Forschungszentrum der Weltgesundheitsorganisation für Tuberkulose-Immunisierung in Kopenhagen. Dann folgte er einem Ruf als Ordinarius und Leiter des Mikrobiologischen Instituts der Universität Pittsburgh. 1961 übertrug ihm die Ciba AG in Basel die Leitung der pharmazeutischen Forschung. 1969 übernahm er von den Firmen Ciba AG und J. R. Geigy AG den Auftrag, ein biologisches Grundlagen-Forschungsinstitut aufzubauen. Er führte dieses seither als Ciba-Geigy-Institution unter dem Namen «Friedrich-Miescher-Institut». 1962 wurde er zum Extraordinarius für Mikrobiologie und Immunitätslehre an der Universität Basel ernannt. Seit 1963 gehörte er auch dem Forschungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 20. Juni: Prof. Dr. *Th. Leisinger* (Mikrobiologisches Institut der ETH, Zürich), Evolution von Stoffwechselwegen bei Mikroorganismen (16.45 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 21. Juni: Prof. Dr. *F. Stöckli* (Institut de chimie, Université de Neuchâtel), Adsorption einfacher Molekeln an Graphit und in Aktivkohle. – 5. Juli: Jahresversammlung, anschließend Vortrag von Prof. Dr. *H. Werner* (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Neues aus der Chemie der Cyclopentadienyl-Metallkomplexe (17.15 Uhr im mittleren Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 18. Juni: Dr. *E. A. Koerner von Gustorf* (Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim an der Ruhr), Präparative und mechanistische Aspekte der metallorganischen Photochemie (17.15 Uhr im Auditorium des neuen Chemiegebäudes der Universität).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles – Section Chimie. 25. Juni: Professor *L. Caglioti* (Faculté de pharmacie, Université de Rome), Recent Progress in the Chemistry of Hydrazine Derivatives (17.30 h. à l'Auditoire XII, Ecole de chimie de l'Université).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 27. Juni: Ir. *I. van Engeland* (Agfa-Gevaert NV, Mortsel-Antwerpen), Möglichkeiten der Halbtonentwicklung in der Elektrophotographie. – 11. Juli: Dr. *G. Zinsmeister* (Balzers AG, Balzers), Neue Ergebnisse der Theorie der Kondensation dünner Schichten (17.15 Uhr im Hörsaal F 82, Clausiusstraße 25).

Chemische Gesellschaft Zürich. 19. Juni: Prof. Dr. *E. A. Körner von Gustorf* (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr), Photochemie und Metallatom-Reaktionen. Zwei komplementäre Methoden in der präparativen metallorganischen Chemie. – 26. Juni: Paul-Karrer-Vorlesung. Prof. Dr. *V. Prelog* (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Die Chiralität als Grundlage der Stereochemie. – 3. Juli: Prof. Dr. *M. Schlosser* (Institut de chimie organique, Université de Lausanne), Möglichkeiten zur Steuerung organometallischer Reaktivität. (Die Vorträge vom 19. Juni und 3. Juli finden um 17.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität statt. Die Paul-Karrer-Vorlesung vom 26. Juni wird um 18.15 Uhr in der Aula der Universität abgehalten.)

Ausland

Cycle de perfectionnement

L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg et l'Ecole Nationale des Arts et Industries de Strasbourg organisent du 23 au 27 septembre 1974 un cycle de perfectionnement destiné aux ingénieurs occupant déjà une situation dans l'Industrie.

Le thème suivant a été retenu cette année:

Peintures et vernis

Renseignements: ENSCS, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg, Téléphone 363002, poste 306

Berichte Informationen

Einweihung der ETH Hönggerberg*

An der Einweihungsfeier der neuen Unterrichtsgebäude der Eidgenössischen Technischen Hochschule am 10. Mai 1974 auf dem Hönggerberg begrüßte der Schulratspräsident Dr. *Jakob Burckhardt* Bundesrat *Hans Hürlimann,* Alt-Bundesrat *Hans-Peter Tschudi,* Kantonsratspräsident *Willy Walker,* Stadtpräsident *Sigmund Widmer,* Stadtrat *Jakob Baur,* die Regierungsräte Dr. *Alfred Gilgen* und Dr. *Jörg Ursprung* sowie zahlreiche weitere Vertreter von Parlamenten und Behörden, schweizerischen und ausländischen Hochschulen und der Wirtschaft. Er hob besonders die Verdienste der Alt-Bundesräte *Philipp Etter* und *Tschudi* und seines Vorgängers *Hans Pallmann* für die Verwirklichung der ETH Hönggerberg hervor.

Bundesrat Hürlimann

verwies in seiner Ansprache auf die Änderung im öffentlichen Klima um Wissenschaft und Forschung in den fünfzehn Jahren, seit mit dem Bau des zweiten Zentrums der ETH begonnen worden ist. Während damals der verstärkte Ausbau der Hochschulen unbestritten Priorität gehabt habe, sei heute die Finanzierung ebenso in Frage gestellt, wie der Sinn des technischen Fortschritts angezweifelt werde. Gerade dessen negative Begleiterscheinungen machen aber nach der Überzeugung des EDI-Vorstehers notwendig, Wissenschaft und Forschung und deren Übertragung in Lehre und Praxis zu fördern. «Der Gefährdung des Menschen durch die technisch-zivilisatorische Entwicklung kann nur durch die Wissenschaft selbst Einhalt geboten werden, freilich nicht dadurch, daß die Forscher aufhören, sich um neue Erkenntnisse und Entdeckungen zu bemühen, vielmehr durch eine bewußtere Ausrichtung ihres Tuns auf die konkreten Bedürfnisse des heutigen Menschen ...» Doch sind wir zwar zunehmend auf den Beitrag der Wissenschaft angewiesen, wenn es die drängenden öffentlichen Probleme zu meistern gilt, aber wir kommen «nicht daran vorbei, im Rahmen einer Forschungspolitik, Ziele und Prioritäten zu setzen». Sorgfältige Planung und Koordinierung müßten die optimale Nutzung der Mittel sicherstellen, aber ebenso gelte es – wie im Forschungsbericht des Wissenschaftsrates

* Unter dem Titel «Beginn des Unterrichtsbetriebes der ETH Zürich auf dem Hönggerberg» *(Chimia 27* [1973] 683, Heft 12/73) haben wir über die Gebäulichkeiten und Institute auf dem Hönggerberg berichtet.

gesagt –, die «Voraussetzungen zu schaffen, damit die Forschung von unbestreitbarer wissenschaftlicher, staatspolitischer oder wirtschaftlicher Bedeutung gedeihen kann».

In seinem Referat «Zur Problematik der Hochschulplanung» umriß

der Präsident der ETH Zürich
Professor Heinrich Ursprung

die enormen Schwierigkeiten, wenn Zielsetzungen und Bedürfnisprognosen für die akademische Zukunft festzulegen sind. In finanzieller Hinsicht liege es beim Parlament, über den Anteil von Unterricht und Forschung am Sozialprodukt zu entscheiden. Die Hochschulen ihrerseits müßten ihren eigenen absoluten Wert dokumentieren. Die Verschlechterung der öffentlichen Finanzen führe nun allerdings für die ETH Zürich – abgesehen vom Personalstopp – nach neuen Richtlinien der Finanzverwaltung zu einem realen Abbau der Aufwendungen in den nächsten fünf Jahren. (Unter der Annahme der – allerdings staatspolitisch katastrophalen – Teuerungsrate von 10% wären es 1979 real 23% weniger als 1974.) Tritt diese Wende vom Hochschulausbau zur Schrumpfung tatsächlich ein, dann könne dies nicht durch Rationalisierung und Umstrukturierung wettgemacht werden, sondern nur durch Verzicht auf manche bestehende Tätigkeiten. Gemeinsame Planung und akademisch sinnvolle Koordination aller Hochschulen in der Schweiz sei daher unerläßlich.

Professor Georg Busch
Vorsteher des Laboratoriums für Festkörperphysik

sprach über die Entwicklung der Physik an der ETH Zürich, die durch viele berühmte Namen wie Einstein, Debye, Pauli und Scherrer geprägt ist. Professor Busch erstattete im Namen der rund 500 Dozenten und Mitarbeiter der ETH Hönggerberg den Dank an Volk und Parlament für die großzügige Konzeption der Bauten, die ausgezeichnete Forschungsbedingungen, aber auch ein gutes menschliches Klima ermöglichen. Diese Feststellungen bestätigte auch

der Präsident des Abteilungsrates Mathematik und Physik
Dr. Hans-Ruedi Ott

der sich anderseits ähnlich wie sein Vorredner gegen eine zu starke administrative Belastung der Dozenten wandte, die den Kontakt mit den Studierenden zeitlich erschwere.

Professor Albert H. Steiner

präsentierte die städtebaulichen Aspekte seines wohlgelungenen Werkes, das neben der Energiezentrale die Forschungsgebäude *Kernphysik* (in Betrieb seit 1965), *Technische Physik* und Abteilung für industrielle Forschung (1967), *Festkörperphysik* (1970), *Molekularbiologie und Biophysik* (1971), zum Teil mit Nebengebäuden, und das Unterrichtszentrum umfaßt. Zum Unterrichtskomplex gehören das seit Wintersemester 1973/74 von rund 1100 Studenten fast aller Abteilungen besuchte große und das kleine *Hörsaalgebäude,* das *Praktikumhochhaus,* das *Zentralgebäude* (mit *Physikdepartement* und Bibliothek), der Verwaltungstrakt und die vom *SV-Service* (Schweizer Verband Volksdienst) betriebene sechshundertplätzige Mensa.

Das Bauprojekt wurde von Professor Steiner in Arbeitsgemeinschaft mit W. Gehry (Mitarbeiter: A. Stocker) 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. Ein Ausbau gleichen Umfangs wäre im Zürcher Hochschulquartier räumlich und städtebaulich unmöglich gewesen. Die Ausführung lag bei der Eidgenössischen Baukreisdirektion V, in Zusammenarbeit mit der Sektion Bauten der ETH Zürich.

Die Kosten dieser Physikbauten mit der Energiezentrale von zusammen rund 70 000 m² Bruttogeschoßfläche betragen inklusive Teuerung rund 240 Millionen Franken, wobei die beanspruchte Teuerungsrate gegenüber den Botschaften von 1961 und 1965 nur rund 8% ausmacht, gegenüber einer effektiven Bauteuerung von 65% während der langen Bauzeit. Für den Landerwerb von 46 ha hatten die eidgenössischen Räte 1959 35 Millionen Franken bewilligt.

Infolge der Finanzknappheit wurde ein Teil der Bauten zurückgestellt. Mehrere Institute wurden deshalb zusätzlich einquartiert: die *Atmosphärenphysik, Hochenergiephysik, Geophysik* und *Schweizerischer Erdbebendienst, Optik* sowie die Positronengruppe der Festkörperphysik (im Praktikumsgebäude); die *Zellbiologie* (bei der Technischen Physik).

Auch in den weiteren Bauten im westlichen Teil des Areals, die ursprünglich als Gebäude für die *Bau-, Kultur- und Vermessungsingenieure* bezeichnet wurden (in der Botschaft von 1970 mit einem Kredit von 153 Millionen), wird zusätzlich die große Abteilung für *Architektur* mit ihren Instituten untergebracht werden (Fertigstellung 1976).

Für die Öffentlichkeit folgte am Samstag ein *Tag der offenen Türen.* PLK

Inbetriebnahme einer Erdgasleitung der Swissgas

Drei Jahre nach ihrer Gründung konnte die Swissgas und Anlagen in Mittelland und Jura im Rahmen einer Feier auf Schloß Lenzburg und in Staffelbach dem Betrieb übergeben. Es handelt sich dabei um die beiden Erdgasleitungen Ost und West sowie die Zollmeß- und Abgabestationen in Staffelbach AG, Ruswil LU und Zeiningen bei Möri. Die beiden Leitungsstränge Ost und West sowie die dazugehörigen Anlagen sind *Teilstücke* des Gesamtkonzeptes der von der Swissgas geplanten Mittellandtransversale. Diese soll in einer späteren Ausbauetappe vervollständigt werden.

Zu den Anlagen der Swissgas gehören ferner die Rhonetalleitung, welche die internationale Transitleitung bei Obergesteln VS verläßt und nach Bex hinunter zum neuen westschweizerischen Regionalnetz der Gaznat führt. Diese beiden Bestandteile der gaswirtschaftlichen Infrastruktur der Schweiz wurden am 25. Juli dieses Jahres in Aigle offiziell eingeweiht.

Der Grundstein zu diesem Werk – so führte der Präsident der Swissgas

alt Stadtrat Thommann

an der offiziellen Einweihungsfeier aus – wurde am 14. Februar 1971 mit der Unterzeichnung des Vertragswerkes über den Erdgastransit von Holland nach Italien durch die Schweiz zwischen der schweizerischen Gaswirtschaft und der italienischen SNAM SPA gelegt. Damit wurden der Schweiz Bezugsrechte von 500 Millionen m³ Erdgas pro Jahr aus Holland gesichert. In der Zwischenzeit konnten weitere Vertragswerke abgeschlossen werden, welche den Bezug zusätzlicher Mengen ermöglichen. Somit steht die Swissgas heute am Ende einer ersten Ausbauphase sowie gleichzeitig mitten in der Gestaltung ihres weiteren Ausbaus.

Dr. Jean-Pierre Lauper
Delegierter des Verwaltungsrates der Swissgas

skizzierte kurz die Aufgaben der Gesellschaft, welche auf schweizerischer sowie auf internationaler Ebene liegen. In ihrer Unternehmensphilosophie versteht sich die Swissgas als ein Dienstleistungsbetrieb im Interesse der öffentlichen Energieversorgung auf dem Sektor der Gaswirtschaft. Demzufolge ist sie zwar zu einem privatwirtschaftlichen Handel verpflichtet; ihr wirtschaftlicher Erfolg liegt jedoch nicht in einer Gewinnmaximierung, sondern in einer Kostenminimierung.

In kurzer Zeit ist die Swissgas Partner von großangelegten europäischen Projekten geworden und wirkt in verschiedenen europäischen Konsortien, Vertragswerken und Gesellschaften mit. Die Arbeit am NAM / SNAM-Swissgas-Vertragswerk für den Bezug von holländischem Erdgas ab Transitleitung bezieht sich auf die Gegenwart mit einer Perspektive auf zwei Jahrzehnte hinaus. Gleichzeitig wird mit der Bearbeitung der Vertragswerke im Zusammenhang mit dem Algeriengeschäft ein Zeitabschnitt ins Auge gefaßt, welcher vom Ende der siebziger Jahre an bis gegen die Jahrtausendwende reicht. Und schließlich werden Kontakte angebahnt und verfolgt, welche von den achtziger Jahren an über das Jahr 2000 hinaus ihre Auswirkungen haben sollen. Diese neuen Dimensionen stellen die schweizerischen Gasversorgungsunternehmen vor völlig neue Bedingungen, soweit sie von der Erdgasintegration erfaßt werden. Waren sie früher in ihrem lokalen Bereich gänzlich autonom, so haben sie sich später auf eine regionale Zusammenarbeit eingestellt. Heute sind sie nun in einen gesamtschweizerischen Komplex eingegliedert, der seinerseits in weitgespannten internationalen Zusammenhängen steht.

Dr. Walter Hunzinger
Delegierter des Verwaltungsrates der Gasverband Mittelland AG

wies darauf hin, daß die verfügbaren Erdgasmengen nach wirtschaftlichen und ökologischen Gesichtspunkten bestmöglich abgesetzt werden müssen. Es bedürfe bedeutender Anstrengungen seitens der Gasversorgungsunternehmen, derart außergewöhnliche Zuwachsraten zu verkraften, wie sie in den letzten Jahren erreicht wurden und wie sie nach Inbetriebnahme der Swissgas-Leitungen nun zusätzlich zur Verfügung stehen. «Die unternehmerische, marktwirtschaftliche Handlungsweise wird auch für die kommunalen Gaswerke eine Notwendigkeit.» Als Vertreter der Landesregierung betonte *Dr. H. R. Siegrist,* Direktor des Eidgenössischen Amtes für Energiewirtschaft, daß die Erdgasversorgung im Rahmen der Politik der energiewirtschaftlichen Diversifikation ihren Platz in der Energieversorgung unseres Landes hat.

NZZ

Zwei Millionen Franken täglich

Zwei Millionen Franken (1,75 Millionen DM) betrug schon vor einiger Zeit der tägliche Forschungsaufwand der drei größten Schweizer Pharmaunternehmen. Dieser Betrag ist größer als die Aufwendungen für alle schweizerischen Hochschulen zusammengenommen.

Das ist nur eine von vielen Zahlen und Tatsachen, die aus der soeben von der Pharma Information in Basel veröffentlichten Schrift *Forschungsergebnisse der schweizerischen pharmazeutischen Industrie* ersichtlich sind. Ihr Verfasser, *Jean Druey,* leitender Wissenschafter in der Forschungsorganisation der CIBA-GEIGY AG Basel weist vor allem auf den universellen Charakter der Heilmittelforschung hin: Wo immer Früchte gereift sind, breiten sich die neuen Erkenntnisse zu neuem Wachstum aus. Bei diesem weltweiten Geben und Nehmen konnte die kleine Schweiz schon so manchen befruchtenden Beitrag leisten.

Galt früher bei dieser Forschungsarbeit vor allem das Prinzip «Probieren geht über Studieren», so wendet sie sich heute immer mehr von der reinen Empirik ab und der gezielten Grundlagenforschung zu. Im Vordergrund steht hier die Molekularbiologie und die Immunologie. Dieser Weg ist zwar langwierig und aufwendig, wird aber letzten Endes seine Früchte tragen in Form von bahnbrechenden Entwicklungen, die kranken Menschen auf der ganzen Welt zugute kommen – nicht zuletzt auch in den Entwicklungsländern.

So wurden und werden z. B. auf dem Gebiet der Antibiotika einerseits neue Methoden der Synthetisierung erarbeitet und andererseits neue Pilzstämme herangezogen. Bei der ebenfalls infektionshemmenden Sulfagruppe konnte ein neues Kombinationspräparat mit sowohl stärkerer als auch breiterer Wirkung entwickelt werden. Die psychisch wirksamen Medikamente sind heute schon so vielfältig geworden, daß sie dem Arzt eine individuell nach Maß ausgewählte und dosierte Behandlung ermöglichen. Ganz neue therapeutische Möglichkeiten eröffnen die Prostaglandine, jene «Mehrzweckhormone der Zukunft», bei denen die Forschung noch am Anfang eines zweifellos langen, aber offenbar sehr vielversprechenden Weges steht.

Allgemein haben die neuen Möglichkeiten der Synthetik große Fortschritte gebracht, mußten doch früher manchmal einige Milligramme von Wirksubstanz aus vielen Zentnern von Rohmaterial extrahiert werden.

Das sind nur einige Beispiele aus der Liste der Aktivposten, die diese Bilanz der industriellen Pharmaforschung aufzuweisen hat. Allein, es ist eine ganze Reihe von Hindernissen, welche sich heute diesen Forschungsbemühungen in den Weg stellt. Kürzlich mußte beispielsweise eine Basler Firma der amerikanischen Arzneimittelbehörde eine wissenschaftliche Dokumentation von 400000 Seiten Umfang unterbreiten, um die Zulassung eines einzigen neuen Präparats zu erreichen. Doch weder solche noch andere Schwierigkeiten werden die schweizerische Pharmaindustrie daran hindern, ihre intensive Forschungstätigkeit aufrechtzuerhalten, ist sie doch ein unabdingbarer Garant für den Fortschritt im Kampf gegen bisher unbesiegte Krankheiten.

Ph. I.

Eines der größten Reaktordruckgefäße Europas für das Kernenergiewerk Leibstadt

Die General Electric Technical Services Co. (GETSCO), Zürich, Generalunternehmer für den nuklearen Teil des 940-MWe-Siedewasserreaktors Leibstadt, erteilte Sulzer als Managing-Partner des Konsortiums Sulzer / RN den Auftrag für Lieferung und Baustellenmontage des Reaktordruckgefäßes. Innendurchmesser des Druckgefäßes 6110 mm, Gesamthöhe über Deckel 21970 mm, Wanddicke 152/182 mm, 18/8-Plattierung 4 mm, Gesamtgewicht 650 t.

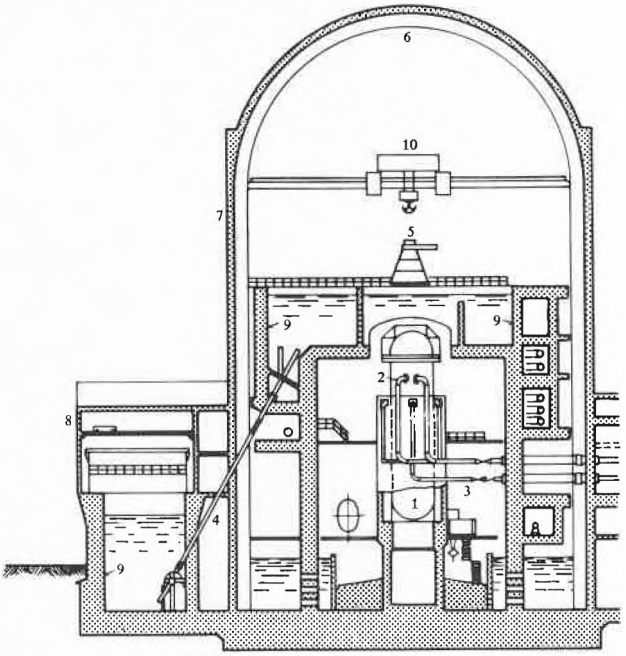


Abb. 1. Schema des Kernkraftwerkes Leibstadt

1 Reaktordruckgefäß
2 Frischdampfleitung
3 Speisewasserleitung
4 Brennelement-Transportrohr
5 Brennelement-Wechselmaschine
6 Sicherheitsbehälter (Containment)
7 Reaktorgebäude
8 Brennelement-Lagergebäude
9 Brennelement-Beckenauskleidungen
10 Polarkran

Das Gefäß ist ausgelegt für einen Betriebsdruck von 86 bar, bei einer Temperatur von 302° C. Die Innenflächen werden mit austenitischem Stahl durch Auftragsschweißung ausgekleidet.

Der Transport des Druckgefäßes erfolgt in sechs Teilen, auf der Straße und auf dem Rhein. Die einzelnen Teile werden auf der Baustelle unter werkstattmäßigen Bedingungen zusammengeschweißt.

Das Reaktordruckgefäß für das Kernenergiewerk Leibstadt gehört zu den größten und schwersten bisher in Europa hergestellten Reaktorkomponenten. s.

XII. Fatipec-Kongreß in Garmisch-Partenkirchen

12. bis 18. Mai 1974

1100 Kongreßgäste aus 26 Ländern trafen sich in Garmisch-Partenkirchen zu einem von der Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstalteten internationalen Kongreß, um über die Ergebnisse ihrer Arbeiten auf dem Lack- und Farbengebiet zu berichten. Während man es aber bei früheren Gelegenheiten ähnlicher Art dabei bewenden lassen konnte, erzielte Fortschritte allein in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht zu bewerten, kommen heute Gesichtspunkte des Umweltschutzes und der notwendig gewordenen Sparsamkeit in der Verwendung von Rohstoffen und Energie hinzu. Das Kongreßprogramm zeigte das mit überraschender Deutlichkeit.

Wenn viel benötigte Rohstoffe nicht mehr im gewohnten Maß zur Verfügung stehen, muß man für die Gebrauchsgegenstände des täglichen Lebens eine größere Dauerhaftigkeit anstreben. In vielen Fällen werden Lacke und andere Oberflächenbeschichtungen dazu Nennenswertes beitragen können. Größere Schichtdicken und verbesserte Beständigkeit der Anstriche werden infolgedessen stärker gefragt sein als bisher. Knappere Rohstoffe bedeuten aber auch, daß bestimmte Komponenten, die man heute bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben verwendet, nicht mehr in ausreichendem Maße vorhanden sind. Da jeder Lack dank den vielfältigen Ansprüchen, die man an seine Eigenschaften stellt, ein mühsam ausgetüftelter chemischer Balanceakt ist, bedarf es sorgfältiger Untersuchungen, ehe man sicher sein kann, daß die Verwendung eines Ersatzproduktes seine Qualität nicht beeinträchtigt.

Nicht nur an diesem Beispiel zeigt sich, daß Technik und Wissenschaft, und hier vor allem die Chemie (denn alle Welt besteht nun einmal aus Atomen und Molekülen), mit dem Beginn von Rohstoff-, Energie- und Umweltkrise nicht etwa ausgespielt haben, sondern ihre eigentliche Bewährungsprobe erst beginnen. Was in Zukunft Fortschritt heißt, wird vielleicht weniger spektakulär sein, aber es wird dem Nutzen aller dienen.

GDCh

Bücher

The hydrophobic effect. Von *C. Tanford.* 208 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 6.25.

Es ist für den Chemiker eine Selbstverständlichkeit, daß z. B. Kohlenwasserstoffe in Wasser kaum löslich sind. Weniger bekannt ist die Tatsache, daß die Ausbildung eines Kohlenwasserstoff–H_2O-Komplexes enthalpisch eigentlich begünstigt wäre und sich nur deshalb nicht bilden kann, weil dies zu einer merklichen Erniedrigung der Entropie und damit zu einer Erhöhung der freien Energie führt. Dieser «hydrophobe Effekt» beruht somit vielmehr auf der Beeinflussung der Wasser-Struktur durch organische Moleküle als auf der direkten Bindung von Wasser-Molekülen an das organische Molekül. Er ist die Grundlage einer ganzen Reihe von Phänomenen, welche letztlich bei Lebensprozessen an biologischen Membranen von entscheidender Bedeutung sind. – Tanford hat den löblichen Versuch unternommen, das erst seit etwa zwanzig Jahren richtig verstandene Phänomen erstmals einheitlich in seiner ganzen Breite darzustellen. In den ersten 5 Kapiteln befaßt er sich eingehend mit den thermodynamischen Grundlagen hydrophober Wechselwirkungen, wobei er sich hauptsächlich auf genaue Meßdaten an einfachen Kohlenwasserstoffen stützt. Den Hauptteil dieser Einleitung widmet er jedoch im 5. Kapitel den außerordentlichen Strukturverhältnissen von Wasser, welche den eigentlichen Schlüssel zum Verständnis des hydrophoben Effekts darstellen. Es folgen dann 5 Kapitel über Micellen (Einleitung, Thermodynamik, Micellgröße, Micellformen und gemischte Micellen), wobei in erster Linie Beispiele aus der Stoffklasse der oberflächenaktiven Detergentien herangezogen werden. Eine kurze Beschreibung von Monolayern leitet dann über in den biochemischen Bereich mit 2 Kapiteln über biologische Lipide und 4 Kapiteln über Proteine. Tanford ist von Hause aus Proteinchemiker, und es verwundert kaum, wenn er diesen 4 Kapiteln fast einen Viertel des Buches widmet. Er zeigt hier, wie entscheidend die hydrophoben Wechselwirkungen bereits bei der Ausbildung der Tertiärstruktur von Proteinen sind. Den Schwerpunkt bilden dann allerdings die Lipoproteine, die zu den beiden Schlußkapiteln über biologische Membranen überleiten. – Das Buch ist offensichtlich an alle jene gerichtet, welche an biologischen Strukturen (speziell Membranen) und deren Funktionen arbeiten. Ihnen möchte es die grundlegenden Verhältnisse der Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten und dem Wasser in thermodynamischer Sicht vor Augen führen. In diesem Sinn ist das Werk sehr wertvoll und sehr zu empfehlen. P. Zahler

Festkörperchemie. Herausgeber: *V. Boldyrev* und *K. Meyer.* 565 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1973. Gebunden 85,– M.

In 28 in sich geschlossenen Beiträgen geben Autoren aus der UdSSR, Polen, der Tschechoslowakei, der DDR, Bulgarien, Rumänien und Ungarn einen Überblick über den Stand der Festkörperchemie. Reaktionen in und an festen Stoffen, ihr Mechanismus und ihre Zeitgesetze stehen im Vordergrund. Der Blickwinkel richtet sich, ausgehend von Arbeiten von Tammann, Hedvall und Hüttig, teils auf die grundlegenderen Erkenntnisse, teils auf eher anwendungsnahe Systeme. Zunächst erörtern in einem 1. Teil (Grundlagen und allgemeine Probleme) Süptitz und Teltow Punktdefekte, während sich Boldyrev und Meyer mit Kristallbaufehlern befassen. Ein weiterer Aufsatz behandelt Diffusionsprozesse. Im 2. Teil (Spezielle Methoden) werden u. a. markierte Atome, Mößbauer-Spektroskopie, IR-Spektren, dielektrische Methoden usw. vorgestellt. Im 3. Teil (Reaktionen in Oxidsystemen) folgen eine Anzahl von Einzelstudien über technisch wichtige Oxide, darunter ein Aufsatz von Kleinert über Spinelle und insbesondere

ilmac

6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie
4. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsreihen)
10. bis 14. September 1974 in Basel

Ferrite. Der 4. Teil (Spezielle Festkörperreaktionen) schließt mit Einzelarbeiten an, u. a. über kovalente Halbleitergläser, Hydride des Nickels, Ammoniumhalogenate sowie über den photographischen Prozeß. In diesem Teil ist Boldyrevs Beitrag «Die thermische Zersetzung fester Stoffe» besonderer Erwähnung wert. Im 5. und letzten Teil (Mechanochemische Reaktionen) wird versucht, Einflüsse mechanischer Bearbeitung auf die Reaktionen fester Stoffe darzustellen. Gesamthaft ist das Buch eine gute Übersicht über den Stand der Arbeit in den Ländern, deren Vertreter zu Worte kommen. Da ein Teil der hier eröffneten Literatur etwas weniger leicht zugänglich ist als sonst üblich, darf man die Herausgeber schon deswegen zu diesem Buch beglückwünschen. R. Giovanoli

Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen. Von *B. Kakáč* und *Z. J. Vejdělek*. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Band 1: VIII + 718 Seiten. Band 2: VI + 598 Seiten. Gebunden, beide Bände zusammen DM 320,–.

Die Photometrie im sichtbaren Bereich des Spektrums nimmt in der Analytik nach wie vor eine wichtige Stellung ein. Viele Farbreaktionen liefern einen Beitrag zur Identifizierung verschiedenster Typen organischer Verbindungen, und außerdem gelingt es häufig, kleine Mengen einer Substanz im Gemisch neben andern Stoffen photometrisch einwandfrei zu bestimmen. – Die Verfasser des Handbuches setzten sich zum Ziel, alle zugänglichen Methoden der quantitativen Analyse organischer Verbindungen, die auf Farbreaktionen beruhen und photometrisch auswertbar sind, systematisch zusammenzustellen. Die auf diese Weise bestimmbaren Stoffe werden nach ihren Verbindungstypen bzw. funktionellen Gruppen in 18 Kapitel eingeteilt. Bei jeder Verbindungsklasse sind die wichtigsten Farbreaktionen berücksichtigt, wobei den Reaktionsmechanismen, der Spezifität und den möglichen Störungen besondere Aufmerksamkeit gewidmet ist. Zudem wird, unter Angabe der Reagenzien, das praktische Vorgehen bei den Bestimmungen beschrieben. Die aufgeführten Methoden sind allerdings bloß als allgemeine Richtlinien zu betrachten. Die optimalen Versuchsbedingungen (Absorptionsmaxima u.a.) müssen entweder der Literatur entnommen oder experimentell ermittelt werden. Schließlich werden die aus den Bereichen der Biochemie, Pharmazie, Toxikologie und Lebensmittelchemie stammenden und mittels der angegebenen Verfahren bestimmbaren Verbindungen mit den dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse entsprechenden Literaturhinweisen tabellarisch zusammengestellt. Die Literatur ist bis 1971, unter Berücksichtigung mancher Arbeiten aus dem Jahr 1972, verarbeitet worden. Der zweite Band enthält ein Reagenzienregister, in dem unter den alphabetisch angeordneten Namen der Reagenzien die einzelnen, photometrisch erfaßbaren Verbindungstypen erwähnt sind. Das vorzüglich ausgestattete Werk wird durch ein übersichtliches Autoren- und Sachregister abgeschlossen und kann vor allem dem in der Praxis stehenden Analytiker wärmstens empfohlen werden. M. Sahli

Mechanisms of Elimination Reactions. Von *W. H. Saunders* Jr. and *A. F. Cockerill*. X + 641 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 9.95.

Die Bedeutung von Eliminierungsreaktionen in der präparativen Chemie ist allgemein bekannt, gehören Eliminierungen doch zu den vielfach eingesetzten Synthesemethoden. Für die theoretische Chemie sind Eliminierungsreaktionen Modellbeispiele, an denen insbesondere Ingold schon vor nahezu fünfzig Jahren Vorstellungen über den genauen Verlauf organisch-chemischer Reaktionen erarbeiten konnte. Das vorliegende Werk füllt eine Lücke in der neuern chemischen Literatur aus, indem es einen umfassenden Überblick über Mechanismen, experimentelle Methoden zur Durchführung und den sterischen Verlauf der verschiedenen Eliminierungsreaktionen vermittelt. Die Einteilung des Stoffes in die einzelnen Kapitel folgt weitgehend der Klassifizierung auf Grund der theoretischen Vorstellungen über den Verlauf der Reaktionen; dementsprechend wird auch die von Ingold und Mitarbeitern eingeführte Terminologie verwendet. Der präparativen Bedeutung gemäß sind die ersten drei Kapitel dem E2-Typus gewidmet. Es werden dabei die umfangreichen physikalisch-chemischen Arbeiten referiert und diskutiert, die zur Klärung der Vorstellungen vom Übergangszustand dieser Reaktion beigetragen haben. Das nächste Kapitel behandelt die dem E1-Mechanismus folgenden Eliminierungen. Ein spezielles Kapitel befaßt sich mit der Abspaltung eines Moleküls Wasser aus Alkoholen; es werden dabei neben den verschiedenen präparativen Methoden der stereochemische Verlauf und die durchlaufenen Zwischenprodukte beschrieben. Das nächste Kapitel beschreibt die Herstellung von Alkenen durch 1,2-Eliminierungen, ausgehend von Aminen und Halogenalkylen. Die Bildung von Tripel- und Doppelbindungen, an die ein Heteroatom gebunden ist, wird im nächsten Kapitel besprochen. Gegenstand eines gesonderten Kapitels sind Untersuchungen über α- und γ-Eliminierungen. Den Abschluß bildet ein Kapitel über radikalische und photochemisch ausgelöste Eliminierungen. Mit dem Buch von Saunders und Cockerill ist ein Nachschlagewerk geschaffen worden, das für einige Zeit als Standardwerk über Eliminierungen gelten wird. O. Schindler

The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond. Herausgegeben von *S. Patai*. Part I and II: *The Chemistry of Functional Groups*. XIV, XIV + 1215 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden beide Bände zusammen £ 22.00.

Die Mehrzahl der Synthetiker kennt wohl die Reihe «The Chemistry of Functional Groups», aber benutzt sie nur selten. Dies ist das überraschende Ergebnis einer kleinen Umfrage unter Kollegen des Schreibenden. Eigentlich verdiente diese Reihe ein besseres Schicksal, und es ist zu hoffen, daß die beiden neuen Bände, die sich mit der Chemie der Kohlenstoff-Halogen-Bindung befassen, auf ein lebhafteres Interesse stoßen als ihre Vorgänger. – Wiederum haben anerkannte Autoren die kaum mehr zu bewältigende Fülle von Information über eine weitere funktionelle Gruppe kritisch gesichtet und dem Nichtspezialisten zugänglich gemacht. Die Art der Gliederung erlaubt es, Daten, die in der normalen chemischen Literatur nicht oder nur schwer eruierbar sind, mit Hilfe von Inhaltsverzeichnis und Register mühelos aufzufinden. – Mit der Wiedergabe der Titel der einzelnen Beiträge soll dem Leser eine Vorstellung vom Inhalt dieses Werkes vermittelt werden: 1. G. H. Wagnière: General and theoretical aspects of the carbon-halogen bond. 2. J. Trotter: Structural chemistry of the C-X bond. 3. J. Zabicky and S. Ehrlich-Rogozinski: Analysis of organic halogen compounds. 4. A. G. Loudon: Mass spectrometry and the carbon-halogen bond. 5. J. W. Smith: Hydrogen bonding and complex-forming properties. 6. G. Modena and G. Scorrano: Directing, activating and deactivating effects. 7. P. B. D. de la Mare and B. E. Swedlund: Heterolytic mechanisms of substitution involving carbon-halogen bonds. 8. E. S. Huyser: Homolytic mechanisms of substitution. 9. R. A. More O'Ferrall: Elimination reactions in solution. 10. K. W. Egger and A. T. Cocks: Pyrolysis reactions involving carbon-halogen bonds. 11. P. G. Sammes: Photochemistry of the C–X group. 12. R. E. Bühler: Radiation chemistry of the carbon-halogen bond. 13. S. Doonan: The biochemistry of carbon-halogen compounds. 14. T. Chivers: Perchloro-, perbromo- and periodo-compounds. 15. J. Casanova and L. Eberson: Electrochemistry of the carbon-halogen bond. 16. R. Shaw: Thermochemistry of organic halides. 17. C. Rappe: Rearrangements involving halides. – Diese trockenen Überschriften könnten vielleicht den falschen Eindruck erwecken, als ob es sich hier um eine langweilige Auf-

zählung von einzelnen Fakten und Daten handle. In Wirklichkeit jedoch werden sie wenn immer möglich in Beziehung zueinander gebracht, und manches Thema ist geradezu meisterlich abgehandelt. Trotz der vielen Autoren wirkt das Werk einheitlich; dies muß dem Herausgeber als Verdienst angerechnet werden. – Gewiß ist der Preis für diese beiden Bände nicht zu hoch, aber doch so hoch bemessen, daß selbst unbedeutende Mängel den Käufer verärgern. So ist beispielsweise die Häßlichkeit einiger Formelbilder einfach unverzeihlich (Adamantan S. 160, 163, 458; Bicycloheptan S.393; Triptycen S.160, 1017), und unverständlich ist es, daß in einem Werk dieses Umfangs über die Halogencarbene praktisch nichts zu finden ist. – Dennoch darf die *Chemistry of the Carbon-Halogen Bond* dem organischen Chemiker ohne Vorbehalte bestens empfohlen werden. E. F. Jenny

Microprobe Analysis. Herausgegeben von *C. A. Andersen.* XII + 571 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 12.50.

Der Herausgeber legt in diesem Band eine umfassende Übersicht der Mikrosondenmethoden vor. Das Thema wird von den Anwendungen her bearbeitet; es soll die Analyse und Charakterisierung heterogener Materialien vorgeführt werden. Das umfaßt die Morphologie, die chemische Zusammensetzung und die Kristallstruktur. Außer dem Herausgeber selber teilen sich 17 weitere Autoren in diese weitgefaßte Aufgabe. Zunächst wird Instrumentelles besprochen, dann folgen die Grundlagen der Röntgenstrahlenerzeugung und die quantitative Mikroröntgenspektroskopie. Ein weiteres Kapitel behandelt hochauflösende Auflicht-Rasterelektronenmikroskopie. Weitere Einzelkapitel legen die Anwendungen auf dem Gebiete der Geologie, der Keramik und Gläser sowie der Analyse biologischer Materialien dar. Ein besonderes Kapitel befaßt sich mit der Untersuchung unbekannter, feinteiliger Stoffe wie z. B. Staub, Rauch, Partikeln aus Niederschlägen. Dann folgt die Anwendung der Spektroskopie weicher Röntgenstrahlung auf das Studium der chemischen Bindung. Weiter werden Anwendungen der Kathodolumineszenz und der Kossel-Diagramme erläutert. Ein zweiter Teil des Buchs erörtert die Laser-Mikrosonde, wobei wieder einem instrumentellen Kapitel mehrere Anwendungen folgen. Abschließend kommt auch noch die Ionen-Mikrosonde zur Sprache. Ein Studium der Autorenliste zeigt, daß fast durchwegs Mitarbeiter aus der industriellen Praxis für die Beiträge zeichnen. Jedes Einzelkapitel enthält eine sehr ausführliche Bibliographie. Das Werk bietet auf komprimiertem Raum eine weitgespannte Darstellung verschiedenster Sachgebiete. Ein Nachteil wird sein, daß solche Darstellungen wegen der raschen Fortschritte dieser Technik verhältnismäßig schnell veralten. Wer sich über eines der verschiedenartigen Arbeitsgebiete der Mikrosonde orientieren will, dürfte jedoch in diesem Buch eine gute Einführung vorfinden. R. Giovanoli

Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. V B. Herausgegeben von *E. F. Mooney.* XII + 441 Seiten. Academic Press. New York/London 1973. Gebunden £ 11.20.

Der vorliegende Band enthält einen einzigen Beitrag von G. Mavel, der die in den Jahren 1965–1969 erschienenen Kernresonanzdaten von Phosphorverbindungen zusammenfaßte. Dabei wird neben der Phosphorresonanz die Kernresonanz anderer Kerne (wie z. B. ^{1}H, ^{11}B, ^{13}C, ^{14}N, ^{19}F) in Phosphorverbindungen behandelt. Nach einer Einführung werden in je einem Kapitel chemische Verschiebungen, Kopplungen und Anwendungen diskutiert. Der eigentliche Textteil beschränkt sich dabei auf weniger als 100 Seiten, der Rest enthält einen Formelindex und eine Formelsammlung. (Die Zusammenstellung der eigentlich in den Text gehörenden Formeln in einer Formelsammlung erlaubt wohl eine billigere Herstellung des Buches, bedeutet aber für den Leser viel unangenehmes Hin-und-Her-Blättern). – Der Beitrag ist ein Musterbeispiel dafür, wie ein Übersichtsartikel konzipiert werden soll: er enthält in knapper Form das Wesentliche und schlüsselt die Originalliteratur nach vielen Gesichtspunkten auf. Gerade bei einem so ausgezeichneten Beitrag ist es sehr schade, daß das Erscheinungsdatum des vorliegenden Werkes (Ende 1973) so weit hinter den Erscheinungsdaten der behandelten Literatur nachhinkt. Der Verlag vergißt offenbar, daß wissenschaftliche Arbeiten schnell veralten. Trotzdem ist dieses ausgezeichnete Buch allen zu empfehlen, die Phosphorverbindungen kernresonanzspektroskopisch untersuchen. E. Pretsch

Organic Reactions, Vol. 20. Herausgegeben von *W. G. Dauben.* XII + 494 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 12.50.

Vol. 20 der wohlbekannten Reihe enthält folgende Beiträge: Herstellung von Cyclopropanen aus Olefinen mit der Zink-Kupfer-Methylenjodid-Methode (H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, DuPont de Nemours & Co., und C. M. Hoiness, ICI America); Fotosensibilisierte Oxydation von Olefinen (R. W. Denny und A. Nickon, Johns Hopkins University, Baltimore); Synthese von 5-Hydroxyindolen nach Nenitzescu (G. R. Allen, Lederle Laboratories); Zinin-Reduktion von Nitroaromaten (H. K. Porter, DuPont de Nemours & Co.). – Die Präsentation erfolgt nach dem seit dreißig Jahren benutzten und bewährten Verfahren. Versuchsweise wurde zu Kapitel 1 ein Satz von Mikrofichen beigegeben, welche die Darstellungsvorschriften aus insgesamt 346 Literaturstellen enthalten. Wenn sich der Versuch bewährt, sollen die drucktechnisch sehr teuren tabellarischen Übersichten in zukünftigen Bänden stark vereinfacht werden. C. H. Eugster

On-line-Rechner in der Chemie. Grundlagen und Anwendung in der Fourier-Spektroskopie. Von *D. Ziessow.* VIII + 376 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin/New York 1973. Gebunden DM 78,–.

Das Schwergewicht des vorliegenden Textes liegt eindeutig bei den im Untertitel genannten Anwendungen der Fourier-Spektroskopie. Auch die Vermittlung der unerläßlichen Grundlagen der Echtzeit-Datenerfassung mit Computern ist ganz auf dieses Thema ausgerichtet. Die Darstellung ist stark mathematisch-formal und dementsprechend äußerst kurz und klar, so daß dem Leser einiges an eigener Arbeit abverlangt wird. Die wesentlichen Konzepte der Echtzeit-Datenverarbeitung werden durch zahlreiche Figuren und Schemas verdeutlicht, so daß eine gute Einführung in die Grundkonzepte resultiert. Als Einführung in die Praxis der Programmierung scheint das Buch hingegen weniger geeignet. Erfahrungsgemäß sind es vor allem Fragen der Programm- und Daten-Organisation, die bei der praktischen Realisierung von Computeranwendungen die lästigen Probleme bilden. Die Programm-Beispiele, die im hinteren Teil des vorliegenden Buches gegeben werden, sind zur Illustration dieses Problemkreises zu wenig repräsentativ. Die Übersicht über die Laborcomputer-Hardware ist sehr kompakt und allgemein gehalten, wie es die sich rasch entwickelnde Rechnertechnologie verlangt, wenn die Darstellung nicht in kurzer Zeit hoffnungslos veralten soll. Das Buch kann als anspruchsvolle Einführung in die Grundlagen und Anwendungen der Fourier-Spektroskopie vorbehaltlos empfohlen werden.
J. T. Clerc

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Herausgegeben von *L. Zechmeister.* Band 30. VIII + 666 Seiten. Verlag Springer, Wien/New York 1968. Gebunden DM 225,–.

Der vorliegende 30. Band der «Fortschritte» dürfte einer der umfangreichsten sein. Er enthält sieben ausführliche Artikel, welche aus den verschiedensten Bereichen der Naturstoffchemie stammen. Vier sind in deutscher, drei in englischer Sprache abgefaßt. Cormier, Wampler und Hort befassen sich mit chemischen Aspekten der Biolumineszenz. In sechs Ab-

schnitten werden die bekannten lumineszenten Organismen besprochen. Abschließend werden die allgemeinen Mechanismen, die an der Biolumineszenz beteiligt sind, kommentiert. – Jaenicke und Müller fassen unsere Kenntnisse über Gametenlockstoffe bei niederen Pflanzen und Tieren zusammen. Es handelt sich im wesentlichen um isoprenoide Verbindungen. – Der anschließende Artikel, der von Frau Polonsky verfaßt ist, behandelt eine weitere Klasse von Isoprenoiden, die wesentlich kompliziertere Strukturen aufweisen, nämlich die bitteren Wirkstoffe vom Quassinoid-Typ. – Physiologie, Isolierung, Struktur und Biosynthese der Ergochrome, einer Klasse von Sekundärmetaboliten aus niederen Organismen, werden in kompetenter Weise von Frank und Flasch dargestellt. – Lockleys Beitrag ist der Chemie der biflavanoiden Verbindungen gewidmet. – Das sehr komplexe Gebiet der Chemie der Makrolid-Antibiotika wird eingehend von W. Keller-Schierlein abgehandelt. – Mit der Chemie und Biologie der Saponine schließlich beschäftigen sich Tschesche und Wulff. – Da alle Autoren in den von ihnen dargestellten Gebieten selber führende Forschungsarbeit geleistet haben, ist die hohe Qualität ihrer Beiträge gewährleistet. Sachliche Fehler wurden bei einer stichprobenartigen Überprüfung nicht entdeckt. Damit erweist sich auch dieser Band der «Fortschritte» als eine zuverlässige Informationsquelle für eine Anzahl von wichtigen und interessanten Bereichen der bioorganischen Chemie. Wie immer sind die Literaturverzeichnisse umfassend. Die sorgfältig redigierten Namen- und Sachregister stellen eine weitere wertvolle Hilfe für den Leser dar. Druck und vor allem die Darstellung der Strukturformeln wie auch die Ausstattung sind ausgezeichnet. Das einzig Negative des Bandes ist sein hoher Preis, der wohl nur noch für Bibliotheken erschwinglich ist. Ch. Tamm

Chemische Laboratoriumstechnik. Von *W. Wittenberger.* 7., völlig neu bearbeitete Auflage. XIII × 328 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1973. Gebunden DM 58,–.

In den letzten dreißig Jahren – nach dem Erscheinen der 1. Auflage – haben sowohl die Glasgeräte wie die physikalisch-chemischen Apparate in den Laboratorien eine gewaltige Wandlung erfahren. Der Verfasser versteht es, aus dem komplexen Gebiet der Laboratoriumstechnik die richtige Auswahl zu treffen und den Leser in knapper und gut verständlicher Form über die laboratoriumstechnischen Verfahren zu orientieren. Neben der Einrichtung des chemischen Laboratoriums, den Unfallgefahren und dem Unfallschutz werden die Hilfsmittel für den Aufbau der Apparaturen beschrieben. Hierauf folgen die Abschnitte über die Grundoperationen wie Zerkleinern, Mischen, Sieben, Wägen, Abmessen von Flüssigkeiten, Filtrieren, Trocknen, Heizen und Kühlen, Destillieren, Sublimieren, Extrahieren, Kristallisieren, Arbeiten mit Gasen sowie das Messen von Temperatur, Druck, Dichte und Viskosität. Abschließend werden kurze Einführungen in die elektrometrischen, elektroanalytischen und optischen Methoden behandelt. Die zahlreichen Abbildungen führen dem Leser die Geräte anschaulich vor Augen und erübrigen oft lange Erklärungen. – Es ist selbstverständlich, daß in einer allgemeinen Einführung keine ausführlichen Anleitungen möglich sind. Der Leser findet knappe Hinweise über Möglichkeiten der Durchführung und der erreichbaren Ergebnisse. Das angefügte Literaturverzeichnis weist aber den Weg zur Spezialliteratur. Hervorzuheben ist auch, daß neben den alten auch die neuen internationalen Maßeinheiten aufgeführt sind. Jedem angehenden Chemiker, Laboranten oder Fachschüler ist das vorliegende Werk sehr zu empfehlen. P. Rindlisbacher

Die chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte. Band I: Firmenkundlicher Teil. 15. Neuauflage 1974. 360 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich. Fr. 48.–.

Es werden über 1000 Firmen vorgestellt, die nach Fabrikationsgebieten in 18 Gruppen unterteilt sind. Die Handelsfirmen, Importeure und Großhändler sind getrennt aufgeführt, mit Angaben des Verkaufsprogramms und der vertretenen Firmen. Das Nachschlagewerk gibt folgende Informationen über jeden Betrieb: Handelsregister (Inhaber, Direktion, Verwaltungsräte, Kapital, Gründungsjahr), Telefon- und Telexnummern, Beteiligungen, Tochtergesellschaften, Fabrikations- bzw. Verkaufsprogramm, Personalbestand usw. Ein Fachregister der Lieferanten von Apparaten, Maschinen, Instrumenten und Einrichtungen der chemischen Verfahrenstechnik ergänzt den firmenkundlichen Teil.



Verkauf – Ankauf – Vermittlung

H + K
OCCASIONS-
DREHSCHEIBE
T.I.P.

Analysen-Geräte

Bitte verlangen Sie unsere Listen

HAURI + KEMPF AG 6300 ZUG
Grabenstrasse 8 Telefon 042 21 66 46

Chimia-Leserdienst ▶ 16

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. 8, 86. Jahrgang, Zweites April-Heft 1974: Der kristalline Zustand makromolekularer Stoffe, H. G. Zachmann. – Chemisch erzeugte angeregte Zustände, H. White und Mitarbeiter.

Nr. 9, 86. Jahrgang, Erstes Mai-Heft 1974: Oxidative Kupplungen über Organokupfer-Verbindungen, Th. Kauffmann. – Das Lignin der Buche – Entwurf eines Konstitutionsschemas, H. Nimz.

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. 8, 46. Jahrgang, April 1974: Methoden zur Beseitigung von Produktionsrückständen der chemischen Industrie am Beispiel der BASF, H. Leib. – Vorarbeiten zu einer Konzeption für die Industrierückstandsbeseitigung im Ruhrgebiet und Stand ihrer Verwirklichung, W. Schenkel. – Beseitigung von besonderen Abfällen aus Gewerbe- und Industriebetrieben, W. Hammel. – Auslegung von Aktivkohlefiltern zur Adsorption organischer Substanzen aus wäßrigen Lösungen, V. Brauch und Mitarbeiter. – Haftung zwischen Feststoffteilchen aufgrund von Flüssigkeitsbrücken, H. Schubert. – Druckverlust und Phasengrenzfläche bei der abwärts gerichteten Gleichströmung von Gas und Flüssigkeit im senkrechten Rohr, G. Coulon und H. Kürten. – *Synopse:* Die Strahlendüsenbegasung – eine Möglichkeit zur Belüftung biologischer Kläranlagen, H.-H. Daucher und Mitarbeiter. – Ozonisierung von Abwasser, W. Grünbein. – Ein modifiziertes, mehrstufiges Entspannungsverdampfungsverfahren mit flüssigem Wärmeträger zur Volumenreduktion wäßriger Abfälle, R. Rautenbach und H. Hoeck. – Ein Verfahren zur Entfernung der krustenbildenden Salze in Meerwasser-Destillationsanlagen, K. Genthner und Mitarbeiter. – Möglichkeiten der chemischen und physikalischen Abwasseraufbereitung unter besonderer Berücksichtigung der Aktivkohleadsorption, Th. Mann. – Stofftrennung mittels Ultrafiltration, untersucht am Beispiel der künstlichen Niere, R. Rautenbach und A. Pasternack. – Spektroskopische Bestimmung von Konzentrationsverteilungen gasförmiger und fester Komponenten in einer Kohlenwasserstoff-Diffusionsflamme, H. Fissan und U. Boltendahl. – Über den Trocknungsverlauf frei fallender, feststoffhaltiger Tropfen, B. Wahl. – Stoffübergang in Gas/Flüssigkeits-Strahlreaktoren und Blasenkolonnen, W. Hirner und H. Blenke. – Simultane Wärmeübergangs- und Druckverlustmessungen an Feststoff/Flüssigkeits-Suspensionen im Übergangsbereich vom homogenen zum heterogenen Suspensionstransport, L. Plass und O. Molerus. – Die Kondensation eines Dampfes aus einem turbulent strömenden Gasgemisch, W. P. Jones und U. Renz.

Nr. 9, 46. Jahrgang, Mai 1974: Instabile Reaktionszustände bei der heterogenen Katalyse, E. Wicke. – Fixed Bed Catalytic Reactors Technological and Fundamental Design Aspects, G. F. Froment. – Teilchengrößenanalyse, W. Alex und Mitarbeiter. – *Synopse:* Eine Modifikation des Harnststoff-Verfahrens zur Hydrazin-Herstellung, R. Schönbeck und E. Kloimstein. – Untersuchungen über die Umsetzungen niederer Alkane an einem Reformierkatalysator, E. Baumgarten und H. Wiesner. – Ein technisches Verfahren zur Herstellung von Acetessigaldehyd-dimethylacetal, M. D. Schröder. – Nicht-ideale Strömung und Stoffübertragung in einem Rotationsscheibenfermenter, Z. Šterbáček und M. Šáchová. – Durchmischung in Blasensäulen, R. Badura und Mitarbeiter. – Kornzahlverteilungen von Kristallisation in Lösungen bei korngrößenabhängiger Kristallwachstumsgeschwindigkeit, G. Matz.

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. 4, 98. Jahrgang, April 1974: Reaktionen funktioneller Gruppen in Makromolekülen, V. Böhmer. – Entwicklungslinien der technischen Siliconchemie, G. Rossmy. – Neue Co-Polyterephthalate für die Verwendung als Engineering-Plastic, J. Habermeier, L. Buxbaum und H. Batzer. – Zur Zersetzung von Weichmachern für technische Kunststoffe im Glimmentladungen, H. von Harpe, E. A. Hemmer und E.-H. Oelert. – Molekulargewichtsbestimmung von Makromolekülen mit Hilfe der Ultrazentrifugation, E. Knözinger und H. Renz. – Vorkalkulation des Umlaufkapitalbedarfs und der Kosten für chemische Produkte, J. Schulze.

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. 4, 3. Jahrgang, April 1974: Zum Entwicklungsstand nickellegierter hitzebeständiger Werkstoffe im Chemie-Ofenbau, W. R. Herda. – Hostalen-GUR-Prüfmethoden und Charakteristik eines verschleißfesten Werkstoffes, J. Berzen. – Konstruktion und Verhalten von Wärmeaustauschern aus Polyolefin-Kunststoffen, J. Hapke. – Zur Zerkleinerung von Kunststoffen, D. Redeker. – Dosierbandwaagensysteme und ihre Einsatzmöglichkeiten, W. Löhr und W. Pryka. – Neue elektromechanische Wägesysteme, A. Emmert. – Kommunikation und Rationalisierung. – Moderne drahtlose Personensuchanlagen als Mittel der Betriebsorganisation, H. Moonen.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York.

Nr. 4, 61. Jahrgang, April 1974: The Miocene Desiccation of the Mediterranean and its Climatical and Zoogeographical Implication, K. J. Hsü. – Kosmische Magnetfelder, M. Reinhardt. – Aktuelle Probleme der Gerontologie und Geriatrie, H. Franke. – Visit to China in June, 1972, H. F. Mark. – Platelet-Release Reaction Induced by the Lectin Concanavalin A, H. Patscheke and R. Brossmer.

verfahrens-technik. 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. 4, 8. Jahrgang, April 1974: Neutralisation eines oleumgewaschenen Kohlenwasserstoffgemisches mit Natronlauge, H. Ritzer, G. Cremer und H.-W. Krumwiede. – Über das Korrosionsverhalten von Schweißverbindungen aus Rein-Nickel bei hohen chemischen und thermischen Beanspruchungen, H. Zürn und E. Morach. – Beanspruchung zylindrischer und kugeliger Wände bei Innendruck und stationärem Wärmefluß, H. Vollbrecht. – Sulfat-Enthärtung bei der thermischen Meerwasserentsalzung durch eine Bariumsulfat-Suspension, H. Panahandeh. – Azeotropic Distillation, Part II: Uses, Examples, History, D. F. Othmer. – Durchsatz- und Kostenoptimierung von bestehenden Destillationsanlagen, M. Nitsche.

Forschung Wissenschaft

Die Wasserstoffwirtschaft – eine langfristige Antwort auf das Energieproblem?

Von W. Seifritz

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, CH-5303 Würenlingen

Summary

"The theme was THEME". This was the headline of *T*he *H*ydrogen *E*conomy *M*iami *E*nergy Conference which was the first international conference of this type and which took place in Miami, March 18–20, 1974. For the first time, about 700 participants from all over the western world discussed all the ramifications and aspects of a hydrogen based economy. Non-fossile hydrogen, produced from water by either electrolysis or by direct use of process heat from a nuclear source is a clean, all-synthetic, automatically recyclable, and inexaustible fuel. It may support the World's future energy requirements beyond our present selflimited fossile-fuel era. A large number of papers and news were presented on this conference reflecting this effort.

The following article is intended to report on the highlights of the conference and to give a survey on the present state of the art in the hydrogen field. Furthermore, the author includes own ideas and conclusions predominantly by taking into account the trends in the development of future nuclear reactor systems and symbiotic high-temperatur-reactor/breeder strategies being the primary energy input of a hydrogen economy and providing a most promising avenue for solving both the World's energy and environmental (entropy) problems.

1. Einleitung

"The theme was THEME". Unter diesem Motto fand vom 18. bis 20. März 1974 in Miami/Florida die erste internationale Wasserstoffökonomie-Konferenz, kurz *T*he *H*ydrogen *E*conomy *M*iami *E*nergy Conference, statt. 700 Teilnehmer aus der westlichen Welt sind zu dieser Großtagung gekommen, auf der zum ersten Male in geschlossener Form die verschiedenartigsten Aspekte einer möglichen Substitution der versiegenden fossilen Energieträger behandelt wurde. Wasserstoff, erzeugt durch Aufspaltung von Wasser, als sauberer, vollsynthetischer und über die Biosphäre rezyklierbarer, nicht fossiler Brennstoff, könnte dabei der Energieträger einer sogenannten *Wasserstoff-Energiewirtschaft* werden, die unsere jetzige fossile Ära ablösen könnte. Als Teilnehmer der Schweiz an dieser Tagung möchte ich im folgenden eine Analyse dieses aktuellen Themas geben und auch durch eigene Schlußfolgerungen und unter Zurückgriff auf die gegenwärtigen Tendenzen in der Kernreaktorentwicklung versuchen, die Trends, soweit sie sich jetzt schon abzeichnen, aufzuzeigen.

2. Die Ausgangslage

Anlaß und Ausgangspunkt für die Veranstaltung der genannten Wasserstoffökonomie-Konferenz auf internationaler Basis war die gegenwärtige weltweite Energiesituation, die sich durch folgende drei Punkte charakterisieren läßt:

- Der wohl irreversible und stetig weiterwachsende Preisanstieg fossiler Brennstoffe sowie deren absehbares materielles Versiegen.
- Der weltweit und stetig weiterwachsende Energieverbrauch.
- Die Umweltbelastung des Lebensraums, die sich gewissermaßen als Rückkoppelung durch den erhöhten Energieverbrauch, insbesondere in hochtechnisierten Ländern, einstellte.

Zusammengefaßt kann diese sozio-technologische Situation als ein Energie- *und* Umweltproblem, oder – wie der US-Forschungs- und Entwicklungschef A. Weinberg kürzlich meinte – als eine *Energie- und Entropiekrise* gleichzeitig aufgefaßt werden.

Vom technologischen Standpunkt aus betrachtet, stellt das Problem der längerfristigen Überwindung dieser Situation eine gewaltige Herausforderung an den Ingenieur- und Forschergeist unserer Zeit dar. In den letzten Jahren hat deshalb auch vor diesem Hintergrund eine weltweite «Ideenproduktion» insbesondere auch in der interdisziplinären Forschung zur Überwindung dieser Probleme stattgefunden, und wir dürfen heute hoffen, daß es sehr wohl aufgrund der erarbeiteten Ansätze möglich scheint, einer längerfristigen Lösung des Energieproblems entgegenzusehen.

3. Das Für und Wider einer Wasserstoffwirtschaft

Wasserstoff könnte im Prinzip neben und analog der Elektrizität der generelle Energieträger einer nachfossilen Energiewirtschaftsära werden, die unsere jetzige Energiewirtschaft, basierend hauptsächlich auf fossilen Energieträgern (Kohle, Erdöl und deren Derivate), ablösen würde. Der Grund, weshalb sich gerade Wasserstoff als geeigneter Energieträger erweist, geht aus folgender Zusammenstellung von physikalisch-chemischen Tatsachen hervor:

- Wasserstoff ist ein *vollsynthetisches* Produkt, das sich aus einer nie versiegenden und praktisch überall vorhandenen Grundsubstanz unseres Planeten, nämlich Wasser, gewinnen läßt.

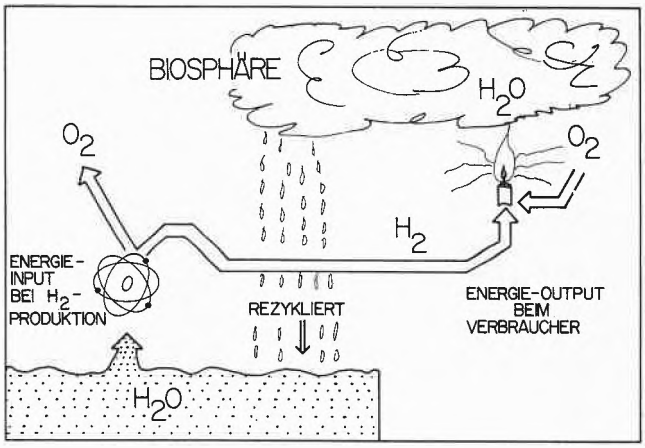


Abb. 1. Schematische Darstellung der Rezyklierbarkeit des Wasserstoffs über die Biosphäre

- Wasserstoff ist der *sauberste* Brennstoff überhaupt, da als Verbrennungsprodukt oder Asche aus einer Verbrennung mit Luftsauerstoff wiederum nur harmloses Wasser entsteht; d.h. die Erzeugung von «Umweltfeinden» wie CO_2, CO, SO_2 und Rußpartikel, wie sie bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen, entfällt. Die Erzeugung von Stickoxiden ist beträchtlich kleiner als bei Verbrennungsvorgängen mit fossilen Brennstoffen und kann vernachlässigt werden.
- Wasserstoff bzw. dessen Asche, Wasser, ist eine völlig *ungiftige* Substanz und ist daher über die Biosphäre im Verbund mit dem normalen Wasserkreislauf in der Natur *rezyklierbar* (Abb. 1).
- Wasserstoff kann in gasförmiger, flüssiger und fester Form (gebunden als Metallhydride) *gespeichert* werden.
- Wasserstoff ist *transportierbar* und durch ein Pipeline-System *verteilbar*.
- Wasserstoff ist *universell nutzbar* und eine Grundsubstanz großtechnisch-chemischer Verfahren.
- Wasserstoff läßt sich leicht aus Elektrizität *gewinnen* (Elektrolyse) und auch wieder in Elektrizität *zurückverwandeln* (Gasturbinen und Brennstoffzellen). – Von einem übergeordneten Standpunkt aus betrachtet, hat eine stetige Rezirkulation von Wasserstoff über das Wasser eine frappante Ähnlichkeit mit der Elektrizität. In einer Wasserstoffwirtschaft spielt – zumindest phänomenologisch gesehen – das Proton jene Rolle, die das Elektron in der Elektrizitätswirtschaft inne hat. Deshalb kann auch die Wasserstoffwirtschaft als eine Art Elektrizitätswirtschaft mit positiven Transportelementen aufgefaßt werden.

Gemäß dieser Positivliste würde mithin der Wasserstoff den Bedingungen in hervorragender Weise genügen, die man heute an einen zukünftigen Energieträger stellen muß. Man könnte weiterhin noch hinzufügen, daß eine Wasserstoffwirtschaft der logische Schlußpunkt der historischen Entwicklung unserer Kohlenwasserstoffära darstellen würde. Stellt man die wichtigsten Kohlenwasserstoffe (C_nH_m) nach einem Schema dar, in dem die Zahl der Kohlenstoffatome n gegen das Verhältnis von Wasserstoff- zu Kohlenstoffatome $^m/_n$ aufgetragen ist, so ergibt sich ein Bild gemäß Abb. 2. Die Geschichte unserer Ära der fossilen Energieträger begann mit der Ausbeutung der Kohle ($n = 1$, $m = 0$, $^m/_n = 0$), die das industrielle Zeitalter in der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts einleitete, und setzte sich über die Erdölphase (Schweröle und Benzine $^m/_n \simeq 1{,}5$ bis 2,5) und die Erdgasphase (Methan: $^m/_n = 4$) bis in die Gegenwart fort. Der Siedepunkt der verwendeten Kohlenwasserstoffe sank dabei in charakteristischer Weise und kontinuierlich zu niedrigeren Temperaturen. Eine Wasserstoffphase (H_2: $n = 0$, $m = 2$, $^m/_n = \infty$) wäre somit die logische Endstation dieser Entwicklungsgeschichte. Im Gegensatz zu der in diesem Lande manchmal zu hörenden Meinung, man müsse nur den spezifischen Energieverbrauch einfrieren oder ihn gar längerfristig mittels sogenannten Kleintechnologien erniedrigen, um das Umweltproblem anpacken zu können, ist das Was-

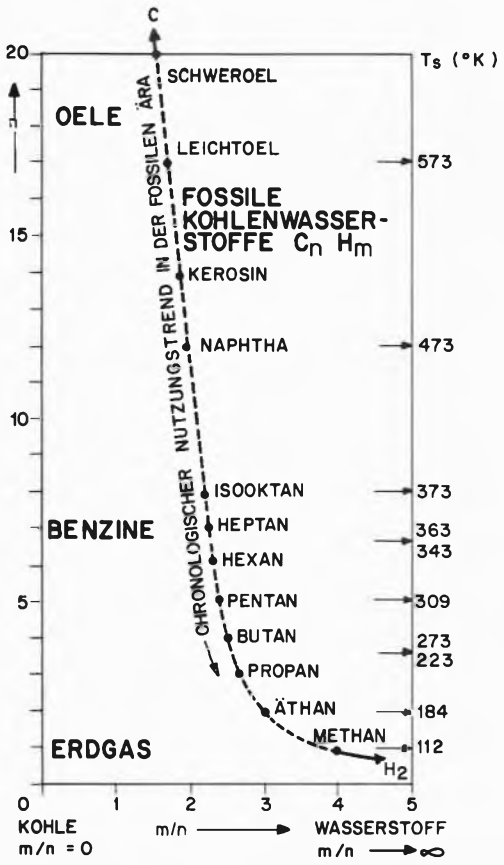


Abb. 2. Der geschichtliche Trend in der Nutzung der Kohlenwasserstoffe in der fossilen Energieära, beginnend mit Kohle und hinzielend auf Wasserstoff. Dieser muß jedoch synthetisch aus Wasser hergestellt werden, da er in der Natur nicht frei vorkommt.

serstoffkonzept eine in die Zukunft schauende aggressive Energiephilosophie. Sie will *bei* einem hohen spezifischen Energieverbrauch pro Einwohner, der letztlich eine doch nicht wegzudiskutierende Voraussetzung für einen hohen Lebensstandard ist, auch gleichzeitig durch die Umweltfreundlichkeit des Energieträgers das Entropieproblem lösen.

Es ist deshalb nicht ganz abwegig, in einem Übergang der jetzigen fossilen Energieära in eine vollsynthetische Wasserstoffära das alte Hegelsche Prinzip des Umschlages von Quantität in Qualität auf energiepolitischem Gebiet verifiziert zu sehen. Im Sinne des Autors könnte sogar die ganze zeitliche Entwicklung in der Energiegeschichte des Menschen als echter dialektischer Prozeß im Sinne Hegels mit folgenden Zuordnungen aufgefaßt werden:

These ≙ Entwicklung hin zu einem hohen spezifischen Energieverbrauch in den hochentwickelten Industrienationen

Antithese ≙ negative Umweltsbeeinflussung, bedingt durch diesen hohen Energieverbrauch (Entropieproblem)

Synthese ≙ radikale Lösung des Energie- und Entropieproblems durch eine Wasserstoffwirtschaft

Die anstehenden Probleme, die sich im Augenblick jedoch einer sofortigen Einführung einer Wasserstoffwirtschaft im großen Maßstab entgegenstellen, lassen sich wie folgt anführen:

- die großtechnische Realisierung eines billigen Herstellungsverfahrens für Wasserstoff, mit einem *Energiepreis**, der heute vergleichbar oder niedriger als jener eines entsprechenden fossilen Brennstoffs ist;
- die noch zum Teil ungelösten rein *technischen Probleme* bei der Wasserstoffherstellung selbst, insbesondere bei dem vielversprechenden, aber sich noch im Labormaßstab befindenden thermochemischen Wassersplittingverfahren;
- die *Kompatibilität* der Wasserstoffwirtschaft mit dem jeweiligen bestehenden Energieverteilungssystem für die Übergangsphase. Dies ist ein typisch nationales und regionales Problem und bedarf im Einzelfall einer spezifischen Analyse im Hinblick auf eine optimale angepaßte Schwerpunktsfixierung in der Anwendung des Wasserstoffes bei dessen Einführung;
- die Beherrschung *sicherheitstechnischer* Aspekte beim Umgang mit Wasserstoff. Da jedermann in diesem Zusammenhang an Knallgasexplosionen und Brände denkt, hat sich für diesen Komplex der Begriff des «Hindenburg-Syndroms» – in Erinnerung an den Absturz des Luftschiffes «Hindenburg» vor dem Zweiten Weltkrieg – eingebürgert (Abb. 3). Der sichere Umgang mit Wasserstoff dürfte aber kein prinzipiell unbeherrschbares Hindernis darstellen;
- letztlich darf auch die *öffentliche Reaktion* bei der Einführung von Wasserstoff nicht vergessen werden. Es ist anzunehmen, daß mit Widerständen zu rechnen ist, da die Öffentlichkeit ähnlich wie im Falle der Nuklearenergie sich etwas Nichtvertrautem und Nichtalltäglichem gegenübersieht: Verflüssigter Wasserstoff in großen Dewar-Behältern, d.h. letztlich eine kryogenische Substanz, wird wie die Radioaktivität als etwas Fremdartiges angesehen und mit einer wohl mehr emotional-motivierten Antihaltung aufgenommen werden.

* Auf dem internationalen Energiemarkt ist es üblich, die Kosten der aus einem bestimmten Brennstoff gewonnenen thermischen Energie in der Einheit $/10^6 BTU = $/MBTU auszudrücken. Es ist 1 $/MBTU ~ 0,341 ¢/KWh(th) ~ 3.97 $/Gcal.

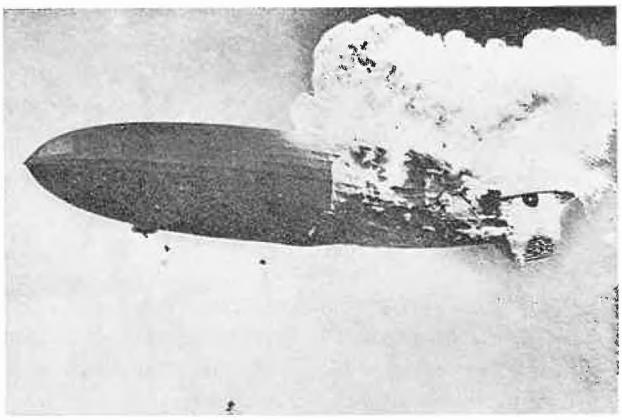


Abb. 3. Absturz des Luftschiffes «Hindenburg» kurz vor dem Zweiten Weltkrieg bei New York. Es benutzte Wasserstoff als Trägergas, der sich beim Absturz entzündete. Dieses Ereignis gab dem Sicherheitsproblem in einer Wasserstoffwirtschaft den Namen «Hindenburg-Syndrom»

4. Die Produktionsmethoden von Wasserstoff

Großtechnisch wird heute Wasserstoff durch die bekannte Wassergasreaktion aus Kohle und Wasserdampf oder bevorzugt aus Methan, dem Hauptbestandteil des Erdgases, gewonnen. Deshalb bezeichnet man ihn auch noch als «fossilen Wasserstoff». Wenn jedoch die fossilen Reserven knapp werden oder – was sinnvoll wäre – wenn man sie nicht einfach verbrennen würde, sondern sie als Ausgangsstoffe ausschließlich für petrochemische Erzeugnisse bereitstellen würde, so müßte Wasserstoff aus Wasser gewonnen werden. Es gibt hierzu zwei Methoden, die Aussicht auf großtechnischen Erfolg haben, nämlich die

- direkte Elektrolyse von demineralisiertem Wasser sowie
- die Wasserzersetzung mittels sogenannter themochemischer Splittingverfahren.

«Exotische» Methoden der Wasserstoffgewinnung etwa durch Trockendestillation von häuslichem Müll, durch

Algen mittels Photosynthese, durch direkte Lichtzersetzung von Wasser (Photolyse) sowie durch die Ausnützung der kinetischen Energie der Spaltprodukte bei der Kernspaltung in einem homogenen Reaktor, in dem der Brennstoff in wäßriger Lösung vorliegt, leiden allesamt an zu kleiner Ausbeute und sollen deshalb in diesem Rahmen nicht weiter betrachtet werden.

4.1 *Der Elektrolysewasserstoff*

Die Methode des Wasser-Elektrolyseverfahrens ist dem Prinzip nach schon seit dem 19. Jahrhundert bekannt; als Primärenergie wird hier Elektrizität benötigt, und die Reaktionsgleichung lautet bekanntlich

$$\text{Elektrische Energie} + H_2O \rightarrow 1/2\ O_2 + H_2 + \text{Wärme}$$
$$(H_2O\ [\text{flüssig}] \rightarrow \tfrac{1}{2}\ O_2 + H_2, \Delta H = 68{,}3\ \text{kcal})$$

Da hierbei die Umsetzung von Elektrizität in die chemisch-latente Energie des Wasserstoffs an den Elektroden nicht hundertprozentig erfolgt, definiert man den Elektrolysewirkungsgrad gemäß

$$\eta_{el} = \frac{\text{Verbrennungswärme des erzeugten } H_2}{\text{hineingesteckte elektrische Energie}}.$$

Angestrebt wird selbstverständlich ein Wirkungsgrad nahe 1, um möglichst keine parasitäre Wärme zu erzeugen, die über einen Wärmeaustauscher abgeführt werden muß.

Heutige kompakte Elektrolyseeinheiten können bis zu 4 t H_2 pro Tag erzeugen. Sie arbeiten bei etwa 7 atm Druck (um das Volumen der sich bildenden Gasblasen klein zu halten) mit Stromdichten von etwa 1,6 A/cm² bei einigen Volt Spannung und KOH als Elektrolyt. Der Wirkungsgrad liegt knapp über 61 %. Abb. 4 zeigt ein Flußschema eines solchen Elektrolysemoduls.

Große Anstrengungen werden gegenwärtig unternommen, um den Wirkungsgrad weiter zu erhöhen. Dies geht insbesondere in Richtung eines höheren Arbeitsdruckes bis über 200 atm und eines optimalisierten Verhältnisses von Temperatur, Zerlegungsspannung und Wasserstoffdruck gemäß der Nernstschen Gleichung. Darüber hinaus werden Versuche unternommen, um die Lebensdauer der Elektroden mit Edelmetallplattierung zu erhöhen.

General Electric hat einen neuen Polymerelektrolyten vorgestellt, der mit einem wassergesättigten Plastikmaterial, ähnlich Teflon, arbeitet und den Vorteil aufweist, daß keine korrosiven Säuren oder Basen im System zirkulieren müssen.

Die Firma gibt für das Jahr 1985 folgende Gleichung für die Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse an

$$C_{H_2} = 0{,}312\ C_0 + 0.227, \text{ in \$/MBTU},$$

wobei C_0 die Kosten der Elektrizität in mills/kWh-Gleichstrom* angibt und der feste Summand die Kapitalkosten des Elektrolysators mit 15 % Abschreibung pro Jahr enthält. So würde bei einem Strompreis von 10 mills/kWh der Wasserstoffpreis etwa 3.35 $/MBTU betragen.

* 1 mill = 1/1000 $ = 0.1 ¢ ≃ 0,3 Rappen.

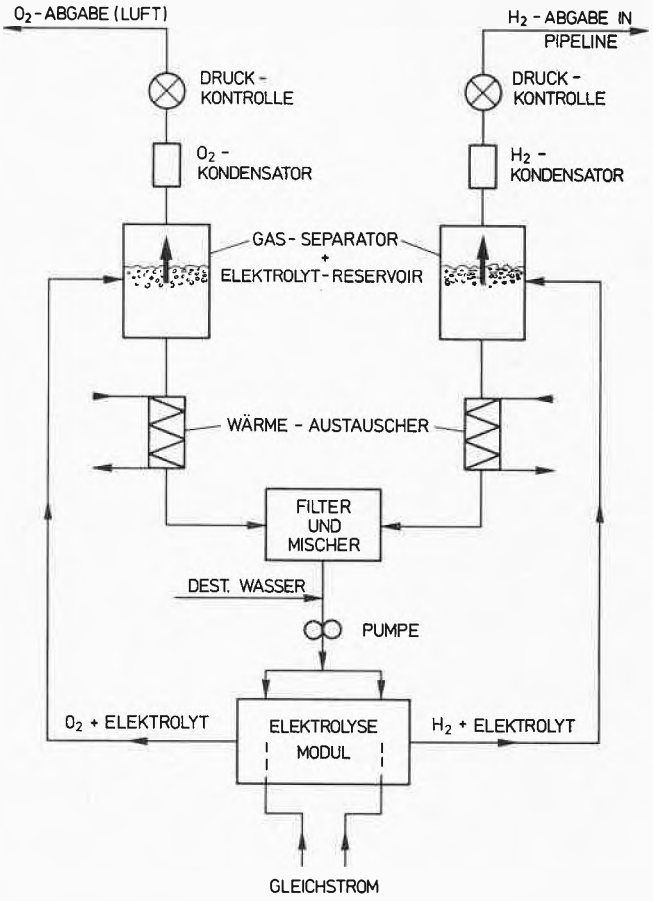


Abb. 4. Flußschema eines Elektrolysemoduls für 4 t H_2/Tag (5,6 MW_{th} [H_2]) der Firma Teledyne Isotopes Electra, USA

Die Daten für die Verbrennungswärme pro Gewichts- bzw. Volumeneinheit von Wasserstoff stellt sich mit anderen vergleichbaren (flüssigen) Energieträger wie folgt dar:

	kcal/g	kcal/cm³
Wasserstoff	28,9	2,02
Methan	11,97	4,97
Benzin (Iso-Oktan)	10,98	7,59
Methanol	4,86	3,84
Ammoniak	4,44	3,63
Hydrazin	3,98	4,02

Damit kann der flüssige Wasserstoff als ein Energieträger mit einem relativ *hohen* gewichtsspezifischen und einem relativ *niedrigen* volumenspezifischen Energieinhalt klassifiziert werden.

Für eine gute Nutzlastausnützung bei großen Transportflugzeugen kommt es in erster Linie auf einen hohen *gewichtsspezifischen* Energieinhalt des Brennstoffs an.

Aus diesem Grunde ist es besonders interessant, den jetzigen Flugzeugsprit durch Flüssigwasserstoff zu ersetzen. Die Verflüssigungskosten werden mit (1.3 bis 1.8) $/MBTU angesetzt, so daß flüssiger Wasserstoff nach dem General-Electric-Elektrolyseverfahren in der Preislage von (4.65 bis 5.15) $/MBTU Mitte der 80er Jahre herstellbar sein dürfte. Dieser Preis muß mit dem Flugzeugsprit (JP-5) verglichen werden, der nach einer Angabe im *Time*-Magazin 1974 die Höhe von 5.1 $/MBTU erreichen wird. Auf dieser Preisbasis existiert in den 80er Jahren eine realistische Marktchance des verflüssigten Elektrolysewasserstoffs im internationalen Flugzeugverkehr.

Folgende Tabelle stellt einen Vergleich der Auslegungsdaten zweier bekannter Flugzeugtypen zusammen, wenn sie vom heutigen Jet-Treibstoff auf Flüssigwasserstoff-Brennstoff umgestellt werden.

	Boeing 747 «Jumbo»	Lockheed L 1011
Nutzlast, lb	123000	56000
Reichweite in Meilen	5000	3400
Mach-Zahl	0.86	0.82
Take Off Gross Weight (TOGW), lb		
a) Jet-Treibstoff (JP)	775000	430000
b) LH_2*	574000	318000
Treibstoff-Gewicht, lb		
a) Jet-Treibstoff (JP)	268000	137000
b) LH_2*	90500	46650

* LH_2 = liquid hydrogen = verflüssigter Wasserstoff.

Man sieht, daß in beiden Fällen das Treibstoffgewicht im Falle einer Umstellung auf LH_2 fast um den Faktor 3 und der TOGW-Wert auf rund 3/4 reduziert werden könnte. Diese Einsparung käme dann einer entsprechend höheren Nutzlast zugute.

Rein vom Technischen gesehen, dürfte eine Umstellung auf LH_2-Treibstoff keine allzu großen Hindernisse aufwerfen, da Pratt and Whitney wie General Electric seit längerer Zeit erfolgreich Versuche mit LH_2-getriebenen Flugzeugturbinen durchführten. Die Form der LH_2-getriebenen Flugzeuge wird allerdings von den heutigen Formen abweichen, da mehr Volumen für den Treibstoff vorgesehen werden muß. Eine Version, in dem das LH_2 zusätzlich in speziellen Brennstofftanks am Ende der Flügel untergebracht ist, zeigt Abb. 5.

Es ist zu erwarten, daß der flüssige Wasserstoff auf dem zivilen Sektor den Treibstoffmarkt des internationalen Flugverkehrs als erstes erobern dürfte, zumal auch hier die sicherheitstechnischen Systeme am besten ausgebildet sind. Ob es sich um Elektrolysewasserstoff oder um thermo-chemischen Wasserstoff handeln wird, wird von den Herstellungskosten und den Fortschritten in der großtechnischen Herstellung des letzteren abhängig sein.

1972 wurden in der Schweiz 669 702 t Flugpetrol benötigt. Das Energieäquivalent wäre etwa 226 000 t LH_2.

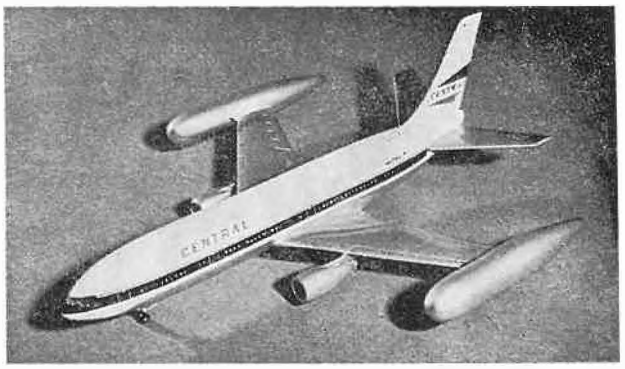


Abb. 5. Modifizierte Version eines Verkehrsflugzeugs mit Wasserstoffantrieb. Das höhere Treibstoffvolumen wird hier in Zusatztanks am Ende der Tragflächen untergebracht. Andere Modifikationen (z. B. Boeing 747 = «Jumbo») sehen die Unterbringung des Flüssigwasserstoffs in einem vergrößerten Rumpf vor. Wegen des hohen gewichtsspezifischen Energiewerts des H_2-Treibstoffs scheint eine Nutzlasterhöhung bis zu einem Drittel des jetzigen Wertes möglich zu sein

Zwei Kernreaktoren mit einer elektrischen Leistung von je knapp 950 MW_{el} könnten diese Menge durch Elektrolyse ($\eta_{el} = 0{,}8$) bei einem Lastfaktor von 0,8 einschließlich Verflüssigung ($\eta = 0{,}72$) bereitstellen.

Eine andere interessante Markteinführung von Elektrolysewasserstoff kann bei den Kernkraftwerken zur Deckung des Spitzenstrombedarfes liegen. Da die Kosten für den Spitzenstrombedarf etwa 2- bis 4 mal höher liegen als für den sogenannten Grundlaststrom, liegt es nahe, in Zeiten relativ kleinen Strombedarfs (nachts) einen Teil der Elektrizität zur Wasserstoffelektrolyse zu verwenden und diesen dann in Zeiten hohen Strombedarfs (Mittagszeit) mit Hilfe von offenen Gasturbinen oder Brennstoffzellen in Elektrizität zurückzuverwandeln. Wasserstoff dient so analog den Speicherkraftwerken als Energiespeicher.

Das Schema einer neuartigen zukünftigen Gasturbine, die mit dem Gemisch von Wasserstoff und Luft (oder des mit dem Wasserstoff gleichzeitig erzeugten Elektrolysesauerstoffs) betrieben wird, zeigt Abb. 6. Dabei werden hohe Temperaturen über 3000 °K erreicht, so daß die Turbine mit gekühlten Schaufeln laufen muß. Die Temperatur kann dabei sehr genau mit Einspeisen von Wasser, wie man es bei den Treibwerken von Düsenflugzeugen macht, gesteuert werden. Eine solche Gasturbine sollte einmal einen Wirkungsgrad von 60 % und mehr haben.

Bei einem Elektrolysewirkungsgrad um die 80 % und einem Gasturbinenwirkungsgrad bei knapp über 60 % ergäbe sich ein totaler Wiedergewinnungsgrad der Elektrizität von etwa 50 %, sofern man den Wasserstoff in gasförmiger Form, z. B. in einem Gasometer oder in unterirdischen Kavernen, speichert. Im Vergleich dazu liegt bei Pumpspeicherbecken der entsprechende Wirkungsgrad bei knapp über 70 %. Man muß aber bedenken, daß die spezifischen Anlagekosten von Gasturbinen kleiner sind als jene von Speicherbecken, so daß diese

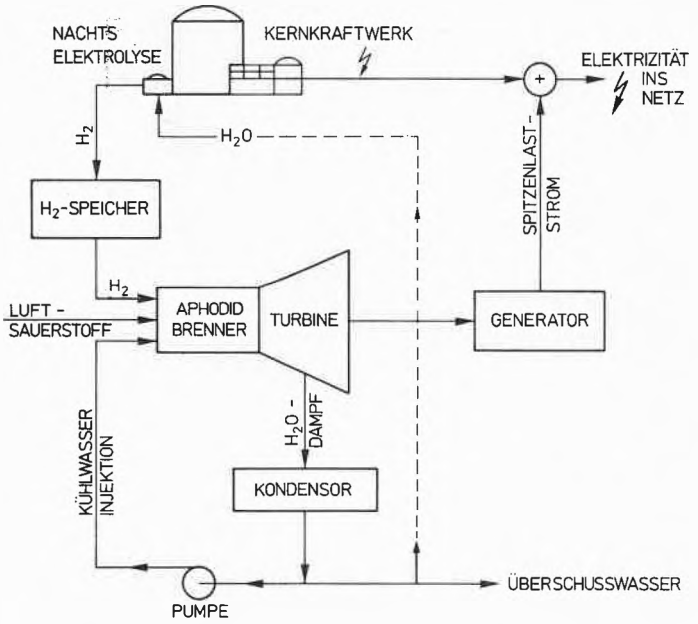


Abb. 6. Schema einer zukünftigen offenen H_2/Luft-Gasturbine im Verbund mit einem Kernkraftwerk zum Zwecke der Spitzenlastdeckung. Wasserstoff dient hier als Zwischenspeicher der Energie. – Andere fortgeschrittene Systeme sind noch mit einem Top-Cycle (MHD-Wandler) und einem Bottom-Cycle (Dampfkreislauf) in der Reihenfolge fallender Temperaturen konzipiert: MHD – Gasturbine – Dampfkreislauf; veranschlagter Gesamtwirkungsgrad: 60 bis 70%

Differenz, in Stromkosten ausgedrückt, zusammenschrumpft. Aus diesem Grunde könnte ein solches Gasturbinenkonzept insbesondere in Ländern interessant werden, wo man aus geographischen Gründen nur sehr schwer oder überhaupt keine Speicherbecken anlegen kann.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten für Elektrolysewasserstoff als Energiezwischenträger zeichnen sich überall da ab, wo eine billige Elektrizitätsquelle weit weg vom Verbraucher vorhanden ist oder erstellt werden kann. Der Elektrizitätstransport mittels Kabeln wäre dann zu teuer oder – z. B. im Falle, wenn größere Entfernungen über das Meer überbrückt werden müssen – ganz unmöglich. Als potentielle futuristische Möglichkeiten seien folgende Beispiele genannt:

- die sogenannten Off-Shore-Power-Systems: das sind auf einem riesigen Floß schwimmende große Kernkraftwerke mit mehreren tausend Megawatt elektrischer Leistung, die man aus Umweltsgründen vom bewohnten Lande ins Meer verbannt hat, wo hinreichend Kühlwasser zur Abfuhr der Abwärme vorhanden ist.
- die sogenannten «Ocean-Thermal-Gradient (OTG)» – oder «Delta-T»-Kraftwerke. Dies ist ein neu konzipierter, im Prinzip möglicher Kraftwerkstyp, der mit dem Temperaturunterschied des Meerwassers in tropischen Meeren arbeitet und letztlich die Sonnenenergie ausnützt, wobei eine große Meeresoberfläche als natürlicher Kollektor der einfallenden Sonnenenergie anzusehen ist. So zeigt z. B. die Karibische See vor Florida an der Oberfläche eine Wassertemperatur von etwa 25 °C, hingegen in mehreren hundert Metern Tiefe eine solche von nur etwa 6 °C. Durch Heraufpumpen von kaltem Tiefseewasser kann der Kondensator einer Carnot-Maschine gekühlt werden, die mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff, z. B. Propan, als Arbeitsmedium arbeitet. Der effektive Wirkungsgrad einer solchen Anlage ist natürlich sehr niedrig und dürfte effektiv bei etwa 1 bis 3% liegen. Hingegen stehen praktisch unbegrenzte und sich stets erneuernde Energiemengen sowie gleichzeitig eine ebenfalls unbegrenzte Wärmesenke zur Verfügung.

  Solche Anlagen sollen auf einem Floß von 300 m Durchmesser und 1000 Meilen vor der Küste verankert werden. Die erzeugte Elektrizität würde in Elektrolysewasserstoff umgewandelt werden und per Schiffstransport an Land gebracht. Die spezifischen Installationskosten werden auf 200 \$/kW_{el} inkl. Elektrolyseausrüstung, die Stromerzeugungskosten auf 4 mills/kWh und die Wasserstofferzeugungskosten auf 1.8 \$/MBTU geschätzt und wären mit den heutigen Kosten für flüssiges Erdgas vergleichbar. Es ist jedoch klar, daß auf diesem Gebiete aber wegen der noch ungelösten Probleme viel Entwicklungsarbeit geleistet werden muß. In den USA wird aber schon mit kleinen Pilotanlagen dieser Art experimentiert.

- Andere futuristische Möglichkeiten wären die direkte Nutzung der Sonnenenergie in Wüstengegenden, wo keine Abnehmer sind, die direkte Ausnutzung der kinetischen Energie durch Meeresströmungen, die Ausnutzung geothermischer Wärme in abgelegenen Gebieten sowie vielleicht das Konzept des Zürcher Hydrologen Stauber. Letzterer propagiert die Ausnutzung der immensen Wasserkräfte im Süden Grönlands durch sogenannte «Gletscherkraftwerke». Nach seinen Schätzungen könnten in der Fjordlandschaft Grönlands durch Aufstauen von Schmelzwässer leicht 200 GW_{el} – das wäre die 3- bis 4fache Menge des gesamtschweizerischen Primärenergieverbrauches im Jahre 2000 – gewonnen werden. Da dort keine Abnehmer vorhanden sind, Alu-Werke nur bedingt anzusiedeln wären, der Elektrizitätstransport mittels Seekabel zur 2500 km entfernten englischen Küste aus Kostengründen praktisch unmöglich ist, käme nur Wasserstoff als Energieträger in Frage. Dieser könnte z. B. in verflüssigter Form mittels umgebauten Erdöltankern nach Mitteleuropa transportiert werden. Es sind auch Überlegungen im Gange, Wasserstoff in Form von Metallhydriden in Schiffen zu transportieren, da beim Schiffstransport – im Gegensatz zu Automobilen – das Gewicht keine so große Rolle spielt.

  Folgende Institutionen beschäftigen sich heute recht intensiv mit der Herstellung von Elektrolysewasserstoff:

- General Electric Company, Lynn, Mass., USA
- The Flinders University of South Australia, Adelaide, Australia
- Teledyne Isotopes, Timonium, Maryland, USA
- Life Systems Inc., Cleveland, Ohio, USA
- University of Miami, Coral Gables, Florida, USA
- Firma Lonza, Basel, Schweiz

4.2 *Der thermo-chemische Wasserstoff*

Im Gegensatz zur Elektrolyse wird hier *direkt* die Wärme einer Energiequelle benutzt, um Wasser in seine beiden Gaskomponenten «aufzucracken» oder zu spalten. Die thermo-chemische Wasserstofferzeugung wird somit zu einer Aufgabe der Hochtemperaturchemie.

Es ist bekannt, daß durch reine Dampferhitzung Temperaturen von über 3000 °C nötig sind, um mit merklicher Ausbeute Wassermoleküle zu spalten. Da diese Temperaturen für eine großtechnische Anlage viel zu hoch sind, muß man nach Prozessen Ausschau halten, die bei niederen Temperaturen ablaufen. Dies sind dann die sogenannten thermo-chemischen Zyklen.

Das einfachste Beispiel für einen solchen chemischen Kreisprozeß in zwei Stufen ist wie folgt:

(1) $MO_x + H_2O \rightarrow MO_{x+1} + H_2$

(2) $MO_{x+1} + \text{Wärme} \rightarrow MO_x + \frac{1}{2} O_2$

Brutto-Reaktionen:

H_2O + thermische Energie $\rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$,

wobei M normalerweise ein metallisches Anion ist. Der ideale maximale Wirkungsgrad eines solchen Kreisprozesses ist gegeben durch

$$\eta_{tc} = \frac{\text{Entalpie des gewonnenen Wasserstoffs}}{\text{hineingesteckte thermische Energie}} = \frac{\Delta H}{q_{th}} = \frac{\Delta H}{\Delta G}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right),$$

wobei

ΔH = Entalpiezuwachs, kcal/Mol
ΔG = $\Delta H - T\Delta S$ = Gibbsche freie Energie, kcal/Mol
ΔS = Entropieänderung, kcal/°K/Mol
T_1, T_2 = obere bzw. untere Prozeßtemperatur, °K

Bei einer Atmosphäre und Zimmertemperatur ist ΔH = 68,3 kcal/Mol, ΔG = 56,6 kcal/Mol und ΔS = 39 cal/°K/Mol. Da der Klammerterm als der ideale Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine, η_c, bekannt ist, gilt mit diesen Zahlen auch

$\eta_{tc} = 1{,}2\,\eta_c$.

Diese Abweichung vom Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine resultiert aus der Tatsache, daß in diesen chemischen Prozessen eine Entropieänderung mit der Wasserzersetzung verknüpft ist. Idealerweise muß der Prozeß so laufen, daß er bei der hohen Temperatur eine positive Entropieänderung (exotherm) und bei niedriger Temperatur eine negative Entropieänderung (endotherm) zeigt. Wäre $T_1 \gg T_2$ ($T_1 \gtrsim 4000$ °C), $T_2 \approx 25$ °C), so errechnet sich im Grenzfall ein theoretisch maximaler thermischer Wirkungsgrad von 120 %. Dabei müßte aber wegen des 1. Hauptsatzes der Umwelt bei der niederen Temperatur eine Wärmemenge von 11,6 kcal/Mol entzogen werden.

Der um 20 % höhere Wirkungsgrad gegenüber einer Carnot-Maschine ist ein inhärenter Vorteil dieser chemischen Zyklen. Da trotz der prinzipiellen thermodynamischen Grenze des Wirkungsgrades die Carnot-Maschinen weltweite Anwendung zur Erzeugung von Elektrizität fanden, erhofft man sich in ähnlicher Weise einen Durchbruch der thermo-chemischen Zyklen zur Erzeugung von Wasserstoff.

Es ist klar, daß der effektive Wirkungsgrad, η_{eff}, in der Praxis kleiner ausfallen wird, da neben der Wasserzersetzung die Umwelt verändert wird, d.h. es müssen Massenströme von Chemikalien umgewälzt werden. Der effektive Wirkungsgrad läßt sich berechnen, indem man die totale thermische Energiemenge q_{th} in der vorhergehenden Gleichung durch

$$q_{th} = \frac{W}{\zeta} + q$$

ersetzt, wobei neu definiert wird:

W = im Zyklus benötigte nutzbare (mechanische) Arbeit
ζ = Wirkungsgrad, um Wärme in nutzbare Arbeit zu verwandeln
q = eigentliche thermische Wärme für den chemischen Prozeß

Leider gibt es keinen Zyklus, der in der geschilderten einfachen zweistufigen Form zu betreiben wäre. Die heute bekannten Kreisprozesse bestehen meist aus drei oder vier Stufen. Es sind heute bereits etwa 30 mehr oder weniger komplizierte Kreisprozesse im Prinzip bekannt, die nach der Zahl ihrer chemischen Reaktionsschritte katalogisiert werden. Der bekannteste Zyklus ist der sogenannte MARK-I-Zyklus von Euratom/Ispra, der in vier Schritten folgendermaßen abläuft:

(1) $CaBr_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2\,HBr$ bei 730 °C
(2) $2\,HBr + Hg \rightarrow HgBr_2 + H_2$ bei 250 °C
(3) $HgBr_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaBr_2 + HgO + H_2O$ bei 100 °C
(4) $HgO \rightarrow Hg + 1/2\,O_2$ bei 600 °C

Ein zweites Beispiel für einen Zyklus mit drei Schritten ist der Euratom-Zyklus MARK-9, der sogar 2 Mol Wasserstoff freisetzt und ebenfalls über wechselnde Valenzstufen eines Metalls abläuft. Hier wird die Tatsache ausgenutzt, daß Eisen zu einer höheren Valenz neigt, wenn es Eisenoxid ist, und zu einer niedrigeren, wenn es als Chlorid vorliegt:

(1) $6\,FeCl_2 + 8\,H_2O \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + 12\,HCl + 2\,H_2$ bei 650 °C
(2) $2\,Fe_3O_4 + 3\,Cl_2 + 12\,HCl \rightarrow 6\,FeCl_3 + 6\,H_2O + O_2$ bei 120 °C
(3) $6\,FeCl_3 \rightarrow 6\,FeCl_2 + 3\,Cl_2$ bei 420 °C

Auch hier lautet die Bilanzgleichung $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\,O_2$. Die effektive Energiebilanz für den MARK-9-Eisenchlorid/Eisenoxid-Zyklus sieht folgendermaßen aus:

	Heutige Technologie	Zukünftige Technologie
Mechanische Arbeit für die Reaktionen 1 bis 3, W = (21,03 + 2,29 + 1,77) [kcal]	= 25,09	25,09
Erforderliche Wärme, um diese Arbeit zu erzeugen, W/ζ [kcal]	= 75,27	55,19
Wirkungsgrad, ζ [%]	= 33,3	45,5
Benötigte thermische Energie für das Ablaufen des chemischen Zyklus, q [kcal]	246,9	246,9
Totale Wärme, $q_{th} = W/\zeta + q$ [kcal]	322,17	302,09
Effektiver Wirkungsgrad der Erzeugung von thermo-chemischem Wasserstoff $\eta_{eff} = 2 \times 68{,}3/q_{th}$, %	42,4	45,2

Zum Vergleich ergäbe ein entsprechender Vergleich zur Herstellung von Elektrolysewasserstoff:

	Heutige Technologie	Zukünftige Technologie
Effektiver Wirkungsgrad zur Erzeugung von Elektrizität aus Wärme (He-gekühlter Hochtemperaturreaktor mit Dampfturbine im Sekundärkreislauf, Flußwasserkühlung), η [%]	40	45–49*
Effektiver Wirkungsgrad der Elektrolyse, η_{el} [%]	65	75–82
Totaler Wirkungsgrad zur Erzeugung von Elektrolysewasserstoff, $\eta_{tot} = \eta \cdot \eta_{el}$ [%]	26	34–40

* Mit He-Turbine im Direktkreislauf und sekundärem Dampf- oder Kohlenwasserstoff- (z.B. Propan) Kreislauf (Bottom-Cycle).

Man sieht, daß die direkte Ausnutzung von Wärme im Falle des MARK-9-Zyklus vom energetischen Standpunkt gesehen beträchtlich besser als der Umweg über die Elektrolyse ist.

Aufgrund des heutigen Standes kann man für die thermochemischen Zyklen folgende effektiven Wirkungsgrade erwarten:

Obere Prozeßtemperatur	$(\eta_{eff})_{max}$
925 °C	$\lesssim$ 61 %
700 °C	$\lesssim$ 45 %

Damit wären sie in der überwiegenden Zahl der Fälle dem Elektrolyseverfahren überlegen.

Neben den reinen Elektrolyseverfahren und der thermochemischen Herstellung werden auch Hybridverfahren diskutiert, wie z.B.

(1) *Thermo-chemisch*:
$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl + 1/2\,O_2$ bei 700 °C

(2) *Elektrolyse:*
$2\,HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$

wiederum mit der Bilanz $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\,O_2$.

Die thermo-chemischen Verfahren werden zur Zeit vor allem in folgenden Institutionen studiert:

- Gemeinsames Forschungszentrum Euratom-Ispra, Italien
- Kernforschungsanlage Jülich in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Aachen, BRD
- Lawrence Livermore Laboratory and University of California, USA
- Institute of Gas Technology (IIT Center), Chicago, Illinois, USA
- General Atomic, San Diego, California, USA
- University of Kentucky, Lexington, Kentucky, USA
- Kernforschungszentrum Karlsruhe, BRD
- Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico, USA

Während das Elektrolyseverfahren heute schon als Standardverfahren anzusehen ist, an dem zukünftig nur noch gewisse Wirkungsgradverbesserungen vorzunehmen sein dürften, steht das thermo-chemische Verfahren am Anfang seiner Entwicklung. Es sind folgende technischen Probleme, die zunächst noch gelöst werden müssen, bevor man an einen Bau einer größeren Pilotanlage gehen kann:

- Das Korrosionsproblem, d.h. es müssen vor allem Wärmeaustauscher für Hochtemperaturreaktoren gebaut werden können, die die Wärme des heißen Heliumgases von 900 bis 1000 °C an den bei der hohen Temperatur ablaufenden Teil des thermo-chemischen Zyklus abgeben. Gegenwärtige Materialien, wie z.B. Cr–Ni-Legierungen, begrenzen die Temperaturen bis etwa 700 °C. Sogenannte Superlegierungen wie Udiment 700, Rene 41 und TD-Nickel könnten Temperaturen bis $\sim$ 1120 °C erlauben. Bei noch höheren Temperaturen stehen nur noch Molybdän-(TZM)- oder Nickel–Wolfram-Legierungen zur Diskussion. Das Hauptproblem wird hier die Handhabung (Formen, Schweißen usw.) sein. Da oft aggressive Medien im Prozeß auftreten, muß auch den Materialproblemen im gesamten Kreislauf Aufmerksamkeit geschenkt werden. Daher interessiert man sich mehr und mehr für organische Zyklen (z.B. Methan–Methanol) und Zyklen, die nur gasförmige Reaktanden enthalten, z.B.

(1) $SO_2 + H_2O + I_2 \rightarrow SO_3 + 2\,HI$
(2) $SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2\,O_2$
(3) $2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$

von dem man aber die chemo-physikalischen Daten bei der Verwendung geeigneter Katalysatoren noch nicht kennt.

- Ein weiteres Problem ist die langsame Reaktionskinetik in manchen Zyklen, d.h. die zu langsame Erzeugung der gewünschten Reaktionsprodukte. Die niedrige Prozeßtemperatur muß daher bei Werten von 100 bis 300 °C liegen. Ein Trockenkühlturm kann daher leicht zur Abfuhr der Restwärme eingesetzt werden, oder es kann ein Fernheizwerk angekoppelt werden. Neuartige Katalysatoren als Reaktionsbeschleuniger sowie die Verfahrenstechnik derselben müssen noch studiert werden.
- Da eine große Menge teurer Chemikalien (z.B. Hg, Ag, Cs, V, Br) benötigt wird, muß von der Kostenseite her gesehen noch der optimale Zyklus gefunden werden. Auch die Umweltbeeinflussung, die sich z.B. im Falle eines Umgangs mit großen Quecksilbermengen (MARK-I-Prozeß) bei Leakagen einstellen können, müssen noch genauer untersucht werden.

4.2.1 Primäre Energiequellen für die Herstellung von thermo-chemischem Wasserstoff

Da der Zeitpunkt für eine Markteinführung des Energieträgers Wasserstoff entscheidend von seinen Herstellungskosten abhängt, kommt es vor allem darauf an, billige primäre Energiequellen zu seiner Herstellung ausfindig zu machen und zur Verfügung zu stellen. Neben mehr zukünftigen potentiellen Energiequellen wie Sonnenenergie, Fusionsreaktoren, geothermische Energie, ist heute der Helium-gekühlte Hochtemperaturreaktor das technisch reifste Konzept und daher die am meisten diskutierten Wärmequelle zur thermochemischen Wasserstoffherstellung.

Um sich ein Bild der Energiekosten zu machen, lohnt es sich, einen Blick auf die gegenwärtige Marktlage in Europa zu werfen. Als typisches Beispiel dazu sei der Primärenergiemarkt der Bundesrepublik Deutschland ausgewählt, wo sich folgende Kostenanalyse ergibt:

	Energiepreis: $/MBTU
Naturgas	0.8*
Flüssiges Erdgas	1.5 bis 2
Schweröl (frei Industrie)	1
Braunkohle	0.6
Steinkohle (Grubenpreis Ende 1973)	1.4**
(geschätzter Preis 1980)	1.8

* Dieser Preis zeigt steigende Tendenz. Es wird angenommen, daß z.B. das Erdgas aus Holland wegen seiner Erschöpfung sich zum Preis von flüssigem Erdgas hin entwickeln wird.

** Reicht im Prinzip für etwa zweihundert Jahre; der Preis ist um den Faktor 4 bis 5 höher als für US-Kohle (30 ¢/MBTU; 60% des Preises sind Lohnkosten.

Die gegenwärtig einzig billige Energiequelle ist die nukleare Spaltenergie mit Brennstoffzykluskosten von 20 ¢/MBTU, wovon ungefähr 25% dieser Kosten auf das Urankonzentrat fallen, wenn man dem gegenwärtigen Preis von $\simeq$ 8 $/lb U_3O_8 zugrunde legt. Um jedoch einen sinnvollen Vergleich mit den fossilen Brennstoffen anzustellen, muß der Preis der nuklearen Wärme betrachtet werden, die im Helium-Kühlgas eines Hochtemperaturreaktors (HTR) zur Verfügung steht. Er betrug 1973 $\simeq$ 60 ¢/MBTU und wird für 1980 auf $\simeq$ 80 ¢/MBTU geschätzt, wenn die Wärme von einem 3000-MW-Prozeßwärme-HTR geliefert wird.

Mit folgenden Daten läßt sich nun die Wirtschaftlichkeit einer zukünftigen Wasserstofferzeugung mittels eines thermo-chemischen Zyklus, der an einen Kugelhaufen-HTR gekoppelt ist, untersuchen (Geldwert 1973):

Thermo-chemischer Wirkungsgrad des HTR zur Wasserstoffherstellung (Nukleare Wärme → H_2)	(50–55)%
Spezifische Investitionskosten eines HTR mit thermo-chemischem Wasserstoffzyklus (3000 MW_{th} 965 °C Gasaustrittstemperatur)	70–150 $/kW($H_2$)
Nukleare Wärmekosten	60 ¢/MBTU
Abschreibung der Kapitalkosten	15%/Jahr
Lastfaktor der Anlage	80%
Wasserstofferzeugungspreis (H_2-Gas)	1.6–2.2 $/MBTU

Daraus ersieht man, daß es nicht unvernünftig ist, mit einem Wasserstoffpreis um 2 $/MBTU zu spekulieren, der sehr gut mit dem zukünftigen Gasmarkt konkurrieren kann. Insbesondere in Ländern mit gut ausgebauten Gasnetzen ist daher auch Wasserstoff für industrielle und private Heizzwecke interessant, und das in vielen Fällen vorhandene und unterirdisch verlegte Gasnetz könnte stärker ausgelastet werden. Die Privathaushalte mit ihrem hohen Wärmeanteil am nationalen Energieverbrauch ($\simeq$ 50% des Energieverbrauches fallen auf private Raumheizung und Warmwasseraufbereitung) könnten so, auf eine H_2-Versorgung umgestellt, enorme Heizölmengen einsparen, und die Auslandsabhängigkeit auf dem Ölmarkt bei Einbeziehung der industriellen Prozeßwärme könnte um etwa 70% reduziert werden. Gleichzeitig würde dabei die größte Quelle der Luftverschmutzung – nämlich die Privathaushalte mit den meist nicht richtig einjustierten Ölbrennern – eliminiert.

Allerdings scheint die Schweiz nicht besonders für diese Art von H_2-Gaswirtschaft geeignet, da sie kein gut ausgebautes Gasnetz aufweist. Obwohl der Prozentsatz im Wachsen begriffen ist, beträgt der heutige Anteil von Gas am Energieverbrauch nur wenige Prozente.

Es ist hier außerordentlich interessant, hinzuzufügen, wie sich in einer thermo-chemischen HTR-Anlage das Endprodukt Wasserstoff im Preise erhöht, wenn z.B. die Primärenergie, in unserem Falle der Uranpreis, steigen sollte. Setzt man eine Uranpreiserhöhung um den unrealistisch hohen Faktor 5 an, d.h. einen Preis von 40 $/lb U_3O_8, so erhöht sich die nukleare He-Wärme in einem HTR von 60 auf $\simeq$ 75 ¢/MBTU, also um zunächst 25% im Brennstoffzyklus.

Veranschlagt man den Verkaufspreis von Wasserstoff an Privathaushalte mit 6 $/MBTU (entspricht etwa dem heutigen Gaspreis für Privatkunden), so schlägt eine

fünffache Uranpreiserhöhung nur um etwa 3% beim Endkunden durch. Dies ist die allgemein bekannte Tatsache, daß bei Kernreaktoren die Kosten des Endproduktes (in diesem Falle H_2, gilt aber in gleicher Weise für die Stromerzeugungskosten) wegen des niedrigen Anteils ihrer Brennstoffzykluskosten nur schwach vom Uranpreis abhängen.

5. Der Einsatz von Wasserstoff im Transportsektor

Neben der Substitution des Flugpetrols und des Heizöls für die Raumheizung wäre der nächste wichtigste Schritt, die flüssigen Treibstoffe auf dem Transportsektor durch H_2 zu ersetzen. Da es sich hierbei um einen nichtstationären Einsatz handelt, ist momentan die Einführung von Wasserstoff z.B. für den Automobilantrieb noch recht problematisch.
Die Kriterien für den Treibstoff und seinen Behälter in einem Automobil sind bekanntlich:

- Vernünftiges Gewicht und Volumen im Verhältnis zu den Automobildimensionen
- Zeit zum Tanken nicht mehr als 10 Minuten
- Hinreichende Sicherheit auch bei Unfällen

Es wurden folgende Speichermöglichkeiten des Wasserstoffs genauer untersucht, die seine Verwendung als Automobiltreibstoff möglich machen sollten:

- Hochdruckgas in einem Druckbehälter
- Als kryogenische Flüssigkeit
- Synthetisierung von chemischen Treibstoffen mittels H_2 (z.B. Methanol, Ammoniak usw.)
- Speicherung in Metallhydriden

Um einen Eindruck der Verhältnisse an einem praktischen Beispiel zu gewinnen, sollen folgende Grundannahmen gemacht werden: Tankfüllung eines größeren PKW 80 l (55,3 kg) Benzin, ausreichend für 500 km Reichweite (16 l/100 km). Diese Treibstoffkapazität entspricht einem Energieinhalt von 607,2 Mcal oder umgerechnet 21 kg Wasserstoff (Verbrennungswärme H_2: 28,9 kcal/g). Wollte man diese 21 kg H_2 in gasförmiger Form speichern, so ist ein Volumen von 320 l bei einem Druck von 800 atm (!) nötig. Um diesen Druck in einem Stahlgefäß zu halten ($\sigma = 10^8$ kg/m^2), wäre eine Wandstärke von 7 cm nötig, und es würde 1,55 t wiegen. Bessere Materialien, insbesondere neuartige Faserstoffe mit Bor- und Kohlenstoff-Filamenten, würden eine Gewichtsreduktion um den Faktor 5 bringen. Trotzdem wäre der hohe Druck ein enormes Sicherheitsrisiko bei einem Unfall; darum scheidet diese Speichermöglichkeit in einem Automobil von vornherein aus.
Die Speicherung von verflüssigtem Wasserstoff erfordert ein Dewar-Gefäß mit einem Entlüftungssystem, während synthetische Brennstoffe (z.B. Methanol) wegen des höheren Siedepunktes dieses nicht benötigen. Folgende Zusammenstellung von L.O. Williams zeigt die Gewichts- und Volumenverhältnisse für potentielle

	Erforderliches Gewicht (kg)	Volumen (l)	Bemerkung
Benzin (Iso-Oktan)	55,3	80	Referenzwert, druckloser Tank, kaum giftig 500 ppm
H_2, flüssig	21	300	— 252 °C, sehr kleines Treibstoffgewicht, wenig NO_x
Aus H_2 synthetisierte Treibstoffe			
Methanol	124,9	158	flüssig, Tank drucklos, wenig NO_x
Ammoniak	136,7	167	— 30 °C, giftig 100 ppm, NO_x-Bildung
Hydrazin	152,5	151	giftig, 10 ppm
Methan, flüssig	50,7	122	— 175 °C, ungiftig
Hydridspeicherung von H_2			
Pd_2H Lanthan—Nickel	$\simeq$ 4458	$\simeq$ 413*	zu teuer und zu schwer teuer, arbeitet bei
$LaNi_5H_6$	$\simeq$ 1522	$\simeq$ 201*	Zimmertemperatur mit 1 bis 10 atm Druck
Eisen-Titan $FeTiH_2$	$\simeq$ 1110	$\simeq$ 190*	billig, höherer Druck 2 bis 20 atm bei Zimmertemperatur
Vanadium, VH_2	$\simeq$ 556	$\simeq$ 100*	> hohe Drücke 5 bis 50 atm
Magnesium, MgH_2	$\simeq$ 275	$\simeq$ 190*	> leicht, arbeitet bei höheren Temperaturen 200 bis 400 °C und Drükken von 0,1 bis 10 atm

* Die Volumina dürften noch 30 bis 50% höher liegen, da das Hydridbett zur Aufnahme des Wasserstoffs von Kanälen durchzogen sein muß. Void-Anteil demnach $\simeq$ 30 bis 50%.

Brennstoffe in einem Automobil mit einer Speicherkapazität äquivalent zu 21 kg H_2.
Man erkennt aus diesem Vergleich, daß unser Benzin geradezu ein idealer Treibstoff für Automobile ist, und es dürfte nicht leicht sein, ihn zu verdrängen. Obwohl man heute auf die Hydridspeicherung große Hoffnungen setzt, dürfte in einer Zwischenphase mit großer Wahrscheinlichkeit synthetisches Methanol oder synthetisches Benzin, gewonnen durch Kohleverflüssigung, eine Rolle spielen. Insbesondere Methanol ist interessant, da es relativ sauber verbrennt, wie folgende Zusammenstellung von T.B. Reed zeigt:

	Emissionen (g/Meile) Unverbrannte Kohlenwasserstoffe	CO	NO_x
Benzin	2,2	32,5	3,2
Methanol	0,32	3,9	0,35
Richtwerts-Standard in den USA (1975–1976)	0,41	3,4	0,4

Methanol wird bekanntlich aus Synthesegas gemäß

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \quad \text{(Gas)}$$
$$\Delta G = -90{,}8 + 229\,T \quad \text{(joule/mole)}$$

synthetisiert, wobei das Synthesegas durch Reaktion von Kohle und Wasserdampf erhalten wird:

$C + H_2O(Gas) \rightarrow CO + H_2$
$\Delta H = +131{,}4$ kjoule

In England ist der Vorschlag gemacht worden, CO_2 aus der Luft oder dem Kalkstein zu gewinnen, sofern ein Land keine Kohlereserven besitzt.

Die Reaktion verläuft wie folgt

(1) $Ca\,CO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ ($-42{,}7$ kcal, Kalkbrennen)
(2) $3\,H_2O \rightarrow 3\,H_2 + 3/2\,O_2$ (Wasserstofferzeugung)
(3) $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$ (Methanolsynthese)

Ein Hochtemperaturreaktor könnte auch hier als Wärmequelle zum Kalkbrennen benutzt werden. Jedoch sind die Herstellungskosten von Methanol durch diese Methode noch zu hoch, da kein freier Kohlenstoff im Prozeß zur Verfügung steht. G. V. Day, Didcot, Berkshire, gibt einen Preis für eine 6000-t/Jahr-(125-barrels/Tag)-Methanol-Anlage auf $CaCO_3$-Basis mit 18 bis 22 pence/imperial gallon an. Dieser Preis ist etwa viermal höher als für Methanol aus billiger US-Kohle.

Im Dezemberheft 1973 von *Science* werden Produktionskosten für Methanol aus Kohle genannt. Für eine große Anlage liegt bei einem Kohlepreis 7 \$/Tonne (oder 25 ¢/G joule) der Methanolpreis bei 1.4 \$/G joule (10.3 ¢/Gallone). Im Vergleich dazu betragen die Benzinherstellungskosten aus Erdöl 1 \$/G joule (bei 11.8 ¢/Gallone). Man rechnet damit, daß dieser 40prozentige Preisunterschied bald durch die Preiserhöhungen beim Rohöl ausgeglichen wird.

Weiterhin ist die Brennstoffzellentechnologie auf der Basis Methanol – Luft recht fortgeschritten. Der Wirkungsgrad bei einem Antrieb: Methanol-Brennstoffzelle-Elektromotor-Radantrieb könnte bei 50 % im Gegensatz zum Otto-Motor liegen, wo nur 10 bis 20 % des Brennstoffes effektiv ausgenützt werden. Schon 1972 wurde auf der 7th Inter-Society Energy Conference über eine Brennstoffzelle berichtet, die 30000 h kontinuierlich mit Methanol und Luft arbeitete.

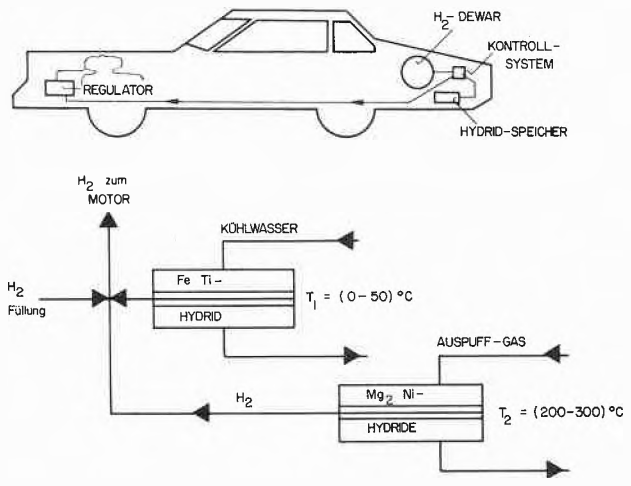


Abb. 7. *Oben:* Für Wasserstoff-Treibstoff umgebauter PKW mit Otto-Motor. Ein Dewar-Gefäß enthält Flüssigwasserstoff; der verdampfende und nicht benötigte Wasserstoff wird bei Nichtbenutzung in einem Hydridspeicher aufgefangen. Lediglich der Vergaser wurde durch ein einfaches H_2/Luft-Mischventil ersetzt. – *Unten:* Fortgeschrittenes Hydridspeichersystem für einen PKW. Die «Abwärme» des Wagens wird zur Freisetzung des Wasserstoffs in den Metallhydriden verwendet

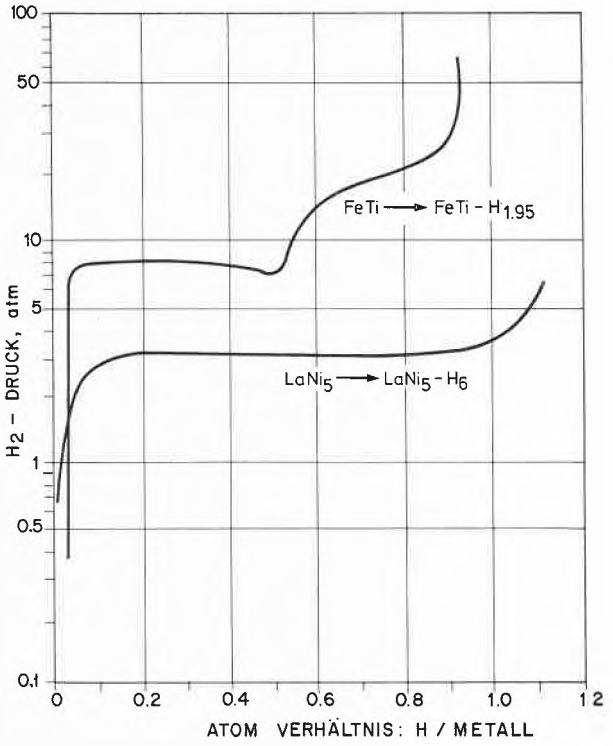


Abb. 8. Kennlinie zweier potentieller Hydride für eine Wasserstoffspeicherung bei nichtstationärer Anwendung (Automobile)

Abb. 7 zeigt einen auf Wasserstoffantrieb umgebauten Monte-Carlo-PKW. Ein Dewar nimmt den Flüssigwasserstoff auf. Der verdampfende Wasserstoff wird in einem Hydridspeicher aufgefangen, so daß er nicht verlorengeht. Der Vergaser am Motor ist durch ein einfaches Luft/H_2-Mischventil ersetzt. Das Auto fährt angeblich problemlos.

In der unteren Abbildung ist das Schema eines fortgeschrittenen Speichersystems gezeigt. Mit Hilfe der heißen Abgase wird ein Mg–Ni-Hydridspeicher entladen, und mit nur mäßig warmem Motorkühlwasser wird ein FeTi-Speicher auf niederem Temperaturniveau entladen. Dies erlaubt eine optimale Anpassung der Abwärmequellen an die Kennlinien der Hydridspeicher und erlaubt die Verwendung des gewichtsspezifisch interessanten Mg-Hydridspeichers. Das H_2-Speichervermögen als Funktion des Druckes ist für zwei Hydride in Abb. 8 gezeigt. Wie man sieht, kann man maximal 1 Atom Wasserstoff pro Metallatom speichern.

Die Schweiz wird im Jahre 2000 etwa 80000 GWh_{th} an flüssigen Treibstoffen pro Jahr benötigen. Dies entspricht etwa 2,38 Millionen t H_2/Jahr. Würde eine vollständige Umstellung auf H_2-Antrieb im Transportsektor durchgeführt, so wären zwischen 7 und 8 Hochtempera-

turreaktoren von 3000 MW_{th} nötig (thermo-chemischer Wirkungsgrad 50%, Lastfaktor 0,8), um diesen Wasserstoff zu produzieren. Es sollte jedoch beachtet werden, daß ein einzelnes Land keinen Alleingang machen kann; hier wird es vor allem auf die Strategien der großen Automobilhersteller ankommen, welche Brennstofflinie beschritten wird.

6. Transport von Wasserstoff

Wasserstoff kann als Gas in Pipelines transportiert werden. Abb. 9 zeigt einen Transportkostenvergleich mit anderen Energieträgern, insbesondere mit Erdgas.

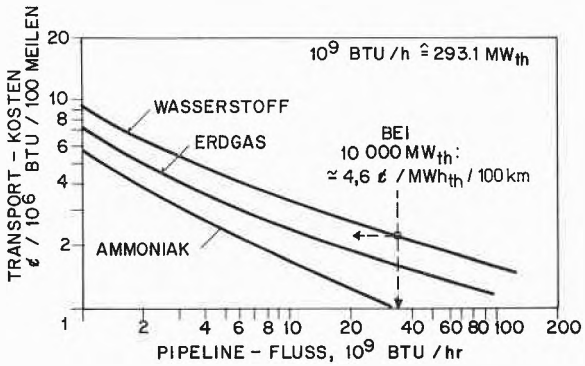


Abb. 9. Transportkostenvergleich von Wasserstoff und Erdgas bei Pipelines. Die spezifischen Transportkosten nehmen mit zunehmender Transportleistung (größerer Pipelinedurchmesser) stark ab

Die spezifischen Transportkosten liegen aufgrund der verschiedenen thermodynamischen Daten für H_2 etwas höher als für Erdgas. Ein charakteristisches Beispiel für einen großen Abnehmer ist numerisch in derselben Abbildung angegeben. Die Wasserproduktion durch H_2/O_2-Verbrennung ist mäßig und beträgt nur rund 74,4 l H_2O/sec pro 1000 MW produzierter thermischer Leistung.

Die Verflüssigung von H_2 erfordert wegen des niedrigen Siedepunktes von flüssigem H_2 einen Energieaufwand von $\simeq$ 28% des Energieinhalts von H_2. Der Umgang und der Transport in großen Dewars ist dank der umfangreichen Erfahrung, die auf dem Raketensektor gewonnen wurde, heute kein Problem mehr (Abb. 10). Der Eisenbahntransport von flüssigem H_2 wird in den USA routinemäßig durchgeführt.

Es ist auch der interessante Vorschlag gemacht worden, in einem Spezialkabel flüssigen Wasserstoff zusammen mit Elektrizität zu transportieren. Als supraleitendes und von flüssigem Wasserstoff umspültes Kabelmaterial käme die Niob–Zinn-Legierung $Nb_{0,8}Sn_{0,2}$ in Frage, die bei 18,5°K (Siedepunkt H_2: 20,3°K) schon einen spezifischen Widerstand von $< 10^{-12}$ Ω/cm besitzt.

Auch die stationäre Lagerung von kryogenischem Wasserstoff ist kein Problem; der unterirdischen Speicherung unter Druck in Kavernen wird jetzt ebenfalls Beachtung geschenkt, da man hierbei die Verflüssigungskosten

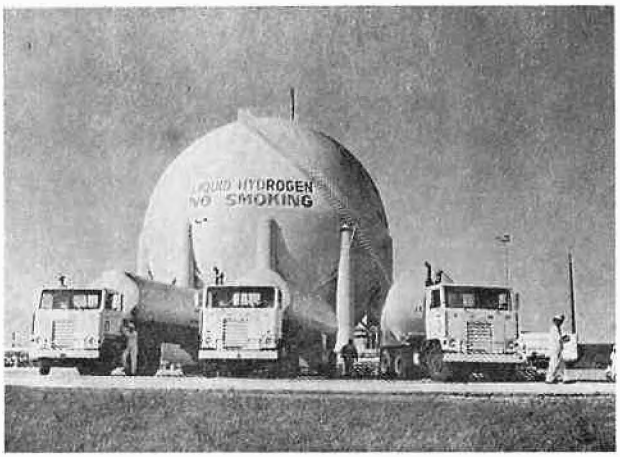


Abb. 10. Speicherung von Flüssigwasserstoff in großen stationären Dewar-Behältern

sparen könnte. Für die Spitzenlastdeckung der Elektrizität mittels offener H_2-Gasturbinen wäre dies besonders interessant.

In manchen Fällen lohnt es sich auch, das bei der H_2-Herstellung anfallende Beiprodukt Sauerstoff in Pipelines zum Verwendungsort zu transportieren. Neben industrieller Anwendung ist hier besonders darauf hinzuweisen, daß man diesen Sauerstoff systematisch zur Umweltverbesserung (Belüftung von Seen, Flüssen und Kläranlagen) verwenden könnte. Eine solche Extra-Sauerstoffzugabe hat dabei eine erfreuliche Beschleunigung von biologischen Abbauprozessen zur Folge.

7. Sicherheitsaspekte beim Umgang mit Wasserstoff

Es wird immer wieder behauptet, der Umgang mit Wasserstoff sei sehr viel gefährlicher als z. B. jener mit Erdgas. Folgender Vergleich der pyrotechnischen Daten veranschaulicht diese Situation:

	Wasserstoff H_2	Erdgas CH_4
Siedepunkt, °K	20,3	112
Verdampfungswärme, MJ/kg	0,45	0,51
Sättigungsdampfdichte beim Siedepunkt relativ zur Luftdichte	1,05	1,38
Gasdichte relativ zur Luft (Normalbedingungen)	0,07	0,55
Diffusionskoeffizient, cm²/sec	0,63	0,2
Entflammbarkeitsgrenze in Luft (Vol.-%)	4,1 bis 75	5,3 bis 15
Detonationsgrenze in Luft (Vol.-%)	18 bis 59	6,3 bis 14
Zündtemperatur, °K	850	807
Zündenergie, μJ	20	300
Flammentemperatur, °K	2400	2190
Flammgeschwindigkeit, m/sec	2,75	0,37
Flammenemissionsgrad	0,1	1,0

Wie man sieht, gibt es Argumente, die sehr wohl dafür sprechen, daß H_2 gefährlicher ist als Erdgas, z. B. der größere Entflammbarkeitsbereich, der höhere obere Grenzwert der Detonationsgrenze, die niedrigere Zünd-

energie und die höhere Flammgeschwindigkeit. Dem entgegen steht aber eine niedrigere Gasdichte und ein sehr viel höherer Diffusionskoeffizient von H_2, was bei Gasansammlungen bewirkt, daß sich das H_2 sehr schnell verflüchtigt. Hinzu kommt der niedere volumenspezifische Energieinhalt und die höhere untere Detonationsgrenze des H_2, seine höhere Zündtemperatur und die Möglichkeit des katalytischen Verbrennens von H_2.

Man kann also nicht *a priori* und generell sagen, Wasserstoff sei gefährlicher als Erdgas. Jeder Anwendungsfall bedarf einer speziellen Betrachtung. Es steht jedoch außer Zweifel, daß bei einem weitverbreiteten Umgang mit H_2 eine ausgeklügelte Sicherheitsphilosophie geschaffen werden muß. Experten sind deshalb der Ansicht, daß der Durchbruch des Wasserstoffs zunächst auf jenen Gebieten erfolgt, wo schon ein Sicherheitssystem auf hohem technischem Niveau existiert. Hier ist wiederum in erster Linie das Flugtransportwesen zu nennen.

8. Der CO_2-Metabolismus

Setzen wir uns einmal über alle Wirtschaftlichkeitsfragen hinweg und stellen uns die Frage, wie die Atmosphäre unserer Erde belastet wird, wenn man sämtliche fossilen Energievorräte verbrennen würde.

Als Beispiel sei das Kohlendioxid herausgegriffen. Es ist bekannt, daß seit 1850 der CO_2-Gehalt in der Atmosphäre ständig gewachsen ist. Durch genaues Verfolgen der Meßdaten hat man herausgefunden, daß etwa 50 % des durch Verbrennungsprozesse in die Luft emittierte CO_2 dort verbleibt und der Rest hauptsächlich durch Regen aus der Atmosphäre in die Ozeane als Kohlensäure ausgewaschen wird.

Nun gibt es sich widersprechende Theorien im Hinblick auf den Langzeiteffekt dieser CO_2-Anreicherung:

Die Vertreter der einen Seite verweisen auf den bekannten Treibhauseffekt, so daß langfristig gesehen mit einem unangenehmen Temperaturanstieg auf der Erde zu rechnen wäre. Die Vertreter der anderen Seite meinen, daß man neben dem CO_2 auch andere künstlichen atmosphärischen Verunreinigungen, z. B. Staubpartikel, aber hauptsächlich Wasserdampf, mit in die Rechnung einbeziehen muß, und kommen zu dem Schluß, daß sich als integraler Effekt im Gegenteil die Erde längerfristig abkühlen müßte.

Es ist nun so, daß nach der *Encyoclopaedia Britannica* (1972) die abbauwürdigen weltweiten Vorräte aller Arten von Kohle (Stein- und Braunkohle) etwa 4×10^{12} metrische Tonnen betragen. Würde alle diese Kohle verbrannt werden, so würden stöchiometrisch rund $14{,}7 \times 10^{12}$ t CO_2 bei einem Sauerstoffverbrauch von $10{,}7 \times 10^{12}$ t produziert. Man schätzt, daß diese Kohlereserven noch 100 bis 200 Jahre (nach der Meadows-Studie sogar nur 111 Jahre) ausreichen werden. Nimmt man weiterhin einen 50prozentigen Verbleib des CO_2 in der Luft an, so ergäbe sich eine CO_2-Anreicherung der Atmosphäre auf 1 m² Erdoberfläche ($= 5{,}1 \times 10^{14}$ m²) bezogen von 14,4 kg/m². Die Erdatmosphäre enthält heute $\simeq$ 0,04 Gewichtsprozent CO_2 oder 4,1 kg CO_2/m². Mit anderen Worten, der CO_2-Gehalt der Luft würde auf rund das *Dreieinhalbfache** ansteigen, ohne daß dabei die CO_2-Produktion durch Verbrennen von Erdölprodukten berücksichtigt worden wäre. An ein merkliches Auffangen dieser massiven CO_2-Konzentrationserhöhung, etwa durch vermehrte Photosyntheseprozesse (erhöhtes Pflanzenwachstum), ist nicht zu denken.

Niemand kann heute präzise sagen, auf welche Temperaturverhältnisse sich die Erdoberfläche bei dieser hohen CO_2-Konzentration einstellen wird. Es ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit doch anzunehmen, daß der Treibhauseffekt eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen wird. Daher kann man nur ein großes «Vorsicht» aussprechen, wenn manchmal von Energieexperten beruhigend auf die großen Kohlevorräte verwiesen wird.

Da mit der CO_2-Emission wegen der sehr starken Verdünnung mit der Luft eine enorme Entropieproduktion verbunden ist, wäre es wohl ein hoffnungsloses Unterfangen, wollte man das CO_2 im großen Stil später wieder einmal aus der Atmosphäre herausholen. Es würde mit großer Wahrscheinlichkeit ein nie wieder gutzumachender Schaden und eine Situation entstehen, die ernsthaft die weitere Existenz von Leben auf der Erde in Frage stellen könnte.

In welchem Maße ein Industrieland CO_2 produziert bzw. atmosphärischer Sauerstoff verbraucht, zeigt die Sauerstoffbilanz der Schweiz. Nach Th. Keller ergibt sich für das Jahr 1969 folgendes Bild:

	O_2-Produktion Millionen t/Jahr		O_2-Verbrauch Millionen t/Jahr
Wälder	2,5	Menschen	1,5
Ackerland	0,9	Tiere	4,0
Grünland	6,1	Verbrennung von fossilen Brennstoffen	39,0
	9,5		44,5

Das Defizit beträgt demnach 35 Millionen t oder 0,85 kg/m². Bei rund 2300 kg atmosphärischem Sauerstoff/m² verbraucht die Schweiz jährlich knapp 0,4‰ des über ihr verhandenen Sauerstoffs. Andererseits entspricht diesem Verbrauch eine jährliche CO_2-Produktion von rund 1,2 kg CO_2/m². Da die Atmosphäre – wie bereits erwähnt – 4,1 kg CO_2/m² enthält, würde in rund dreieinhalb Jahren die Schweiz den CO_2-Gehalt über ihrem Landesgebiet verdoppeln und in 35 Jahren verzehnfachen (!), gäbe es keine Großwetterlage, d. h. würde nicht durch Winde das CO_2 über die ganze Atmosphäre verteilt.

* Es gibt Schätzungen, die eine 6fache CO_2-Konzentrationserhöhung in Betracht ziehen.

Aufgrund solcher globalen Betrachtungen zwingt sich mithin eine gemischte Wasserstoff-Elektrizitätswirtschaft als idealer, aber auch als zwingender Ausweg noch *vor* dem materiellen Ende der fossilen Ära auf. Ihre Primärenergieversorgung kann für absehbare Zeit nur die Kernenergie (zunächst Kernspaltenergie durch eine geeignete Brüterstrategie und vielleicht im nächsten Jahrhundert Fusionsenergie und eventuell Sonnenenergie) sein. Welcher Art diese Brüterstrategie sein sollte, um optimal die Uran- und Thoriumvorräte ausnutzen zu können, ist Inhalt des nächsten Kapitels.

9. Eine symbiotische Brüterstrategie als optimale Primärenergiequelle in einer gemischten zukünftigen Wasserstoff- und Elektrizitätswirtschaft

Wir haben in den letzten Kapiteln gesehen, daß in einer Wasserstoffwirtschaft der Wasserstoff nicht als neuartige *Energiequelle,* sondern lediglich als neuer und über die Biosphäre rezyklierbarer *Energieträger* der kalorischen Wärme fungiert. H_2 wird dabei voraussichtlich am effektivsten mit Hilfe von thermo-chemischen Wassersplittingverfahren in Hochtemperaturreaktoren produziert werden. Da andererseits neben kalorischer Wärme auch in Zukunft die Elektrizität eine wesentliche Rolle spielen wird, ist es vielleicht zutreffender, nicht nur von einer reinen Wasserstoffwirtschaft, sondern von einer gemischten Wasserstoff-Elektrizitäts-Wirtschaft als einer wünschbaren Zielvorstellung zu sprechen. Will man nicht in futuristische Zukunftsspekulationen verfallen, so kann nach heutiger Sachlage auf dem Energiemarkt nur die Kernspaltenergie ihre gemeinsame zukünftige Primärenergiequelle sein.

Es ist bekannt, daß Leichtwasserreaktoren (LWR) wie auch Hochtemperaturreaktoren (HTR) heutiger Bauart wegen ihrer niederen Konversionsrate die Uranreserven nur sehr schlecht ausnützen. Die Konversionsrate eines typischen Druckwasserreaktors liegt bei 0,58 und jene eines Hochtemperaturreaktors aus ökonomischen Gründen bei 0,66, wenn der Th–^{233}U-Brennstoffzyklus Anwendung findet. Dies bedeutet, daß durch Neutroneneinfangprozesse im Brutmaterial dieser Reaktoren pro kg verbrauchtem Spaltmaterial nur 0,58 kg bzw. 0,66 kg an neuem spaltbarem Material entstehen. Es ist vorgesehen, das so erzeugte Spaltmaterial (Plutonium, im Falle der LWR und U-233 im Falle der HTR) in denselben Reaktoren wieder zu rezyklieren. Neuerdings scheint es, daß es u. U. ökonomischer ist, das konvertierte LWR-Plutonium in HTR überzuführen und dort zu verbrennen. Damit würden die HTR vorteilhafterweise zu einer Art «Allesfresser».

Auf der anderen Seite ist auch bekannt, daß schnelle Brutreaktoren (FBR) in der Lage sind, neben der Energieproduktion mehr spaltbares Material zu erzeugen, als sie verbrauchen. Damit ist prinzipiell die Möglichkeit einer 100prozentigen Uranausnützung gegeben. Analog zur Konversionsrate (CR) definiert man hier die sogenannte Brutrate (BR), die angibt, wieviel man mehr Spaltmaterial in einem Brüter erbrütet, als verbraucht wird. Für fortgeschrittene natriumgekühlte Brutreaktoren (LMFBR) wird eine BR von 1,15 bis 1,35 je nach Art des Brennstoffs (Oxid- oder Carbidform) und für Helium-gekühlte Brüter (GBR, Oxidbrennstoff) eine BR von 1,3 bis 1,5 je nach Auslegung angegeben. Unter dem hier ebenfalls auftretenden Begriff der Verdopplungszeit versteht man in der einfachsten Form jene Zeit, die nötig ist, um den ursprünglichen Einsatz an Spaltmaterial in einem Brüter zu verdoppeln; bei GBR kann sie unter zehn Jahren liegen.

Neuerdings ist eine interessante Reaktorstrategie, nämlich eine Symbiose zwischen FBR und HTR, bekanntgeworden, die auf Fortescue/General Atomic zurückgeht. Der Grundgedanke dieser Philosophie ist, daß das in einer Anzahl FBR überschüssig erzeugte Spaltmaterial gerade zur Deckung des Spaltstoffdefizits in eine gewisse Anzahl HTR übergeführt werden soll, die sich wegen CR < 1 brennstoffmäßig nicht selbst erhalten können. Letztere werden wegen ihres hohen thermodynamischen Potentials in Zukunft hervorragende Bedeutung in der kerntechnischen Industrie erlangen. Die Konversionsrate der HTR läßt sich zudem unter Inkaufnahme einer relativ kleinen finanziellen Buße bis 0,8 oder gar 0,9 hochtreiben.

Die interessante Frage ist nun, in welchem Verhältnis (ausgedrückt in thermischer Leistung) FBR zu HTR installiert werden müssen, daß sich ein solcher symbiotischer Verbund selbst erhält.

Nach einer Analyse von Schikorr/KFZ Karlsruhe und nach eigenen Überlegungen gilt für ein autarkes HTR/FBR-System im eingependelten Gleichgewichtszustand:

$$P_{\mathrm{HTR}} = C \cdot P_{\mathrm{FBR}}$$

mit

P_{HTR}, P_{FBR} = zu installierende thermische Leistung für HTR bzw. FBR, $\mathrm{MW_{th}}$.

Die Proportionalkonstante C ergibt sich zu

$$C = \frac{1}{a}\,\frac{\mathrm{BR}-1}{1-\mathrm{CR}}$$

mit

$$a \simeq \frac{1+\bar{\alpha}^{\mathrm{Fiss}}_{\mathrm{HTR}}}{1+\bar{\alpha}^{\mathrm{Fiss}}_{\mathrm{FBR}}} \times \left(1+\frac{\bar{\Sigma}^{\mathrm{Fert}}_{sp}}{\bar{\Sigma}^{\mathrm{Fiss}}_{sp}}\right)_{\mathrm{FBR}}$$

und

$\bar{\alpha}^{\mathrm{Fiss}}_{\mathrm{FBR}}$, $\bar{\alpha}^{\mathrm{Fiss}}_{\mathrm{HTR}}$ = mittleres Verhältnis von Einfang- zu Spaltquerschnitt des Spaltmaterials in einem FBR bzw. HTR,

$\bar{\Sigma}^{\mathrm{Fert}}_{sp}$, $\bar{\Sigma}^{\mathrm{Fiss}}_{sp}$ = mittlerer makroskopischer Spaltquerschnitt von Brut- bzw. Spaltmaterial in dem entsprechenden Reaktor.

Wünschenswert wäre ein großes Verhältnis von P_{HTR}/P_{FBR}, um möglichst wenig Brutreaktoren als Spaltstoffabriken der HTR installieren zu müssen. Nun sieht man aus der vorhergehenden Formel, daß dies um so besser geht, je größer die Brennstoffmultiplikation $1/(1 - CR)$, d.h. je größer die Konversionsrate der HTR und je höher die Brutrate der Brüter ist. Der Reaktorphysiker erkennt auch, daß es aus neutronenphysikalischen Gründen am optimalsten ist, im Core der Brüter mit dem ^{238}U–Pu-Zyklus und in den HTR, wegen des weicheren Neutronenspektrums, mit dem Th—^{233}U-Zyklus zu arbeiten. Es scheint heute, daß sich folgendes Konzept als das Vielversprechendste unter mehreren möglichen Varianten herauskristallisiert hat, um P_{HTR}/P_{FBR} zu maximieren:

Als Brutreaktortyp wird der gasgekühlte Brüter (GBR) wegen seiner hohen Brutrate ausgewählt. Er ist so gebaut, daß er im Core und den axialen Blankets mit dem ^{238}U–Pu-Zyklus mit einer Konversion von genau 1 arbeitet, d.h. das erzeugte Plutonium wird in diesen Teil des Reaktors zurückgeführt und ersetzt gerade wieder die Spaltstoffverluste. Dieser Zyklus arbeitet wegen des harten Neutronenspektrums im Core am besten ($\bar{\alpha}^{Fiss}_{GBR} \simeq 0{,}20$ bis 0,23). Der erbrütete überschüssige Spaltstoff wird im radialen Blanket, das aus ThO_2-Brutstoff besteht, als ^{233}U durch Einfangprozesse der Core-Leakage-Neutronen im Th erzeugt.

Dieses überschüssige ^{233}U geht dann in die HTR. Es ist günstiger, ^{233}U erbrüten zu lassen als etwa Plutonium, da wegen des weicheren Neutronenspektrums in den HTR der Th—^{233}U-Zyklus effektiver arbeitet ($\bar{\alpha}^{Fiss}_{HTR}$ (^{233}U) $\simeq$ 0,1 bis 0,15). Zusammengefaßt ergeben sich für den beschriebenen gemischten ^{238}U—Pu/Th—^{233}U-Zyklus mit dem numerischen Wert des Klammerausdrucks $(\quad)_{GBR} \simeq 1{,}25$ für a den Wert $a \simeq 1{,}1$, während bei einem reinen ^{238}U–Pu-Zyklus (Pu als Spaltstoff für die HTR) $a \simeq 1{,}65$ wird. Der gemischte Zyklus ist also um etwa 50% wirksamer als der reine Pu-Zyklus. Zudem hat der Gemischte den Vorteil, daß sehr viel weniger mit Pu umgegangen werden muß.

Nimmt man nun für die Brutrate eines GBR einen realistischen Wert von 1,33 und für einen HTR eine Konversionsrate von 0,85 an, so ergibt sich gerade ein Leistungsverhältnis von $P_{HTR}/P_{GBR} = 2$. Steigert man die Konversionsrate auf 0,9, so könnten drei HTR von einem GBR (bei gleicher thermischer Leistung und gleichem Lastfaktor) mit Brennstoff versorgt werden.

Für ein solches autarkes Symbiosesystem, wie es in Abb. 11 schematisch zu sehen ist, sind keine Uran-Anreicherungsanlagen mehr nötig; es benötigt nur Natururan und Thorium als Feedmaterial. Der große Vorteil ist, daß sowohl Uran als auch Thorium praktisch 100prozentig ausgenützt werden können, und zwar in einem Verhältnis, wie uns die Natur diese Reserven anbietet, denn es gibt gerade etwa 2- bis 4mal mehr Thorium- als Uranreserven.

Als nächster Schritt könnten die HTR mit sekundärem Dampfkreislauf, die heute gerade in den Markt eingeführt werden, mit einer He-Turbine im Direktkreislauf gebaut werden, so daß sie wegen des hohen Temperaturniveaus der Abwärme (120 bis 200 °C) an Fernheizsysteme gekoppelt werden können. Das Eidgenössische Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, hat sich bekanntlich im Herbst letzten Jahres mit der Kernforschungsanlage Jülich zusammengetan, um solche HHT-Reaktoren zu konzipieren. Eine Symbiose GBR—HHT ist dann ebenfalls möglich.

Mit der beschriebenen Brüter-Hochtemperaturreaktorsymbiose wäre eine gesicherte Primärenergiebasis einer zukünftigen gemischten Wasserstoff-Elektrizitäts-Wirt-

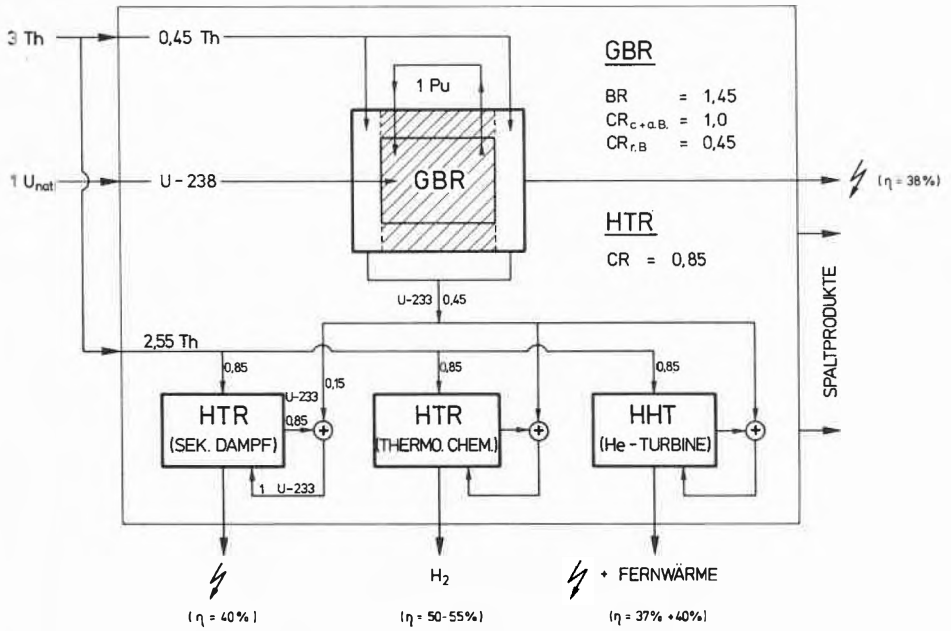


Abb. 11. Eine Einheit eines symbiotischen Reaktorsystems, bestehend aus 1 gasgekühlten Brutreaktor und 3 Hochtemperaturreaktoren. Das System ist brennstoffmäßig autark, d.h. es benötigt nur Natururan und Thorium im Massenverhältnis von 1:3 und liefert Elektrizität, Wasserstoff und Fernwärme. – Diese Primärenergiebasis einer gemischten Elektrizitäts/Wasserstoff-Wirtschaft nützt optimal und im richtigen Verhältnis die Uran- und Thoriumresourcen aus, da in der Natur gerade 2- bis 4 mal mehr Thorium als Uran vorkommt und gewonnen werden kann

schaft auf lange Zeit geschaffen. Die Gasbrüter würden dabei Elektrizität und die HTR bzw. HHT Wasserstoff und Fernheizwärme erzeugen.

Man kann annehmen, daß die Schweiz in fünfzig Jahren etwa 7 Millionen Einwohner und eine stabilisierte installierte spezifische Leistung von 10 kW/Einwohner haben wird. Diese Modellgesellschaft benötigt somit 70 GW an installierter Primärenergie. Würde diese Kapazität allein durch ein gemischt-symbiotisches HTR–FBR/HHT–FBR-Reaktorsystem in Form von Elektrizität, Wasserstoff und Fernwärme bereitgestellt, so müßten dafür etwa 40 Reaktoren (30 HHT + HTR und 10 GBR) der 4000-MW_{th}-Klasse installiert werden. Pro Tag würde dieses System etwa 160 kg Brennstoff (40 kg Uran und 120 kg Thorium) oder umgerechnet, knapp 6 g/EW/Jahr verbrennen. Eine Einlagerung von rund 3000 t Uran und Thorium zum heutigen Preis von etwa 200 Millionen Fr. würde im eingependelten Zustand eine fünfzigjährige Primärenergiereserve garantieren. Diese Menge ist leicht in einer Lagerhalle unterzubringen und ihr Preis außerordentlich günstig, wenn man ihn mit den ernormen, in Zukunft noch steigenden Rohölpreisen vergleicht.

10. Ein dynamisches Weltmodell für eine universelle Wasserstoffwirtschaft

In Weltmodellen, die es erlauben sollen, volkswirtschaftliche Entwicklungen vorauszuplanen und vorherzusagen, wie z.B. die bekannte Meadows-Studie *The Limits of Growth,* müssen folgende Größen als Funktion der Zeit und deren Korrelationen untereinander betrachtet werden:

- das Bevölkerungswachstum
- der Energieverbrauch
- die fossilen Brennstoff- und Rohstoffressourcen
- die Umweltverschmutzung
- die Weltproduktion an Waren (auch Agrarprodukte) und Dienstleistungen sowie
- die Kapitalinvestitionsrate

Will man eine Welt modellhaft behandeln, in die die Wasserstoffwirtschaft eingeführt werden soll, so muß man noch die Einführungsrate der Wasserstoffökonomie miteinbeziehen. Es ist qualitativ einleuchtend, daß zwischen dieser Variablen dann insbesondere mit den Größen: Energieverbrauch, Umweltverschmutzung und fossile Ressourcen eine Korrelation zustande kommt. Schließlich kann man dann einen zeitabhängigen Index, LQ, für die «Qualität des Lebens» aus einer geeigneten Verkoppelung der obigen Größen angeben.

Veziroglu hat an der Miami-Konferenz einen solchen Index (ähnlich der Meadows-Studie) wie folgt definiert:

$$LQ(t) \sim \frac{\text{Produktion} \times \text{Ressourcen}}{\text{Bevölkerungsdichte} \times \text{Umweltverschmutzung}}.$$

Die Lebensqualität einer Person erhöht sich, wenn der spezifische Energieverbrauch und damit die Masse der produzierten Güter (materielle Güter und Dienstleistungen) steigt und wenn genügend, d.h. billige Resourcen vorhanden sind. Eine Wasserstoffwirtschaft würde die fossilen Reserven erhalten, welche die Natur in 700 Millionen Jahren angesammelt hat, und sie einem vernünftigeren Zweck als der einfachen Verbrennung zuführen: nämlich als Rohmaterial für Plastics, Synthetics und Medikamente.

Wie eminent wichtig der Energieverbrauch in einer Gesellschaft ist, und wie sehr er mit der bisherigen technischen Entwicklung gekoppelt ist, zeigt der Primär-Leistungsverbrauch pro Mensch während seiner ganzen Entwicklungsgeschichte. Dazu sei – nach einer Anregung von Professor Burgbacher – der anschauliche Begriff des *Energiesklaven** eingeführt.

Es ergibt sich folgendes Bild:

Zeitalter	Energiesklaven pro Mensch	Mittlere Lebenserwartung, Jahre
Frühzeit des Menschen, feuerlose Sammlerkultur, Menschwerdung	1 (sich selbst)	$\leqslant 18$ (?)
Jägerkultur mit Feuer	~ 4	~ 18 (Steinzeit)
Einfache Landwirtschaft nach Erfindung des Rades	~ 10	~ 32 (Römerzeit)
(Vergleich: In der «Sklavenhaltergesellschaft», z.B. während der Römerzeit, hatte ein Sklavenhalter im Schnitt 6 bis 9 Sklaven zur Verfügung; 15 bis 20 Millionen Bürger des Römischen Weltreiches hielten um Christi Geburt mehr als 130 Millionen Sklaven)		
Fortschrittliche Landwirtschaft mit Kohlefeuerung	~ 21	32–40 (Mittelalter)
Industriegesellschaft des 19. Jahrhunderts («reiner Kapitalismus»)	~ 62	45–60 (Mitteleuropa Ende 19. Jahrhundert)
Heutiges technologisches Zeitalter bei hochentwickelten Industrienationen** (EWG der Neun, 1970: 96, Japan 1970: 63, USA 1970: 258)	~ 150 (entsprechend 9 KW/EW)	68–75 (Mitteleuropa und USA)

* Die Einheit 1 Energiesklave ist 0,06 kW = 60 W äquivalent. Dies ist die durchschnittliche jährliche mechanische Leistung eines Menschen (0,08 PS) während 2400 Stunden. Da ein Mensch bei ausreichender Ernährung (2500 kcal/Tag) einen Leistungsumsatz von $\sim$120 W besitzt, hat ein «Sklave» im Jahresmittel einen Wirkungsgrad von 16 bis 17%. Der «Lastfaktor» beträgt demnach 27%.

** Weitere Angaben für Länder und Aufteilung nach Energiequellen siehe *Atomwirtschaft 2* (1974) 95.

Mir scheint, daß es nicht erstrebenswert wäre, in dieser Tabelle wieder zurückzurutschen, was der Fall wäre, wenn der spezifische Energieverbrauch gedrosselt oder gar rückläufig gemacht würde, wie es von verschiedener Seite manchmal durch ein «Zurück zum einfachen Leben» gefordert wird. Zu beachten ist fernerhin, daß gerade auf dem hohen Niveau einer hochtechnisierten Gesellschaft, die schließlich zum Recycling der Verbrauchsgüter übergeht, beträchtliche zusätzliche Energie zur Verfügung stehen muß. Für ein «lebenswertes» Leben würde ich eine Zahl von 100 bis 300 latenten und nutzbaren Energiesklaven/Einwohner (abhängig von der Wirtschaftstruktur des betreffenden Landes) für vernünftig halten. Dies wäre in Übereinstimmung mit mehreren Autoren, die für die Zukunft eine asymptotische Ziffer von 10 kW Primärleistung/Einwohner angeben. Zu vermerken ist, daß der Anteil der Nahrung dabei nur etwas mehr als 1% beträgt, wohingegen während der ersten 6000 Jahre unserer Geschichtsschreibung ungefähr 70 Milliarden Menschen lebten, von denen der größte Teil durch Muskelkraft Schwerstarbeit verrichten mußte, *nur* um sich und die Familie zu ernähren.

Kehren wir nach diesem Exkurs zur vorhergehenden Definition der Lebensqualität zurück. Wie man sieht, fällt bei hohen Bevölkerungsdichten und bei hohem Verschmutzungsgrad die Lebensqualität. LQ bedarf einer Normierung; sie ist in dieser Betrachtung 1974 willkürlich 1 gesetzt.

Abb. 12 zeigt nun, wie sich LQ (t) bis zum Jahre 2100 entwickeln wird. Bei weiterem exponentiellem Bevölkerungswachstum mit einer Verdopplungszeit von 36 Jahren und ohne H_2-Einführung wird der Lebensqualitätsindex kontinuierlich fallen und im Jahre 2100 auf ein Hundertstel des heutigen Wertes abgesunken sein. Stabilisiert sich die Weltbevölkerung ab etwa dem Jahr 2040 auf 7,6 Milliarden Menschen, so wird im Jahr 2100 der LQ-Wert viermal niedriger als heute sein*.

Eine Einführung der Wasserstoffwirtschaft mit einer Rate von

$$H\,(t) = H_0 \exp\,(0{,}693\ t/T_H)$$

mit $H_0 = 5 \times 10^4$ BTU/yr(1,7 W_{th}) und unter der Berücksichtigung, daß dieser Wert maximal dem fossilen Energieumsatz entspräche und gewisse maximale Kapitalinvestitionsraten nicht überschritten werden, ergeben sich in Abb. 12 die beiden oberen Kurven bei den Verdoppelungszeiten $T_H = 1$ und 2 Jahre der H_2-Einführungsrate.

Man sieht, daß sich interessanterweise die Lebensqualität im Jahre 2020 um den Faktor 10 erhöhen könnte, wenn bis dahin jedes Jahr der Wasserstoffumsatz verdoppelt würde; jedoch würde schon eine Verdoppelungszeit von 2 Jahren diesen Effekt um 50 Jahre verschieben. Aus sozialpolitischen Gründen ist es auch wichtig, zu sehen, daß der LQ-Wert in einer H_2-Wirtschaft stets einem hohen, asymptotisch konstanten Wert entgegenstrebt. Daran kann man ableiten, daß auch mit einem guten gesellschaftlichen Sozialklima gerechnet werden kann und Revolutionen sowie kriegerische Auseinandersetzungen unwahrscheinlich werden.

– Es läßt sich sicher darüber streiten, mit welcher Funktion man die Qualität eines menschlichen Daseins am besten beschreibt und ob es sich überhaupt als solches quantifizieren läßt. Auch wird den globalen Modellen den Vorwurf gemacht, sie würden die lokalen Strukturen von industriellen Ballungsräumen nicht berücksichtigen und nur Weltmittelwerte betrachten. Die Zahl der Variablen würde aber für ein solches differenziertes Modell so stark ansteigen, daß das Modell schnell unübersichtlich und undurchschaubar würde.

Voraussetzung einer Lebensqualitätsdefinition in einem dynamischen Weltmodell ist jedoch, daß die sie be-

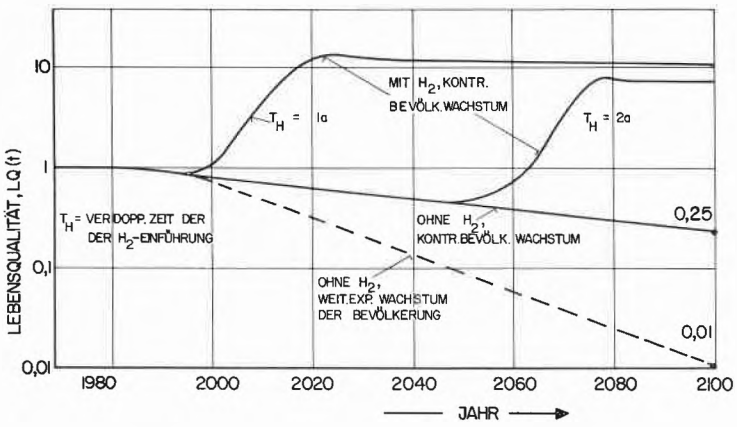


Abb. 12. Der Index der Lebensqualität als Funktion der Zeit bis zum Jahre 2100 mit und ohne H_2-Einführung in die Energiewirtschaft nach einem dynamischen Weltmodell von Veziroglu. Die Erhöhung der Lebensqualität in einer Wasserstoffwirtschaft kommt deutlich zum Ausdruck

* Die Stabilisierung der Weltbevölkerung ist nicht nur eine Frage der Geburtenkontrolle. Beschreibt man die zeitliche Entwicklung der Zahl der Menschen mit dem Ansatz $Z = Z_0$ exp (0,693 W [t] t/36 yr), so ist der Wachstumsmultiplikator W (t) neben künstlichen Eingriffen (Geburtenkontrolle, Steuergesetze) eine komplizierte Funktion des Sozialprodukts/EW, der Umweltverschmutzung und der Bevölkerungszahl selbst, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

schreibenden Variablen mathematisch darstellbar und für die Großzahl der Menschen, unabhängig in welcher Gesellschaftsordnung sie leben, gleichermaßen relevant sind und von ihnen als solche anerkannt werden. Es wird heute von vielen Seiten von der «Qualität des Lebens» gesprochen, aber nur ganz wenige haben den Mut gehabt, eine quantitative und reproduzierbare Definition zu geben. Dies sollte man zumindest dankenswert anerkennen.

Mit Sicherheit ist auch die Definition der Lebensqualität kein statischer Begriff und wird sich weiterentwickeln. In der obigen Definition kann man grob den Zähler als die «materielle» oder «energetische Basis» und den Nenner als die «immaterielle Basis» oder den «Entropiezustand des Lebensraums» des Menschen zusammenfassen. In Zukunft werden selbst bei hinreichender materieller Lebensbasis und sauberer Umwelt weitere immaterielle Größen hinzutreten. Nach dem bekannten Zukunftsforscher R. Jungk sind diese subjektiver und gesellschaftspolitischer Natur: die Sehnsucht und der Anspruch auf Selbstverwirklichung des Menschen, sein Anspruch auf Mitwirkung und Zurückweisung von Fremdbestimmung, sein Wunsch nach Gerechtigkeit und schließlich wohl die Hoffnung auf eine geistige Weiterentwicklung des Menschen.

Demnach ließe sich eine zukünftige Definition der Lebensqualität nach folgendem abstrahiertem Schema angeben:

$$LQ \sim \begin{pmatrix}\text{Energetische}\\ \text{Basis} =\\ \text{BTU-Philosophie}\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}\text{Entropie-}\\ \text{zustand des}\\ \text{Lebensraums}\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}\text{Entropiezustand}\\ \text{der «Seele» und}\\ \text{der Gesellschaft}\end{pmatrix} \times \ldots,$$

das zweifelsohne immer schwieriger mathematisch zu quantifizieren sein wird.

Wir sind uns klar darüber, daß sich die Idee einer universellen Wasserstoffwirtschaft in einem embryonalen Zustand befindet. Sie ist ein intellektueller Denkansatz für langfristige Perspektiven, aber mit einem durchdachten und konkreten Bezug zur Wirklichkeit.

Das beschriebene Weltmodell ist wohl das erste Modell nach der Meadows-Studie, das explizit einen möglichen Response der zukünftigen technologischen Entwicklung berücksichtigt und deshalb zu optimistischeren Perspektiven kommt als die Meadows-Studie.

Um es nochmals zu wiederholen: die Idee von einer Wasserstoffökonomie ist als eine konsequent nach vorne gerichtete Energiephilosophie angelegt, um eine Synthese des Energie- und Entropieproblems in einer asymptotisch stabilisierten Welt mit hoher Lebensqualität für den einzelnen zu erreichen.

Verdankung

Der Autor möchte dem EIR Würenlingen für die Möglichkeit der Teilnahme an dieser ersten Wasserstoff-Weltkonferenz danken. Sie erbrachte eine außerordentliche intellektuelle Bereicherung des Wissenstandes über die Wasserstoffökonomie.

Als schweizerischer Vertreter ist der Autor Mitglied und Verbindungsmann zur Schweiz im internationalen Gremium der Promotoren zukünftiger Konferenzen dieser Art. Sitz zur Zeit: The University of Miami, Coral Gables, Department of Mechanical and Industrial Engineering, Florida 33124.

Literatur

Wenn nicht anders vermerkt, sind die Informationen den Conference Proceedings, *The Hydrogen Economy Miami Energy (THEME) Conference*, 18–20 March 1974, Miami Beach, Florida, entnommen.

Kurze Mitteilungen

Bis zum 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).

Energy of the So-called "Third Transition" and Intensity of Spin-forbidden Band in Chromium(III) complex of diethylamino-ethanethiol*

Summary

The electronic spectra of chromium(III) complex of diethylamino-ethanethiol have been recorded. The value of Racah's interelectronic repulsion parameter *(B)* has been evaluated and employed for the theoretical calculation of extra bands. The oscillator strength ratio of spin-forbidden to spin-allowed bands with "intensity stealing" has also been calculated.

Several recent reviews of chromium(III) spectral data[1–3] lead to the general belief that the three ligand field parameters (10 Dq, Band C) are unable to reproduce adequately the energy of the so-called "third transition" in octahedral complexes of d^3 configuration. In order to test the correctness of this statement the spectra of chromium(III) complex of diethylamino-ethanethiol-hydrochloride (DEAET) which has been characterized and described earlier[4] have been recorded in dimethyl formamide on a Hilger Uvispek spectrophotometer and the methods have been applied which may be useful to obtain a numerical fit to the relevant experimental data.

* Received February 2, 1974.

Table I. Observed and Calculated Bands in cm^{-1}
$B_{35}(Cr^{3+}$ Free ion $= 918\ cm^{-1})$

Method	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$	$\delta\nu$ cm^{-1}	%	B_{35}	β_{35}
Experimental	16200	23000	34600				
a	10 Dq	Fitted	36007	1407	3.09	695	.75
b	10 Dq	21441	Fitted	−1559	7.2	496	.54
c	10 Dq	22314	35286	∓ 686	3.07 1.9	600	.65

Electronic spectra of the complex under study show four bands appearing at 13100, 16200, 23000 ($\epsilon = 15.8$), 34600 ($\epsilon = 0.6$) cm^{-1}. The band at 13100 cm^{-1} is a spin-forbidden band arising due to $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g$ transition. Table I records the transitions for the other three bands.

The value of 10 Dq is directly derived from the energy of the first spin-allowed band [$^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$; 16200 cm^{-1}] and is designated as ν_1. The energies of the two higher bands are calculated from equation I:

$$\nu_{2,3} = (7.5\,B_{35} + 15\,Dq) \mp \tfrac{1}{2}[225\,B_{35}^2 + (10\,Dq)^2 - 180\,Dq \cdot B_{35}]^{1/2}. \quad I$$

The evaluation of the Racah's parameter (B_{35}) may be made by using one of the four methods[5] which differ simply by the band on which the fit is based.

(a) $B_{35} = (2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1\nu_2)/(15\nu_2 - 27\nu_1)$ (Fitting the second band)

(b) $B_{35} = (2\nu_1^2 + \nu_3^2 - 3\nu_1\nu_3)/(15\nu_3 - 27\nu_1)$ (Fitting the third band)

(c) $B_{35} = (\nu_2 + \nu_3 - 3\nu_1)/15$ (Fitting the sum of second and third band)

(d) $B_{35} = 1/75\,[3\nu_1 + \{25(\nu_3 - \nu_2)^2 - 16\nu_1^2\}^{1/2}]$ (Fitting the difference of third and second band)

Equations a, b and c were applied to find out the values of B_{35} and the extra band energy was calculated from equation I. In Table I experimental transition energies are listed in line I. In the subsequent lines the calculated transition energies, their deviations from the corresponding experimental value, $\delta\nu = \nu_{calc} - \nu_{exper}$ (in cm^{-1} and in per cent) and the values of parameters B_{35} and $\beta_{35} = \frac{B_{35}\,(Complex)}{B_{35}\,(Free\ ion)}$ are given. Each line corresponds to one of the four methods applied for the evaluation of B_{35}. The values of B_{35} and β_{35} depend upon the method followed for their evaluation. The deviation ($\delta\nu$) of the calculated transition energy is very small i.e. of the order of few per cent and is largest for the method (b) and smallest for (c). If ν_2 is employed in the fit, $\delta\nu_3$ (in per cent) is smaller than $\delta\nu_2$ which follows if ν_3 is used. Finally in method (c), $|\delta\nu_2| = |\delta\nu_3|$.

Therefore it is evident that within the approximation of three parameters of ligand field theory, the energies of both second and third bands are reproduced equally well. In addition to this there simply does not exist a misfit of ν_3 which could be redistributed on ν_2 and ν_3 if method (c) is employed. If this were correct, one expects a value of $\delta\nu$ intermediate between $\delta\nu$(a) and $\delta\nu$(b). However $\delta\nu$(c) is always smaller than $\delta\nu$(a) and $\delta\nu$(b).

If the spin-forbidden band "steals" intensity from the first spin-allowed band, then the ratio of oscillation strengths is given by[6]

$$\frac{f_{SF}}{f_{SA}} = \frac{4}{9} \cdot \frac{\omega_{SF}}{\omega_{SA}} \cdot \frac{\xi^2}{(\omega_{SA} - \omega_{SF})^2},$$

where ω_{SF} and ω_{SA} are the wave numbers of the maxima of spin-forbidden and spin-allowed bands respectively and ξ is the spin-orbit coupling parameter (for a d^3 ion $\xi = 3\lambda$). The value of λ (spin-orbit coupling constant) has been evaluated from the following equation –

$$g = 2 - 8\lambda/10\,Dq,$$

where g is Lande's splitting factor, the value of which is 1.953 (from E.P.R. studies[4] of the complex under study).

The ratio f_{SF}/f_{SA} comes out to be 304.4×10^{-5} which is of the order of oscillator strength ratio of spin-forbidden (Laporte-forbidden) to spin-allowed (Laporte-forbidden but with "intensity stealing")[7].

P.C. Jain

School of Chemistry, Meerut College, Meerut (India)

[1] L.S. Forster, *Transition Metal Chem. 5* (1969) 1.
[2] D. Reinen, *Struct. Bonding* (Berlin) *6* (1969) 30.
[3] C. K. Jørgensen, *Oxidation numbers and oxidation states*, Verlag Springer, Berlin 1969.
[4] P.C. Jain and H.L. Nigam, *Indian J. Chem. 8* (1970) 456–7.
[5] J.R. Perumareddi, *Naturforsch. 22* (1967) 908.
[6] Y. Tanabe, *Suppl. Progr. Theor. Phys.* (Osaka) *14* (1960) 17.
[7] B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience Publishers Inc., New York 1967, p. 209.

Formation of Print-Out Images on Large Crystals of Lead Chloride*

Summary

The presence of oxygen during exposure influences the formation of print-out images obtained on large crystals of lead chloride. The photolysis of these crystals can be divided into three different steps as a function of the exposure time:

1) Short exposure times corresponding to the latent image,
2) longer exposures lead to a print-out image if they are made in the absence of oxygen, and to an invisible one in the presence of oxygen,
3) very long exposures give a print-out image (in the presence as well as in the absence of oxygen).

For the same crystal and equally long exposure times, the visible image obtained in the presence of oxygen penetrates deeper into the crystal bulk than in the absence of oxygen. If an exposure in air follows an exposure in the absence of oxygen, a bleaching of the print-out occurs. These phenomena are interpreted as resulting from the photo-oxidation of lead nuclei by the oxygen molecules adsorbed at the crystal surface. As shown by diffuse reflectance measurements, the reflectance of exposed crystal surfaces of $PbCl_2$ varies with the square root of the exposure time up to certain saturation limit.

Introduction

In previous works[1-4] concerning the formation of latent images on large crystals of lead halides, we have shown that it is possible to develop latent images by two different techniques. These methods allow us to develop two types of latent images having different properties. The photochemical behaviour of lead halides is strongly depending on the presence of oxygen during exposure to light [1-4].

The image obtained in the absence of oxygen is formed by lead nuclei and can be developed by means of a physical developer[2] acting by the selective reduction of silver ions on lead nuclei. The image obtained in the presence of oxygen is not possible to be developed by this technique, but it can be developed by etching with a solvent. We have assumed that in this latter case, the latent image was formed by lead oxyhalides resulting from the photo-oxidation of the lead halide by the oxygen molecules adsorbed at the crystal surface. We have shown that this photo-oxidation depends on the pressure of oxygen, the light intensity, the exposure time and the photosensitivity of the $PbCl_2$ crystal.

Based on these results, we have proposed a mechanism for the photolysis of lead halides in which the reducing action of the photoelectrons at the crystal surface plays an important role.

The formation of the print-out image in lead halides has already been studied by several authors[5-10], but only little attention was given to the influence of oxygen during exposure. Particularly, Kaldor and Somorjai[6] have observed that no image is produced on $PbCl_2$ exposed in air. Verwey[9] noticed that the subsequent illumination of a $PbCl_2$ crystal at 365 nm in presence of oxygen and previously exposed under vacuum produced a bleaching of the print-out image.

* Received May 5, 1974.

In this work, we describe some new observations concerning the influence of oxygen on the print-out image. The photochemical decomposition of large crystals of $PbCl_2$ is also followed by diffuse reflectance measurements.

Experimental

The preparation of $PbCl_2$ crystals from the melt by the method of Bridgman-Stockbarger[11], their polishing and their characterization is described elsewhere[1,4]. Chemically polished crystals of $PbCl_2$ were then exposed at room temperature to a polychromatic beam of light coming from a mercury lamp. The intensity absorbed by the $PbCl_2$ is in the order of 10^{14} to 10^{15} quanta $\cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$. Exposures were made either in air or under vacuum (10^{-5} torr)[1]. The exposure time varied between 15 min and 24 h.

Diffuse reflectance measurements were made with a spectrophotometer «Zeiss» (model PMQ II with double monochromator MM 12 and with reflectance device KA). $PbCl_2$ crystals, mechanically polished to increase their reflecting power, were placed on an aperture (4×5 mm) made in an Ulbricht sphere interiorly covered with magnesium oxyde. The intensity of the light reflected by the crystal surface was measured with a photomultiplier. A plate of magnesium oxyde was used as a reference. Crystals are illuminated in air directly in the reflectance device (without objective).

Results

Influence of oxygen on the print-out image

Table I gives a qualitative description of our results obtained from the photolysis of large crystals of $PbCl_2$.

Table I. Description of print-out images obtained on $PbCl_2$

	Exposure time	Print-out image	Observations
Under vacuum	0 to 2 h	None	
Under vacuum	2 to 24 h	Black image	Superficial, not homogeneous, fading of developable image
In air	0 to 6 h	None	
In air	6 to 24 h	Brown image	Homogeneous, internal, stable developable image
Under vacuum, then in air	> 2 h (vacuum) 0 to 6 h (air)	Clearer band in the zone exposed in air (fig. 1)	Cannot be physically developed
Under vacuum, then in air	> 2 h (vacuum) > 6 h (air)	Bronw band in air	Internal, physically developable
In air, then under vacuum	< 6 h (air) > 2 h (vacuum)	Darker band in the zone exposed in air	Physically developable image

Study of the photolysis by diffuse reflectance measurements

Fig. 2 shows reflectance spectra obtained on four different non illuminated crystals of lead chloride. These measurements were influenced by the surface roughness of the crystals.

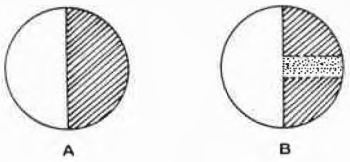


Fig. 1. Scheme of a $PbCl_2$ crystal showing the bleaching effect: A. Image obtained after an exposure under vacuum (shaded area). B. Image formed after the second exposure in air (clearer band in shaded area)

The general form of our reflectance spectra is similar to that of the absorption spectrum of $PbCl_2$. The reflectance peak at 272 nm corresponds to the absorption band observed by Kojima and Yanada[12] (270 nm), Hilsch and Pohl[13] (271 nm), De Vries and Van Santen[14] (270 nm), and Canit[15] (274 nm). This absorption band is probably due to the formation of an exciton which requires approximately 0,7 eV less energy than the excitation of an electron into the conduction band[16, 17]. The two secondary maxima situated at 307 nm and between 318 and 321 nm were not visible in the absorption spectra. They may be explained by the fact that above the absorption edge some inactinic light is reflected from the other face of the crystal. It is also possible that these maxima are due to a slight hydrolysis of the surface by humidity, giving absorption bands similar to those described by Kojima and Yanada[12].

Fig. 3 shows the evolution of the reflectance spectrum of a large crystal of $PbCl_2$ exposed to UV light.

On all the samples, the illumination produced a distinct decrease of reflectance between 300 and 400 nm, and a weaker one above 400 nm. For this sample (fig. 3), the reflectance was not changed under 290 nm upon illumination. However, other samples showed a small reflectance decrease also at $\lambda < 260$ nm. At long exposures ($\geq$ 5 h), the reflectance spectrum gets a similar form as the absorption spectrum and does not change subsequently.

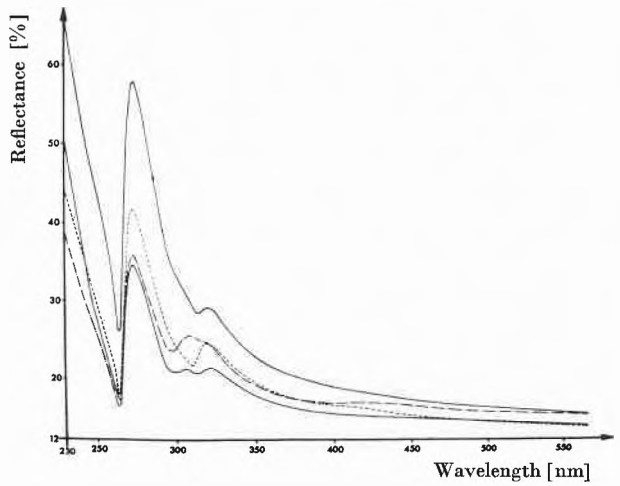


Fig. 2. Diffuse reflectance spectra of four different $PbCl_2$ crystals. The differences between the curves are principally due to differences of the surface roughness

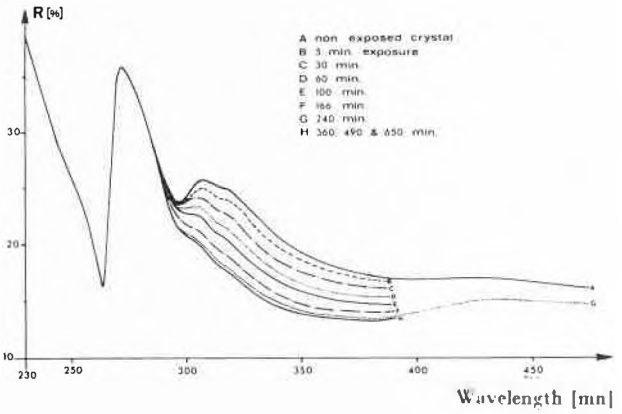


Fig. 3. Influence of the exposure on the reflectance spectrum of a $PbCl_2$ crystal (exposure in air)

In order to compare different samples, we have calculated the ratio R/R_0, where R_0 is the reflectance of the unexposed crystal (taken arbitrarily at 330 nm).

Fig. 4, on which we have plotted R/R_0 *versus* the square root of the exposure time ($min^{1/2}$), shows the results obtained for three different crystals.

The curves slopes of which are respectively $-0{,}018$, $-0{,}020$, and $-0{,}029$ $min^{1/2}$, show that the reflectance decreases approximately linearly as a function of the square root of the exposure time, except in the first part of the upper curve, where it is a linear function of the exposure time. This result is similar to those obtained by Morantz et al.[10] (on pressed pellets of $PbBr_2$), Dawood et al.[18, 19] (thin layers of PbI_2) and Verwey[8] (monocrystals of $PbCl_2$, $PbBr_2$ and PbI_2). In the case of $PbCl_2$, this author also observed a linear relation between the photolysis and the exposure time in the first part of the curve.

Discussion

From our results on the influence of oxygen on the print-out image and from those obtained in the range of the latent image[1–4], we propose the following scheme for the evolution of the photolysis of large crystals of lead chloride.

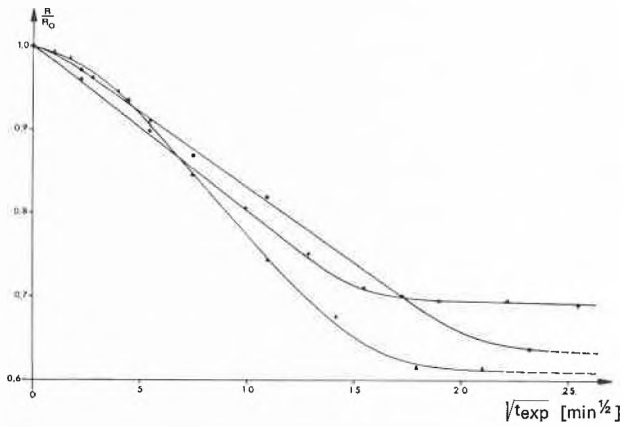


Fig. 4. R/R_0 at 330 nm *versus* the square root of the exposure time

The photolysis of polished crystals of $PbCl_2$ shows three distinct steps, each depending on the quality of the crystal, the oxygen pressure during exposure, and the light intensity.

1) During the *first step*, no print-out image is observed. This is the range of the so called "latent image".
   - In presence of oxygen, lead oxychloride ($x PbO \cdot y PbCl_2$) is formed by trapping of the photoelectrons by oxygen molecules adsorbed at the crystal surface. In this case, an image can only be developed by etching[1].
   - In absence of oxygen, the latent image is formed with lead particles, developable by means of a physical developer[2,3].
2) In the *second step*, the exposure in absence of oxygen* gives a visible image. This image, developable by etching, can also be developed by physical development. The presence of lead nuclei is probably due to the photodecomposition of surface aggregates of lead oxide according to the reaction[3,4]

   $PbO \xrightarrow{h\nu} Pb + 1/2\ O_2$.
3) During the *third step*, a print-out image is observed, whether exposures are made in presence or in absence of oxygen.

In the case of exposures in air, the brown surface image is probably composed of lead oxide and metallic lead. The internal part of this image is black and has the same width as the beam of light. Our observations that light contributes to the effect of penetration of the image, although the largest part of the absorbed light does not penetrate deeper than approximately 0,3 μ[9,20], may suggest that photons which are not absorbed by lead chloride participate to the effect of penetration of the image. As the presence of oxygen is necessary during exposure to obtain an internal image, oxygen must produce a surface modification such that the photolytic properties of the crystal are changed.

The bleaching of the print-out image if the exposure in air follows the exposure under vacuum corresponds to the disappearance of the image also observed in the range of the latent image[3] under the same exposure conditions. The regression of the print-out image is attributed to the photo-oxidation of a part of the lead particles by the oxygen molecules adsorbed at the crystal surface. This regression may be explained by two complementary mechanisms:

1) The absorption of photons by lead nuclei produces the excitation of conduction electrons of lead into the conduction band of the crystal. These electrons move towards the crystal surface where they are trapped by adsorbed oxygen molecules. This mechanism is supported by the effect of secondary photo-oxidation described in [3].
2) The photogenerated holes produced in the crystal can be trapped by the lead nuclei while the photoelectrons can react with the oxygen molecules adsorbed at the crystal surface to form O^{-2} ions.

The observed bleaching of the print-out image results from a decrease of the concentration of lead nuclei associated with the surface oxidation.

The variation of the photolysis with the square root of the exposure time could be due, according to Morantz et al.[10] and to Dawood et al.[18,19], to the diffusion of positive holes through a surface layer enriched in lead particles. Fig. 4 shows that the decrease of the reflectance stops after a certain exposure time. As already observed by Morantz et al.[10], the saturation effect obtained for long exposure times is very pronounced in the case of our crystals where photolysis seems to stop completely. That observation may be related to the penetration of the image in the crystal. The stopping of the photolysis observed by diffuse reflectance may only be apparent. It is eventually due to an equilibrium between the formation of surface lead nuclei and their oxidation by the holes coming from the bulk. The presence of an internal image if exposures are made in air suggests that lead nuclei can form in deeper layers of $PbCl_2$ crystals, without changing the reflecting power of the surface.

Acknowledgement

The authors wish to thank Dr. P. Junod of CIBA-GEIGY Photochemie Ltd. for helpful discussions.

Bibliography

1 J.-F. Reber, J. G. Fernandez-Garcia, R. Steiger und Ch. G. Boissonnas, *Helv. Chim. Acta 55* (1972) 1436.
2 J.-F. Reber et al., *Chimia 27* (1973) 27.
3 J.-F. Reber et al., to be published in *Photogr. Sci. Eng. 1974.*
4 J.-F. Reber, Thesis, University of Neuchâtel, 1973.
5 C. Renz, *Z. anorg. Chem. 116* (1921) 62.
6 A. Kaldor and G. A. Somorjai, *J. Physic. Chem. 70* (1966) 3538.
7 J. F. Verwey, *J. Physic. Chem. Solids 27* (1966) 468.
8 J. F. Verwey, ibid. *3* (1970) 163.
9 J. F. Verwey, Thesis, Utrecht 1967.
10 D. J. Morantz, R. A. M. Scott and J. J. Shortland, *J. Physic. Chem. Solids 33* (1972) 1235.
11 H. E. Buckley, *Crystal Growth*, Wiley, New York 1951, p. 77.
12 M. Kojima and T. Yanada, *Sci. Rep. Tohoku Univ. I. Ser. 45* (1961) 23.
13 R. Hilsch and R. W. Pohl, *Z. Physik 48* (1928) 384.
14 K. J. De Vries and J. H. Van Santen, *Physica 30* (1964) 2051.
15 J. C. Canit, *Physic. Status Solidi 38* (1970) K 153.
16 K. J. Best, *Z. Physik 163* (1961) 309.
17 N. L. Kramarenko, V. K. Miloslavskii and Y. V. Naboikin, *Ukr. Fiz. Zh. 15* (1970) 416.
18 R. I. Dawood and A. J. Forty, *Phil. Mag. 7* (1962) 1633.
19 R. I. Dawood, A. J. Forty and M. R. Tubbs, *Proc. Roy. Soc. 284* (1965) 272.
20 W. C. De Gruijter and J. Kerssen, *Solid State Commun. 10* (1972) 837.

Jean-François Reber*, José G. Fernandez-Garcia, Rolf Steiger*, and Charles G. Boissonnas

Institut de chimie de l'Université, 2000 Neuchâtel, Switzerland

* No print-out image is observed if the exposure is made in presence of oxygen.

* Present address: CIBA-GEIGY Photochemie Ltd., 1701 Fribourg, Switzerland. Requests may be addressed to J.-F. Reber.

Band Assignments in the Infrared Spectra of p-Toluidine and Its Complexes with Metal(II) Chlorides*

Summary

The infrared spectra of *p*-toluidine and its complexes with $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ and $ZnCl_2$ are discussed. ^{15}N-Labelling of the nitrogen atom is used to assign bands originating in the vibrations of the amino-group. The metal-nirogen stretching frequencies ($\nu M—N$) are assigned to bands which are sensitive to ^{15}N-labelling and which shift on varying the coordinated metal ion in the expected sequence of metal–ligand bond stabilities: Co > Ni < Cu > Zn.

The infrared spectra of metal complexes of aromatic amines have received considerably less attention than those of heterocyclic amines[1]. The spectra of several complexes with the general formula $[ML_2X_2]$ (L = aromatic amine, X = halogen) have been reported[2–4] but no definite conclusions on the assignment of $\nu M—N$ were reached. We now report the application of two techniques (^{15}N-labelling and metal ion substitution) to the assignment problem in the complexes [M(*p*-toluidine)$_2$Cl$_2$] (M = Co, Ni, Cu, Zn).

Bands exhibiting significant ^{15}N-induced shifts in the infrared spectrum of *p*-toluidine are listed in Table I. Dilute (0.05 molar) solutions in carbon tetrachloride were used in order to avoid hydrogen bonding effects. The frequencies, isotopic shifts and assignments correspond very closely with those reported by TSUBOI[5] for aniline. The NH_2 wagging frequency has not been assigned with certainty in the spectrum of aniline. In primary aliphatic amines, this vibration is reported[6] to yield a broad band within the range 750 to 850 cm^{-1}. The only ^{15}N-sensitive band within this region in the spectrum of *p*-toluidine occurs at 811.8 cm^{-1} and is therefore tentatively assigned to the NH_2 wagging mode.

Spectroscopic data for the complexes are given in Table II and their far infrared spectra are depicted in Fig. 1. The bands between 3200 and 3400 cm^{-1} correspond with the $\nu N—H$ bands of the ligand shifted some 150 to 200 cm^{-1} towards lower frequency by coordination. The bands near 3100 cm^{-1} almost certainly originate in the N—H ... Cl species[7]. ^{15}N-Sensitive bands are observed some 20 to 70 cm^{-1} below the bands assigned to the NH_2 deformation vibrations and $\nu C—N$ in the ligand spectrum. The region of $\nu C—N$ absorption corresponds with that previously reported in empirical[4] and ^{15}N-labelling[8] studies of complexes containing coordinated primary aromatic amines. A band near 740 cm^{-1} occurs in the spectrum of each complex. Its position and ^{15}N-sensitivity support its assignment to the NH_2 wagging mode.

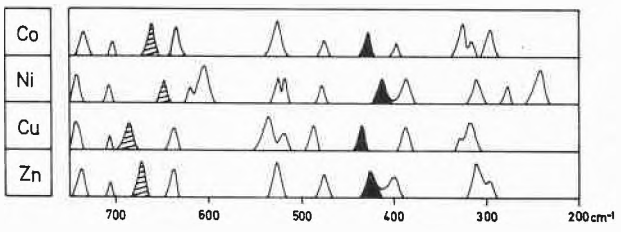


Fig. 1. Infrared spectra of [M(*p*-toluidine)$_2$Cl$_2$]. The NH_2 rocking bands are shaded and the $\nu M—N$ bands are solid

Table I. Comgarison of vibrational frequences, ^{15}N-induced shifts ($\Delta\nu$) and assignments from the infrared spectra of *p*-toluidine and aniline in dilute carbon tetrachloride

p-Toluidine Frequency (^{14}N) (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Aniline[5] Frequency (^{14}N) (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Assignment
3486.0	− 8.2	3481.4	− 9.7	$\nu N—H$ antisym.
3398.7	− 4.4	3395.2	− 5.4	$\nu N—H$ sym.
1628.0	− 2.2	1618.9	− 6.0	NH_2 scissors
1274.7	− 4.0	1276.1	− 5.2	$\nu C—N$
1126.4	− 0.9	1114.6	− 2.4	NH_2 twist
811.8*	− 0.7			NH_2 wag

* In 0.05 molar cyclohexane

Crystallographic studies[9,10] and electronic spectra[3] have firmly established that the Ni(II) complex has polymeric octahedral coordination (with bridging chlorine atoms) while the Co(II) and Zn(II) complexes are tetrahedral and the Cu(II) complex is either square planer or tetragonal with weak axial Cu—Cl bonds. In a series of complexes of these structures, the Irving-Williams[11] stability sequence: Co < Ni < Cu > Zn becomes deranged[12] to Co > Ni < Cu > Zn. The difference arises from the fact that the IRVING-WILLIAMS sequence is based on octahedral Co(II) and Ni(II) and tetragonal (or square planar) Cu(II) whereas in the *p*-toluidine complexes, the presence of 4-coordinate Co(II) implies that each cobalt-ligand bond acquires greater stability than it would achieve in 6-coordinate octahedral coordination. It is now well-established[12–14] that metal-ligand stretching frequencies follow the order of metal-ligand bond stabilities in a series of complexes containing metal ions of the first transition series. In order to assign $\nu M—N$ in the *p*-toluidine complexes, we therefore seek bands which satisfy two criteria: significant ^{15}N-sensitivity and a metal ion dependence in the order Co > Ni < Cu > Zn. The two bands which best satisfy these criteria occur within the ranges 640 to 700 and 400 to 450 cm^{-1}. Of these two bands, it would be unreasonable to assign that within the range 640 to 700 cm^{-1} to uncoupled $\nu M—N$ since all available data[1] indicates that $\nu M—N$ in metal complexes does not exceed 600 cm^{-1}. More likely, this band originates in the NH_2 rocking mode which is generally observed within the range 600 to 700 cm^{-1}. It is well known[13,15] that,

* Received May 6, 1974.

Table II. Assigned bands in the infrared spectra of the complexes $[M(p\text{-toluidine})_2Cl_2]$ (^{15}N-induced shifts in parenteses)

M→	Co (cm^{-1})	Ni (cm^{-1})	Cu (cm^{-1})	Zn (cm^{-1})	Assignment
3280	(− 19)	3322 (− 8)	3300 (− 7)	3274 (− 7)	νN—H antisym.
		3313 (− 7)			
3236	(− 13)	3253 (− 6)	3234 (− 5)	3231 (− 4)	νN—H sym.
		3236 (− 5)			
3136	(− 11)	3130*	3118 (− 13)	3136 (− 6)	νN—H ... Cl
1582	(− 5.7)	1587 (− 3.6)	1567 (− 2.0)	1583 (− 5.1)	NH_2 scissor
		1571 (− 4.6)			
1242*		1253 (− 4.9)	1240*	1242 (− 6.7)	
1223	(− 2.6)	1239 (− 2.7)	1221	1224 (− 3.8)	νC—N
		1225			
1214		1209 (− 3.7)		1215 (− 2.6)	
		1163 (− 1.5)	1149 (− 3.2)	1149 (− 3.3)	
1097	(− 10.5)	1062 (− 5.2)	1093 (− 9.0)	1101 (− 9.4)	NH_2 twist
		1030 (− 2.1)			
737	(− 6.5)	743 (− 6.1)	743 (− 9.5)	739 (− 6.0)	NH_2 wag
			706 (− 3.5)		
663	(− 2.4)	649 (− 1.5)	685 (− 5.8)	674 (− 7.0)	NH_2 rock
636		620 (− 3.6)	639	638	
		608 (− 4.4)			
525	(− 1.7)	525 (− 1.9)	535 (− 4.1)	528 (− 2.2)	coupled νM—N (?)
		519 (− 1.7)	518 (− 3.6)		
475	(− 4.0)	479 (− 4.0)	488	475 (− 5.0)	coupled νM—N (?)
426	(− 1.7)	414 (− 3.6)	445 (− 7.7)	423 (− 4.4)	νM—N
400	(− 2.9)	387	388	399 (− 2.0)	
326			327 (− 3.5)		
316	(− 1.6)	311 (− 2.0)	308 (− 1.8)	311	
296		276 (− 1.5)		299	

* Weak and broad band; frequency and shift cannot be determined precisely

among the vibrations of the amino group, the NH_2 rocking frequency exhibits a particularly marked shift on varying the coordinated ion.

The band within the range 400 to 450 cm^{-1} remains for assignment as the principal (least-coupled) νM—N band on the basis of its substantial ^{15}N-sensitivity and its significant metal ion dependence in the order Co > Ni < Cu > Zn. Its position is, moreover, consistent with previous assignments[13, 16] of νM—N in the complexes $[M(hydrazine)_2Cl_2]$ and $[M(NH_3)_2Cl_2]$ (M = Co, Ni, Cu, Zn).

The present work implies that certain assignments, previously made on a purely empirical basis, require revision. In particular, some bands previously assigned[3] as "most likely derived from M—N vibrations" exhibit no ^{15}N-sensitivity while other bands, previously assigned[3] to νM—Cl, are now found to shift appreciably on ^{15}N-labelling. If the νM—Cl assignments are correct, appreciable coupling from a vibration involving the nitrogen atom must occur.

Experimental

The ^{14}N-complex were precipitated from ethanol solution containing the stoichiometric quantities of the metal chloride and *p*-toluidine. Purity was established by microanalysis. The ^{15}N-complexes were similarly prepared from ^{15}N-*p*-toluidine (95 atom per cent isotopic purity) supplied by Prochem Ltd. Infrared spectra were determined on Nujol mulls between caesium iodide plates on a Beckman IR-12 spectrophotometer. At least five determinations of each ^{15}N-sensitive band were made. The spectra of ^{14}N- and ^{15}N-*p*-toluidine were determined on 0.05 molar solutions in carbon tetrachloride and cyclohexane,

Acknowledgements

We thank the Univerity of Cape Town Research Grants Committee for financial assistance.

P. R. Johnson

Department of Inorganic Chemistry
University of Cape Town (South Africa)

D. A. Thornton

Department of Physiology and Medical Biochemistry
University of Cape Town (South Africa)

[1] D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London 1967, p. 268.
[2] I. S. Ahuja, D. H. Brown, R. H. Nuttall and D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem. 27* (1965) 1105.
[3] I. S. Ahuja, D. H. Brown, R. H. Nuttall and D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem. 27* (1965) 1625.
[4] M. A. J. Jungbauer and C. Curran, *Spectrochim. Acta 21* (1965) 641.
[5] M. Tsuboi, *Spectrochim. Acta 16* (1960) 505.
[6] J. E. Stewart, *J. Chem. Physics 30* (1959) 1259.
[7] J. Chatt, L. A. Duncanson and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. 1956*, 2712.
[8] C. A. Fleming and D. A. Thornton, *Spectroscopy Letters 6* (1973) 245.
[9] G. B. Bokii, T. I. Malinovskii and A. V. Ablov, *Kristallografiya 1* (1956) 49.
[10] A. V. Ablov and T. I. Malinovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR 123* (1958) 677.
[11] H. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc. 1953*, 3192.
[12] J. M. Haigh, R. D. Hancock, L. G. Hulett and D. A. Thornton, *J. Mol. Structure 4* (1969) 369.
[13] L. Sacconi and A. Sabatini, *J. Inorg. Nucl. Chem. 25* (1963) 1389.
[14] L. G. Hulett and D. A. Thornton, *Spectrochim. Acta 27A* (1971) 2089.
[15] G. F. Svatos, D. M. Sweeny, S. Mizushima, C. Curran and J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 3313.
[16] R. J. H. Clark and C. S. Williams, *J. Chem. Soc.* (A) *1966*, 1425.

Pouvoir discriminatoire du palladium (II) dans les réactions de substitution de ses chlorocomplexes avec les diamines*

Summary

The rate constants of the substitution reactions of chloride and water by various diamines in chlorocomplexes of Pd(II) have been determined spectrophotometrically. The mechanism of substitution is associative and the comparison with the corresponding Pt(II) complexes shows that the discriminating power of Pd(II) is smaller than the one of Pt(II).

Dans une communication précédente[1], nous avons reporté l'étude cinétique de la réaction de substitution en solution aqueuse:

$$PdCl_4^{2-} \xrightarrow{am} Pd(am)Cl_2 \xrightarrow{am} Pd(am)_2^{2+}$$

avec am = éthylènediamine (en).

Nous avons étendu cette étude à d'autres diamines aliphatiques: la 1,2-diméthyléthylènediamine (Me_2en), l'homopipérazine (hp) et la tétraméthyléthylènediamine (Me_4en). Le schéma réactionnel des deux étapes de la substitution sur ces complexes carrés d^8 est:

$$PdCl_4^{2-} + H_2O \underset{k_{-1}\,(\text{rapide})}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Pd(H_2O)Cl_3^- + Cl^-$$

$$Pd(H_2O)Cl_3^- + amH^+ \xrightarrow{k_{s1}} Pd(am)Cl_2 + Cl^- + H^+ + H_2O$$

$$PdCl_4^{2-} + amH^+ \xrightarrow{k_{c1}} Pd(am)Cl_2 + 2Cl^- + H^+$$

$$Pd(am)Cl_2 + H_2O \underset{\text{rapide}}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} Pd(am)(H_2O)Cl^+ + Cl^-$$

$$Pd(am)(H_2O)Cl^+ + amH^+ \xrightarrow{k_{s2}} Pd(am)_2^{2+} + Cl^- + H^+ + H_2O$$

$$Pd(am)Cl_2 + amH^+ \xrightarrow{k_{c2}} Pd(am)^{2+} + 2Cl^- + H^+$$

Toutes les réactions étudiées sont du premier ordre en substrat et en nucléophile. Les substrats sont le chlorocomplexe et son monoaquocomplexe et la forme réagissante de la diamine est amH^+[1]. La détermination de la stœchiométrie de la réaction, de l'identité des espèces et des constantes de vitesse observées a été obtenue par spectrophotométrie[1]. Dans le cas général d'une réaction de substitution par Y dans un complexe L_3MX, en équilibre avec son aquocomplexe $L_3M(H_2O)$, la loi cinétique théorique est:

$$d[L_3MY]/dt = k_{ob}[L_3MX] = \left[\frac{k_1[H_2O][Y]/[X]}{k_{-1}/k_s + [Y]/[X]} + k_c[Y]\right][L_3MX]. \quad (1)$$

Dans notre cas et pour les deux étapes, nous avons étudié la variation de k_{ob} en fonction de [am] et de [Cl^-] et obtenu la loi cinétique expérimentale: $k_{ob} = Kk_s[Y]/[X] + k_c[Y]$ avec $Y = amH^+$, $X = Cl^-$ et $K = [H_2O]k_1/k_{-1}$. Comme dans nos conditions expérimentales[1], nous avons toujours l'inégalité $k_{-1}/k_s \ll [Y]/[X]$, la loi cinétique (1) est vérifiée. Les constantes de vitesse individuelles sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Constantes de vitesse de substitution par quelques diamines [25 °C; $\mu = 1{,}0$ ($NaClO_4$)]

Réaction	k_c ($M^{-1}s^{-1}$)	k_sK^* (s^{-1})	$10^{-2}k_s$ ($M^{-1}s^{-1}$)
$PdCl_4^{2-} + NH_3$ [3]	33	30	7,1
$PdCl_4^{2-} + enH^+$	296 ± 44	146 ± 24	35
$PdCl_4^{2-} + Me_2enH^+$	153 ± 25	67 ± 12	16
$PdCl_4^{2-} + hpH^+$	133 ± 19	84 ± 4	20
$PdCl_4^{2-} + Me_4enH^+$	14 ± 1	5,1 ± 0,3	1,2
$Pd(en)Cl_2 + 2NH_3$	42 ± 6	13 ± 1	0,9
$Pd(en)Cl_2 + enH^+$	81 ± 4	19 ± 2	1,3
$Pd(en)Cl_2 + Me_2enH^+$	20 ± 3	1,5 ± 0,5	0,1
$Pd(en)Cl_2 + hpH^+$	15 ± 5	4,6 ± 0,5	0,3
$Pd(en)Cl_2 + Me_4enH^+$	1,6 ± 0,2	–	
$Pd(Me_2en)Cl_2 + Me_2enH^+$	9 ± 1	1,6 ± 0,1	
$Pd(hp)Cl_2 + hpH^+$	18 ± 7	12 ± 1	

* $K_1 = [Pd(H_2O)Cl_3^-][Cl^-]/[PdCl_4^{2-}] = 0{,}042$.[2]
$K_2 = [Pd(en)(H_2O)Cl^+][Cl^-]/[Pd(en)Cl_2] = 0{,}015 \pm 0{,}002$.[4]

Réactivité des différentes amines

Rund[5] a constaté que la vitesse de substitution du chlorure dans $PdCl_4^{2-}$ par différentes *o*-phénanthrolines est indépendante de la basicité de celles-ci. Par contre, Cattalini[6] trouve une relation linéaire entre la constante de vitesse de 2e ordre ($\lg k_2$) et le pK_a de différentes pyridines dans le cas du substrat $Pd(PhSCH_2CH_2SPh)Cl_2$ (groupe de départ: Cl^-). Dans notre cas, nous n'avons pas trouvé de relation entre les constantes de vitesse k_c et k_s et la basicité des différentes diamines examinées. La comparaison des constantes k_c et k_s pour les différentes diamines donne dans chaque cas la séquence (en > hp, $Me_2en \gg Me_4en$); la réactivité d'une diamine diminue si le nombre de groupes alkyles fixés sur l'azote augmente. La réaction $Pd(Me_4en)Cl_2 + Me_4en$ n'a pas lieu à *p*H 4–5, même en présence d'un fort excès de Me_4enH^+. Ceci est certainement dû à l'effet stérique des groupes méthyles qui empêche la fixation ultérieure d'une amine tertiaire. En milieu alcalin, on observe la formation d'un mélange de $Pd(Me_4en)(OH)Cl$ et $Pd(Me_4en)(OH)_2$.

* Reçu le 4 juin 1974.

Tableau 2. Effet du groupe de départ et effet du groupe *trans*

	$\frac{PdCl_4^{2-}}{Pd(en)Cl_2}$	$\frac{Pd(H_2O)Cl_3^-}{Pd(en)(H_2O)Cl^+}$	$\frac{Pd(H_2O)Cl_3^-}{PdCl_4^{2-}}$	$\frac{Pd(en)(H_2O)Cl^+}{Pd(en)Cl_2}$
	k_{cl}/k_c *	k_{sl}/k_s	k_{sl}/k_{cl}	k_s/k_c
NH_3 **	> 0,8	8	< 22	21 ± 3
enH^+	4 ± 1	27 ± 5	12 ± 3	16 ± 2
Me_2enH^+	7 ± 2	160 ± 76	11 ± 3	5 ± 2
hpH^+	9 ± 3	67 ± 8	15 ± 2	21 ± 7
Me_4enH^+	9 ± 1	très grand	9 ± 1	> 5

* k_c et k_s sont les constantes de vitesse de substitution des différentes diamines sur $Pd(en)Cl_2$ et $Pd(en)(H_2O)Cl^+$, respectivement.
** Pour NH_3, les valeurs de k_{cl} et k_{sl} sont celles de Reinhardt[3].

Réactivité des différentes substrats

Les rapports des colonnes 1 et 2 sont supérieurs à un, donc l'effet *trans* de Cl^- est plus grand que celui d'une amine, comme c'est le cas pour Pt(II). Les rapports des colonnes 3 et 4 sont également supérieurs à un, donc H_2O est un meilleur groupe de départ que Cl^-. Les rapports k_s/k_c sont analogues à k_{sl}/k_{cl}. Si le substrat $Pd(en)ClX$ ($X = Cl^-$, H_2O) est moins sensible à la nature du groupe de départ X que $PdCl_3X$, cela signifie que, par rapport à $Pd(en)ClX$, la scission de la liaison Pd—X du substrat $PdCl_3X$ est plus importante que la formation de la liaison Pd-am en tant que facteur déterminant la vitesse de réaction. Donc $Pd(en)ClX$ doit être plus sensible à la nature du groupe entrant que $PdCl_3X$. C'est bien ce que l'on observe car la variation de k_s/k_c est plus importante que celle de k_{sl}/k_{cl} en fonction des différentes diamines entrantes. De même, le rapport k_{sl}/k_s varie plus fortement que k_{cl}/k_c, donc la formation de la liaison Pd-am est relativement plus importante que la scission de Pd—X dans le cas des aquocomplexes que dans celui des chlorocomplexes. L'encombrement stérique dû aux groupes alkyles de l'amine n'est marqué que dans le cas de la réaction $Pd(Me_4en)Cl_2 + Me_4en$ où la substitution de Cl^- n'a pas lieu.

Comparaison entre Pd(II) et Pt(II) comme atome central

En comparant nos résultats à ceux de Kukushkin[7], on obtient $k_{cl}(Pd)/k_{cl}(Pt) = 1{,}5 \cdot 10^5$ pour en et $2{,}5 \cdot 10^5$ pour Me_4en. Les complexes de Pd(II) réagissent environ 10^5 fois plus rapidement que ceux de Pt(II) et l'ordre de grandeur est le même que dans le cas des réactions $M(dien)X^+ + py$ ($X = SCN^-$, NO_2^-)[8].

Il reste à comparer le pouvoir discriminatoire de Pd(II) envers les nucléophiles à celui de Pt(II). Ce dernier peut être exprimé par la différence $|\lg k_1 - \lg k_c|$ pour MCl_4^{2-} et par $|\lg k_s - \lg k_{-1}|$ pour $M(H_2O)Cl_3^-$. Les constantes k_1 et k_{-1} ont été mesurées par Elding (Pd[9], Pt[10]). Les valeurs de k_s pour $Pt(H_2O)Cl_3^-$ sont inconnues. Cependant, comme la loi cinétique générale du Pt(II) est[11]: $k_{ob} = k_1[H_2O] + k_c[Y]$, la constante de vitesse de l'étape déterminante de la substitution via l'aquocomplexe est k_1; on a $k_s \gg k_1$ et donc $|\lg k_s - \lg k_{-1}| > |\lg k_1 - \lg k_{-1}|$. En comparant les valeurs du Tableau 1 à celles du Pt(II) de Kukushkin[7], nous obtenons:

$|\lg k_1 - \lg k_c| = 2{,}3$ (H_2O/NH_3), 3,3 (H_2O/en), 1,9 (H_2O/Me_4en) pour la substitution sur $PdCl_4^{2-}$ et respectivement 2,8, 3,5 et 1,9 pour $PtCl_4^{2-}$. De même:
$|\lg k_s - \lg k_{-1}| = 0{,}5$ (NH_3/Cl^-), 1,2 (en/Cl^-), 0,2 (Me_4en/Cl^-) pour la substitution sur $Pd(H_2O)Cl_3^-$ et > 2,4 (NH_3, en, Me_4en/Cl^-) pour $Pt(H_2O)Cl_3^-$.

Nous concluons que le pouvoir discriminatoire de $PtCl_4^{2-}$ est approximativement le même que celui de $PdCl_4^{2-}$. Par contre, l'aquocomplexe $Pt(H_2O)Cl_3^-$ discrimine davantage que celui du Pd(II). Dans ces rapports de réactivité, nous comparons toujours des substrats ayant la même charge, le même groupe *trans* et le même groupe de départ. Donc, dans le profil d'enthalpie libre de la réaction de substitution, la contribution de la formation de la liaison M—Y est relativement plus importante que la rupture de la liaison M—groupe de départ dans le cas de Pt(II) que dans celui de Pd(II).

Partie expérimentale

1. La technique cinétique et le traitement des données ont été décrits antérieurement[1]. Le détail des mesures et la préparation des complexes peuvent être obtenus à la Bibliothèque de l'Université de Lausanne[4].
2. Constantes de dissociation des diamines (chlorhydrates): $K_{a_1} = a_{H^+}[amH^+]/[amH_2^{2+}]$ et $K_{a_2} = a_{H^+}[am]/[amH^+]$ ont été déterminées par mesure potentiométrique du *p*H de solutions tampons[1] [25°, $[Cl^-] = 0{,}7$ M; $\mu = 1{,}0$ ($NaClO_4$)]; en: $pK_{a_1} = 7{,}53 \pm 0{,}01$, $pK_{a_2} = 10{,}23 \pm 0{,}01$; Me_2en: $7{,}56 \pm 0{,}01$, $10{,}18 \pm 0{,}04$; hp: $7{,}27 \pm 0{,}01$, $10{,}46 \pm 0{,}03$; Me_4en: $6{,}42 \pm 0{,}06$, $9{,}54 \pm 0{,}01$.

Nous remercions le Centre de calcul électronique de l'EPFL. Ce travail fait partie d'un projet (n° 2481.71) subventionné par le Fonds national suisse de la recherche scientifique, que nous remercions de son aide précieuse.

Bibliographie

1 R. Roulet et R. Ernst, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 2357.
2 L. I. Elding, *Inorg. Chim. Acta 6* (1972) 647.
3 R. A. Reinhardt et W. W. Monk, *Inorg. Chem. 9* (1970) 2026.
4 R. Ernst, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1973.
5 J. V. Rund, *Inorg. Chem. 9* (1970) 1211.
6 L. Cattalini, G. Marangoni, J. S. Coe, M. Vidali et M. Martelli, *J. Chem. Soc.* (A) *1971*, 593.
7 Y. N. Kukushkin et V. B. Ukraintsev, *Russ. J. Inorg. Chem. 15* (1970) 1269.
8 F. Basolo, H. B. Gray et R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 4200.
9 L. I. Elding, *Inorg. Chim. Acta 6* (1972) 683.
10 L. I. Elding, *Acta Chem. Scand. 20* (1966) 2559.
11 F. Basolo et R. G. Pearson, *Mechanisms of inorganic reactions*, John Wiley, 1967.

R. Ernst et R. Roulet

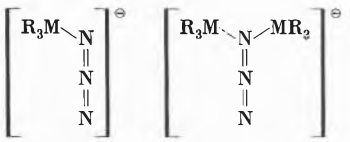
Institut de chimie minérale et analytique,
Université de Lausanne
Place du Château 3, CH-1005 Lausanne

Metallorganische Azidokomplexe von Elementen der III. und IV. Hauptgruppe*

Summary

The complexes $Me_3SiN_3AlMe_3$ and $Me_3GeN_3GaMe_3$ are formed at low temperatures by reaction of the corresponding trimethylelementazides with the trimethylmetals of Al and Ga. At elevated temperatures the complexes decompose, whereby the species $[Me_2MN_3]_3$ were obtained. $[Me_2InN_3]_3$ was also prepared by an analogous route. The vibrational spectra of the trimeric azides with M = Ga, In were recorded and assigned.

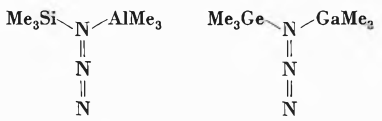
Metallorganische Azidokomplexe des Typs $[R_3MN_3]^{\ominus}$ (I) sind befähigt, mittels des α-N-Atoms der N_3-Gruppe ein weiteres Akzeptormolekül MR_3 unter Bildung stabiler Komplexe $[R_3MN_3MR_3]^{\ominus}$ zu binden[1,2,3]:



(I) (II)

M = Al, Ga
R = CH_3, C_2H_5

In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, ob die zu (I) isoelektronischen Azide $(CH_3)_3SiN_3$ und $(CH_3)_3GeN_3$ mit Trimethylaluminium bzw. Trimethylgallium unter Bildung der zu (II) isoelektronischen Komplexe (IIIa bzw. IIIb) imstande sind, zumal Fluoride des Typs $R_3SiFAlR_3$ bis gegen 0 °C beständig sind[4]:



(IIIa) (IIIb)

Mit Hilfe der ^{1}H-Kernresonanzspektroskopie läßt sich zeigen, daß die Verbindungen (IIIa) und (IIIb) beim Mischen in dem für die Bildung der Komplexe notwendigen Mengenverhältnis der Komponenten $Me_3SiN_3/AlMe_3$ bzw. $Me_3GeN_3/GaMe_3$ innerhalb weniger Minuten bei − 10 °C bzw. − 32 °C gebildet werden. Die Ergebnisse der Messungen enthält Tabelle 1. Nach Homogenisierung der äquimolaren Mischung $Me_3SiN_3/\frac{1}{2}[AlMe_3]_2$ bei − 16 °C lassen sich zunächst (t_1) die CH-Singuletts der beiden Einzelkomponenten erkennen, die auch für das sowohl Brücken-CH_3- als auch terminale CH_3-Gruppen enthaltende $[(CH_3)_3Al]_2$ wegen des raschen CH_3-Austausches nur ein CH-Signal beobachten läßt.

Nach 20 Minuten (t_2) erhält man beim gleichzeitigen Anwärmen auf − 10 °C zwei neue Singuletts, von denen das der $Si(CH_3)_3$-Protonen nach tieferem Feld, das der $Al(CH_3)_3$-Protonen nach höherem Feld verschoben ist, was mit der durch die Komplexbildung (IIIa) veränderten Abschirmung der CH_3-Protonen im Einklang steht. Ähnliche Verhältnisse lassen sich im System $(CH_3)_3GeN_3/Ga(CH_3)_3$ feststellen, allerdings bei niedrigeren Temperaturen. Auffällig ist im Protonenspektrum des $[Me_3GeN_3GaMe_3]$-Komplexes die Hochfeldverschiebung auch der $Ge(CH_3)_3$-Protonen, die im Gegensatz zu der erwarteten Tieffeldverschiebung steht. Dies könnte ein Indiz für eine im flüssigen Zustand des $(CH_3)_3GeN_3$ bestehende intermolekulare Assoziation sein, wie sie mit Hilfe von ^{14}N-Kernresonanzspektren in der Reihe $Me_3SiN_3 - Me_3GeN_3 - Me_3SnN_3$ allerdings deutlich erst bei der Zinnverbindung in Erscheinung tritt[5].

Tabelle 1. ^{1}H-Kernresonanzspektren von Azidokomplexen. Chemische Verschiebungen in [τ], bezogen auf TMS extern

Zuordnung	$(CH_3)_3SiN_3Al(CH_3)_3$	$(CH_3)_3SiN_3$	$[Al(CH_3)_3]_2$	$(CH_3)_3SiN_3Al(CH_3)$
t_1 = 1 min [− 16 °C]	–	9,72	10,74	–
t_2 = 20 min [− 10 °C]	9,66	–	–	10,96
Zuordnung	$(CH_3)_3GeN_3Ga(CH_3)_3$	$(CH_3)_3GeN_3$	$Ga(CH_3)_3$	$(CH_3)_3GeN_3Ga(CH_3)_3$
t_1 = 1 min [− 36 °C]	9,87	9,36	10,18	10,18
t_2 = 10 min [− 32 °C]	9,87	–	–	10,22

* Eingegangen am 11. Juni 1974.

Tabelle 2. Auszüge aus den Massenspektren von $[(CH_3)_2MN_3]_3$ (M = Ga, In). Ionisierungsenergie 70 eV

$[(CH_3)_2GaN_3]_3$			$[(CH_3)_2InN_3]_3$		
m/e	Relative Häufigkeit [%]	Zuordnung	*m/e*	Relative Häufigkeit [%]	Zuordnung
414	~1	$^{71}Ga_3(CH_3)_5(N_3)_3^+$	545	~1	$^{115}In_3(CH_3)_5(N_3)_3^+$
412	~1	$^{69}Ga^{71}Ga_2(CH_3)_5(N_3)_3^+$	359	32,5	$^{115}In_2(CH_3)_3(N_3)_2^+$
410	~1	$^{69}Ga_2{}^{71}Ga(CH_3)_5(N_3)_3^+$	332	11,4	$^{115}In_2(CH_3)_4N_3^+$
408	~1	$^{69}Ga_3(CH_3)_5(N_3)_3^+$	302	3,3	$^{115}In_2(CH_3)_2N_3^+$
271	1,9	$^{71}Ga_2(CH_3)_3(N_3)_2^+$	274	4,9	$^{115}In_2(CH_3)_2N^+$
269	5,6	$^{69}Ga^{71}Ga(CH_3)_3(N_3)_2^+$	229	1,4	$^{115}In(CH_3)_2(N_3)_2^+$
267	3,5	$^{69}Ga_2(CH_3)_3(N_3)_2^+$	172	1,8	$^{115}In(CH_3)N_3^+$
143	~1	$^{71}Ga(CH_3)_2N_3^+$			
141	~1	$^{69}Ga(CH_3)_2N_3^+$			

Erwärmt man die Komplexe (IIIa) und (IIIb) einige Zeit auf Zimmertemperatur, so beobachtet man den Ablauf von Austauschreaktionen:

$$Me_3SiN_2AlMe_2 \rightarrow Me_4Si + Me_2AlN_3 \quad (1a)$$

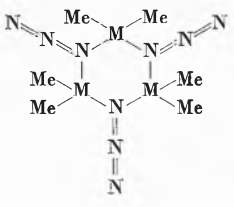
$$Me_3GeN_3GaMe_3 \rightarrow Me_4Ge + Me_2GaN_3 \quad (1b)$$

Der Fortgang der Reaktionen (1a) und (1b) läßt sich kernresonanzspektroskopisch verfolgen. Nach beendeter Umsetzung lassen sich Me_2AlN_3 durch je ein Singulett bei τ = 10,58 und Me_2GaN_3 mit τ = 10,10 erkennen.

Die Verwendung von Trimethylsilylazid als Azidierungsmittel wurde zuerst von Wiberg et al.[6] beschrieben, die Me_3SiN_3 mit Me_2AlJ umsetzten und dabei $[Me_2AlN_3]_3$ erhielten, das mit dem nach Gl. (1a) erhaltenen und auch auf andere Weise[7] zugänglichen Präparat identisch ist. Wir fanden, daß außer Me_3GeN_3 [Gl. (1b)] auch Me_3SnN_3 und Me_3PbN_3 gegenüber den Trimethylverbindungen der Elemente der III. Hauptgruppe vorzügliche Azidierungsmittel sind, wobei in der Reihenfolge zunehmender Polarität der Metall–Azid-Bindung Me_3SiN_3, Me_3GeN_3, Me_3SnN_3, Me_3PbN_3 die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen vom Typ der Gleichung (1) sehr stark zunehmen. Wir nutzten diese Erfahrung zur Darstellung der bisher unbekannten Dimethylmetallazide von Gallium und Indium. Sie entstehen in praktisch vollständigen Ausbeuten z.B. nach (1b) bzw. (1c):

$$InMe_3 + Me_3SnN_3 \rightarrow Me_4Sn + Me_2InN_3 \quad (1c)$$

Beide Azide bilden ebenso wie die schon länger bekannten Diäthylazide von Al und Ga trimere Moleküle des Typs (IV):



(IV)

Dafür sind die in Tabelle 2 enthaltenen Bruchstücke der Massenspektren, soweit sie für das vorliegende Problem interessieren, kennzeichnend.

Tabelle 3. Schwingungsspektren von $[(CH_3)_2MN_3]_3$ (M = Ga, In)

$[(CH_3)_2GaN_3]_3$				$[(CH_3)_2InN_3]_3$				Zuordnung
IR		Raman		IR		Raman		
cm^{-1}	Int.*	cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	
				3390	s			
3337	s			3338	ss			$\nu_{as}N_3+\nu_sN_3$
2970	m	2970	ss	2980	s	2988	ss	
2920	s					2930	s	
		2903	m	2900	m	2910	s	νCH
				2850	ss			
				2720	ss			
2480	s			2650	ss			
				2310	ss			
2110	sst							
2105	Sch					2080	ss	$\nu'_{as}N_3$
2065	Sch			2060	sst	2042	s	
1440	s			1440	ss			$\delta_{as}CH_3$
				1369	ss			
1249	Sch	1245	st	1353	st	1348	st	ν_sN_3
1238	st			1295	m	1289	s	
1207	m-st	1210	m	1171	ss	1169	st	
1165	s			1166	ss	1163	m-st	δ_sCH_3
						1155	m	
				970	ss			
756	m-st			730	sst			ϱCH_3
720	st							$\varrho CH_3+\delta N_3$
700	Sch	700	ss			700	ss	ϱCH_3
602	m-st	598	m-st					$\nu_{as}GaC_2$
585	m			650	m			δN_3
				615	m			γN_3
				560	st	545	m	$\nu_{as}InC_2$
542	m	540	sst	493	s	488	sst	ν_sMC_2
415	m-st							νGa—N
369	m							νGa—N
				308	m			νM—N
270	m					260	s	
238	m-st	235	st					δMC_2
205	m-st							

* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter

Die Schwingungsspektren (Tabelle 3) lassen im Gegensatz zu den in flüssiger Phase planare Ringe (D_{3h}) bildenden Dialkylmetallaziden[7] $[(CH_3)_2AlN_3]_3$, $[(C_2H_5)_2AlN_3]_3$ und $[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$ keine ebenen Ringe mehr zu. Informationen hierfür liefern u.a. das jeweils mehrfache Auftreten von asymmetrischer und

symmetrischer N_3-Valenzschwingung in beiden spektroskopischen Effekten (IR, Raman). Für die Abweichung von der Planarität der Ringe sind vermutlich die Packungsverhältnisse im kristallinen Zustand verantwortlich.

Die Raman-Spektren wurden mit Hilfe eines Laserstrahl-Geräts (5145 Å) des Typs Cary 83 registriert, die IR-Spektren wurden als Nujolverreibungen zwischen CsJ-Scheiben am Perkin-Elmer-Gerät 457 erhalten. Für die Massenspektren stand ein CH-4-Gerät der Atlas-Werke zur Verfügung, für die Kernresonanzspektren das Varian-Gerät XL 100.

Dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung.

Literatur

1 F. Weller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem. 35* (1972) 237.
2 K. Dehnicke und I. L. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton 1973*, 1428.
3 J. L. Atwood und W. R. Newberry III., *J. Organometal. Chem. 65* (1974) 145.
4 H. Schmidbaur, *Fortschritte der Chemischen Forschung 13* (1969) 167.
5 J. Müller, *J. Organometal. Chem. 51* (1973) 119.
6 N. Wiberg, W. Ch. Joo und H. Henke, *Inorg. Nucl. Chem. Letters 3* (1967) 267.
7 J. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem. 12* (1968) 37.

N. Röder und K. Dehnicke

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn
D-355 Marburg/Lahn, Lahnberge

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

15. Mai 1974

Professor C. W. Rees (University of Liverpool)

Some New Nitrogen Heterocyclic Structures and Reactions

The preparation of sulphimides, RN = SMe_2, and their use in several new heterocyclic syntheses was described. *N*-Aryl sulphimides, readily prepared from the corresponding aniline, react rapidly at room temperature with nitrile oxides to give 1,2,4-benzoxadiazines and dimethyl sulphide. Comparison of the products with some of the few benzoxadiazines already reported in the literature led to a revision of the earlier structures; these had been formed by an unsuspected molecular rearrangement. Unexpectedly, benzoxadiazines are converted on heating into benzoxazoles, and a possible mechanism was proposed. The *N*-arylsulphimides also reacted rapidly with nitrile imines, to form open-chain azoimines and their cyclic isomers, dihydro-1,2,4-benzotriazines, analogous to the benzoxadiazines.

2-Pyridylsulphimides also react rapidly at room temperature with nitrile oxides but now a new five, rather than six membered fused ring is formed to give *s*-triazolo[1,5-*a*]pyridine 3-oxides, a new class of heterocyclic *N*-oxides. Similarly 2-pyrimidylsulphimides gave *s*-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine 3-oxides, and 1,2-diphenylamidinosulphimide gave monocyclic 1,2,4-triazole *N*-oxides, also previously unknown.

The sulphimide from 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine and *p*-toluonitrile oxide gave 5,7-dimethyl-2-*p*-tolyl-*s*-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine 1-oxide. When this was heated in *o*-dichlorobenzene the separate NMR signals for the pyrimidine methyl groups broadened and, at 110°, coalesced into a singlet. This reversible, degenerate valence tautomerism was taken as evidence for the formation of a symmetrical open nitrosoimine which is considered to be a likely intermediate in the initial formation of the *N*-oxide from the sulphimide and nitrile oxide.

Thermolysis or photolysis of 1,2-diphenylamidino dimethylsulphimide resulted in loss of dimethylsulphide and the formation of 2-phenylbenzimidazole. Photolysis of the corresponding diphenylsulphimide similarly gave 2-phenylbenzimidazole in high yield.

All the above sulphimides reacted readily with diphenylcyclopropenone; thus 1,2-diphenylamidinosulphimide, for example, gave tetraphenylpyrimid-4-one in what is a general route to monocyclic and fused 4-pyrimidones.

The sulphimides also reacted with activated acetylenes, like dibenzolacetylene and dimethyl acetylenedicarboxylate, to form 1 : 1 betaine adducts. These in turn underwent cycloaddition to a second mole of acetylene, with loss of dimethylsulphide, to give a pyrrole. The scope and utility of this new pyrrole synthesis has yet to be dermined. Summarized by the author

Société Vaudoise des Sciences Naturelles Section Chimie

29 mai 1974

Friedrich Hensel (Institut für Physikalische Chemie, Universität Marburg, Germany)

The Electronic and Thermodynamic Properties of Compressed Vapours

The thermodynamic and electronic properties of compressed metal vapours at high temperatures, especially at supercritical temperatures, have received considerable attention in the past few years. This interest originates essentially from the fact that a sufficiently great increase in the density can change the system from an insulating to a semiconducting to a metallic state with the implication that the type of chemical binding changes. All properties of the vapour will be influenced by this transition and some in a drastic way. The aim of the lecture was to present and discuss these effects for monovalent cesium and potassium and for divalent mercury vapour by experimental results of the equation of state, the electrical conductivity, the thermoelectric power and, in part, of the optical absorption in the spectral range from 0,2 μm to 2,5 μm, the Hall effect and the atomic transport.

In order to study the different properties of the vapours within a not excessively restricted temperature range above the critical temperature T_c, it was necessary to extend the measurements to 1800 °C for mercury and to 2100 °C for the alkalis. The inevitable pressures are relatively high up to more than three times the critical pressure p_c.

(Hg: $T_c = 1490$ °C; $p_c = 1510$ bar; Cs: $T_c = 1750$ °C; $p_c = 110$ bar; K: $T_c = 1925$ °C; $p_c = 155$ bar). The high temperatures at high pressures involve experimental problems; difficult material problems arise with the very corrosive fluid metals. Tungsten, tungsten-rhenium, molybdenum and niobium were found to be satisfactory as materials for the cells containing the supercritical metals. Tubes of sintered alumina or thoria were used as insulators for electrical measurements. For the optical measurements polished synthetic-sapphire windows were used. No electrically insulating material compatible with alkali metals at high temperatures is available, all conventional refractory materials are attacked. Therefore metallic tungsten-rhenium containers were used as conductors in parallel with the fluid samples. Since the different cells cannot withstand high internal pressures at high temperatures, they were mounted inside an internally heated high pressure vessel filled with pure argon. The pressures of argon and the fluid metal were balanced inside the high pressure vessel at low temperature.

The experimental results indicate a gradual transition from a non-metallic to a metallic state upon compression of the fluid super-

critical metal. Three distinct regimes involving the metallic region at high densities (e.g. for Hg at densities between 13,5 g/cm³ and 9 g/cm³), the semiconducting region at medium densities (e.g. for Hg at densities smaller than 9 g/cm³) and the third region at very low densities, where the conductivity is determined by normal ionization of the atoms (Hg) or molecules (Cs_2, K_2), can be unambigiously identified for the three metals Hg, Cs or K. The formation of energy bands, which widths increase with increasing density, were discussed for mercury in connection with the optical absorption and emission measurements. The observed absorption edge exhibits a pronounced red shift with increasing density. The large energy gap of 4,9 eV between the 6*s* and 6*p* atomic states of the isolated mercury atom drops to about 3 eV at a density of 1 g/cm³ and to about 1,3 eV at a density of 3,5 g/cm³.

The experimental results reveal that, however we describe the interatomic forces in a fluid metal, the description must change with density. As atoms get further apart metallic binding changes to non-metallic binding. Summarized by the Author

Basler Chemische Gesellschaft

30. Mai 1974

A. R. Battersby (University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW)

The Puzzle of How Nature Makes Type-III Porphyrins

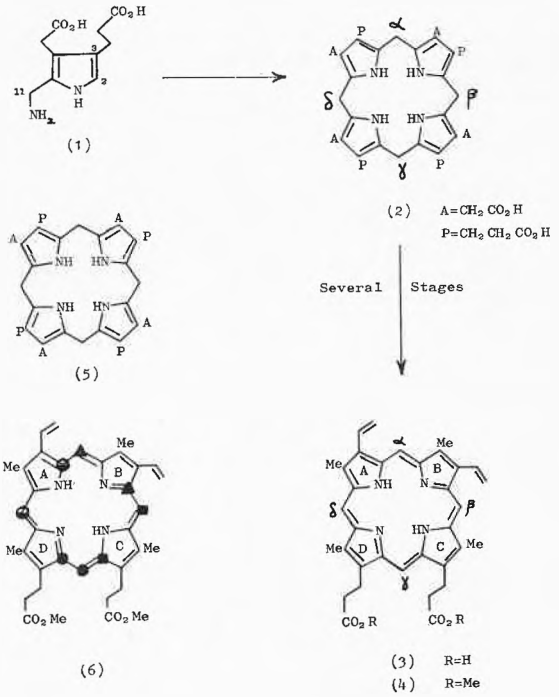
The porphyrins, chlorins (dihydroporphyrins) and tetrahydroporphyrins can be thought of as the pigments of life because of the vital role they play in living systems. One only need think of haem, the chlorophylls, including bacteriochlorophyll, and the cytochromes to realise their immense importance. Many of these natural systems are now known to be constructed in living organisms from protoporphyrin-IX (3). For those cases where direct experimental proof of a biosynthetic relationship to protoporphyrin-IX is lacking, it is clear from structural comparisons that at least a close molecular similarity exists. Full knowledge of all aspects of the biosynthesis of protoporphyrin-IX and its relatives is thus of fundamental importance to our understanding of living systems.

The researches to be described started in 1968 and by that time a large amount of knowledge had been gained by earlier researches, particularly by Shemin, Granick, Neuberger and Bogorad.[1] It was known that the porphyrin macrocycle is built from four units of the monopyrrole called porphobilinogen (1) and that the first macrocyclic product is uroporphyrinogen-III (2). It should be emphasised that the macrocycle is in the reduced form (porphyrinogen) and is further transformed at this level of oxidation through a series of enzymic steps which eventually produce protoporphyrin-IX (3).

If one mentally joins four units of porphobilinogen (1) in a head-to-tail way as a result of electrophilic attack by one unit on the free position-2 of another unit, then the macrocyclic product would be uroporphyrinogen-I (5). But the vitally important porphyrin derivatives in Nature are derived from uroporphyrinogen-III (2) which undergoes further transformation as outlined above. The formation of the rearranged type-III isomer (see 2) has been the most fascinating biosynthetic puzzle in the porphyrin field and more than twenty theories were available in the literature which attempted to account for the rearrangement.

Analysis of the published theories and of others which can be added to them, showed that the mechanistic problem should be soluble in principle if the biosynthetic processes of bond-making and bond-breaking involving the *meso*-carbons (marked α, β, γ and δ) could be followed. It was decided to attack this problem using carbon-13 n.m.r. spectroscopy. The first step was made when the natural abundance ^{13}C-spectrum of protoporphyrin-IX dimethyl ester (4) showed four *distinguishable* signals from the four *meso*-carbons.[2] These signals were unambiguously assigned to the individual carbons by synthesis of three specifically ^{13}C-labelled samples of (4) one labelled at β, a second at γ and a third at the δ-*meso*-carbon.[3] The spectra of these samples allowed clear assignment of all four signals from the *meso*-bridges.

The next stage was to synthesise porphobilinogen (1) carrying carbon-13 at both positions 2 and 11 with 90 atom % at each position. Clearly it follows that 81 % of the labelled molecules *carry two* ^{13}C *atoms within the same molecule.* This material was diluted with unlabelled porphobilinogen and then was converted enzymically into protoporphyrin-IX (3). Because of the dilution with unlabelled porphobilinogen, the major proportion of labelled molecules in this product carry only *one* labelled unit derived from ^{13}C-porphobilinogen. Analysis of the ^{13}C-spectrum of this protoporphyrin-IX as its ester (4) showed that it was composed of four different labelled species which are all illustrated in structure (6). *The same symbol indicates labelling within the same molecule* whilst different symbols show labelling in different molecules.



All these results combine to show the nature of the rearrangement process by which living systems construct the type-III porphyrins.[4] The following features are now established (*a*) the porphobilinogen units which form rings A, B and C of protoporphyrin-IX are incorporated *intact without rearrangement* (*b*) ring D is built in with rearrangement which is *intramolecular with respect to that porphobilinogen unit* (*c*) the rearranged carbon atom forms the γ-*meso* bridge. These findings eliminate most of the proposed mechanisms for the rearrangement and two main possibilities (with variations on the *sequence* of events) accommodate our results and so remain for consideration. Current work on the biosynthetic intermediates is aimed at further tightening of the experimental net.

Summarized by the author

References

1 Review B. F. Burnham, in *Metabolic Pathways* (Ed. D. M. Greenberg), Academic Press, New York 1969, Vol. III, 3rd Edition, p. 403.

2 A. R. Battersby, J. Moron, E. McDonald and J. Feeney, *J. C. S. Chem. Comm. 1972*, 920; A. R. Battersby, E. Hunt, E. McDonald and J. Moron, *J. C. S. Perkin I* (1973) 2918.

3 A. R. Battersby, G. L. Hodgson, M. Ihara, E. McDonald and J. Saunders, *J. C. S. Chem. Comm. 1973*, 441; A. R. Battersby, G. L. Hodgson, M. Ihara, E. McDonald and J. Saunders, *J. C. S. Perkin I* (1973) 2923.

4 A. R. Battersby, E. Hunt and E. McDonald, *J. C. S. Chem. Comm. 1973*, 442.

Es gilt, in allen Bereichen der Technik eingesetzte Energie, die sich nicht produktiv auswirkt, auf ein mögliches Minimum zu beschränken. Reibung und Verschleiß sind derartige Energie und auch Werkstoffverluste. Verluste durch Korrosion z. B. kann man heute zahlenmäßig recht zuverlässig erkennen. Bei Reibung und Verschleiß gibt es nur Schätzungen, wovon beispielsweise eine erklärt, daß etwa ein Drittel der gesamten in der Welt eingesetzten Energie durch Reibung aufgebraucht werde. Beim Verschleiß dürften die wertmäßigen Verluste noch höher liegen. Mit diesen Hinweisen wird uns die eminente Bedeutung der

Schmierung

deutlich ins Bewußtsein gerufen. Eine erste Arbeit befaßt sich mit den Bestrebungen, Schmierstoffe möglichst objektiv prüfen zu können. Aus dem Gebiet der Schmierfette finden wir außerdem eine zusammenfassende Arbeit, die namentlich auch auf die Aluminium-Komplexfette mit ihrem breiten Fächer der Einsatzmöglichkeiten Rücksicht nimmt.

Vom 10. bis 14. September findet im Rosentalbau der Schweizer Mustermesse die 6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, verbunden mit dem 4. Schweizerischen Treffen für Chemie, statt. Unser Augustheft wird sich mit diesen Anlässen befassen.



Mechanisch-dynamische Prüfung von Schmierstoffen

Von E. Zbinden*

1. Einleitung

Man hat schon früh erkannt, daß physikalische und chemische Prüfverfahren allein nicht ausreichen, um eine Voraussage über das Verhalten des Schmierstoffes im praktischen Betrieb zu machen. Es fehlte deshalb nicht an Vorschlägen für mehr oder weniger praxisnahe Prüfgeräte. Die Hoffnungen, die auf diese Geräte gesetzt wurden, um zu brauchbaren Vergleichsdaten zu kommen, wurden vielfach zerstört, und es ist unzweifelhaft so, daß auch heute noch eine Anzahl dieser Prüfgeräte sehr umstritten ist. Dies ist nicht verwunderlich, denn es müssen bei allen Prüfverfahren Einschränkungen und Vereinfachungen in Kauf genommen werden, welche die immer anspruchsvollere Praxis nicht kennt.

* E. Zbinden, dipl. Maschinentechniker, Adolf Schmids Erben, Aktiengesellschaft, Effingerstraße 17, 3001 Bern

Es liegt in der Natur der Sache, daß man bei Prüfläufen nicht den gleichen Zeitmaßstab wie die Praxis anlegen kann. Man will immer nach verhältnismäßig kurzer Zeit ein sicht- oder meßbares Resultat erhalten. Bei Vorgängen, die mit Verschleiß verbunden sind – und solche bilden in der Praxis die Regel –, ist dann eine sinnvolle Extrapolation vom Prüflauf auf die Praxis außerordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich.

Nun wurden anfänglich gerade solche Prüfgeräte geschaffen, mit denen an den Kontaktflächen der Prüfkörper, infolge der extremen mechanischen Beanspruchung, schon nach Sekunden sehr beträchtliche Formänderungen durch Abrieb erzeugt werden. Wenn es nicht zu einem vorzeitigen Verschweißen der beiden Gleitpartner kommt, so werden Form und Größe der Kon-

taktflächen durch ein forciertes Einlaufen geschaffen, bis ein Gleichgewichtszustand eintritt. Es finden also Vorgänge statt, die man an ausgeführten Maschinen mit allen Mitteln vermeiden muß. Dazu tragen auch die gewählten Werkstoffkombinationen und teilweise auch die Oberflächenrauhigkeiten bei Versuchsbeginn bei. Prüfgeräte dieser Art, die mit einfachen Prüfkörpern wie Kugeln, Rollen, Ringen, Platten usw. arbeiten, sollen hier nicht näher beschrieben werden. Die Ergebnisse, die damit erzielt werden, können den Laien sehr beeindrucken und führen nicht selten zu einer Fortschrittsgläubigkeit, die nicht gerechtfertigt ist. In den Händen verantwortungsvoller Fachleute können sie jedoch bei Entwicklungsarbeiten und der Fabrikationskontrolle wertvolle Dienste leisten.

Auf Grund dieser Sachlage sind in der Folge Prüfgeräte entwickelt worden, die mit genormten oder modifizierten Maschinenelementen arbeiten und den Verhältnissen der Praxis näher stehen. Auf Grund ihrer Bewährung wurden sie in Normen aufgenommen und gehören heute zur Ausrüstung moderner Schmierstofflaboratorien.

Im folgenden werden zwei typische Vertreter dieser Gruppe, die SKF-Wälzlagerfett-Prüfmaschine nach DIN 51806 und die FZG-Zahnrad-Verspannungs-Prüfmaschine nach DIN 51354, beschrieben.

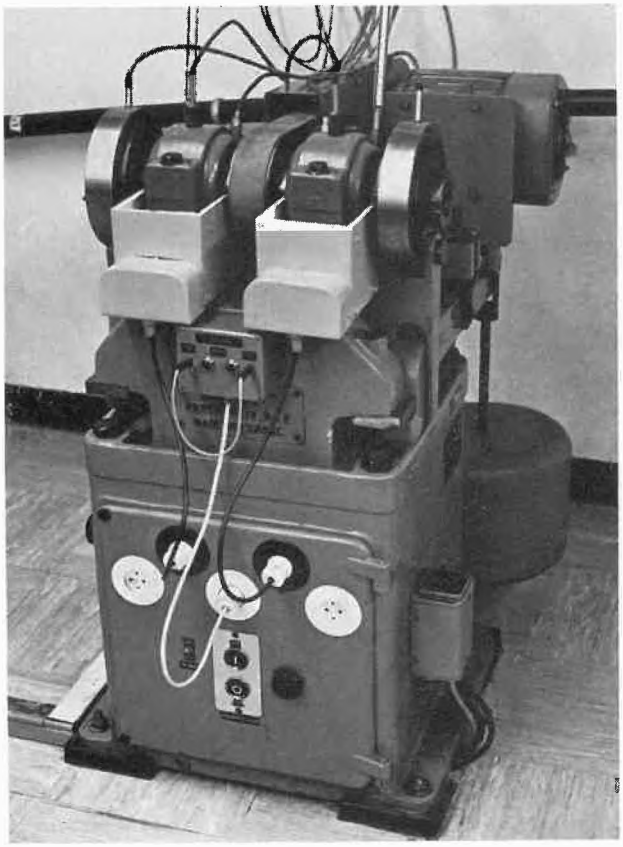


Abb. 1. Ansicht der SKF-Wälzlagerfett-Prüfmaschine

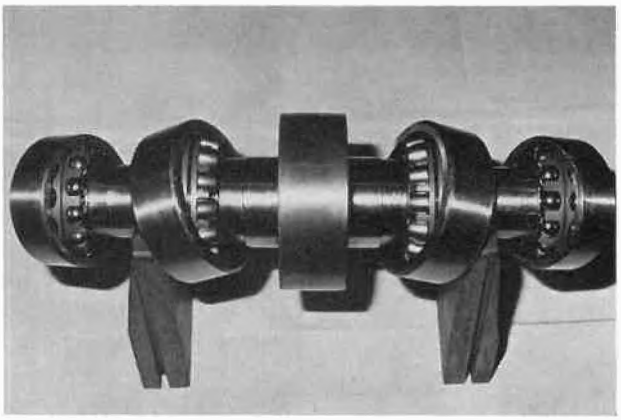


Abb. 2. Welle mit aufgesetzten Lagern

2.1 Die SKF-Wälzlagerfett-Prüfmaschine

Wie der Name sagt, handelt es sich um eine Maschine für die Prüfung des Verhaltens von Schmierfetten in Wälzlagern.

Als Prüflager dienen SKF-Pendelrollenlager 22312 M C4 S1. Infolge der Krümmungsverhältnisse zwischen Rolle und Laufbahnen wird das Schmierfett in dieser Lagerart mechanisch stärker beansprucht als z. B. in Zylinderrollenlagern. Die Lager werden rein radial mit einer statischen Last von je 850 kp belastet. Der Innenring läuft um, und es liegt Umfangslast für den Innenring vor. Mit Rücksicht auf die Prüfung bei höheren Temperaturen sind die Lager stabilisiert (künstlich gealtert), wodurch die Tragfähigkeit auf 90% derjenigen der Normalausführung absinkt. Die spezifische Belastung der Lager, ausgedrückt durch das Verhältnis P/C (P = Radiallast, C = dynamische Tragzahl), ist mit dem Wert 0,0675 gering. Die nominelle Ermüdungslebensdauer liegt weit über der zu erwartenden praktischen Lebensdauer, die z. B. beim Einbau in Industriegetriebe einige zehntausend Betriebsstunden betragen dürfte.

Die Prüfdauer beträgt 480 Stunden und liegt für viele Fälle der Praxis deutlich unterhalb der üblichen Nachschmierfristen. Als Drehzahlen kommen 1500 und 2500 U/min zur Anwendung. Bei der letzteren laufen die Prüflager etwa an der für Fettschmierung gültigen Drehzahlgrenze.

Man unterscheidet zwei Laufprüfungen:

- Beim Prüflauf A beträgt die Drehzahl 2500 U/min, und die Lager laufen mit der sich natürlicherweise einstellenden Beharrungstemperatur.
- Beim Prüflauf B beträgt die Drehzahl 1500 U/min, und die Lager laufen die ersten 24 Stunden unter der Beharrungstemperatur. Für die restlichen 456 Stunden werden die Lager einer dem vorgesehenen Einsatzgebiet des Schmierfettes angepaßten, höheren Temperatur ausgesetzt, z. B. 100 °C (Beheizung der Lagergehäuse und der Welle).

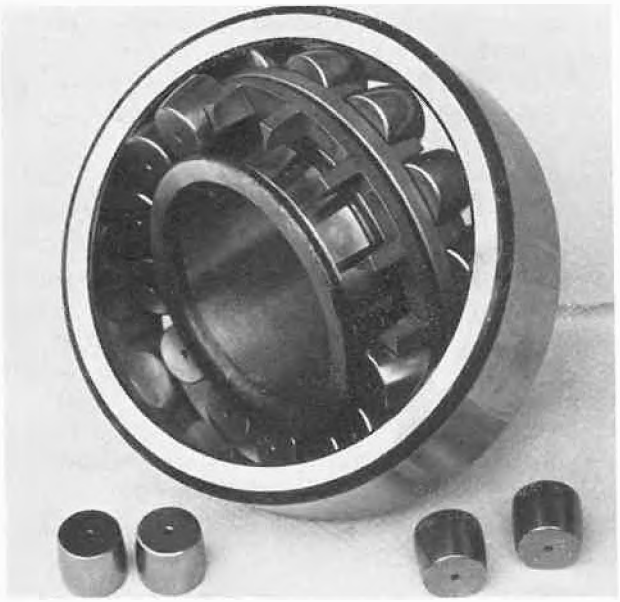


Abb. 3. Prüflager im Neuzustand

Die Lager werden mit je 50 g des zu prüfenden Fettes gefüllt. Für die Beurteilung des Verhaltens des Fettes hinsichtlich Abdichtung, Ölabscheidung, Gelierung, d.h. Verfestigung und Umlaufteilnahme, werden 150 bzw. 100 g Fett beidseitig in die Lagergehäuse gegeben. Bei beiden Prüfläufen werden die Lager nach den ersten 24 Stunden Lauf einmal mit 30 g Fett nachgeschmiert. Nach den Prüfläufen werden beurteilt:

- Das Verhalten des Fettes im Lager hinsichtlich der Benetzung der Laufflächen und Rollen, der Bildung von Ölkohle und der Penetrationsänderung.
- Das Verhalten des Fettes im Lagergehäuse hinsichtlich der Abdichtung, der Ölabscheidung, der Gelierung und der Umlaufteilnahme.
- Der Verschleiß der Rollen und Käfige, ausgedrückt durch den Gewichtsverlust.
- Der Tropfpunkt, die Neutralisationszahl und die Ruhepenetration des im Lagerinnern verbliebenen Fettes, verglichen mit den Daten im Neuzustand. Für die Penetration gilt jedoch als Vergleichswert die Walkpenetration bei Versuchsbeginnn.

Der Befund wird durch Kennzahlen ausgedrückt. Einzelheiten sind der Norm DIN 51806 zu entnehmen.
Es zeigt sich, daß hochwertige Wälzlagerfette, welche diese Laufprüfungen bestehen, sich auch in der Praxis im Gebiet normaler Betriebsbedingungen sehr gut bewähren. Für stark abweichende Verhältnisse, wie Stöße, Vibrationen, umlaufender Außenring mit hoher Drehzahl, usw., läßt sich auf Grund der geschilderten Prüfläufe keine verbindliche Aussage machen.

2.2 Die FZG-Zahnrad-Verspannungs-Prüfmaschine nach DIN 51 354

FZG ist die Abkürzung für *F*orschungsstelle für *Z*ahnräder- und *G*etriebebau der Technischen Hochschule München.
Es handelt sich um eine Maschine zur Prüfung der Tragfähigkeit von Getriebeölen bei einer Beanspruchung in einer Stirnradverzahnung. Als Kriterien dienen die Belastung, d.h. das Drehmoment bzw. die Zahn-Normalkraft, ausgedrückt durch sogenannte Kraftstufen, und der Verlauf des Verschleißes (Gewichtsverlust) der Zahnflanken in Funktion der total übertragenen Arbeit.
Die Prüfräder, Ritzel und Rad, sind auf starr gelagerte Wellen aufgekeilt und laufen in einem Gehäuse mit Tauchschmierung. Die Drehmomenterzeugung zwischen den Prüfrädern erfolgt über ein Übertragungsgetriebe und Torsionswellen. Dadurch entsteht ein Leistungskreislauf, d.h. der Antriebsmotor hat nur die Verlustleistung aufzubringen.

Die Prüfräder haben die folgenden Hauptdaten:

Zähnezahlen		16 und 24
Modul		4,5 mm
Zahnbreite		20 mm
Herstell-Eingriffswinkel		20°
Betriebs-Eingriffswinkel		22,5°
Profilverschiebungsfaktor	Ritzel	0,8635
	Rad	− 0,5

Damit Qualitätsschwankungen der Prüfräder (Werkstoff, Wärmebehandlung, Bearbeitung) möglichst eingeschränkt werden, erfolgt die serienmäßige Herstellung nur durch einen Lieferanten (Zahnradfabrik Friedrichshafen).

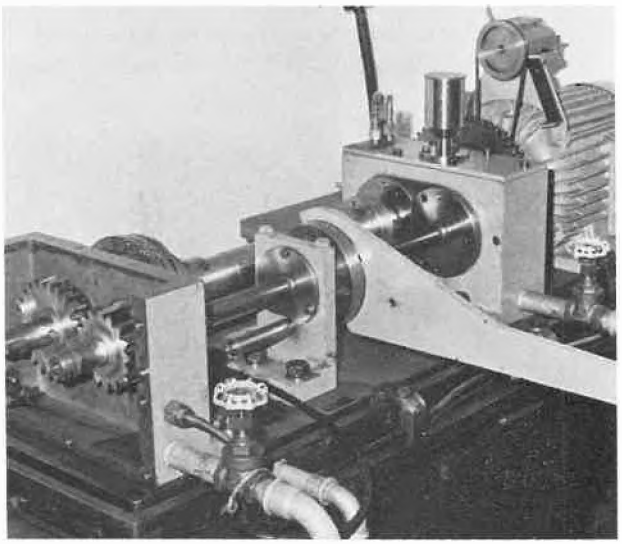


Abb. 4. Ansicht der FZG-Zahnrad-Verspannungs-Prüfmaschine; links das geöffnete Prüfgetriebe; rechts in der Mitte der Hebel zum Verspannen der Prüfräder

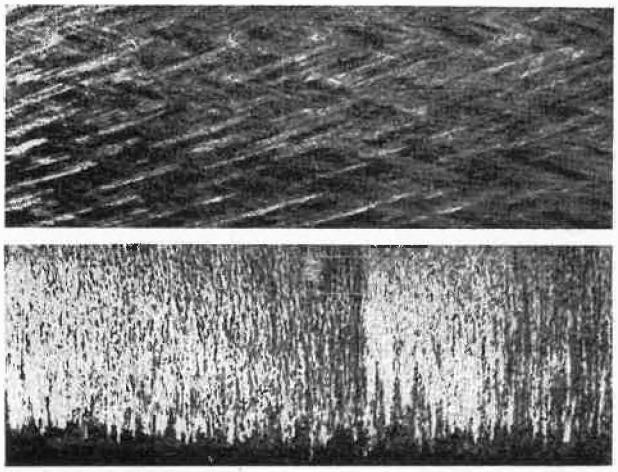


Abb. 5. Flankenbilder eines Ritzels, oben: Neuzustand (Maag-Kreuzschliff), unten: ausgedehnte Freßzone

Um einen großen Gleitanteil zu erhalten, d.h. eine auf Anfressen empfindliche Paarung, ist die Evolventenverzahnung stark korrigiert: siehe die spitzen Ritzelzähne und die stumpfen Radzähne. Die Flanken sind einsatzgehärtet und geschliffen (Maag-Kreuzschliff). Die Umfangsgeschwindigkeit am Wälzkreis beträgt 8,3 m/s. Bei Versuchsbeginn ist die Öltemperatur 90 °C. Sie wird mit Hilfe einer Heizung so lange auf diesem Wert gehalten, bis die Reibungsverluste zu einer höheren Beharrungstemperatur führen. Von da an bleibt die Öltemperatur sich selbst überlassen und kann auf 130 bis 140 °C ansteigen.

Die Prüfung besteht aus einer Folge von kurzen Prüfläufen (Dauer je etwa 15 Minuten, entsprechend 21700 Umdrehungen der Motorwelle), wobei von Lauf zu Lauf das übertragene Drehmoment so gesteigert wird, daß die Hertzsche Pressung im Wälzpunkt linear zunimmt. Die Einstellung des übertragenen Drehmomentes geschieht mit Hilfe eines einarmigen Hebels mit Gehänge durch Auflegen von Gewichten. Mit diesem Verfahren werden die schon erwähnten Kraftstufen eingestellt.

Nach einem Einlaufen mit der Kraftstufe 1 werden die Räder nach jedem Prüflauf ausgebaut, mit Lösungsmitteln gewaschen und einzeln gewogen. Der Verschleiß (Gewichtsverlust) von Ritzel und Rad wird einzeln und als Summe in Funktion der total übertragenen Arbeit graphisch aufgetragen. Zusätzlich wird der Flankenzustand visuell beurteilt und wenn nötig photographisch festgehalten. Als Veränderungen kommen in Betracht: Glättung der Oberfläche, d.h. sauberes Abtragen des Schliffmusters, die Bildung von Kratzern, Riefen und Fressern sowie Verfärbungen und korrosive Angriffe.

Die Prüfung wird bis und mit der 12. Kraftstufe (maximale Belastung entspricht einer übertragenen Leistung von etwa 130 kW) fortgesetzt, sofern die Gewichtsänderungskurve nicht vorher in die Verschleißhochlage abknickt.

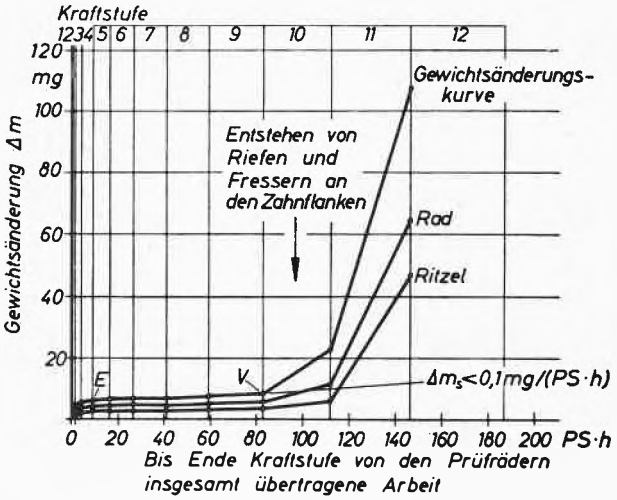


Abb. 7. Beispiel einer Gewichtsänderungskurve

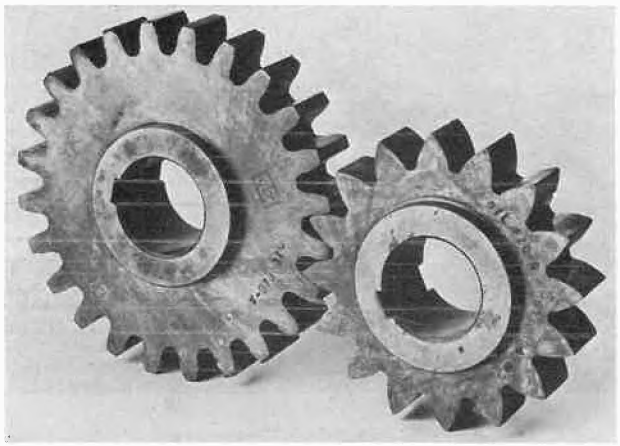


Abb. 6. Prüfräder

Als Prüfergebnis werden die Kraftstufe, bei welcher der Umsprung in die Verschleißhochlage eintritt (Schadenskraftstufe), und die spezifische Gewichtsänderung angegeben. Für die Ermittlung der letzteren wird die Gewichtsänderungskurve (Summe von Ritzel und Rad) zwischen der 4. Kraftstufe und derjenigen, bei welcher das Abknicken nach oben einsetzt, durch eine Gerade ersetzt, im Diagramm zwischen den Punkten *E* und *V*. Der Tangens des Steigungswinkels dieser Geraden gegen die Abszissenachse ist die spezifische Gewichtsänderung in mg/PSh.

Ist das Öl in der Lage, wesentliche Flankenschäden zu vermeiden, so erfolgt kein Umsprung in die Verschleißhochlage. Das Ergebnis lautet dann: Schadenskraftstufe über 12. Die Schadenskraftstufe von *EP*-Getriebeölen kann vielfach nicht bestimmt und daher keine Differenzierung zwischen verschiedenen Produkten gemacht

werden. Das beschriebene Verfahren – Einzelheiten sind der Norm DIN 51354 zu entnehmen – wird häufig als FZG-Normaltest A/8,3/90 bezeichnet. Darin bedeuten A ein Kurzzeichen für die Zahnform, 8,3 die Umfangsgeschwindigkeit im Wälzkreis in m/s und 90 die Öltemperatur bei Versuchsbeginn in °C.
Neben Ölen können auch Getriebefließfette untersucht werden. Auch ist es möglich, von der Norm abweichende Prüfläufe mit anderen Werkstoffen, Verzahnungen, Belastungen, Drehzahlen, Laufzeiten und Temperaturen zu fahren, was natürlich einen erheblichen Aufwand erfordert und unter Umständen neue Unsicherheiten mit sich bringt. Es gibt wohl kaum ein Prüfverfahren dieses Gebietes, über welches eine so umfangreiche Literatur vorliegt wie für die FZG-Prüfung.
Eine Übertragung der Ergebnisse auf ausgeführte bzw. entworfene Getriebe verlangt ein überlegtes Abwägen und große Erfahrung.
Nach dieser Kurzbeschreibung von zwei Prüfmaschinen werden nachfolgend die Ergebnisse von Prüfläufen mit zwei Aseol-Schmierstoffen mitgeteilt.

3.1 Prüfung des Hochleistungsindustrieöles Aseol Plus 16-120 in der FZG-Zahnrad-Verspannungs-Prüfmaschine

3.1.1 *Der Schmierstoff und seine Anwendung*

Dieser Schmierstoff ist ein Hochleistungsindustrieöl mit einer kinematischen Viskosität von 40 cSt bei 50 °C aus einer Serie von ausgesprochenen Mehrzweckprodukten. Diese kommen zur Anwendung: als Schmieröle für

- Gleit- und Wälzlager
- Werkzeugmaschinen
- Kolbenkompressoren (Triebwerk und Zylinder)
- Schrauben- und Rotationskompressoren
- Roots-Gebläse
- Industriegetriebe (falls nicht Hoch- oder Höchstdruckgetriebeöle vorgeschrieben sind)

als Hydraulikflüssigkeiten für

- Hydrauliksysteme in Werkzeugmaschinen und Industrieanlagen
- Hydraulische Getriebe (hydrostatisch)
- Steuer- und Regelgeräte

Entsprechend diesem breiten Anwendungsbereich muß u.a. gefordert werden, daß diese Öle über Hochdruckeigenschaften verfügen, was mit Hilfe der FZG-Prüfung nachzuweisen ist.

3.1.2 *Durchführung des Prüflaufes*

Vor dem Einbau der Prüfräder werden dieselben mit einem Lösungsmittel gewaschen und einzeln genau gewogen. Die Waage darf eine Fehlergrenze von ± 1 mg aufweisen. In unserem Fall betrugen die Gewichte im Neuzustand 484,701 g für das Ritzel und 950,201 g für das Rad. Ein Ritzelzahn und zwei nebeneinanderliegende Radzähne werden an einer Stirnseite markiert, damit beim Zusammenbau bezüglich des Eingriffes immer die gleiche Ausgangslage geschaffen wird. Dann werden die Prüfräder eingebaut, das Öl eingefüllt und auf 90 °C aufgeheizt.
Nach dem Einstellen der Kraftstufe 1 kann die eigentliche Prüfung beginnen. Der Motor wird eingeschaltet und nach 15 Minuten, d.h. nach 21700 Umdrehungen der Motorwelle durch ein Zählwerk, abgeschaltet. Im Sinne einer zulässigen Vereinfachung (Abkürzung des Prüflaufes) wird mit den Kraftstufen 2, 3 und 4 ebenso verfahren. Nun werden die Prüfräder erstmals ausgebaut, abgekühlt, mit einem Lösungsmittel gewaschen und gewogen. Der Flankenzustand wird von bloßem Auge beurteilt. Dieser Vorgang wird von hier an für jede Kraftstufe wiederholt. Die durch den Verschleiß bedingte Gewichtsabnahme von Ritzel und Rad wird einzeln und als Summe in Funktion der Summe der übertragenen Arbeit graphisch aufgetragen. Die einzelnen Meßpunkte werden durch Geraden verbunden, siehe Diagramm (Abb. 8).

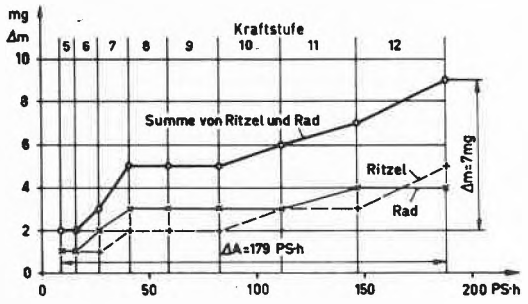


Abb. 8 (Diagramm 1). Gewichtsänderungskurven für FZG-Normal-Prüflauf mit Hochleistungsindustrieöl Aseol Plus 16-120

Die Prüfläufe werden allgemein bis und mit der Kraftstufe 12 fortgesetzt, sofern nicht vorher die Verschleißhochlage erreicht wird. In unserem Fall ist kein Abknicken der Gewichtsänderungskurve in die Verschleißhochlage eingetreten. Ein solches Abknicken liegt dann vor, wenn während des Laufs mit der letzten Kraftstufe die Verschleißzunahme um mehr als 10 mg größer ist als der Durchschnitt aller früheren Kraftstufen.

3.1.3 *Ergebnis des Prüflaufes*

Das Öl weist sehr wirksame verschleißvermindernde Zusätze auf. Ein Anfressen der Verzahnung konnte nicht erzielt werden. Kratzer traten erstmals in der Kraftstufe 7 und schwache Riefen in der Kraftstufe 10 auf. Die Schadenskraftstufe liegt über 12. Die spezifische Gewichtsän-

derung beträgt $\Delta m_s = \Delta m / \Delta A = 7/179 \approx 0{,}04$ mg/PS h. Von der Anwendung her gesehen, muß dieses Öl die Mindestanforderungen an Hydrauliköle H-LP nach DIN (Entwurf) 51 525 erfüllen. Diese Norm verlangt eine Schadenskraftstufe 11 und eine spezifische Gewichtsänderung von höchstens 0,2 mg/PS h. Der Schmierstoff schließt also eine erhebliche Sicherheit ein.

3.2 Prüfung des Getriebefettes Aseol Litea 6-109 in der FZG-Zahnrad-Verspannungs-Prüfmaschine

3.2.1 *Der Schmierstoff und seine Anwendung*

Dieser Schmierstoff ist ein Aluminiumseifenfett mit ausgeprägten EP-Eigenschaften. Walkpenetration 410, NLGI-Zahl 00. Es dient hauptsächlich zur Schmierung von kleinen und mittelgroßen Getriebemotoren (Abb. 9).

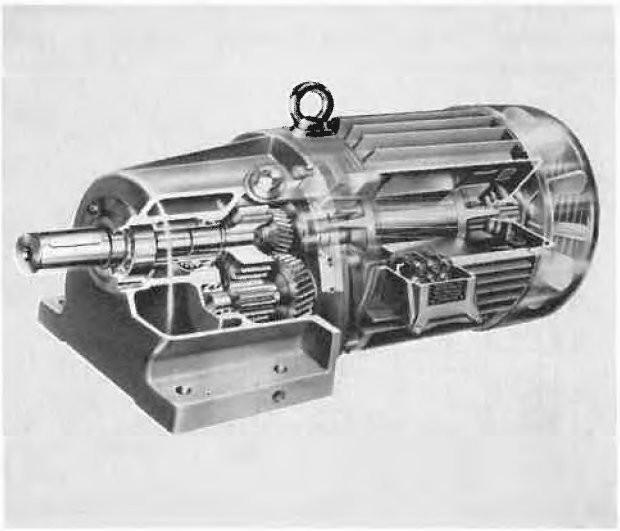


Abb. 9. Getriebemotor mit zweistufigem Stirnradgetriebe

In diesen sind nun die Teilkreisgeschwindigkeiten der Verzahnungen verhältnismäßig niedrig. Gestützt auf die Erfahrung, wonach beim FZG-Prüflauf die Schadenskraftstufe mit abnehmender Teilkreisgeschwindigkeit zunimmt, verlangt ein maßgebender Konstrukteur von Getriebemotoren einen modifizierten Prüflauf.
Die Abweichungen gegenüber der Norm DIN 51 354 betreffen:

- Ritzeldrehzahl 720 U/min gegenüber 2170 U/min.
- Laufzeit je Kraftstufe 45 Minuten gegenüber 15 Minuten. Die innerhalb einer Kraftstufe übertragene Arbeit ist in beiden Fällen gleich groß.
- Fett-Temperatur bei Beginn des Prüflaufes 80 °C gegenüber 90 °C (Öl).
- Begrenzung der Temperatur nach oben auf 100 °C gegenüber ohne Begrenzung.
- Nach dem kompletten Prüflauf (Kraftstufe 12 muß erreicht werden) ist ein Nachlauf mit Kraftstufe 10 während 50 Stunden vorgeschrieben.
- Nach dieser Prüfung darf die gesamte Gewichtsänderung von Ritzel und Rad den Wert von 25 mg nicht überschreiten.

3.2.2 *Durchführung des Prüflaufes*

Um diesen modifizierten Prüflauf fahren zu können, mußte zunächst der Antrieb den neuen Bedingungen angepaßt werden. Zwischen Motor und Getriebe wurde ein Kettentrieb mit einer Untersetzung von 3 : 1 eingebaut. Die Durchführung des Prüflaufes erfolgt in der gleichen Weise, wie unter 3.1.2 beschrieben.

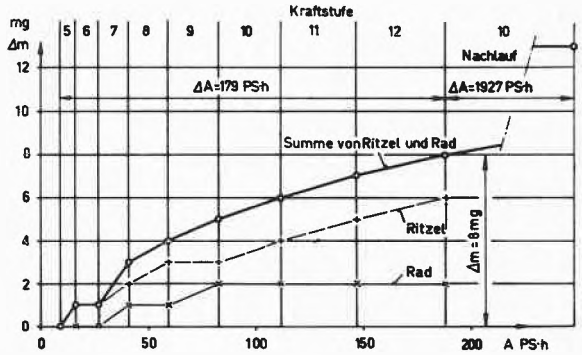


Abb. 10 (Diagramm 2). Gewichtsänderungskurven für modifizierten FZG-Prüflauf mit Getriebefett Aseol 6-109

3.2.3 *Ergebnis des Prüflaufes*

Die Ergebnisse sind im Diagramm (Abb. 10) dargestellt. Die Kraftstufe 12 wird ohne weiteres durchfahren, und der gemessene Gesamtverschleiß beträgt nur etwa die Hälfte des zulässigen Wertes. Kratzer traten erstmals in der Kraftstufe 7 und schwache Riefen in der Kraftstufe 11 auf.
Das Diagramm zeigt sehr anschaulich, daß auch in diesem Fall das beschriebene Produkt die verlangten Mindestanforderungen bei weitem übertrifft.



Technische Schmierfette

Von E. Ebel*

Technische Schmierfette sind plastische Stoffe, durch organische oder anorganische Verdickungsmittel aufgesteifte Mineral- oder Syntheseöle. Je nach Art und Anwendungszweck enthalten Schmierfette 70 bis 90 Gew.-% flüssige Stoffe und 10 bis 30 Gew.-% eines Verdickungsmittels. Weitere Zusatzstoffe und Inhibitoren können zur Erzielung besonderer Eigenschaften eingearbeitet sein. Da Schmierfette nicht den Newtonschen Fließgesetzen gehorchen, werden sie entsprechend ihrem Fließverhalten als Bingham-Körper behandelt.

1 Messung der Penetration

Die Konsistenz von Schmierfetten, Penetration genannt, wird mit der Quantität des Verdickungsmittels eingestellt, die Viskosität des verwendeten Grundöles hat einen untergeordneten Einfluß. Von technischen Schmierfetten kann die Penetration mit dem Penetrometer nach Richardson bestimmt werden. Als Maß für die Penetration gilt die Eindringtiefe, gemessen in 1/10 mm, eines genormten Prüfkegels unter definierten Bedingungen in das zu prüfende Produkt. Technische Details sind den Normenblättern DIN 51804, ASTM D 217-68 bzw. IP 50/69 zu entnehmen.
Diese Konsistenz wird in die NLGI-Klassen (National Lubricating Grease Institute) 000 bis 6 eingeteilt und ist genormt nach DIN 51818.

2 Grundstoffe für technische Schmierfette

2.1 *Basisflüssigkeiten*

Kriterien für die Auswahl von Basisflüssigkeiten technischer Schmierfette sind u.a. der Verwendungszweck, die thermische Belastbarkeit sowie Drehzahl und Bauart des Lagers. Die Viskosität der Basisflüssigkeiten steht in direkter Abhängigkeit zur thermischen Belastbarkeit, d.h. je höher die Temperatur an der Schmierstelle, um so höher muß die Grundölviskosität gewählt werden.
Mineralöle decken heute den Bedarf an Basisflüssigkeiten für die Herstellung von Schmierfetten zu etwa 95%. Dabei kommen sowohl naphthenische als auch die oxidationsstabileren paraffinbasischen Öle zum Einsatz. Werden spezielle und extreme Anforderungen an Schmierfette gestellt, die mit Mineralölen nicht mehr erfüllt werden können, müssen synthetische Flüssigkeiten eingesetzt werden.
Alkyläther kommen dann zum Einsatz, wenn vom Fett eine Wasserlöslichkeit gefordert wird, wie z.B. in der Textilindustrie.
Polybutene z.B. in der Lebensmittelindustrie, wenn von den zum Einsatz kommenden Schmierfetten die physiologische Unbedenklichkeit eine Notwendigkeit ist.

* E. Ebel, Ing. grad., Leiter der Technischen Abteilung Adolf Schmids Erben AG, Postfach 2716, 3001 Bern

Silikonöle können je nach Art und Zusammensetzung für die Herstellung von speziellen Hoch-, aber auch Tieftemperaturfetten als Basisflüssigkeit dienen.
Ester- und Diesteröle werden ebenfalls zur Formulierung von Hoch- und Tieftemperaturfetten eingesetzt.
Fluoröle, z.B. Perfluorpolyäther, finden Verwendung für chemikalien- und sauerstoffresistente Schmierfette. Der Einsatz als Hochtemperaturschmiermittel ist aufgrund des sehr geringen Verdampfungsverlustes möglich.

2.2 *Verdickungsmittel*

Wie bei den Basisflüssigkeiten ist die Auswahl des oder der Verdickungsmittel von den anwendungstechnischen Gegebenheiten abhängig. Zur Anwendung gelangen organische Produkte.
Die unter dem Sammelbegriff Metallseifen zusammengefaßten Verdickungsmittel sind am weitesten verbreitet zur Herstellung von Schmierfetten. Bekannteste Vertreter dieser Gruppe sind die Umsetzungsprodukte von Natrium, Calcium, Aluminium und Lithium mit vorwiegend einwertigen Carbonsäuren, deren Kohlenstoffketten im Durchschnitt 16 bis 18 C-Atome enthalten. Je nach Penetration der Fette beträgt der Anteil an Verdickungsmitteln bei Fließfetten etwa 3%, bis zu 35% bei Blockfetten.
Komplexseifen werden gebildet aus der Kokristallisation zweier Komponenten, wobei mindestens ein Reaktionspartner eine ringförmige Struktur haben muß. Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Komplexseifen ist, daß neben Fettsäuregemischen niedrigmolekulare organische Säuren mit umgesetzt werden.
Das durch Umsetzungen oleophil gemachte Aluminiumsilikat Montmorillonit sowie ultrafeines Siliciumdioxid (Oberfläche: bis 450 m^2/g) gehören zu den rein anorganischen Verdickungsmitteln. Organische Verbindungen zur Herstellung von technischen Spezialschmierfetten sind u.a. Arylharnstoffe, alkylierte Terephthalsäureamide, Phthalocyanine und Alizarinfarbstoffe.

2.3 *Zusatzstoffe*

In technische Schmierfette können Zusätze zur Erzielung besonderer Eigenschaften bzw. zur Erfüllung von

festgelegten Spezifikationen eingearbeitet werden. Die Dosierung liegt je nach Anwendungszweck und Einsatzbereich zwischen 0,01 % und 5,0 %.
Als Zusatzstoffe können u.a. eingearbeitet werden: Antioxidantien, Korrosionsschutzinhibitoren, EP-Zusätze (Extreme Pressure) als Verschleißverminderer, Graphit, Molybdänisulfid, Strukturverbesserer, Farbstoffe zur Kennzeichnung.

3 Herstellung

Generell wird zwischen zwei Verfahren zur Fabrikation von Schmierfetten unterschieden. Die Auswahl des Verfahrens richtet sich nach dem herzustellenden Schmierfett-Typ und den betrieblichen Gegebenheiten.
Bei der Herstellung im Autoklaven findet die Umsetzung zwischen den unter 2.2 genannten Verdickungsmitteln bei einer Temperatur von + 180 bis 220 °C und einem Druck von 6 bis 10 atü statt. Ist der Umsetzungsprozeß abgeschlossen, wird das flüssige Produkt in einen Rührwerkskessel gepumpt und abgekühlt. In der Abkühlungsphase werden dem heißen Fett gegebenenfalls noch Öl zur Einstellung der Penetration und die Zusatzstoffe bei Temperaturen zwischen + 100 bis 50 °C zugeführt. Danach wird das Schmierfett homogenisiert, entlüftet und abgefüllt.
Im zweiten Verfahren wird drucklos, d.h. im offenen Rührwerkskessel, die Reaktion bei Temperaturen zwischen + 180 bis 220 °C durchgeführt. Die nach der Abkühlung folgende Verarbeitung ist mit dem im ersten Verfahren beschriebenen Ablauf identisch.

4 Schmierfett-Typen

4.1 *Seifenfette*

Während Natriumschmierfette aufgrund ihrer Nichtwasserbeständigkeit heute kaum noch Bedeutung haben, werden Calciumseifenfette heute noch für wenig beanspruchte Schmierstellen in bedeutenden Mengen eingesetzt. Im Laufe der fortschreitenden Entwicklung wurden beide Fett-Typen immer mehr durch Lithiumschmierfette verdrängt. Bedingt durch die technischen Daten dieser Fette und dem relativ breiten Anwendungsspektrum, war die Bezeichnung Mehrzweckfett erstmals gerechtfertigt. Die negativen Aspekte der Natrium- und Calciumschmierfette wurden von diesem Fett überdeckt, und die obere Einsatzgrenze konnte erhöht werden.

4.2 *Gelfette*

Bekannteste Vertreter dieser Gruppe sind die Bentonit- und Aerosilfette. Die Eindickung von Ölen zu Schmierfetten erfolgt auf rein physikalischen Vorgängen durch die große Oberfläche dieser Oxidverbindungen, wobei 1 g eine Oberfläche bis zu 450 m^2 haben kann, wird eine Verdickung durch Adsorption erreicht.
Die Entwicklung derartiger Produkte führte erstmals zu tropfpunktlosen Schmierfetten. Die obere Einsatzgrenze ist bei diesen Fetten, wie bei der vorher genannten Gruppe, nicht abhängig vom Schmelzpunkt (Tropfpunkt) des Verdickungsmittels, sondern in der Hauptsache von der Art und Viskosität der verwendeten Basisflüssigkeit.

4.3 *Spezialfette*

Wie schon die Bezeichnung verdeutlicht, sind dies Schmierfette, die – unabhängig vom Rohstoffkostenpreis – nur für einen ganz gezielten, eingeengten Einsatz hergestellt werden.
An einen universellen Einsatz ist aufgrund des Aufbaues dieser Fette (Grundstoffe unter 2.1 und 2.2) und des Rohstoffkostenpreises, der bis zu Fr. 700.–/kg betragen kann, nicht zu denken. Der prozentuale Verbrauch derartiger Spezialfette beträgt etwa 0,05 % des Weltjahresbedarfs.

4.4 *Komplexfette*

Die Vorteile der Seifen- und Gelfette beizubehalten, die Nachteile, besonders die der Gelfette, zu eliminieren, führte in der Entwicklung zu Komplexfetten. Eingang in die Praxis haben die Calcium/Blei- und Aluminium-Komplexfette gefunden.
Eine deutliche Erweiterung des Einsatzbereiches bei höheren Temperaturen und dem Ziel der Konzipierung eines Universalfettes ist man mit Komplexfetten, speziell Aluminium-Komplexfetten, einen sehr großen Schritt näher gekommen.

5 Anwendung

Die schematische Übersicht in Abb. 1 zeigt die Einsatzbereiche der unter 4.1 bis 4.4 genannten Schmierfett-Typen. Spezialfette müssen in zwei Gruppen unterteilt werden, da selbst bei Verwendung hochwertiger Rohstoffe der Anwendungsbereich von − 80 bis + 340 °C nicht mit einem Produkt überdeckt werden kann.

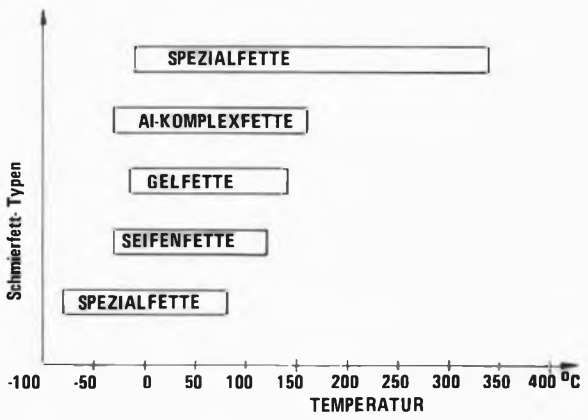


Abb. 1. Einsatz-Temperaturgrenzen verschiedener Schmierfett-Typen

Die erste Gruppe der Spezialfette hat ihr Einsatzgebiet in der Kälteindustrie und dort, wo neben tiefsten Temperaturen eine Resistenz gegen äußere Einflüsse (Gase, Chemikalien usw.) notwendig ist.
Spezialfette für den Hochtemperaturbereich sind erforderlich in der Luft- und Raumfahrt sowie in den verschiedensten Industriezweigen. Neben der Hochtemperaturbeständigkeit wird auch hier ein Schutz des zu schmierenden Lagers vor äußeren, negativen Beeinflussungen gefordert.
Der praktische Einsatz beider Fettarten sollte nur nach sorgfältigster Überprüfung und in Zusammenarbeit zwischen Konstrukteur, Verbraucher und Schmierstofflieferanten erfolgen.
Die Seifenfette, im Anwendungsbereich von -30 bis $+120\,°C$, auf der Basis von Mineralöl, überdecken die bekannten Einsatzgebiete.
Gelfette können durch das anorganische Verdickungsmittel und die höhere Grundviskosität von Mineralölen thermisch etwas höher belastet werden als Seifenfette. Sie haben den Nachteil des schlechten Kälteverhaltens, mangelhafter Wasserbeständigkeit und hoher Asche (bis 12% Oxidasche). Diese Faktoren engen die Einsatzmöglichkeiten stark ein.
Komplexfette, eingesetzt bei -20 bis $+160\,°C$, überdecken die Anwendungsbereiche der Seifen- und Gelfette. Da etwa 95% des Schmierfettbedarfes bei diesen Temperaturen zum Einsatz kommen, kann von Universalfetten gesprochen werden.

6 Aseol Aluplex EP

Erste Veröffentlichungen über Komplexfette stammen aus dem Jahre 1938; zahlreiche Rohstoffkombinationen wurden genannt und zum Teil auch patentiert. Nur sehr wenige Verbindungen wurden jedoch den technischen und kommerziellen Anforderungen der Industrie gerecht. Die über Jahre dauernden eigenen Entwicklungsarbeiten führten letztlich zu einem Aluminium-Komplexfett, das unter der Handelsbezeichnung Aluplex seine praktische Bewährung mit sehr guten Ergebnissen bestanden hat.

6.1 *Aufbau*

Der Aufbau eines Komplexfettes ist so, wie in Abb. 2 dargestellt, möglich. Eine metallorganische Aluminiumverbindung ist in zwei Stufen, zuerst mit Stearinsäure, dann mit Benzoesäure, umgesetzt worden. Variationsmöglichkeiten, die die Qualität eines Aluminium-Komplexfettes stark beeinflussen, liegen in der Auswahl der beiden Säuren, so daß Komplexfette verschiedener Provinienz auch stark unterschiedliche technische Daten haben können.

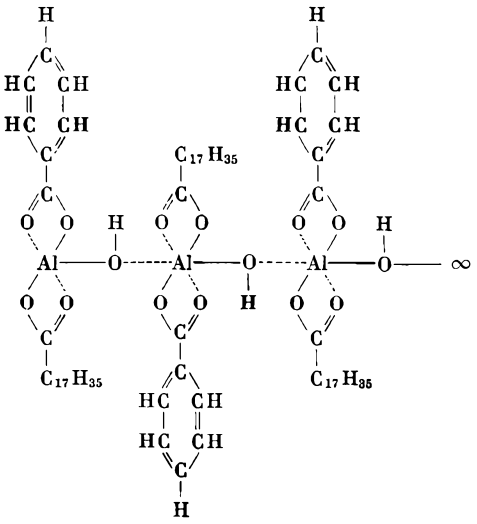


Abb. 2. Aufbau eines Aluminium-Komplexfettes

6.2 *Daten von Aseol Aluplex EP 8-2*

Tabelle 1

Farbe		transparent braun
Walkpenetration 60 Hübe	DIN 51 804	275
NGLI-Klasse	DIN 51 818	2
Tropfpunkt, °C	DIN 51 801	210–250
Mineralölgehalt, %		≈ 90
Grundölviskosität, cSt	DIN 51 561	≈ 160
Viskositätsindex des Grundöles	DIN 51 564	90–100
Oxidationsstabilität	DIN 51 808	0,2
Neutralisationszahl, mg KOH/g	DIN 51 809	≈ 13
SKF-Emcor-Test	DIN 51 802	0
SKF-Prüflauf A	DIN 51 806	1
SKF-Prüflauf B	DIN 51 806	1
VKA, Gutlast/Schweißlast, kp	DIN 51 350	280/300
Reichert, Flächenpressung, kp/cm²		≈ 1000
Timken, lbs		≈ 50

Im Vergleich zu Seifenfetten zeigen die in Tabelle 1 angeführten Daten wesentliche Abweichungen im Tropfpunkt, der Grundölviskosität, des Viskositätsindexes vom Grundöl sowie in der Neutralisationszahl.

6.3 *Datengegenüberstellung eines typischen Lithium-, Bentonitfettes, eines Calcium-Komplexfettes und Aluplex EP 8-2*

Der in Tabelle 2 dargestellte Datenvergleich zeigt die Überlegenheit des Aluminium-Komplexfettes Aluplex gegenüber den anderen Fetten. Besonders deutlich setzt es sich ab in der oberen Einsatzgrenze, Ölabscheidung, Walkstabilität und im Oxidaschegehalt zu den Betonitfetten. Da bei Nachschmierung eines Lagers mit Bentonitfett die Aschegehalte addiert werden müssen, kann

dies bei hoher thermischer Belastung bis zur Blockierung des Lagers führen.

Tabelle 2. Datenvergleich verschiedener Schmierfett-Typen

	Lithium-Schmierfett	Bentonit-Schmierfett	Ca-Komplex-Schmierfett	Aluplex
Tropfpunkt, °C	+190	kein Tp.	>235	>235
Walkpenetration, 60 Hübe, 25 °C	275	275	275	275
Walkpenetration, 100000 Hübe	320	310	265	300
Walkpenetration*, 60 Hübe, 25 °C	295	295	250	285
Ölabscheidung, %	6	2	5	3
Wasserbeständigkeit	gut	schlecht	sehr gut	sehr gut
Oxidationsstabilität	0,5	0,5	0,3	0,3
Obere Einsatzgrenze, °C	120	140	140	160

* Die Walkpenetration 60 Hübe des mit 100000 Hüben bearbeiteten Fettes

6.4 *Reversibilität*

Unter Reversibilität von Schmierfetten wird verstanden die Rückbildung der erhöhten Penetration nach einer längeren mechanischen Bearbeitung. Ein ausgezeichneter Wert wäre, wenn bei einer Ausgangspenetration von 275 der Wert zwar nach 100000 Hüben auf dem ASTM-Walkgerät auf 300 (bei +27 bis 32 °C) ansteigt, aber bei Beruhigung des Fettes und Temperierung auf +25 °C auf den ursprünglichen Wert von 275 zurückgeht.

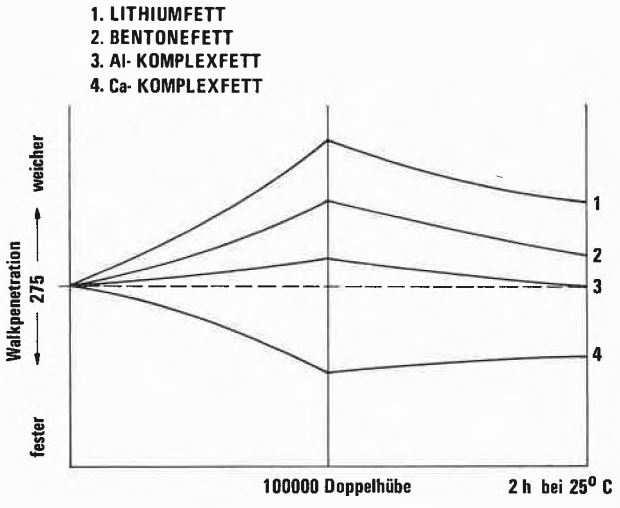


Abb. 3. Reversibilität verschiedener Schmierfett-Typen

Abb. 3 zeigt, daß Aluminium-Komplexfette dem Idealverhalten von Schmierfetten mit geringem Penetrationsanstieg und sehr guter Reversibilität am nächsten kommen. Ein sehr schlechtes Verhalten zeigt das Calcium-Komplexfett, das sich unter mechanischer Beanspruchung verfestigt.

6.5 *Mechanische Stabilität*

Ein Kriterium für die Festlegung der Nachschmierfristen eines Lagers sowie des Einsatzes von Schmierfetten zur Lebensdauerschmierung ist die mechanische Stabilität.

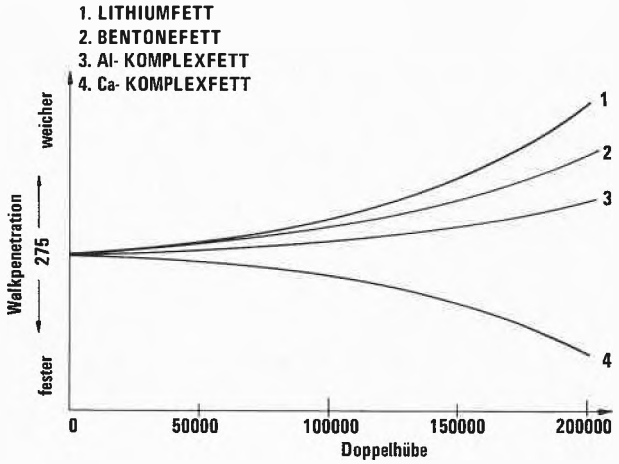


Abb. 4. Mechanische Stabilität verschiedener Schmierfett-Typen

Trotz intensiver Entwicklungsarbeiten ist es bis heute nicht gelungen, ein absolut stabiles Schmierfett zu entwickeln. Abb. 4 zeigt das Verhalten bei längerer mechanischer Beanspruchung im ASTM-Walkgerät. Ausgesprochen negativ verhält sich das Calcium-Komplexfett durch stetige Verfestigung.

6.6 *Konsistenz-Temperaturverhalten*

Für den praktischen Einsatz, besonders bei erhöhten Temperaturen, ist es von wesentlicher Bedeutung, Kenntnis zu haben von der Veränderung der Penetration eines Schmierfettes in Abhängigkeit von der Temperatur. Fette mit gleichen Basisflüssigkeiten, aber unterschiedlichen Verdickungsmitteln haben bei erhöhten Temperaturen ein unterschiedliches Konsistenz-Temperaturverhalten.

In Abb. 5 wird die Penetrationszunahme bei steigender Temperatur dargestellt. Der Idealzustand wäre der, daß ein Fett mit steigender Temperatur keine Penetrationsveränderungen aufweist. Die Kurven in der Abb. 5 zeigen das besonders negative Verhalten des Bentonit- und Calcium-Komplexfettes. Beim Bentonitfett tritt bei thermischer Überlastung, bedingt durch den Verdampfungsverlust der Basisflüssigkeit, nach kurzfristiger Erweichung (Abhängigkeit des Viskositäts-Temperaturverhaltens der Basisflüssigkeit) eine ständige Verfestigung ein.

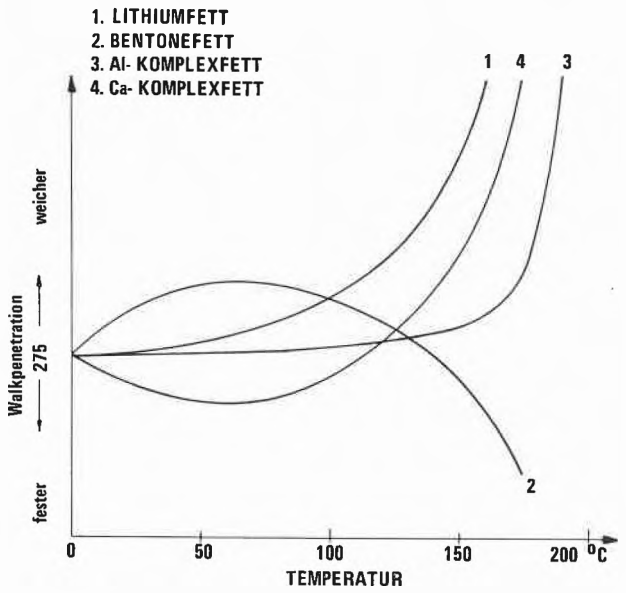


Abb. 5. Thermische Stabilität verschiedener Schmierfett-Typen

Aluplex zeigt bei steigender Temperatur eine geringfügige Penetrationszunahme und verflüssigt sich oberhalb der maximalen Einsatztemperatur.

6.7 *Wasserbeständigkeit*

Schmierfette dienen nicht nur zur Schmierung eines Lagers, sondern haben auch die Aufgabe der Abdichtung gegen äußere Einflüsse wie Staub, korrosive Gase, Dämpfe und Wasser.

Die Wasserbeständigkeit von Schmierfetten kann nach zahlreichen Methoden bestimmt werden. Eine genormte und auch sehr praxisnahe Methode ist der Emcor-Test (DIN 51802) der SKF.

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen das Verhalten eines Lithiumfettes gegen Wasser. Das ursprünglich transparente Fett hat während des Prüflaufes Wasser aufgenommen und zeigt ein milchiges Aussehen. Der Korrosionsschutz kann trotzdem die Bewertung Null (sehr gut) erhalten. Negativ zu beurteilen ist die durch die Wasseraufnahme eingetretene Erweichung des Fettes. Eine Auswaschung des Fettes aus dem Lager hat, wie Abb. 7 zeigt, in dem Prüfzeitraum noch nicht stattgefunden.



Abb. 6. Emcor-Test. Prüflager nach Lauf mit Lithiumseifenfett

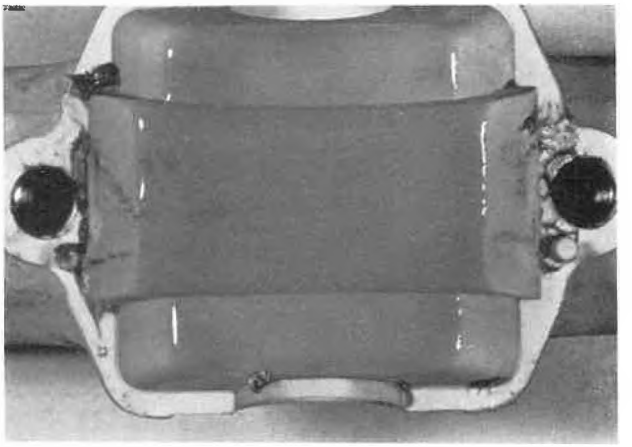


Abb. 7. Emcor-Test. Untere Lagerschale nach Lauf mit Lithiumseifenfett



Abb. 8. Emcor-Test. Prüflager nach Lauf mit Bentonitfett

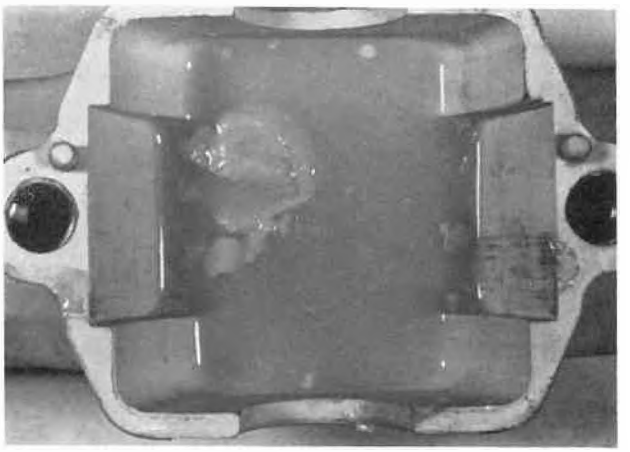


Abb. 9. Emcor-Test. Untere Lagerschale nach Lauf mit Bentonitfett



Abb. 10. Emcor-Test. Prüflager nach Lauf mit Aluminium-Komplexfett

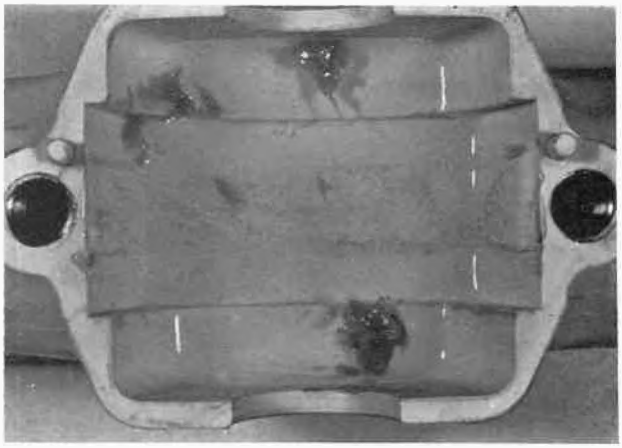


Bild 11. Emcor-Test. Untere Lagerschale nach Lauf mit Aluminium-Komplexfett

Das bekannte negative Erscheinungsbild der schlechten Wasserbeständigkeit von Bentonitfetten ist den Abbildungen 8 und 9 zu entnehmen. Die Wasseraufnahme des Fettes ist hoch, durch die starke Emulgierung ist das Wasser (Abb. 9) trüb, und Anteile des Fettes sind aus dem Lager herausgewaschen.
Die Abbildungen 10 und 11 zeigen das Ergebnis des Prüflaufes von Aluplex. Das Fett hat sich nicht verändert, ist transparent geblieben, und das Wasser in der Lagerschale (Abb. 11) ist klar. Ein als ausgezeichnet zu taxierendes Ergebnis.

6.8 *Mechanisch-dynamische Prüfung nach DIN 51806, Laufprüfungen A und B*

Um ein Fett auf seine Brauchbarkeit in der Praxis prüfen zu können, sind verschiedene Tests bekannt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Ergebnisse des R_2F-Prüfstandes gute, auf die praktische Anwendung übertragbare Resultate ergeben. Besonders die Laufprüfung B, die eine Variation der Temperatur gestattet, ist für die Prüfung von Hochtemperaturfetten sehr geeignet. Aluplex EP besteht beide Laufprüfungen mit ausgezeichneten Ergebnissen, wobei in allen Bewertungskriterien die Benotung 1 (sehr gut) erreicht wird.

7 Zusammenfassung

Arten und Aufbau von Schmierfetten, speziell des Aluminium-Komplexfettes Aluplex, wurden kurz beschrieben.
Das Überdecken aller Daten und Anwendungsbereiche (Spezialfette ausgenommen) durch das Aluminium-Komplexfett geben diesem Produkt den Charakter eines universellen, technischen Schmierfettes. Die Vereinfachung des Einkaufs, der Lagerhaltung und Anwendung *eines* technischen Schmierfettes für über 95 % aller Einsatzgebiete wird diesem Schmiermittel einen breiten Markt eröffnen.

Econome et savant

Par P. Farago *

Jusqu'à la première guerre mondiale, les universités britanniques se suffisaient pratiquement à elles-mêmes. En 1919, le Comité des crédits universitaires *(University Grants Committee* ou UGC) vit le jour, avec pour tâche de conseiller ces institutions en matière financière et d'administrer les crédits votés par le Parlement. Le président – à plein temps – de cet organisme est de nos jours nommé par le secrétaire d'Etat à l'Education et à la Science.

Les universités de Grande-Bretagne présentent la curieuse caractéristique d'être financée essentiellement par un organisme qui leur verse d'énormes sommes sans avoir d'autorité sur leur emploi. Le Comité des crédits universitaires sert utilement la nation mais n'a pourtant pas de rôle vraiment officiel, devant son existence à une circulaire du Trésor émise peu après la première guerre mondiale.
En théorie, l'UGC n'est responsable que devant le ministre compétent, qui est le secrétaire d'Etat à l'Education et à la Science. Son personnel occupe un immeuble situé sur une splendide avenue semi-circulaire près de *Regent's Park*, à Londres. En un sens, il joue le rôle de tampon entre la conscience universitaire et les néces-

* Peter Farago
Rédacteur en chef de la revue *Chemistry in Britain*

sités politiques. Il reçoit du ministère de l'Education et de la Science l'argent que le Parlement décide d'attribuer aux universités – actuellement aux environs de £ 400 millions par an – et le répartit. L'UGC s'acquitte de cette tâche sans dire aux universités ce qu'elles doivent ou ne doivent pas faire de leur part mais, dans la pratique, l'affectation des fonds est étroitement liée aux plans des universités et aux résultats des examens auxquelles procèdent divers comités d'experts qui donnent leur avis.

L'UGC existe parce que les deux parties – universitaire et politique – y ont avantage. Son président est l'ambassadeur des universités dans les couloirs du pouvoir politique mais, n'ayant officiellement aucune autorité, il doit opérer par la persuasion et la raison, par la force de sa propre personnalité et par des objectifs judicieux. Manifestement, ce poste ne peut pas être occupé par n'importe qui.



Le professeur Sir Frederick Dainton, «cartographe de l'avenir»

Depuis septembre dernier, l'UGC se trouve sous la direction et la supervision du professeur Frederick Dainton. Mince, la parole mesurée, cet homme qui approche de la soixantaine est un physiochimiste pour qui le savant est «un cartographe de l'avenir». L'élaboration exacte des cartes de la société et de l'éducation futures est effectivement la tâche essentielle de l'UGC.

Dainton est particulièrement bien qualifié pour ce poste non seulement de par son expérience des comités et commissions d'enquête de l'Administration mais aussi, affirme-t-il, de par sa formation de physiochimiste, qui développe une souplesse d'esprit considérable. Ancien titulaire de la chaire Lee de physiochimie à l'Université d'Oxford et, auparavant, vice-chancelier de l'Université de Nottingham, cet homme a, par sa puissance d'esprit, gagné le respect des milieux de l'administration scientifique et universitaire de la Grande-Bretagne.

Un rêve réalisé

La situation actuelle de l'enseignement supérieur en Grande-Bretagne, dont peuvent profiter pratiquement tous ceux qui possèdent les aptitudes nécessaires, n'était qu'un idéal lointain pour la plupart des jeunes gens dans les années trente. La sélection par l'intelligence et la personnalité était très difficile à obtenir et ce furent les Dainton de l'époque qui emportèrent les rares bourses disponibles. La remarquable intelligence de Frederick Dainton le mena au *St. John's College* d'Oxford où il entama une période de vingt ans de sa vie dont il parle toujours avec affection et nostalgie. En effet, Oxford, suivi de son admission au *St. Catherine's College* de Cambridge, fut sa porte d'entrée dans un monde scientifique qui, en Grande-Bretagne était encore suffisamment petit pour que tous ses habitants se connaissent entre eux et dans lequel il était encore possible d'élaborer et d'assimiler les idées sans hâte, sans qu'il soit nécessaire d'en chercher l'immédiate application. Les jeunes loups de cette époque d'Oxford et de Cambridge, d'origines et d'aspirations très variées, étaient destinés à marquer de leur empreinte la scène scientifique, industrielle et sociale de la Grande-Bretagne.

Leur idéalisme était pratique, comparé à celui de leurs collègues littéraires; les rêves pouvaient se traduire en action et l'action avait presque invariablement une base scientifique. C'est ainsi que, beaucoup plus tard, Dainton disait: «... Il se peut qu'avec le temps, la recherche ressorte comme la force la plus puissante d'érosion des croyances et préjugés sociaux sur lesquels repose notre ordre social. Si cette vue semble trop extrême, songez un instant à la réponse que l'historien futur donnera à cette question: qui, de Marx ou des inventeurs de la pilule, a exercé le plus d'influence sur la structure de la société?»

Pour Dainton personnellement, la recherche représentait l'obtention des réponses aux questions relatives à la façon dont les structures chimiques se scindent et se regroupent en assemblages différents. Il s'intéressait plus particulièrement aux gaz. A la longue, les réponses auraient d'importantes conséquences pratiques dans des domaines allant de l'efficience des explosifs à l'administration des grandes industries chimiques mais, à l'époque, son mobile premier était la curiosité intellectuelle. Les matières chimiques, dont les molécules sont les parties entières les plus petites, ont besoin d'énergie pour leurs réactions. Comment cette énergie se transmet-elle à la molécule? Comment affecte-t-elle ses caractéristiques? Et qu'arrive-t-il à l'unité moléculaire ainsi excitée? Il n'y avait pas, il n'y a toujours pas de réponses universelles et la recherche se poursuit. On chuchotait que, même durant son temps à la vice-chancellerie de Nottingham, Dainton avait un laboratoire plein d'étudiants travaillant à ces problèmes.

Comment se produisent les progrès scientifiques? Ecoutons encore Dainton: «Les grands progrès de notre connaissance ou de notre compréhension sont rarement prévisibles et ne peuvent certainement pas être décidés d'avance. Ils semblent plutôt se produire lorsque coïncident heureusement un problème – très souvent sous

la forme d'observations que la théorie admise ne saurait expliquer – et l'existence d'un ou plusieurs hommes sur qui ce problème exerce une fascination tenace, ainsi que d'une méthode expérimentale qui permet de mettre la nouvelle idée à l'épreuve dans des conditions suffisamment rigoureuses.»

Mais le savant ne peut plus être savant seulement; la société, qui finance son travail, exige quelque chose en échange et ce quelque chose n'est pas nécessairement simple. Les exigences de cette situation se manifestèrent au savant Dainton lorsqu'il devint le vice-chancelier Dainton, à toutes fins utiles le chef administratif de l'Université de Nottingham. L'expansion de l'enseignement supérieur battait son plein en Grande-Bretagne, les universités se multipliaient et les institutions provinciales anciennes s'adjoignaient de nouveaux bâtiments. Une nouvelle génération estudiantine apparaissait et les voix s'élevaient en chœur sur divers thèmes favoris. A Nottingham, une nouvelle école de médecine se créa et, aussi ce qui est digne de remarque, un institut dont le rôle était de travailler aux problèmes interdisciplinaires de la science, de la technologie et de l'industrie.

Changement

Peut-être tout cela était-il dû au pressentiment que la petite réunion amicale allait se terminer, que, de ses pinacles exclusifs, la science comme l'éducation pouvaient désormais entrer dans la concurrence permise par un climat politique et social de plus en plus apaisé. Il est facile de raisonner avec le recul du temps mais, peut-être, ce qui se passait à Nottingham avait un rapport avec l'effort du physicien à la recherche d'une approche nouvelle. On n'atteint pas la vérité en répétant toujours la même démarche futile mais en essayant d'aborder les problèmes sous un angle nouveau.

En 1970, lorsque Dainton retourna à l'enseignement en tant que professeur de physiochimie à Oxford, la réunion amicale était bel et bien terminée. Deux ans plus tard, un document gouvernemental discutant la recherche et la mise au point présentait deux vues opposées qui déclenchèrent ce qui fut probablement la plus violente controverse sur la politique scientifique en Grande-Bretagne. L'une de ces vues était celle de Dainton, dans son rôle de président du Conseil pour la politique scientifique, organe consultatif attaché au ministère de l'Education et de la Science.

De l'autre côté, lord Rothschild, sous-secrétaire du bureau du premier ministre pour l'étude des politiques centrales, réclamait un contrôle financier et contractuel plus serré de la recherche scientifique par les départements ministériels. Mais, soutenait Dainton, «... la science est une... elle ne peut que souffrir de la fragmentation correspondant aux responsabilités des différents services de l'exécutif...» Les activités scientifiques et leurs résultats peuvent s'envisager de multiples points de vue mais les liens entre la science et les applications pratiques sont complexes et essentiellement imprévisibles.

Le débat se résolut par un compromis, maintenant et renforçant la base institutionnelle de la science mais développant certains aspects dans le sens de la recherche pour la «clientèle».

L'UGC détient en définitive la responsabilité de l'enseignement universitaire. Il exerce une influence immense non seulement sur le nombre des étudiants, mais aussi sur la nature des diplômes qu'ils préparent. En dépit de toutes les complexités, cependant, Dainton ne perd pas de vue l'objectif fondamental de l'enseignement universitaire:

«Etudiants, nous apprenons des faits... qui peuvent affecter ou ne pas affecter la société, avoir ou ne pas avoir d'applications industrielles, pour avoir de quoi nourrir notre intellect... nous apprenons parce que nous voulons acquérir l'habitude du raisonnement logique et toutes les techniques nécessaires susceptibles d'être appliquées aux problèmes que nous pourrions rencontrer à l'avenir. C'est une tâche ardue devant laquelle échoueront les moins solides; notre devoir, en tant qu'enseignants, n'est pas de faciliter l'évasion des étudiants vers tel ou tel sujet moins rigoureux ou moins difficile... Dans toutes les circonstances de la vie, en définitive, le seul argument qui compte, c'est le meilleur.»

Il serait difficile de mieux résumer cet homme et ses attitudes.

Kernenergie-Streiflichter

Atomwirtschaft

In Italien wurde eine dritte Gruppe für den Bau von Leichtwasserreaktor-Kernkraftwerken gebildet, die sich neben den Lizenznehmern von General Electric und Westinghouse um den italienischen Nuklearmarkt bemühen wird. Ihre Partner sind die FBM Costruzioni Meccaniche S.p.A. (Mailand) – an der die Mediobanca maßgeblich beteiligt ist –, die Tecnomasio Italiano Brown Boveri S.p.A.(Mailand) sowie The Babcock & Wilcox Company (New York) und Stone & Webster Engineering Corp. (Boston). Das Konsortium wird nukleare Dampferzeugersysteme auf der Basis der Konstruktionen der amerikanischen Babcock & Wilcox anbieten.

Zwischen der Schweizerischen Aluminium AG (Alusuisse) und ENEL, Ente Nazionale per l'Energia Elettrica, der italienischen staatlichen Elektrizitätsgesellschaft, wurde ein Zusammenarbeitsvertrag für Dienstleistungen auf dem Gebiet der Erzeugung von Kernenergie abgeschlossen. ENEL hat Erfahrung in der Projektierung, im Bau und Betrieb von Elektrizitätswerken, Alusuisse im Entwurf und Bau von Industriekomplexen.

Kernkraftwerke

Frankreich hat das ehrgeizigste Kernkraftwerk-Bauprogramm von ganz Europa, dessen Ziel darin besteht, möglichst rasch von fossilen Brennstoffen weitgehend unabhängig zu werden. Die Electricité de France will bis 1980 den Bau von 50 neuen Kernkraftwerken des Leichtwasserreaktortyps in Angriff nehmen, die alle bis 1985 in Betrieb kommen sollen. Vorläufig profitiert Framatome am meisten davon, indem sie einen Vertrag über 16 Einheiten der 900-MW-Klasse (12 feste Bestellungen und 4 Optionen) erhalten konnte. Frankreich treibt jedoch auch die Technik des schnellen Brüters intensiv voran. So hat der Schnellbrüter-Prototyp Phénix von 250 MW kürzlich seine volle Leistung erreicht. Ferner wurden die Grundlagen zu einer europäischen Gesellschaft geschaffen, die ein erstes Brüterkernkraftwerk kommerzieller Größe von 1200 MW auf der Basis französischer Technik bauen soll. An dieser NERSA genannten Gesellschaft ist die Electricité de France mit 51% beteiligt, die italienische ENEL mit 33% und die deutsche RWE mit 16%.

In der Schweiz wurde für ein weiteres Kernkraftwerk die Lieferantenwahl getroffen. Es handelt sich um die Anlage Graben-1 der Bernischen Kraftwerke AG, die von einem Konsortium, bestehend aus BBC, Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie / General Electric Technical Services Company (BBC/GETSCO), gebaut werden soll. Die Leistung der Anlage wird 1140 MW betragen. Es wird sich um eine Siedewasserreaktoreinheit des Typs BWR-6 handeln.

In den USA geht die Auftragswelle für Kernkraftwerke unvermindert weiter. Seit dem Erscheinen der letzten Kernenergie-Streiflichter in *Chimia* 4/74 (April) sind folgende Aufträge vergeben worden: Die Louisiana Power and Light Co. gab ihre Absicht für den Bau von zwei Hochtemperaturreaktoreinheiten von je 1160 MW Leistung bekannt, die von General Atomic geliefert werden. Die Babcock & Wilcox Company erhielt von der Portland General Electric Company einen Auftrag im Werte von über 60 Millionen Dollar für das nukleare Dampferzeugungssystem sowie Brennstoff einer Anlage von 1260 MW. Die Gulf States Utilities haben bei Combustion Engineering ihre Option für das nukleare Dampferzeugungssystem des Kernkraftwerkes Blue-Hills-2 mit einer Leistung von 900 MW eingelöst. Schließlich bestellten die New England Electric Systems bei Westinghouse die nuklearen Dampferzeugungssysteme und Brennstoff für zwei Blöcke von je 1200 MW. Im übrigen wurde in den USA ein neuer Meilenstein der Nukleartechnik erreicht, indem erstmals auf der Welt ein Kernkraftwerk eine elektrische Leistung von 1000 MW überschritt. Es handelt sich um das Kernkraftwerk Browns-Ferry-1, das von General Electric für die Tennessee Valley Authority gebaut wurde.

Die kanadische New Brunswick Electric Power Commission hat den Bau eines Kernkraftwerkes mit zwei Einheiten von je 600 MW beschlossen, die auf dem in Kanada entwickelten Schwerwasserreaktortyp CANDU basieren sollen.

Kernbrennstoffe

Die Nuklearbrennstoff GmbH, Essen, hat Ahaus im Münsterland, nahe der holländischen Grenze, als Standort für ihr geplantes Werk zur Fertigung von Brennelementen für Leichtwasserreaktoren ausgewählt. Die ersten Brennelemente können 1977 ausgeliefert werden. Die Nuklearbrennstoff GmbH wurde Ende 1972 gegründet und ist eine Tochtergesellschaft der Gelsenberg AG, Essen (30%), der STEAG Kernenergie GmbH, Essen (30%), und der Westinghouse Electric Corporation, Pittsburgh/USA (40%).

Die General Electric und Exxon Nuclear hatten sich letztes Jahr zu einer Partnerschaft zusammengetan, um die Aussichten und Möglichkeiten eines privatwirtschaftlichen Anreicherungsunternehmens auf der Basis der Gaszentrifuge abzuklären. Diese Partnerschaft wurde nun gestrafft und Cengex benannt. Die erste Phase der Cengex-Studie soll Ende Juli abgeschlossen sein. Wenn deren Resultate positiv ausfallen, sollen im Rahmen einer zweiten Phase Versuchs- und Pilotanlagen für den Zentrifugenanreicherungsprozeß und die Fabrikation von Zentrifugen gebaut werden. Darauf basierend könnten dann Entscheide für kommerzielle Anlagen gefällt werden im Hinblick auf eine Inbetriebnahme im Jahre 1982.

Radioisotope

An der Universität von Chicago wurde ein Gerät zum Nachweis und zur Lokalisierung bleihaltiger Farben, die die Hauptursache für Bleivergiftungen bei Kindern darstellen, entwickelt, dessen Meßprinzip auf der Rückstreuung von Alpha-Teilchen beruht. Es stellt eine neue Variante des von der gleichen Arbeitsgruppe (A. L. Turkevich) geschaffenen Schwermetalldetektors dar, der während der unbemannten Surveyor-Flüge (1967–1968) zur Untersuchung der Mondoberfläche eingesetzt wurde. Das neue Gerät kann auch zum Nachweis anderer giftiger Schwermetalle (z. B. Quecksilber oder Thallium) verwendet werden. Das rund 1 kg schwere Gerät besitzt eine numerische Anzeige (Meßdauer 1 min); die untere Nachweisgrenze für Blei liegt bei 0,3%. Es wird mit aufladbaren Batterien betrieben.

Tagungen

Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie wird am 25./26. November 1974 im Hotel International in Zürich eine neue Tagung über die Sicherheit der Kernkraftwerke durchführen. Die Konferenz knüpft an die überaus erfolgreiche Veranstaltung vom Herbst 1970 an und wird vor allem den seither eingetretenen Diskussionen über verschiedene Sicherheitsgesichtspunkte

und den neusten Entwicklungen in diesem Gebiet Rechnung tragen. Es werden auch die «heißen Eisen» offen zur Sprache kommen, wie z.B. Notkühlung, äußere Einwirkungen (Sabotage usw.), «Super-Gau», Plutonium, usw. Führende internationale Fachleute werden diese komplexe Materie auch für den interessierten Laien verständlich darzulegen versuchen, womit die Tagung einen wertvollen Beitrag zur Information der Öffentlichkeit leisten wird. Programme und Anmeldeformulare können bestellt werden bei: Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern.

P. Feuz

Wirtschaft

Wird die chemische Industrie in der Schweiz 6000 Mitarbeiter entlassen müssen?

Aus der Industriestatistik des Eidgenössischen Statistischen Amtes geht hervor, daß die schweizerische chemische Industrie im September 1973 65371 Personen (= 8% des gesamtschweizerischen Industriepersonals) beschäftigte. Dies bedeutet gegenüber September 1972 einen Rückgang des Personalbestandes um 3,7% oder 2410 Mitarbeiter (Schweizer Durchschnitt = −4,1%). Mit Ausnahme der Lack- und Farbenfabrikanten, deren Mitarbeiterstab leicht zugenommen hat (+2%), ist der Rückgang des Personalbestandes in allen Sektoren der chemischen Industrie festzustellen. Dies trifft für alle Kantone zu, namentlich Bern (−1441), Basel-Stadt (−580), Zürich (−372) usw.

Die rückläufigen Beschäftigungszahlen konnten durch eine wesentliche Zunahme der Produktivität kompensiert werden: Trotz dem 3,7prozentigen Personalrückgang ist der Index der industriellen Produktion im Sektor Chemie (1963 = 100) von 190 Punkten im Jahre 1972 auf 212 Punkte 1973 gestiegen, was einer Zuwachsrate von 11,5% entspricht.

Parallel zu dieser Personalreduktion – bei gleichzeitiger Produktivitätssteigerung – ging laut Erhebung des Eidgenössischen Statistischen Amtes auch die Anzahl Betriebe in diesem Sektor zurück, und zwar von 411 auf 401 (−2,4%).

Im Wallis wurden drei Betriebe geschlossen, ferner je einer in den Kantonen Zürich, Baselland, Aargau, Bern, Genf, St. Gallen, Waadt, Tessin und Neuenburg; dagegen wurde in den Kantonen Schwyz und Thurgau je ein neuer Chemiebetrieb eröffnet.

In bezug auf Anzahl der Betriebe bleibt Zürich mit deren 82 nach wie vor «Kapitale» der schweizerischen chemischen Industrie.

Nach Größe lassen sich diese 401 Betriebe wie folgt einteilen: 1000 und mehr Beschäftigte: 6(−1); 500–999 Beschäftigte: 6(−); 200–499 Beschäftigte: 32(−1); 100–199 Beschäftigte: 38(−3); 50–99 Beschäftigte: 74(−3); 20–49 Beschäftigte: 139(+4); 10–19 Beschäftigte: 65(−11); 1–10 Beschäftigte: 37(+7). Die Betriebe ohne Personal (!) gingen von 3 auf 2 zurück. Diese Statistik bestätigt, daß die kleineren und mittleren Betriebe (bis 200 Beschäftigte) mit 88,5% aller Betriebe der chemischen Industrie auch in diesem Sektor die überwiegende Mehrheit darstellen.

Wie stellt sich das Problem?

Nachdem die schweizerische chemische Industrie nun dieses Meisterstück an Rationalisierungsmaßnahmen vollbracht hat, kann sie daran denken, ihren Personalbestand noch weiter zu reduzieren und namentlich ausländische Mitarbeiter zu entlassen?

Eine Frage von brennender Aktualität:

Wie aus der im September 1973 bei den verschiedenen Zweigen unserer Industrie durchgeführten Erhebung zu entnehmen ist, beschäftigt die chemische Industrie in der Schweiz 18540 Ausländer (27,3% des gesamten Personalbestandes). Man schätzt, daß mindestens 6000 dieser Mitarbeiter – zumeist Aufenthalter und Grenzgänger – bei Annahme der Überfremdungsinitiative der Nationalen Aktion entlassen werden dürften.

Die wissenschaftlichen und technischen Kader der Schweizer Chemie würden von diesen Entlassungen ganz besonders betroffen, darunter namentlich die in Forschung und Entwicklung tätigen Angestellten.

Dieses unfreiwillige Abwandern qualifizierter Mitarbeiter müßte u.a. zur Schließung einzelner Forschungslaboratorien oder ihrer Verlagerung ins Ausland, ferner zur Stillegung gewisser Produktionsanlagen führen. Daraus ergäbe sich eine bedeutende Verschmälerung der Basis, von der auch Schweizer Personal getroffen würde. Zwei konkrete Beispiele, die für sich sprechen:

SANDOZ: 1450 Entlassungen

Im Falle einer Annahme der Überfremdungsinitiative der Nationalen Aktion müßte SANDOZ insgesamt etwa 1450 Mitarbeiter, davon 650 Grenzgänger, entlassen. Eine in der neuesten Nummer der SANDOZ-Hauszeitung veröffentlichte Studie basiert dabei auf der Hypothese, daß sich in beiden Basler Halbkantonen ein hälftiger Abbau der ausländischen Wohnbevölkerung ergeben müßte und daß mindestens 50% der Grenzgänger von den Abbaumaßnahmen betroffen wären. Die Zahl von 1450 Arbeitnehmern entspricht etwas mehr als 15% der gesamten Belegschaft.

Auf die medizinisch-biologische Forschung bezogen müßten von total 491 Angestellten 66 Aufenthalter und 27 Grenzgänger, d.h. 19% der Belegschaft, entlassen

werden. Besonders betroffen wäre die medizinische Forschung; hier müßten von 96 Angestellten 26 (entsprechend 27%) entlassen werden. Darunter befänden sich 15 der 42 Ärzte (36%). Unter Berücksichtigung der unumgänglichen Betreuung bereits eingeführter Präparate müßte die Forschungstätigkeit auf etwa 50% zurückgehen. Eine solche Reduktion der medizinischen Forschungstätigkeit zöge eine analoge Reduktion der Aktivitäten der weiteren Abteilungen der medizinisch-biologischen Forschung sowie der chemischen Forschung und der Pharma-Entwicklung nach sich.

CIBA-GEIGY: 2000 Entlassungen

Anläßlich der kürzlichen Generalversammlung der Aktionäre meinte Dr. von Planta, Präsident des Verwaltungsrates der CIBA-GEIGY, u.a.:

«Die im Herbst dieses Jahres zur Abstimmung gelangende Überfremdungsinitiative der Nationalen Aktion wird im Falle einer Annahme für unsere Wirtschaft als Ganzes und auch unser Unternehmen katastrophale Folgen haben. Einige Fakten mögen dies belegen: Die Abbauquote für die schweizerischen Werke der CIBA-GEIGY würde rund 2000 Mitarbeiter betragen. Am stärksten betroffen wären dabei unsere Werke im Raume Basel. Dieser Abbau würde sich auf alle Mitarbeiterkategorien erstrecken; u.a. würden davon mehr als 400 Akademiker und Techniker erfaßt. Abgesehen von den nicht zu verantwortenden menschlichen und sozialen Konsequenzen für die direkt Betroffenen, hätte ein derart gravierender Eingriff in unsere Personalstruktur notwendigerweise auch Auswirkungen auf alle übrigen Mitarbeiter. Wir wären gezwungen, Teile der Produktionsanlagen stillzulegen. Da die Aufrechterhaltung eines gesunden Warengeschäftes zur Finanzierung unserer zentralen Tätigkeiten, wie vor allem Forschung und Entwicklung, Voraussetzung ist, müßten sich drastische Produktionsreduktionen direkt auf unsere Unternehmensstruktur auswirken.

Ich habe den Glauben, daß sich unser Volk in den bevorstehenden wirtschaftspolitischen Entscheidungen weder von Entwicklungen in unseren Nachbarländern beeindrucken, noch von unrealistischen Gefühlen leiten läßt und daß es sich zu einer Wirtschaftsordnung bekennen wird, die es schweizerischen Unternehmungen auch weiterhin gestattet, sich in der Schweiz und von der Schweiz aus in die weite Welt im Interesse unseres Landes weiter zu entwickeln.»

Infochemie

Generalversammlungen

SANDOZ AG

15. Mai 1974

Dem an der Generalversammlung genehmigten Bericht ist zu entnehmen, daß die Bilanzsumme gegenüber dem Vorjahr um 378 Millionen Franken oder 9% zugenommen hat. Der Umsatz des Stammhauses stieg von 1203 Millionen Franken im Jahre 1972 auf 1396 Millionen Franken im Jahre 1973.

Der Reingewinn beträgt Fr. 65 597 840.– und stieg gegenüber dem Vorjahr um Fr. 2 049 219.–. Die Bruttodividende per Aktie beträgt Fr. 65.–.

Neben dem Einführungsreferat des Präsidenten des Verwaltungsrates Dr. h.c. C.-M. Jaccottet beleuchtete Dr. Y. Dunant, Vizepräsident und Delegierter des Verwaltungsrates und Vorsitzender des Direktionskomitees, «Image»-Probleme und erhofft die dringend nötige positivere Einstellung der Öffentlichkeit gegenüber der Industrie. Er erläuterte sodann die mit dem Zehnjahresplan im Zusammenhang stehende Reorganisation der Konzernleitung. – Den Abschluß im besonderen erläuterte sodann J.P. Christen, Mitglied des Direktionskomitees für den Bereich Finanzen.

CIBA-GEIGY AG

30. Mai 1974

Der genehmigte Bericht über das Geschäftsjahr 1973 verzeichnet eine Steigerung des Konzernumsatzes um 1% auf 8154 Millionen Franken; bei Ausschaltung der 1973 erfolgten Paritätsänderungen beträgt die Zuwachsrate 14%. Der Umsatz des Stammhauses stieg um 13% auf 2981 Millionen Franken. Der Reingewinn der CIBA-GEIGY AG belief sich auf 112,9 Millionen Franken. Dem Vorschlag auf eine Dividende von Fr. 22.– pro Aktie bzw. Partizipationsschein auf das Aktien- und Partizipationsscheinkapital von 464 Millionen Franken wurde zugestimmt und Verwaltungsrat und Direktion Décharge erteilt.

Durch Tod ist Prof. Dr. A. Wettstein aus dem Verwaltungsrat ausgeschieden; ihren Rücktritt haben Prof. Dr. R. Geigy und Dr. E. Hockenjos gegeben; neu in den Verwaltungsrat wurde Dr. W.G. Stoll, bisher Mitglied der Konzernleitung der CIBA-GEIGY AG, gewählt.

In seiner Präsidialansprache beurteilte Dr. v. Planta, trotz der negativen Einwirkungen von Umweltfaktoren wie dem Zusammenbruch des internationalen Währungssystems, der Energie- und Rohstoffkrise und der Inflation, die Zukunft von CIBA-GEIGY optimistisch. Dabei verwies er auch auf die erfreuliche Geschäftsentwicklung im ersten Jahresdrittel 1974, in dem eine Umsatzzunahme von 20% gegenüber der Vergleichsperiode des Vorjahres zu verzeichnen war. Bezüglich der schlechten Börsenentwicklung der CIBA-GEIGY-Aktien sagte Dr. v. Planta, er glaube nicht, daß diese in einem direkten Zusammenhang zu Tätigkeit und Resultat der Firma stehe; sie sei primär die Folge des durch die steigenden Inflationsraten erschütterten Vertrauens der Anleger in Nominalwerte und der entsprechenden Flucht in die Sachwerte.

Dr. S. Koechlin ging als Vorsitzender der Konzernleitung auf die Diversifikationsprojekte des Unternehmens ein, deren wichtigstes – das Photogeschäft – so weit konsolidiert sei, daß es ab 1976 gewinnbringend arbeiten werde. Mit der Akquisition der Saatgutfirma Funk in den USA habe das Agrogeschäft von CIBA-GEIGY eine interessante Ausweitung erfahren, der im Hinblick auf das Ernährungsdefizit der Welt eine wichtige Rolle zukomme.

F. Hoffmann-La Roche Co. AG

19. Juni 1974

Die Jahresrechnung schließt mit einem Reingewinn von 68 084 Millionen Franken, gegenüber 70 537 Millionen Franken im Jahre 1972, ab. Die unveränderte Dividende beträgt 525 Franken je Aktie und Genußschein.

Der Roche-Konzern, zu dem über die beiden Stammgesellschaften F. Hoffmann-La Roche & Co. AG (Basel) und Sapac Corporation, Ltd. (New Brunswick, Kanada) an die 70 Fabrikations- und Ver-

kaufsgesellschaften mit einem Personalbestand von 35000 Mitarbeitern gehören, hat im abgelaufenen Geschäftsjahr einen konsolidierten Umsatz von 4617 Millionen Franken und einen «Gruppenerfolg» von 553 Millionen Franken erzielt. Es ist das erstemal, daß die Basler Gesellschaft, im Pharmasektor weltweit die führende Unternehmung, diese Verkaufs- und Gewinnzahlen bekanntgibt. Immerhin hatte Verwaltungsratspräsident Dr. A. W. Jann vor einem Jahr verlauten lassen, der Forschungsaufwand von 700 Millionen Franken (für 1972) entspreche rund 15% des Gesamtumsatzes, woraus sich ein Verkaufsvolumen von etwas mehr als 4,6 Milliarden Franken ermitteln ließ. Diese Angabe für das Vorjahr wird in dem eben veröffentlichten neugegliederten Rechenschaftsbericht bestätigt, denn es wird bemerkt, der Konzernumsatz habe 1973, in Schweizer Franken ausgedrückt, nur unwesentlich zugenommen; da jedoch mittlerweile eine erhebliche Aufwertung des Frankens gegenüber den meisten andern Währungen eingetreten ist, sei diese «Umsatzstagnation» nur eine scheinbare: Tatsächlich sei «eine deutlich verbesserte Gesamtleistung» erzielt worden. Da die Pharmapreise wegen der behördlichen Kontrollen, die zum Teil bis zur Preisblockierung gehen, meist nur unterproportional zur Teuerung angepaßt werden können, wird man aus dieser Formulierung schließen dürfen, daß das reale Verkaufsvolumen des Hoffroch-Konzerns weiter gestiegen ist.

Die Präsidialadresse des Präsidenten und Delegierten des Verwaltungsrates gibt weitere interessante und wertvolle Aufschlüsse. Im Zusammenhang mit den aktuellen Fragen der «multinationalen Gesellschaften» äußerte er: «Unsere eigenen Erfahrungen könnte ich dahin zusammenfassen, daß die Multinationalität im wesentlichen in einer Multiplikation, ja in einer Potenzierung der Schwierigkeiten besteht, weil eine Vielzahl nationaler Regierungen darauf aus ist, am Fortschritt teilzuhaben, ohne daran auch in angemessener Weise beizutragen. Diese Haltung ist leider in alten Industriestaaten ebenso verbreitet wie bei den Entwicklungsländern. Auch die Schweiz darf sich nicht rühmen, über diesen Egoismus erhaben zu sein. Im Gegenteil, denn in der schweizerischen Politik gewinnen Kreise an Einfluß und Gewicht, welche die Vorteile der im Lande ansässigen international tätigen Gesellschaften ganz selbstverständlich beanspruchen, aber gleichzeitig die Entwicklung dieser Firmen hemmen oder gar das Rad zurückdrehen wollen, wobei Schlagworte wie Überfremdung oder Umweltschutz die sachlichen Argumente ersetzen. – Die Verhaltensweise der multinationalen Unternehmungen, die Anlaß zu so herber Kritik gegeben hat und noch gibt, läßt sich zum größten Teil aus der Abwehr existenzbedrohender nationaler Egoismen erklären. Womit ich nicht gleich auch sagen möchte 'tout comprendre' bedeute in jedem Falle auch 'tout pardonner'.»

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Hochreines Wasser zur Reagenzienbereitung

«Milli-Q»-Systeme erzeugen hochreines Wasser zur Reagenzienbereitung, dessen Qualität über den Anforderungen des College of American Pathologists und der American Chemical Society liegt.
Diese Normen fordern Wasser mit einem Reinheitsgrad, der gewährleistet, daß das Wasser keine Verunreinigungen enthält, die das Ergebnis chemischer und biologischer Untersuchungen beeinträchtigen. Diese hohen Anforderungen können weder durch Destillation noch durch Vollentsalzung allein erfüllt werden.
«Milli-Q»-Systeme bestehen aus einer Kombination der wirksamsten Reinigungsverfahren in Form von kompakten Laboratoriumsgeräten. Es wird mit destilliertem Wasser, vollentsalztem Wasser oder mit Wasser, das mit einer «Milli-Q 3»-Anlage aufbereitet wurde, gespeist und erzeugt mit Hilfe einer Aktivkohlepatrone, zweier Ionenaustauscher und eines 0,22 μm-Millipore-Patronenfilters hochreines Wasser.



Das «Milli-Q 3»-System reinigt Leitungswasser bis zu dem für die Verwendung im Laboratorium erforderlichen Reinheitsgrad. Dieses System besteht aus einer Umkehr-Osmose-Einheit und einer Vorfilterpatrone. Es erzeugt aus Leitungswasser hochreines Wasser zur Reagenzienbereitung von besserer Qualität als destilliertes Wasser.
Das Millipore-Bulletin 414 mit einer ausführlichen Beschreibung der «Milli-Q»-Systeme kann kostenlos von Millipore AG, Thalwiesenstraße 1, 8302 Kloten, bezogen werden. Tel. (01) 814 13 63–65.

Ein Unternehmen im Dienste der Schweizer Industrie

Anläßlich der Einweihung des neuen Gebäudes der Firma Alfa-Laval Wenger AG fand in den neuen Räumlichkeiten in Kloten eine kleine Feier statt. Das 1926 gegründete Unternehmen ist seit 1967 eines von drei Schweizer Unternehmen, die zur schwedischen Alfa-Laval-Gruppe gehören. Die Fertigung in den Konzernfabriken besteht heute in erster Linie aus Separierausrüstungen, Pumpen, wärmetechnischen Apparaten, Kühlmaschinen und Verdampfern sowie aus vollständigen Anlagen und Verfahren für die Lebensmittel- und Getränkeindustrie, die Schiffahrt, die metallverarbeitende und die chemische Industrie, für Kraftwerke und Gewässerschutz.
Der Gruppenumsatz betrug 1973 etwa 2 Milliarden Franken (wovon 40 Millionen auf die Schweiz entfallen). Das Unternehmen besteht heute aus 54 Konzernfirmen, 32 eigenen Werken und 50 Generalvertretungen. Dank einem großen Beitrag zur Lösung vieler brennender Probleme in der Lebensmittelversorgung, der Energiebeschaffung und im Umweltschutz wird das Unternehmen auf für die Zukunft gute Aussichten haben. A.M.

Pyrogent ®

In *Chimia 28* (1974) 313 (Juniheft 1974) wird unter dem Namen «Pyrogent» auf ein Lysat hingewiesen, das als Reagens zur Pyrogen-Kontrolle eingesetzt werden kann. Es hat sich eine irreführende Formulierung eingeschlichen. Statt des Satzteils «um bekannte Produkte vollständig zu ersetzen» muß der ganze Satz lauten: Die Arbeiten können noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden, um «Pyrogent» generell als Ersatz für den U.S.P.-XVIII-Test am Kaninchen anzuerkennen. Immerhin hat die F.D.A. den In-vitro-Test mit dem neuen Reagens als geeignete Pyrogen-Kontrollmethode bereits für viele Produkte gutgeheißen. Die betreffenden Empfehlungen stehen zur Verfügung.

Oryx Pharmazeutika AG, Postfach 244, 8025 Zürich

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Peter Frey, stud., Bürglenstraße 64, 3006 Bern
Dr. Imré Forgò, Am Stausee 27, 4127 Birsfelden
Peter Mattmann, dipl. Chem. ETH, Restelbergstraße 90, 8044 Zürich

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

Chronik

Wechsel im Redaktionssekretariat der *Chimia* – Rücktritt von Frau Therese Buser

Ende Juni hat Frau Th. Buser die Betreuung des Redaktionssekretariates, welche seit 1960 bei ihr lag, aufgegeben, um die Zeit, die ihr ihre Hausfrauenpflichten übriglassen, ganz für die biochemisch-analytische Laborarbeit am kantonalen Insel-Spital, die sie kürzlich übernommen hat, einsetzen zu können.

1956 hatte Prof. Dr. W. Buser, damals Extraordinarius am anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern, die Redaktion der *Chimia* übernommen. Bei dieser nebenamtlichen Tätigkeit wurde er von Anfang an durch seine Gattin unterstützt. Die gemeinsame Arbeit dauerte kaum 4 Jahre, denn 1959 erlag Professor Buser in kurzer Zeit einer Leukämie.

Einige Monate sorgte Frau Buser allein für das Erscheinen der *Chimia*-Hefte, bis anfangs 1960 der eine der beiden heute verantwortlichen Redaktoren (H. N.) die Redaktion des wissenschaftlichen Teiles übernahm. Gleichzeitig wurde ein Redaktionssekretariat geschaffen und der Witwe des verstorbenen Redaktors übertragen. Bis 1970 hat Frau Buser die Rubriken «Chronik» und «Informationen» ganz selbständig zusammengestellt und außerdem dem Redaktor viele weitere Arbeiten abgenommen. Auch für die seit 1971 inhaltlich erweiterte *Chimia* war Frau Buser eine vorbildliche Mitarbeiterin.

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, der Verlag Sauerländer AG und ganz besonders die beiden Redaktoren der *Chimia* danken Frau Therese Buser für ihre durch all die Jahre mit Kompetenz und größter Zuverlässigkeit geleistete Arbeit.



Frau Therese Buser
Redaktionssekretärin der *Chimia*
1960–1974

Am 1. Juli 1974 hat Fräulein Marlise Zesiger, hauptamtlich Direktionssekretärin am Institut für organische Chemie der Universität Bern, das Redaktionssekretariat übernommen (Postadresse: Erlachstraße 9a, Postfach 89, CH-3000 Bern 9; Telefon 031 65 80 71).

Ehrungen

Conrad-Preis des SVCC. Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen verlieh den Conrad-Preis *Noël De Plasse*, Ingénieur H. E. I., licencié ès-Sciences, Roubaix, Frankreich. Die Auszeichnung erfolgte in Würdigung seiner grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet des Transferdruckes, welche eine Strukturwandlung in der Textilveredlungsindustrie eingeleitet haben. Sie ermöglichen die Vereinfachung von Arbeitsabläufen und bringen einen Beitrag zur Lösung der ökologischen Probleme.

Preis Umwelt 72. Der mit 100000 Franken dotierte, von der «Banque de Paris et des Pays-Bas (Suisse) SA» gestiftete Preis «Umwelt 72» ist vom Vizedirektor des Eidgenössischen Amtes für Umweltschutz, PD Dr. Bruno Böhlen, dem Aargauer Industriellen *Raimond Jetzer* verliehen worden, der ein Verfahren für die Wiederverwendung von Kehricht zur Herstellung von Bauplatten entwickelt hat. Der Preis wird alle zwei Jahre für einen in der Schweiz erbrachten Beitrag zum Umweltschutz verliehen. Die Jury, der u. a. Ständerat Olivier Reverdin und Preisüberwacher Leo Schürmann angehören, hatte rund 200 Arbeiten zu bewerten. Der Preisgewinner Raimond Jetzer hat die grundlegenden Voraussetzungen geschaffen, um mit einem industriellen Verfahren aus Industrie- und Haushaltabfällen Fasermaterial zu gewinnen, das zu Preßplatten verarbeitet werden kann, welche im Baugewerbe Verwendung finden. Preisthema für 1976 ist die Lärmbekämpfung.

Prof. Dr. *Hanns Fischer*, Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Zürich, erhielt die Centenary-Medaille der Chemical Society London.

Ernennungen

Universität Basel. PD Dr. phil. *Iris Zschokke-Gränacher* wurde zur außerordentlichen Professorin für angewandte Physik ernannt.

Universität Bern. Auf den 1. Oktober 1975 wird Prof. Dr. *R. Scheffold* die Direktion des Instituts für allgemeine und spezielle organische Chemie übernehmen. Bis zu diesem Zeitpunkt bleibt Prof. Dr. *H. Nitschmann* amtierender Direktor. – Zum Nachfolger des verstorbenen Prof. Dr. Roland Richterich wählte der Verwaltungsrat des Inselspitals Bern PD Dr. med. *J. P. Colombo* zum Direktor des Chemischen Zentrallaboratoriums des Inselspitals Bern. – Auf den 1. Oktober 1974 wird ein Ordinariat für Biochemie errichtet, da dieses Fach nach dem neuen Studienplan Chemie zu einer selbständigen Studienrichtung geworden ist. Der Inhaber des neuen Ordinariats wird mit der Aufgabe betraut, in Zusammenarbeit mit biochemisch orientierten Kollegen der organischen und medizinischen Chemie und der Biologie den Haupt- und Nebenfachunterricht in Biochemie neu zu organisieren und selbst zu diesem Unterricht beizutragen.

Universität Fribourg. Dr. *Theodor Voelker* und Dr. *Henri Ramuz* wurden mit Lehraufträgen am Institut für organische Chemie betraut.

ilmac
6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie
4. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsreihen)
10. bis 14. September 1974 in Basel

Universität Genf. Die folgenden außerordentlichen Professoren wurden zu Ordinarien befördert: Dr. *Pierre Buri* für galenische Pharmazie; Dr. *Bernhard Giovannini* am Département des physique de la matière condensée; Dr. *Marcel Guenin*, Dr. *Louis Martinet* und Dr. *Constantin Piron*, alle am Département de physique théorique.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *Kurt Grob* erhielt die Venia legendi für das Lehrgebiet «Hochauflösende Gaschromatographie».

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Die EPF Lausanne verfügt ab Wintersemester 1974/75 über eine neue Abteilung, in der jährlich 17 bis 33 Hochschulabsolventen als Ingenieure für Materialwissenschaften ausgebildet werden sollen. Die schweizerische Wirtschaft beabsichtigt ihrerseits, ab 1976 350 bis 600 neue Stellen für diese Akademiker zu schaffen. Das Ausbildungsprogramm erstreckt sich über vier Jahre, wovon die ersten zwei die Grundkenntnisse in Chemie, Physik und Mechanik vermitteln. Hieran schließt sich ein zweijähriges Spezialstudium. Die Studenten werden sich vor allem mit Problemen der Metallurgie, des Tiefbaus, mikrotechnischer Apparaturen und der medizinischen Technik zu befassen haben.

Todesfall

Am 8. Juni 1974 ist Dr. *Edwin Ziegler*, Zollikerberg, verstorben. Dr. Ziegler war von 1953 bis 1956 Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Ein Nachruf folgt in der Augustnummer der *Chimia*.

Veranstaltungen

Inland

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

154. Jahresversammlung

11. bis 13. Oktober 1974 in Neuenburg

unter Teilnahme der schweizerischen naturwissenschaftlichen Fachgesellschaften mit dem allgemeinen Thema: «Der Strukturbegriff» sei für den Chemiker auf den Vortrag vom Samstag, 13. Oktober, 15.00 Uhr, von Prof. Dr. M. Fétizon, Laboratoire de stéréochimie, Paris-Orsay, «Le problème de la structure en chimie organique», aufmerksam gemacht.

Auskünfte: Prof. Dr. R. Tabacchi, Institut de Chimie, avenue de Bellevaux 51, 2002 Neuchâtel, Tel. 038/25 28 15.

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

3e Cours post-grade en génie de l'environnement

en langue française, destiné aux diplômes des disciplines scientifiques des hautes écoles et universités, organisé avec le concours de l'Organisation Mondiale de la Santé

Objectif du cours:
former des spécialistes capables de traiter les problèmes:
- de l'évacuation et de l'élimination des déchets solides, liquides et gazeux
- de la réduction à la source de la production de ces déchets
- du traitement de ces déchets à la fois pour diminuer la charge polluante qu'ils provoquent et pour économiser les ressources par récupération et recyclage

Programme:
350 h. de cours en écologie, hygiène du milieu, technologie des déchets, droit et administration, économie, sociologie et analyse des systèmes
50 h. de séminaires interdisciplinaires
Travaux pratiques d'écologie
Excursions techniques
Travaux en équipe (2–4 étudiants)
Recherche post-garde en équipe (3 mois, 2–4 étudiants)

Durée: 12 mois à plein temps

Début du cours: 6 janvier 1975

Délai d'inscription: 1er octobre 1974

Certificat de 3e cycle: remis aux participants ayant fourni des travaux suffisants

Adresse pour renseignements et inscription: Professeur Yves Maystre, Institut du génie de l'environnement, EPF-L, 61, avenue de Cour, CH-1007 Lausanne

Comptoir Suisse

vom 7. bis 22. September

Vom 7. bis 22. September wird das 55. Comptoir Suisse, die nationale Herbstmesse von Lausanne, stattfinden; sein diesjähriges Thema lautet: «Unterwegs zu dieser neuen Welt.»
Die 2500 Aussteller, die sich jedes Jahr getreulich wieder in den Hallen des Palais de Beaulieu einfinden, werden den Akzent auf die Neuheiten und Verbesserungen legen, die die Schweizer Produktion Jahr um Jahr kennzeichnen und ihren Ruf festigen.

First International Conference on Conversion of Refuse to Energy

Montreux, Switzerland, November 3–5, 1975

Unter dem Patronat führender Ingenieur- und Umweltschutzorganisationen findet vom 3. bis 5. November 1975 in Montreux die erste internationale Konferenz über die Umwandlung von Haus- und Industriemüll in Energie statt.
Die Tagung wird Aspekte der Umwandlung von Müll in Energie, die praktische Anwendung und den technischen Fortschritt hervorheben. Themen, wie Verfahren, Wirtschaftlichkeit der Umwandlung, Rückgewinnung von Rohmaterial, Umweltschutzaspekte und Folgen bzw. Einfluß auf die Allgemeinheit, werden während der Sitzungen behandelt. Eine kleine Ausstellung ist geplant.
Das Treffen wird gemeinsam vom World Environment and Resources Council, dem Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), der American Society of Mechanical Engineers (ASME) und dem United States Environment and Resources Council unter zusätzlicher Beteiligung von anderen wissenschaftlichen Institutionen sowie Umweltschutzorganisationen gefördert.
Im Planungs- und Programmausschuß der Konferenz befinden sich Repräsentanten von Europa, Asien, Australien und Nordamerika. Vorsitzender der Konferenz ist Prof. Dr. Nikolas Kirov, Leiter des Department of Fuel Technology der Universität von New South Wales in Sydney, Australien, eine anerkannte Autorität auf dem Gebiet der Müllverbrennung und Energiegewinnung durch Müllverbrennung.
Die Leitung des Programm-Komitees hat Prof. Dr. Fritz Widmer, Vorsteher des Instituts für Verfahrenstechnik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Schirmherr der Konferenz ist Prof. Dr. Dr. h. c. Peter Graßmann, ebenfalls von der ETH Zürich. In den Vereinigten Staaten wird der Programmunterausschuß von W. K. MacAdam, Repräsentant des Unites States Environment and Resources Councils und Mitglied des IEEE und der ASME, geleitet. Ein allgemeiner Aufruf zur Einreichung von Unterlagen für die Konferenz 1975 wird demnächst erfolgen.
In der Zwischenzeit können Anfragen von Interessenten und Autoren an die folgende Adresse gerichtet werden: Prof. Dr. Fritz Widmer, Institut für Verfahrenstechnik, Eidgenössische Technische Hochschule, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich, Schweiz.

Berichte Informationen

Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie:
Ja zur Partizipation, nein zur Mitbestimmung

An die dreihundert Mitglieder und Gäste nahmen am 27. Juni 1974 an der Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie unter dem Vorsitz von Dr. Yves Dunant (Basel) teil, der zum Ehrenmitglied ernannt wurde. Ab 1975 wird Dr. h. c. Dr. Louis von Planta (Basel) als Präsident amtieren.

Für seine letzte Präsidialansprache hatte Dr. Yves Dunant das Thema «Der Mensch im Unternehmen» gewählt. Er stellte dabei namentlich fest, daß die «Forderungen des Menschen gegenüber dem Unternehmen gewachsen, und daß Phantasie und Kreativität viel mehr verbreitet sind, als man gewöhnlich annimmt. Dies hat die Unternehmensleiter mehr und mehr bewogen, ihre Mitarbeiter am Geschäftsgang teilnehmen zu lassen. In einer Reihe von Unternehmen, vor allem auch innerhalb der chemischen Industrie, wurden ernsthafte Anstrengungen gemacht, um Kader und Angestellte aller Stufen vermehrt am Unternehmen zu beteiligen.»

Sodann kommt Dr. Dunant auf die am deutschen Modell orientierte Mitbestimmungsinitiative der schweizerischen Gewerkschaften zu sprechen, die die paritätische Mitbestimmung in der Unternehmungsleitung, d. h. in den Verwaltungsräten, fordert, und stellt fest, «hier gehe es nicht mehr um Partizipation, sondern schlicht und einfach um eine teilweise Enteignung, wenn man davon ausgehe, daß Kapital und Arbeit zu gleichen Teilen das Unternehmen leiten sollen».

Dr. Dunant sieht darin wesentliche Nachteile, wie etwa die «Verpolitisierung» des Entscheidungsprozesses – der damit entsprechend langsamer und schwerfälliger würde –, ferner das Fehlen genügender Diskretion in der Geschäftsführung und die Erschwerung der Existenz der Personalkommissionen; dies würde dazu führen, daß eine Minderheit des Personals – nämlich die einer Gewerkschaft angehörenden Mitarbeiter – größere Rechte gegenüber den andern hätten. «Schließlich», äußert er sich weiter, «geht die von den schweizerischen Gewerkschaften geforderte Mitbestimmung weiter als jedes andere in den westlichen Ländern verwirklichte Modell. Deshalb wehren wir uns gegen die Mitbestimmung auf Verwaltungsratsebene und vor allem gegen die offene Absicht, unser Wirtschaftsgefüge von Grund auf zu verändern.»

Dr. Dunant betont, daß hier in keiner Weise Stimmung gegen die Gewerkschaften gemacht werden solle und daß weitere Verbesserungen in der Tat durchaus möglich seien, doch würde die Mitbestimmung nicht zu einer Lösung dieser Probleme führen. Im übrigen seien von Arbeitgeberseite überraschend viele Vorstöße gemacht worden.

Der Führungsstil habe sich grundlegend geändert: früher ausgesprochen autoritär, ist er heute mehr partizipativ geworden. «Diese Führungsmethode, bei der die Mitarbeiter jeweils an den Entscheidungen auf der nächsthöheren Stufe teilnehmen, bringt bessere Entscheidungen, gestattet den Mitarbeitern, sich mehr mit ihrer Arbeit zu identifizieren, und trägt dazu bei, die Lebensqualität innerhalb des Unternehmens zu verbessern.»

Abschließend erwähnt der Referent die nicht immer leicht zu bewältigenden Aufgaben des Leiters eines heutigen Unternehmens, der mitunter eine Anzahl Pflichten gegenüber dem öffentlichen Leben zu erfüllen hat, namentlich durch die Vertretung seiner Gesellschaft oder seines Standes in Berufsverbänden und Dachorganisationen; dadurch sind die internen Kontakte der leitenden Kräfte zu ihren Mitarbeitern unzureichend geworden. Eine Lösung dieses Problems liegt darin, die Zeitspanne, in der ein Unternehmensleiter in den erwähnten Berufsorganisationen tätig ist, auf einige Jahre zu beschränken. Ein begrenztes Engagement wird es ihm gestatten, dem Menschen im Unternehmen mehr Zeit zu widmen, der, «auf welcher Stufe er immer steht, sich als Teil eines Ganzen fühlen möchte».

Nach der Präsidialansprache haben die Mitglieder der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie eine teilweise Revision der Statuten vorgenommen, die verschiedenen Berichte gutgeheißen und den Vorstand neu gewählt. Mit großem Interesse folgten schließlich die Anwesenden den Ausführungen von Botschafter Dr. P. Jolles, Direktor der Handelsabteilung des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartements, den Ausführungen zum Thema «Staat und Unternehmertum vor den neuen Aufgaben der Weltwirtschaft».

Infochemie

Stiftung für Forschung und Ausbildung in der Galvanotechnik

Wie im Jahre 1972 führt die Stiftung wiederum einen Forschungswettbewerb durch und möchte alle, welche auf dem Gebiete der Galvanotechnik Forschungsarbeiten durchführen, einladen, am Wettbewerb teilzunehmen.

Laufzeit des Wettbewerbs: 1. Juli 1973 bis 30. Juni 1975. Ablieferungstermin («Stichtag») für den Wettbewerb ist der 30. Juni 1975. Der Preis beträgt Fr. 7000.– und wird anläßlich der Internationalen Tagung «Surface 1975» in Basel verliehen werden.

Auskünfte und Reglement erhältlich bei der Geschäftsstelle: Neuengasse 5, 3000 Bern, Telefon 031 222261/223610.

6. Interkama 1974

10. bis 16. Oktober 1974, Düsseldorf

Die Erfahrungen der letzten Interkama – Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik – haben bestätigt, daß eine Ergänzung der bevorzugt kommerziell orientierten Ausstellung durch eine Sonderschau wissenschaftlicher Institutionen wesentlich zur Belebung dieser Veranstaltung beiträgt.

In diesem Jahr haben u. a. Hochschulinstitute aus Aachen, Bochum, Braunschweig, München und Stuttgart, die beiden deutschen Großforschungszentren Jülich und Karlsruhe, die Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), die Fraunhofer-Gesellschaft e. V. sowie das Battelle-Institut ihre Beteiligung an der Sonderschau zugesagt.

Damit wird einem Wunsch des Veranstalters entsprochen, neben den Möglichkeiten, die der Kongreß bietet, auf breiter Grundlage den Gedanken- und Erfahrungsaustausch zwischen anwendungsorientierter Forschung und der Wirtschaft zu vertiefen sowie auch interessierten jungen Besuchern im Vorstudien- und Studienalter Gelegenheit zu geben, sich mit Interkama-bezogenen wissenschaftlichen Fragestellungen bekanntzumachen.

In diesem Jahr werden die ausstellenden Institute und Forschungszentren mit über 30 Exponaten vertreten sein, die einen Überblick über die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten moderner Verfahren der Meßtechnik und Automatik vermitteln. Dabei nimmt die Darstellung neuentwickelter Methoden und Geräte, unter anderem aus den relativ jungen Bereichen der Biomedizin, der Areobiologie und der Optoelektronik, einen breiten Raum ein. Außerdem werden ein Fernsehsystem zur Längen- und Temperaturbestimmung sowie ein von allen Umgebungseinflüssen unabhängiges Rauschthermometer, ein Supra-Verstärker-System und Synchron-Leistungsantrieb mit Quarzsteuerung vorgestellt.

Die Präsentation zerstörungsfreier Werkstoffprüfverfahren, wie zum Beispiel durch Ultraschall bei Reaktorstählen, sowie neue meßtechnische Verfahren zur Früherkennung von Fehlern und Schäden unterstreichen die Bemühungen der Forschung, der Industrie schnellere und wirtschaftlichere Methoden und Geräte der Materialprüfung zur Verfügung zu stellen.

Erstmalig werden die Besucher der Sonderschau auch mit einem von der Bundesregierung geförderten Projekt «Rechnergestütztes Entwickeln und Konstruieren» bekanntgemacht, das Programme zur Bestimmung von Funktion und Arbeitsprinzip einer Werkzeugmaschi-

nen-Konstruktion sowie zu deren Berechnung und Gestaltung bzw. der Erstellung von Arbeitsunterlagen umfaßt.
Aus dem Bereich der Chemie wird unter anderem ein Hochdruckionenaustauscher-System zum Trennen organischer und anorganischer Substanzen gezeigt werden. Abschließend seien noch aus der Vielzahl der Themen und Exponate eine Röntgenfluoreszenz-Bohrlochsonde zur Erzprospektion sowie ein verbrennungstechnischer Versuchsstand genannt. WML

Schweizerische Gesellschaft Pro Technorama

Aus dem Jahresbericht 1973

Die Betriebsrechnung schloß erstmals mit einem Rückschlag ab, der auf den Aufwand für die Informationskampagne zur Abstimmung zurückzuführen ist. Trotzdem konnte unsere Gesellschaft wiederum einen Beitrag von 60000 Franken an die Betriebskosten der Stiftung Technorama der Schweiz leisten.
Das wichtigste Ereignis des Berichtsjahres war zweifellos die Volksabstimmung in der Stadt Winterthur am 23. September, in der die Stimmbürgerinnen und Stimmbürger den folgenden vom Stadtrat beantragten Beitragsleistungen an die Stiftung Technorama der Schweiz zustimmten:

- Gewährung eines unentgeltlichen Baurechts auf einem Terrain von rund 50000 m² an der Frauenfelderstraße (Landwert rund 5 Millionen Franken) für 99 Jahre;
- Gewährung eines Baubeitrages von maximal 2,5 Millionen Franken;
- Gewährung einer Defizitgarantie an die Betriebskosten von 200000 Franken.

Diese Beschlüsse erhalten Gültigkeit, sofern der Bund einen Beitrag von 6 Millionen Franken und der Kanton einen solchen von 5 Millionen Franken leisten.
Nach der Volksabstimmung in Winterthur befaßte sich der Regierungsrat des Kantons Zürich mit dem Kreditbegehren der Stiftung Technorama der Schweiz. Er stellte im Dezember des Berichtsjahres Antrag an den Kantonsrat, der Stiftung folgende Beiträge zu gewähren:

- 5 Millionen Franken an den Bau des Technoramas der Schweiz in Winterthur;
- 200000 Franken pro Jahr als Defizitgarantie der Betriebskosten.

Der Kantonsrat hat am 25. März 1974 diesem Antrag mit 104 zu 0 Stimmen zugestimmt.
Die «Fachgruppe Sammelgut» stand der Stiftung weiterhin für Fragen der Äufnung der Sammlung bzw. zum Ausscheiden unvollständiger, beschädigter oder im Doppel vorhandener Objekte beratend zur Seite.
Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Abteilung XII A der Technischen Hochschule Zürich konnten im Sommersemester wieder technikgeschichtliche Vorträge durchgeführt werden. Der vorgesehene Lehrstuhl für die Geschichte der Technik ließ sich infolge der Sparmaßnahmen des Bundes jedoch noch nicht verwirklichen. T.

Erdgas und Erdöl in der Antarktis

Im vergangenen Jahr stieß ein Tiefseebohrschiff bei einer wissenschaftlichen Expedition im antarktischen Roßmeer auf eine Gasblase. Das Sedimentgestein unter der Eisdecke des Roßmeeres wird von Fachleuten als erdgas- und erdölhöffig bezeichnet.
Die für die Forschungsarbeiten der USA in der Antarktis zuständige National Science Foundation plant nun eine Suche nach erfolgversprechenden Bohrstellen. Für das über fünf Jahre laufende Explorationsprogramm steht ein Budget von 12 Milliarden Dollar zur Verfügung. Zuerst soll eine geologische Bestandesaufnahme des gesamten Unterseeschelfs mit der Westseite des Kontinents erfolgen. Der Kontinentalschelf ist hier am leichtesten zugänglich. Fachleute schätzen die Vorräte an Erdgas in der Antarktis auf über 3200 Milliarden m³, diejenigen an Erdöl auf über 7,5 Milliarden t. Mitarbeiter der National Science Foundation vertreten die Ansicht, daß mit der Förderung dieser Erdgas- und Erdölvorkommen in etwa zehn bis zwanzig Jahren begonnen werden kann. Allerdings wären bis dahin noch immense Schwierigkeiten zu überwinden. Für den Transport von Bohrausrüstungen und anderen Gütern müßten Eisbrecher ständig Fahrrinnen im Eismeer freihalten. Offshore-Bohrplattformen würden durch Eisberge bedroht. Ständige Schneestürme und extrem tiefe Temperaturen schaffen wenig gemütliche Arbeitsbedingungen. Aber auch politische Probleme wären noch zu lösen, bevor an die Förderung von flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen oder auch an eine Ausbeute der ebenfalls vorhandenen großen antarktischen Kohle-, Kupfer-, Eisen- und sonstigen Minerallagerstätten gedacht werden kann. Die bestehenden internationalen Verträge regeln nämlich wohl die Erforschung der Antarktis, nicht aber die wirtschaftliche Nutzung ihrer Bodenschätze. Usogas

Erstmalige Demonstration der Gewinnung künstlicher Diamanten in Europa

Diamanten sind seit Jahrtausenden als Schmuck in der Technik und als wertbeständige Geldanlage bekannt.
Ein Großteil des Weltbedarfs an Industriediamanten zu Schleif- und Schneidezwecken wird heute künstlich hergestellt. Dabei handelt es sich nicht etwa um irgendein Ersatzprodukt mit diamantähnlichen Eigenschaften, sondern um Diamanten, die sich stofflich und in der Kristallgitterkonfiguration von den Naturdiamanten nicht unterscheiden.
Kürzlich wurde in London anläßlich eines Vortrages über die Diamantensynthese vor der «Royal Institution of Great Britain», der 1799 gegründeten «Gesellschaft zur praktischen Förderung nützlicher mechanischer Erfindungen», erstmals in Europa die Herstellung von Diamanten öffentlich vorgeführt.
Kernstück der Anlage ist eine elektrisch heizbare Druckkammer. In diese wird Graphitpulver eingebracht, das auf 1300 °C erhitzt und gleichzeitig mit einem Druck von 53 t/cm² komprimiert wird. Innerhalb weniger Minuten entstehen so aus dem schmutzigschwarzen Pulver Diamanten von strahlender Reinheit. Das Fabrikationsgeheimnis beruht auf der Heiztechnik und auf gewissen hochkomplexen chemischen Vorgängen, die erforderlich sind, um die Kohlenstoffatome in das gewünschte Kristallgitter zu zwingen.
Schon Sir Humphry Davy zeigte 1813, daß diese aus Kohlenstoff bestehen. Michael Faraday, dessen Forschungen auf dem Gebiete der Elektrizität bahnbrechend waren, versuchte 1848 Diamanten zu synthetisieren, und Sir James Dewar, der Erfinder der Dewar-Flasche, bewies, daß Diamanten in flüssigem Sauerstoff verbrennen. Künstliche Diamanten erreichen im allgemeinen höchstens die Größe eines Sandkörnchens, was für industrielle Verwendungszwecke durchaus genügt. Es ist allerdings auch möglich, solche herzustellen, die genügend groß sind, um zu Schmucksteinen geschliffen zu werden. Trotzdem besteht vorläufig keine Gefahr, daß derartige Steine einen Preiszusammenbruch auf dem Diamantenmarkt hervorufen werden. Die Herstellung genügend großer künstlicher Diamanten ist so aufwendig, daß diese letzten Endes teurer sind als Naturdiamanten.



Dr. A. Bueche, Forschungsleiter der amerikanischen General Electric Company, erläutert Sir George Porter, dem Vorsitzenden der Royal Institution, ein Detail der «Diamantenpresse».

Bücher

Orbital Symmetry

A Problem-Solving Approach. By *E. Lehr* und *A. P. Marchand.* X + 190 pages. Academic Press, New York/London 1972. Paperback $ 4.95.

En chimie organique, l'événement le plus important et de vaste portée de ces dernières années a été sans conteste la formulation des règles de Hoffmann-Woodward. Depuis 1965, le nombre des travaux qui essaient de confirmer ou d'infirmer ces règles ne cesse de croître. En 1970, les auteurs eux-mêmes ont publié des exemples de ces règles et de nombreux articles ont paru sur leurs aspects pédagogiques et de prédiction. Le présent ouvrage, par un choix d'exemples tirés de la littérature récente, illustre essentiellement les quatre grandes classes de réactions, à savoir les réactions électrocycliques, sigmatropiques, péricycliques et de cycloadditions. Quarante-neuf pages sont consacrées à la partie théorique et cent-trente à la discussion des diverses réactions. – A mon avis, les auteurs ont pleinement réussi à rédiger un livre clair et précis, très bien imprimé et dont les dessins sont excellents. Il représente une réelle valeur pédagogique et, de plus, son prix est très abordable. C. W. Jefford

Organic Chemistry of Life

Readings from *Scientific American.* 452 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1973. Broschiert $ 6.95.

Welcher Chemiker kennt nicht die herrliche Monatszeitschrift *Scientific American,* die das ganze Spektrum der Wissenschaften, vorwiegend aber der Naturwissenschaften, mit aktuellen Artikeln bestreicht, die zwar von Spezialisten, aber nicht für Spezialisten geschrieben sind, sondern für einen sehr weiten Kreis interessierter Gebildeter? – Melvin Calcin und William A. Pryor haben eine Einführung mit einer Inhaltsübersicht geschrieben und berichten über ihre sehr positiven Erfahrungen in der Verwendung dieser Artikel als zusätzliches stimulierendes Lehrmittel – neben Lehrbüchern – im Hochschulunterricht für Biologen und Chemiker. – Erst wenn wieder eine Artikelsammlung wie die vorliegende erscheint, merkt man, wie systematisch die Redaktoren der Zeitschrift die Themen wählen und wie sie immer wieder die besten Kenner dieser Themen als Autoren zu gewinnen wissen. Tatsächlich findet sich auch bei dieser Sammlung eine ganze Reihe Nobelpreisträger unter den Autoren. – Die total 47 Artikel sind in den Jahrgängen 1954 bis 1973 des *Scientific American* entnommen. Sie sind thematisch in vier Sektionen geordnet:

I Biologische Regulatoren (15 Artikel)
II Molekulare Architektur (13 Artikel)
III Zellarchitektur (3 Artikel)
IV Chemische «Biodynamics» (16 Artikel)

Jede Sektion beginnt mit einer Einleitung, die auch eine Aufzählung zahlreicher anderer *Scientific-American*-Artikel enthält, die eine Beziehung zum Thema aufweisen. – Wertvoll ist schließlich die Bibliographie am Schluß des Buches, denn hier werden vor allem neuere Monographien und Übersichtsartikel zitiert, die zum Teil längere Zeit nach dem Artikel erschienen sind, dem sie thematisch angehören. – Die Faksimilereproduktion der Originalartikel ist offensichtlich im Offsetverfahren erfolgt; der Druck ist gut, sogar was die Farben anbetrifft, aber doch nicht ganz so schön wie in den Heften der Zeitschriften. – Jeder Freund des *Scientific American* wird auch diesen Thema-Sammelband freudig begrüßen. Hs. Nitschmann

Depots für wissenschaftliche Bücher

Um Naturwissenschaftern die Möglichkeit zu bieten, sich schnell und umfassend über Neuerscheinungen oder bewährte Standardwerke des Verlags Chemie und des Physik-Verlags zu informieren, wurden zunächst in 35 Städten (vorwiegend Universitätsstädten) in den führenden Buchhandlungen sogenannte *Depots* eingerichtet. Die Depotbuchhandlungen führen alle gängigen Titel der beiden Verlage und können bereits zwei Tage nach Erscheinen eines neuen Werkes allen Interessenten Exemplare vorlegen. Dadurch soll erreicht werden, daß sich die Naturwissenschafter regelmäßig ohne Kostenaufwand über die Fachliteratur der beiden Verlage informieren können.

In der Schweiz werden die beiden folgenden Buchhandlungen solche Depots einrichten: Buchhandlung Wepf & Co., 4001 Basel, und Buchhandlung Freihofer AG, 8006 Zürich.

Weitere eingegangene Bücher

Chemiker-Kalender. Herausgegeben von *H. U. v. Vogel.* 2., neubearbeitete Auflage von *Claudia Synowietz.* IX + 606 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 28,–

Variational Methods Applied to Problems of Diffusion and Reaction. Von *W. Strieder* und *R. Aris.* IX + 109 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Cloth DM 36,-

Progress in Molecular and Subcellular Biology, Vol. 3. Managing Editor: *F. E. Hahn.* VII + 251 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Cloth DM 66,–

Photochemistry. Topics in Current Chemistry, Vol. 46. Managing Editor: *F. Boschke.* IV + 236 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Cloth DM 68,–

Metal Bonding in Proteins. Structure and Bonding, Vol. 17. Editors: *U. Weser, R. R. Crichton, M. Ilinas, F. L. Siegel.* III + 268 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Cloth DM 72,–

Das wissenschaftliche Werk von H. Staudinger. Herausgegeben von *Magda Staudinger* unter Mitwirkung von *H. Hopff* und *W. Kern.* Band 3, Teil II: *Arbeiten über Synthetische Makromolekulare Stoffe.* X + 672 Seiten. Verlag Hüthig & Wepf, Heidelberg/Basel 1974. Gebunden DM 78,–

Microbial Engineering. Invited lectures presented at the First International Symposium on Advances in Microbial Engineering. Mariènské Lázně, Czechoslovakia, 1972. Editor: Z. Štěrbáček. 130 pages. Butterworths, London 1974. Gebunden.

Analytical Chemistry of Silicon. Von *L. V. Myshlyaeva* and *V. V. Krasnoshchekov.* VIII + 228 pages. Wiley, New York/London 1974. Cloth £ 11.70

XII. FATIPEC-Kongreß 1974. Kongreßbuch und Jahrbuch in einem Band. XVI + 796 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Gebunden DM 240,–

Principles and Applications of Electrochemistry. Von *D.R. Crow.* 228 pages. Chapman and Hall Chemistry Textbook Series, London 1974. £ 2.40

Organometallics in Organic Synthesis. By *J. M. Swan* and *D. St. C. Black.* 158 pages. Chapman and Hall Chemistry Textbook Series, London 1974. £ 2.40

The Chemistry of the Non-Metals. By *P. Powell* and *P. Timms.* 281 pages. Chapman and Hall Chemistry Textbook Series, London 1974. £ 2.85

Chemistry. Principles and Applications. By *P. A. Rock* and *G. Gerhold.* 716 pages. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1974. Cloth £ 6.35

Organische Chemie I und II. Von *L. Eberson.* Taschentext Band 13 und 14. Verlag Chemie, Weinheim 1974. I: XIV + 328 Seiten, DM 17,80. II: XV + 457 Seiten, DM 19,80

Haben Sie Übersetzungsprobleme?

Wir lösen sie prompt und zuverlässig



Dr. Jean-Paul Rochat
Übersetzungsbüro – alle Kultursprachen und Fachgebiete

Seestrasse 231, Postfach 212
CH-8700 Küsnacht Zürich
Telefon 01 905841/907873/
907877 Telex 54037

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. 10, 86. Jahrgang, Zweites Mai-Heft 1974: Pigmente aus rötlichen Haaren und Federn, R. H. Thomson. – Die Reaktivität des Porphyrinliganden, J. H. Fuhrhop.

Nr. 11, 86. Jahrgang, Erstes Juni-Heft 1974: Die stabilen Isotope des Sauerstoffs in Forschung und Technik, D. Staschewski. – Photochemie im interstellaren Raum und Bildungsreaktionen interstellarer Moleküle, H. D. Breuer.

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. 10, 46. Jahrgang, Mai 1974: Grenzen heutiger Methoden zur Berechnung der Bauteile- und Apparate-Festigkeit und mögliche Erweiterungen, U. Klapp. – Moderne Hilfsmittel für die Konstruktionspraxis, K. H. Buchner. – Praktischer Einsatz der Methode der finiten Elemente, K. E. Buck. – Wirtschaftliche Einsatzmöglichkeiten einer interaktiven Datenstation für das rechnergestützte Konstruieren in der Industrie, O. Abeln. – Einsatzmöglichkeiten von Kleinrechnern bei der Konstruktion von Apparaten; Festigkeitsberechnungen an Rohrbündelwärmeaustauschern, G. van Opbergen. – *Synopse*: Stand und Problematik des Großrechnereinsatzes in der Konstruktion, E. G. Schlechtendahl. – Näherungsweise Festigkeitsberechnungen dickwandiger ovaler Rohrbogen, E. Raschke. – Festigkeitsberechnung von Kolonnen mittels EDV, D. Wüstenberg. – Beschreibung von Konstruktionsobjekten für den Rechnereinsatz, K. Leinemann. – Konstruktionsberechnungen für emaillierte Apparate mit einem Kleinrechner, N. Jähnke und W. Schwechheimer. – Einsatz der EDV bei der Erstellung von Rohrleitungsisometrien, Vorfertigungszeichnungen und Stücklisten im Chemieanlagen- und Schiffbau, H. Gelbe. – Modulare Programm-Systeme bei der Festigkeitsberechnung und Kalkulation von Apparaten, D. Fischer und H. Sattler. – Dialogarbeitsweise mit Bildschirm bei der Berechnung des Gaswechsels eines Viertaktmotors, H.-J. Bartsch und St. Papez. – Theoretische und experimentelle Spannungsermittlung unter Einsatz von Großrechenanlagen, K. Strohmeier. – Konstruktion und Berechnung mit finiten Elementen, J. H. Argyris und I. Grieger. – Maschinelle Berechnung, Konstruktion und Zeichnung von Geradrohr-Wärmeaustauschern, G. Hailer. – Einsatz einer elektronischen Rechenanlage zur thermischen Berechnung und Untersuchung von zweistufigen Radialstromwäschern, R. Krebs. – Beitrag zur rechnergestützten Auslegung von Flanschverbindungen, H. Kreppel, A. Micheely und P. Tschesche. – Festigkeitsuntersuchungen von autofrettierten T-Stücken für hohe Drücke, P. Körner und D. Wüstenberg.

Nr. 11, 46. Jahrgang, Juni 1974: Probleme der automatischen Gasspurenmessung bei der Abgas- und Raumluft-Überwachung in chemischen Produktionsanlagen, W. Melzer. – Hochleistungs-Schweißplattierverfahren für den Chemie-Apparatebau, U. Dilthey und R. Wanke. – Entwässerung von Klärschlamm, G. Thomas. – Teilchengrößenanalyse, W. Alex, B. Koglin und K. Leschonski. – *Synopse*: Untersuchungen zur Ausweitung der Wirksamkeit von Nachverbrennungskatalysatoren, G.-M. Schwab, P. Bekiaroglou und M. Mücke. – Einstufige Meerwasser-Entsalzung durch umgekehrte Osmose – eine Parameterstudie, F. Heise. – Untersuchungen über die Wirkung makromolekularer Flockungsmittel, H. Sontheimer und G. Albert. – Thermische Beseitigung von flüssigen und pastösen Rückständen, H. Weyer.

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. 5, 98. Jahrgang, Mai 1974: Die Veränderungen der Mineralstoffkreisläufe in der Natur, A. Schmidt. – Aufbau und Wirkungsweise organischer synthetischer Flockungsmittel und ihre Anwendung bei Fest/flüssig-Trennungen in der chemischen Industrie und im Umweltschutz, J. Reuter. – Ein einfaches Verfahren zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Produkten und Abwasserinhaltsstoffen, R. Zahn und H. Wellens. – Quecksilber-Bestimmung in Wasser und Abwasser mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorption, M. Dujmovic und H. A. Winkler. – Zur Toxikologie beryllhaltiger Stoffe, G. Petzow und H. Zorn. – Massenspektrometrische Identifizierung und Quantifizierung von Chlorkohlenwasserstoffen in Fisch, R. G. Schaefer. – Automatisches Vielkomponenten-Immissionsmeßnetz für Baden-Württemberg, W. Obländer und W. Morgenstern. – Thermische Müllbehandlung unter Luftausschluß, R. Rasch.

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, 3. Jahrgang, Mai 1974: Bestimmung der Durchflußmenge in Abwasserkanälen mit Hilfe radioaktiver Indikatoren, G. Schulze-Pillot. – Zur Beschreibung der Strömung in Kanälen mit Absturz und Tauchwand, E. Bender und J. Kuhn. – Überwachung von Gewässern mit automatisch arbeitenden Meßstationen, F. Oehme. – Qualitätskontrolle von Schwimmbadwasser mittels Meßzusatz zur Wasserüberwachung, J. Polster. – Ozon für die Aufbereitung von Wasser und Luft. – Die Membranfiltration (Ultrafiltration) zur Reinigung von Industrieabwässern unter Berücksichtigung der Werkstoffrückgewinnung, H. Strathmann und Mitarbeiter. – Nachreinigungsstufen nach Abwasseranlagen der metallverarbeitenden Industrie zur Einhaltung der Richtlinien-Restmetallwerte, K. Marquardt. – Neutralisation alkalischer Abwässer mit Kohlendioxid, P. Thomas. – Meßgeräte zur Ermittlung der Radioaktivität in der Luft, A. Kosmowski. – Quantitative infrarotspektroskopische Bestimmung von CO, CH_4 und C_2H_2 in Außenluft mit Hilfe einer Langweg-Gaszelle, H. Erlenmaier und P. Adrian.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 5, 61. Jahrgang, Mai 1974: Molekülgeometrie – Modell, Messung, Berechnung, H. J. Lindner. – Radiography with Protons, J. A. Cookson. – Untermeerische mineralische Rohstoffe in den Ozeanen, W. Schott. – Implantable Bio-Electrochemical Power Sources, J. R. Rao and G. Richter. – Polychlorierte aromatische Verbindungen als Umweltgifte, W. Sandermann.

verfahrens-technik. 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, 8. Jahrgang, Mai 1974: Betrachtungen zum Leistungsbedarf oszillierender Verdrängerpumpen, R. Bräuer. – Verkrustungsgrenze eines senkrechten Rohrbündelverdampfers, H. Wahl. – Verweilzeitverteilung in einem Belebungsbecken, O. Wolfbauer, F. Moser und R. Saffari. – Wirksame Oberfläche von horizontal geschichteten Schlitzblechpackungen, N. Kolev. – Entwicklung einer Apparatur zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit einer instationären Hitzdrahtmethode, A. Zaußinger. – Aus der industriellen Praxis.

Forschung Wissenschaft

Nutzen und Grenzen der Anwendung kinetischer Modelle für die Reaktorberechnung, dargestellt am Beispiel des Hochdruck-Polyäthylen-Verfahrens *

Von Hans Thies **

Technische Hochschule Darmstadt, BRD

Summary

The design of a reactor for complex reactions by means of the generally adapted balances of mass, energy and momentum is only possible if the reaction mechanism can be described by a kinetic model.

For this the polymerization of ethylene under high pressure is a characteristic example. The reaction could be described by the well known simple model of the radical polymerization comprising the reaction steps initiation, propagation and termination. It was necessary to determine the degree of the ethylene conversion in industrial reactors with sufficient accuracy. Without erecting a pilot plant, a factory of 24.000 t/y capacity and 100 million DM investment could be designed and built.

The applicational properties of the polymerisate depend on the molecular weight distribution and the branching of the molecules. In order to determine these structural values the model had to be extended to eight kinds of reactions. The mathematical solution was difficult and lengthy, but absolutely justified.

Only by changing the reaction conditions according to time and location, the limits of mathematical and experimental possibilities were reached.

The high pressure polymerization of ethylene is one of the big modern processes whose development can be followed and calculated in all its manifold steps. In order to illustrate these relationships, the origin of the fundamental idea from the p-V-T-experiments of the Van der Waals-Institute, the accidental discovery of the high pressure polymerization, the first intuitive conceptions of the reactor, the later kinetic laboratory experiments, the exact reactor design, the transfer of the enormous reaction heat, the total construction of the process and the presently reached reactor capacity of 100.000 t/y are described.

1. Der Gegensatz zwischen konventioneller Reaktionskinetik und Modellrechnung

Bekanntlich beruht jede Reaktorberechnung auf der experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung des chemischen Umsatzes nach der Zeit. Die Interpretation dieser Messungen wird bei komplexem Reaktionsgeschehen, wo Parallel- und Folgereaktionen in undurchsichtiger Weise ineinandergreifen, sehr erschwert. Der einzige Ausweg ist, den Reaktionsmechanismus durch ein kinetisches Modell zu beschreiben, d.h. ein System von theoretisch wahrscheinlichen Reaktionsgleichungen aufzustellen. Diese werden als Geschwindigkeitsgleichungen formuliert. Deren Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien werden zuerst aufgrund ähnlicher Reaktionen nach Ermessen angenommen und dann durch optimierende Regression so lange variiert, bis der theoretisch berechnete Umsatz mit dem experimentell gefundenen genügend genau übereinstimmt.

Vor wenig mehr als zehn Jahren wurde die Methode der Modellrechnung noch allgemein angezweifelt. Noch in der kürzlich erschienenen Auflage von Perrys Standardwerk *Chemical Engineers Handbook* heißt es in dem Kapitel über "Scale-up in Practice"[1]: "The published literature on the application of scale-up techniques is in general rather limited in comparison with literature on fundamental studies. The inherently complex nature of the chemical rate processes has made scale-up problems of chemical reactors rather difficult." Erst seit etwa zehn Jahren setzt sich die rechnerische Methodik stärker durch; in allerletzter Zeit ist, wie die große Zahl und Vielfältigkeit der Vorträge auf dem Europäischen Symposium über «Computeranwendung in der Verfahrensentwicklung»[2] zeigt, eine überraschende Beschleunigung eingetreten.

Im folgenden sollen der Nutzen und die Grenzen der Anwendung solcher kinetischer Modelle an einem charakteristischen Beispiel, der Hochdruckpolymerisation des Äthylens, behandelt werden. Die Arbeit liegt im Rahmen der praxisnahen Auffassung der Chemischen Technologie, die K. Schoenemann, Darmstadt, nach dem Zweiten Weltkriege einführte[3]; aktuelle Probleme der Grundlagenforschung ergeben sich am besten aus der sorgfältigen Bearbeitung industrieller Projekte. Die Äthylenpolymerisation ist eines der wenigen Großverfahren, deren Entwicklung vom Ursprung der Idee bis zu der heute erreichten Reaktorkapazität von 100000 t/a rechnerisch zu verfolgen ist. Nach dem Hochdruckverfahren werden etwa drei Viertel der Polyäthylen-Weltproduktion in Höhe von 8 Millionen t/a hergestellt.

* Nach einem Vortrag an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich vom 12. Februar 1974.

** Derzeitige Adresse: Dr. Ing. Hans Thies, c/o Ciba-Geigy AG, CH-4133 Schweizerhalle und ETH, Technisch-Chemisches Laboratorium, CH-8006 Zürich

2. Die empirisch-intuitive Entwicklung des Hochdruck-Polyäthylen-Verfahrens

Die Idee, das Äthylen, den billigsten ungesättigten Kohlenwasserstoff, zu polymerisieren, geht auf reine Grundlagenforschung zurück. Professor Michels vom Van-der-Waals-Institut, Amsterdam, der seine Versuche über die p-V-T-Beziehungen der Gase um 1930 auf Drücke über 1000 at ausdehnte, fand beim Äthylen eine im Vergleich zu anderen Gasen abnorme Abweichung vom idealen Verhalten. Er schloß daraus auf eine Verkürzung der Atomabstände und vermutete, daß diese ihrerseits eine erhöhte Reaktionsfähigkeit bedinge. Die ICI, die daraufhin Umsetzungen von Äthylen mit anderen Reaktanden bei über 1000 at versuchte, fand durch Zufall, daß sich das Äthylen durch die Initiatorwirkung der im Autoklaven verbliebenen Spuren von weniger als 1/100% Sauerstoff polymerisierte. Die BASF erhielt eine Lizenz. Jede der beiden Firmen hat dann einen eigenen Reaktortyp entwickelt, und zwar damals noch ohne reaktionskinetische Berechnung. Die ICI wählte einen kontinuierlich durchflossenen Rührkesselreaktor. Bei der BASF konzipierte Professor H. Hopff in genialer Intuition einen Rohrreaktor (Abb. 1). Beide Reaktortypen haben sich bewährt. Die Entwicklung zur Großtechnik durch schrittweise Vergrößerung der Versuchsapparatur war langwierig; obwohl die Hochdruckkonstruktion von der bei 700 at durchgeführte Kohlehydrierung auf den Polymerisationsdruck von damals 1500 at übertragen werden konnte, dauerte es an die zwanzig Jahre, bis die erste Rohrreaktoranlage für 6000 t/a im Jahre 1955 in Betrieb genommen wurde mit Reaktorkapazitäten von 3000 t/a entsprechend rund 500 kg/h.

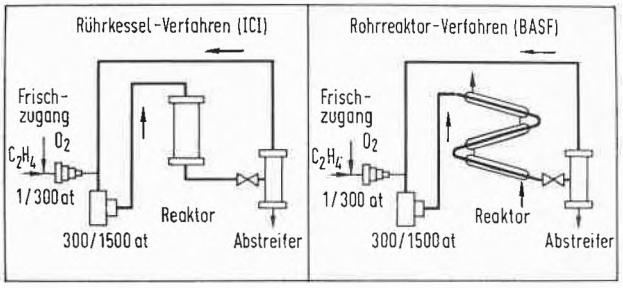


Abb. 1. Die beiden Grundtypen des Hochdruck-Polyäthylen-Reaktors

3. Das einfache Modell der Hochdruckpolymerisation

Die Reaktorberechnung mit Hilfe eines kinetischen Modells wurde erst 1958 erforderlich – bezüglich des Funktionierens des Rohrreaktors liegt also keinerlei Prioritätsfrage vor, nur bezüglich der kinetischen Berechnung. Deren Nutzen erweist sich gerade dadurch, daß K. Schoenemann ohne zahlenmäßige Information über das Verfahren die Projektierung einer Großanlage für 24000 t/a allein aufgrund von Laborversuchen ohne kleintechnische Zwischenstufe durchführen konnte. Es war eine typische Aufgabe des Chemical Engineering, nämlich ein konkretes Problem mit den derzeit verfügbaren Mitteln in einer bestimmten Zeit zu lösen. Als erstes war der chemische Umsatz des Äthylens zu bestimmen, von dem die ganze Gestaltung des Reaktors, die Rohrabmessungen und die Abführung der enormen Reaktionswärme abhängen.

Als einfachstes Modell wurden nach der bekannten Theorie der radikalischen Polymerisation drei Reaktionsschritte angenommen: Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch (Abb. 2). Durch die Startreaktion wird aus Äthylen und dem Initiator Sauerstoff ein Radikal P* mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{Start} gebildet. Bei der Wachstumsreaktion verschwindet Äthylen infolge Anlagerung an die aus dem Radikal wachsende Kette. Als Kettenabbruch wurde angenommen, daß zwei wachsende Radikalketten sich durch gegenseitige Absättigung ihrer freien Bindungen zu einem neutralen Polymeren vereinigen.

Startreaktion $$\frac{d[P^*]}{dt} = k_S \cdot [C_2H_4] \cdot [O_2]$$

Wachstumsreaktion $$-\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_W \cdot [C_2H_4] \cdot [P^*]$$

Abbruchsreaktion $$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_A \cdot [P^*]^2$$

Bruttoreaktion $$-\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_{Br} \cdot [C_2H_4]^{3/2} \cdot [O_2]^{1/2}$$

Sauerstoffverbrauchsreaktion $$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_S \cdot [C_2H_4] \cdot [O_2]$$

Abb. 2. Das einfache Modell der Äthylenpolymerisation

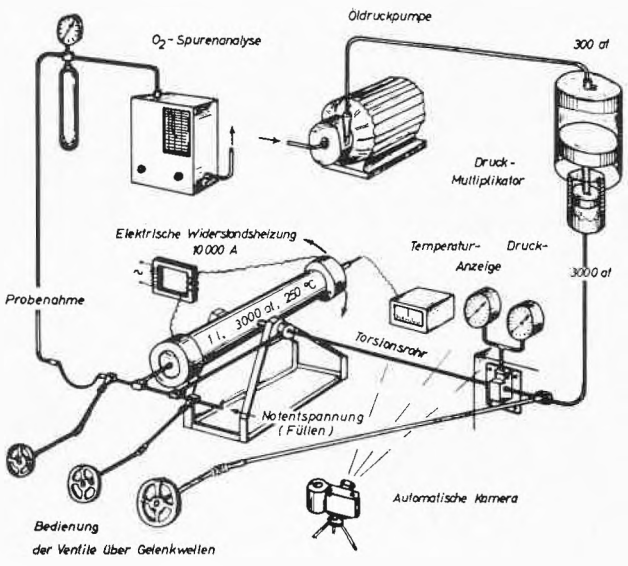


Abb. 3. 3000-at-Schwenkautoklav

Diese drei Reaktionen lassen sich zu einer Gesamt- oder Bruttoreaktion des Äthylenverbrauchs zusammenfassen. Die Sauerstoffverbrauchsreaktion ist identisch mit der Startreaktion. Als erste Anhaltspunkte für die Stoßfaktoren und Aktivierungswärmen dienten andere radikalische Polymerisationsreaktionen[4].

Zur experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dieses Modells wurde, um bei dem hohen Druck von damals 1500 at (heute bis 3500 at) Rührer und Stopfbüchse zu vermeiden, ein diskontinuierlicher Schwenkautoklav improvisiert. In diesem wurde das Gas durch einen beim Schwenken hin und her laufenden Schlitten durchmischt (Abb. 3). Der Autoklav wurde durch einen Druckmultiplikator (bei dem Drucköl von 300 at in dem unteren Zylinder von 1/10 des Querschnitts 3000 at erzeugt) über ein Torsionsrohr gefüllt und durch elektrische Wandwiderstandsheizung schnell aufgeheizt. Der Temperatur- und Druckverlauf wurde mit einer automatischen Kamera von Sekunde zu Sekunde gemessen. Die unmittelbaren Meßdaten sind im oberen Diagramm der Abb. 4 dargestellt. Zu Anfang nimmt der Druck mit steigender Temperatur gleichmäßig zu. Er wird dann (entsprechend dem Sprung) auf die gewünschte Höhe eingestellt. Danach steigen Temperatur und Druck zunächst gleichmäßig weiter an, bis bei 170° (dem senkrechten Strich 1) die stark exotherme Polymerisationsreaktion einsetzt. Die Reaktionswärme steigert die Temperatur auf 300°. Nach 30...60 Sekunden ist die Reaktion infolge Erschöpfung des Sauerstoffs (beim senkrechten Strich 2) beendet.

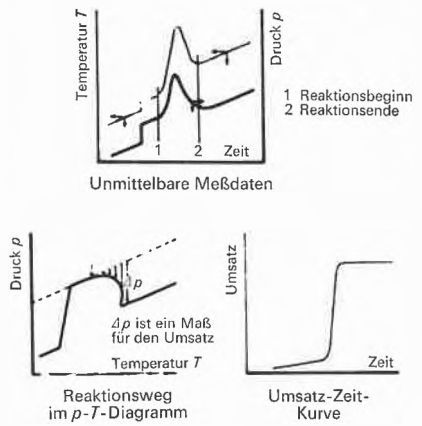


Abb. 4. Umsatzverlauf bei diskontinuierlichen Versuchen

Zur Auswertung dieser Messungen wurde (Abb. 4 unten links) der jeweilige Druck als Ordinate über der (nach dem oberen Diagramm) zur gleichen Zeit gemessenen Temperatur aufgetragen. Diese Druckkurve steigt (nach der sprunghaften Einstellung der Druckhöhe) zunächst gradlinig an (entsprechend der Druck-Temperatur-Zuordnungsgeraden), fällt dann aber bei Einsetzen der Reaktion infolge des Äthylenverbrauchs ab. Der Druckabfall Δp gegenüber der Geraden stellt also ein Maß für den Äthylenumsatz dar. Unten rechts sind dann diese experimentellen Umsätze als Summenkurve über der Reaktionszeit aufgetragen. Die nach dem Modell theoretisch berechnete Umsatzkurve wurde durch Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten an die experimentelle Kurve angepaßt. Insbesondere mußte sich der Endumsatz richtig berechnen, weil sich aus diesem die Reaktionswärme ergibt, die etwa 5 Millionen kcal/m³ Reaktionsraum und Stunde beträgt, was ein Mehrfaches der Feuerraumbelastung eines großen Industriegasbrenners ausmacht und somit in der Großanlage Schwierigkeiten bereitet.

Später wurde die Auswertung der diskontinuierlichen Versuche nicht mehr nach dieser anschaulichen graphischen Methode, sondern einfacher analytisch mit Hilfe der Zustandsfunktionen von Äthylen und Polyäthylen nach der Amagat-Regel durchgeführt[5].

4. Die Berechnung des Umsatzes im technischen Rohrreaktor

Für die Berechnung eines Rohrreaktors sind die drei Bilanzgleichungen für Masse, Energie und Impuls aufzustellen (Abb. 5). Sie müssen für jeden Punkt der

$$\begin{bmatrix}\text{Änderung}\\ \text{pro Zeit-}\\ \text{einheit}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{Änderung}\\ \text{durch}\\ \text{Zu- und}\\ \text{Abfluß}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Änderung}\\ \text{durch}\\ \text{Reaktion}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Änderung}\\ \text{durch Diffusion,}\\ \text{Leitung oder}\\ \text{Reibung}\end{bmatrix}$$

Masse: $$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u_z \frac{\partial c_i}{\partial z} + r_i + D_z \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}$$

Energie: $$\varrho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\varrho c_p u_z \frac{\partial T}{\partial z} + r_i(-\Delta H_R) - \frac{k_w F (T - T_a)}{V}$$

Impuls: $$\frac{\partial (\varrho u)_z}{\partial t} = -u_z \frac{\partial (\varrho u)_z}{\partial z} - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2}\right) + \varrho g$$

Abb. 5. Die drei Bilanzgleichungen des Rohrreaktors

Reaktorlänge erfüllt sein und beschreiben so (in ihrer Verknüpfung) das ganze Reaktionsgeschehen mit allen Reaktionsdaten wie Konzentration, Temperatur, Druck und Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reaktorlänge. Die Änderung der Masse (pro Volumen und Zeiteinheit) umfaßt neben dem Zu- und Abfluß als wichtigsten Term die Reaktionsgeschwindigkeit r des Reaktanden i. Die Änderung der Energie (pro Volumen und Zeiteinheit), ausgedrückt durch das Produkt der Dichte ϱ, der spezifischen Wärme c_p und der zeitlichen Temperaturänderung $\frac{\partial T}{\partial t}$, enthält die Terme für den

Wärmezu- und -abfluß, für die Reaktionswärme ΔH_R und für den Wärmeaustausch durch Aufheizung bzw. Kühlung des Reaktionsgemisches. Die Impulsänderung wurde durch den Strömungswiderstand ausgedrückt. Die numerische Integration der drei Gleichungen über der Rohrlänge ermöglichte, den Einfluß der Reaktionsfaktoren beim Rohrreaktor vorauszuberechnen (Abb. 6).

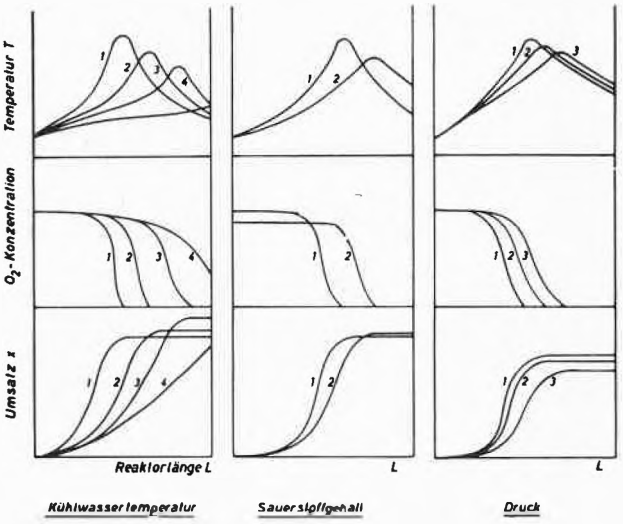


Abb. 6. Der Einfluß der wichtigsten Reaktionsfaktoren auf den Umsatz

In den Diagrammen stellt die Ordinate in der obersten Reihe die Temperatur, in der mittleren Reihe die Sauerstoffkonzentration und in der unteren Reihe den Äthylenumsatz dar. Die Abszisse ist jeweils die Rohrlänge. Nach der linken Längsspalte bewirkt eine verstärkte Kühlung (verstärkt von Kurve 1 bis 4), eine Senkung und einen langsameren Anstieg der Reaktionstemperatur, also eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Durch verstärkte Kühlung setzt auch der Verbrauch des Sauerstoffs – siehe mittleres Diagramm links – später ein. Infolgedessen wird der Äthylenendumsatz – unteres Diagramm links – gesteigert. Eine Verminderung des Sauerstoffgehalts – mittlere Längsspalte von 1 nach 2 – und eine Senkung des Drucks – rechte Längsspalte – wirken ebenfalls dämpfend.

Da alle Konstruktionselemente der Apparatur, wie Kompressoren, Rohre, Ventile usw., von der Kohlehydrierung her für Drücke bis zu 700 at bekannt waren, konnte ein 1500-at-Rohrreaktor für eine Kapazität von 3000 t/a berechnet werden (Abb. 7). Dies erfolgte durch simultane Lösung der drei Bilanzgleichungen der Abb. 5, in die die nach der Empfehlung des Herstellers Mannesmann vorgegebenen Abmessungen des Reaktorrohres ($d_i = 34$ mm, $d_a = 72$ mm, also $s = 19$ mm) sowie der Äthylendurchsatz, die Sauerstoffanfangskonzentration, der Druck und die aus der Reaktionsgeschwindigkeit, der Reaktionswärme und der Abkühlung sich ergebende Temperatur eingesetzt wurden. Der Reaktionsverlauf längs des Rohres wurde (schrittweise vorgehend) für kleine Abschnitte von 1/2 bis 1 m Länge berechnet, wozu der damals größte in Europa verfügbare Digitalrechner in Paris erforderlich war. So ergab sich, wie die Kurvenverläufe in Abb. 6 zeigen, eine Rohrlänge von 500 m. Die Reaktionstemperatur stieg von 170° auf 300° an. Die Kühlung erfolgte, um Polyäthylenabscheidung an der Rohrinnenwand zu verhüten, durch Wasser von 210° in einem Kühlmantel, der für die 20 at Wasserdampfdruck für 100 at ausgelegt werden mußte.

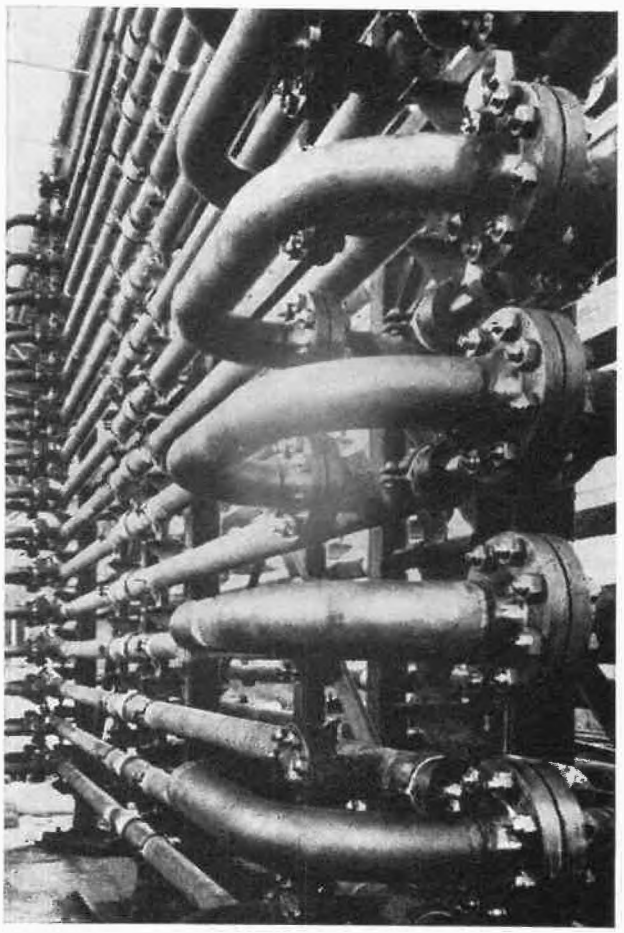


Abb. 7. Technischer Hochdruck-Polyäthylen-Rohrreaktor

Die ganze Vorprojektierung für eine 24000-t/a-Anlage wurde mit drei Doktoranden binnen eines Jahres durchgeführt (Abb. 8). Sie umfaßte die Äthylengasreinigung und -tieftemperaturzerlegung bei − 180° sowie die in

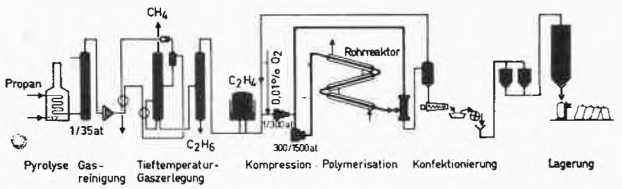


Abb. 8. Schema der Gesamtanlage

10 parallelen Strängen ausgeführte Polymerisationsapparatur. Diese bestand aus der Kompression in zwei Stufen auf 300 at und auf 1500 at (heute 3000 at), dem Rohrreaktor, der Abscheidung des gebildeten Polyäthylens durch Entspannung des Reaktionsgemisches auf 300 at, der Rückführung von 80 bis 85% nichtumgesetzten Äthylens zur Kompression sowie der Konfektionierung. Diese ausführliche Darstellung soll zeigen, daß es mit Hilfe der Modellrechnung möglich ist, aufgrund einfacher Laborversuche *ohne Pilot-Plant* eine große Fabrikationsanlage zu projektieren (Abb. 9). Die danach gebaute Anlage hat alle Garantien erfüllt und wurde mehrmals nachbestellt.

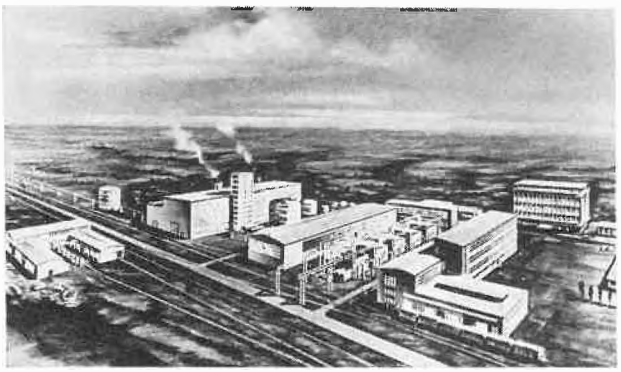


Abb. 9. Schaubild der projektierten Hochdruck-Polyäthylen-Gesamtanlage, 24000 t/a

Es ist für die schwierige Durchsetzung neuer Methoden bezeichnend, daß, als Professor Schoenemann die Reaktorberechnung mit Modellen 1962 als Generalthema für das Amsterdamer Symposium 1964 vorschlug, die Anwendbarkeit eines solchen Modells von der sehr kompetenten Arbeitskommission als völlig unbrauchbar abgelehnt wurde. Zehn Jahre später sind diese Arbeiten in Perrys Standardwerk als richtungweisend für die Reaktionstechnik aufgenommen worden.

Die technische Entwicklung während der letzten Jahre ist durch die Steigerung der Reaktorkapazität bis auf 100000 t/a und des Druckes bis auf 3000 at gekennzeichnet. Dadurch wird eine erhebliche Steigerung des Endumsatzes bis zu 20% des Durchsatzes erzielt. Für eine Produktion von $\frac{100000\ \text{t/a}}{7200\ \text{h/a}} = 14\ \text{t/h}$ ist ein Äthylendurchsatz von $14\ \text{t/h} \cdot \frac{100\%}{20\%} = 70\ \text{t/h}$ erforderlich. Die Kompression von 300 auf 2500 at erfolgt mit zweistufigen Kompressoren. Die Basler Maschinenfabrik Burckhardt baut einen sehr eleganten Typ, bei dem 8 paarweise gegenüberliegende Kompressoren auf einer gemeinsamen Kurbelwelle angeordnet sind bei einer Gesamtlänge von 9 bis 10 m (Abb. 10). Für den Reaktor werden Rohre von Außen- zu Innendurchmesser $d_a/d_i = \frac{170}{70} = 2{,}4$ mit einer Wandstärke von 50 mm hergestellt. Die Gesamtlänge beträgt bis zu 1000 m. Infolge des ungünstigen Verhältnisses von wärmebildendem Rohrinhalt zur wärmeabführenden Rohrwand ist nur ein geringer Teil der Reaktionswärme durch Kühlung abzuführen. Vielmehr wird die Temperatur durch mehrfache Einspeisung von sauerstoffhaltigem Kaltäthylen gesenkt (Abb. 11). Dabei treten unmittelbar nach einer Einspeisung und vor der nächsten Einspeisung sehr unterschiedliche Polymerisationsbedingungen auf, deren Auswirkung auf den Umsatz (sowie die später zu behandelnde Struktur und Qualität des Polymerisates) nur mit Hilfe des kinetischen Modells zu berechnen ist.

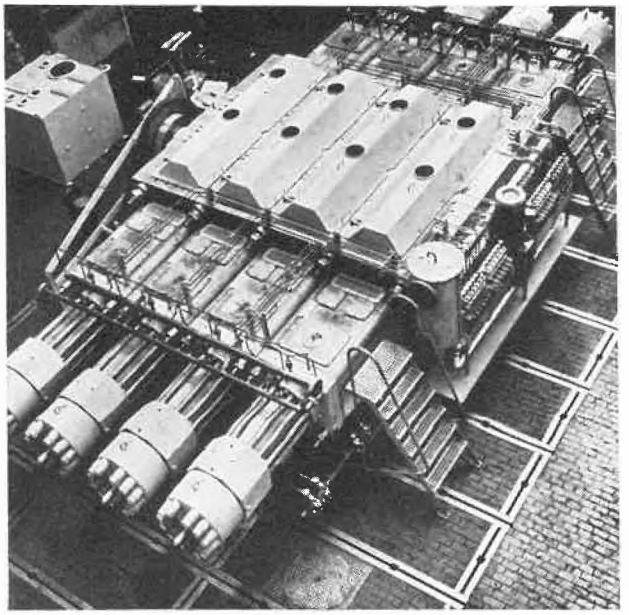


Abb. 10. Zweistufiger Äthylen-Hochdruck-Kompressor für 70 t/h (300/2500 at)

Alle bisherigen Modellrechnungen für den Rohrreaktor sind unter der Annahme stationärer Reaktionsbedingungen durchgeführt. Aber im Betrieb bildet sich an der Rohrinnenwand ein Polymerisatbelag, der den Wärmedurchgang erschwert. Dieser muß daher in Abständen von etwa einer Minute durch kurzzeitige Entspannungsstöße unter Absenkung des Druckes um mehrere hundert Atmosphären losgerissen werden. Dabei wird ein großer Teil des Rohrinhalts plötzlich in den Polyäthylenabscheider ausgestoßen. Diese empirisch entwickelte Fahrweise stellt das denkbar eigenartigste Verfahren dar, zumal wenn man es mit dem kontinuierlichen Rührkesselverfahren vergleicht. Die Qualität der Produkte ist schwer zu beherrschen. Aber es gibt Firmen, die vom Rührkessel zum Rohrreaktor übergehen, und umgekehrt. Auch für diese schwierigen Verhältnisse erweist sich das kinetische Modell als nützlich. Die drei Bilanzgleichungen waren nun als partielle Differentialgleichun-

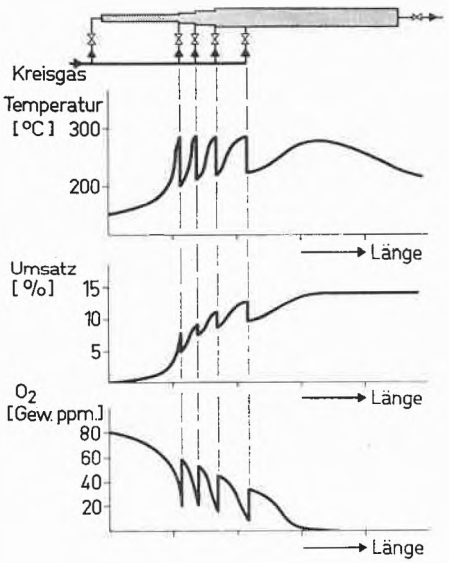


Abb. 11. Reaktionsverlauf bei Kaltgaseinspritzung

gen zu lösen. Diese Rechnung ist sehr aufwendig, weil sich mit der Absenkung des Druckes die Reaktionstemperatur verändert und das Reaktionsgemisch sich an heißere bzw. kältere Stellen des Rohres verschiebt. Alle Eingangsgrößen des Systems ändern sich also ständig; die numerische Lösung der gekoppelten partiellen Differentialgleichungen bereitet große Schwierigkeiten. Die Ergebnisse der Rechnung werden an den Meßdaten eines technischen Rohrreaktors kontrolliert.

5. Die Verhältnisse im technischen Rührkesselreaktor

Der technische Rührkesselreaktor muß für die hohen Drücke aus Gründen der Festigkeit als schlanker Zylinder gebaut werden. Für 2500 at Betriebsdruck können aus Stahlband gewickelte Behälter bis zu einem Innendurchmesser von 450 mm hergestellt werden, wobei die Wandstärke 380 mm und der Außendurchmesser 1200 mm betragen muß. Für eine Kapazität von 100000 t/a Polyäthylen ist dann eine Reaktorhöhe von 9 m erforderlich. Der Rührkessel wird zweckmäßig nicht mehr durch einen schweren Deckel verschlossen, sondern durch einen vom Innendruck gegen einen Dichtungsring angepreßten Konus (Abb. 12). Der Motor soll neuerdings außen gelagert und die Rührerwelle durch eine Labyrinthdichtung geführt werden. Das Frischgas wird kalt in die intensiv durchmischte Reaktionsmasse eingespeist, so daß das große Aufheizintervall von 40° Eintrittstemperatur bis 290° Reaktionstemperatur zur Aufnahme der Reaktionswärme zur Verfügung steht. Beispielsweise beträgt die Reaktionswärme bei einer Produktionshöhe von 100000 t/a entsprechend 14 t/h

$$\dot{Q}_R = 14000 \text{ kg/h} \cdot 850 \text{ kcal/kg} = 12 \text{ Millionen kcal/h}.$$

Diese wird gerade von der Aufheizwärme aufgenommen, die sich für den bei angenommenen 20% Umsatz erforderlichen Äthylendurchsatz von 14000 kg/h $\cdot \frac{100\%}{20\%}$ = 70000 kg/h, zu

$$\dot{Q}_A = 70000 \text{ kg/h} \cdot 0{,}7 \text{ kcal/kg} \cdot \text{grd} \,(290 - 40) \text{ grd} = 12 \text{ Millionen kcal/h}$$

berechnet. Die Wärmeabführung durch Mantelkühlung ist unwesentlich. Um einen vorgegebenen Umsatzgrad am Reaktorausgang zu erreichen, kann die Reaktionstemperatur mittels der Material- und Energiebilanz durch die Temperatur des Frischzugangs vorausberechnet werden. Infolge der Längserstreckung des Rührkessels liegt keine ideale Durchmischung vor.

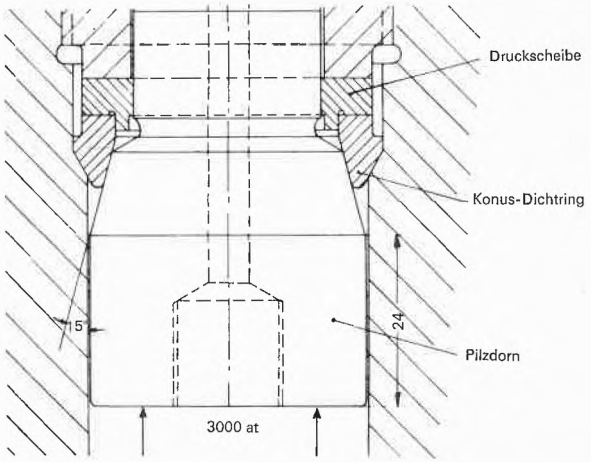


Abb. 12. Autoklavenverschluß durch selbsttätig angepreßten Innenkonus

Daher wird das Verweilzeitverhalten und somit der Umsatz zweckmäßig rechnerisch durch eine Rührkesselkaskade simuliert. In der Praxis sind diese Verhältnisse empirisch entwickelt worden und werden streng geheim gehalten. Die Modellrechnung macht aber die obigen Zusammenhänge durchaus verständlich.

6. Das komplizierte Modell für die Struktur des Hochdruckpolyäthylens

Mit dem einfachen Modell konnte zwar der Umsatz des Äthylens und damit die Gestaltung von Großanlagen vorausberechnet werden, aber es war keine Aussage über die Eigenschaften des Polymerisats, wie Dichte, Schmelzviskosität, Zugfestigkeit und dergleichen, möglich. Dies war jedoch wichtig, weil diese Eigenschaften durch die Reaktionsbedingungen weitgehend variiert und den verschiedenen Verwendungszwecken, wie Spritzen und Walzen, angepaßt werden können.
Von den genannten Eigenschaften des Polymerisats war bereits aus der Anwendungstechnik bekannt, daß sie auf zwei Grundcharakteristika der Struktur beruhen: der Molekulargewichtsverteilung und der Verzweigung der

Moleküle. Die Molekulargewichtsverteilung wird bekanntlich durch Gelchromatographie bestimmt. Die Verzweigung (in lange und kurze Seitenketten) wird durch die Anzahl der charakteristischen Endgruppen, z.B. der Methylgruppen, mittels Ultrarotspektroskopie ermittelt.

Um die Abhängigkeit dieser Strukturcharakteristika von den Reaktionsbedingungen zu erfassen, mußte ein erweitertes kinetisches Modell postuliert werden, das auch die betreffenden Teilreaktionen umfaßt. Als solche wurden die in der Literatur vielfach diskutierten Reaktionsarten ausgewählt[6].

1. Kettenstart (wie oben besprochen).
2. Kettenwachstum durch Äthylenanlagerung.
3. Übertragung der freien Bindung einer wachsenden Kette (kurz Radikalübertragung genannt) auf monomeres Äthylen. Die wachsende Kette wird dadurch zu einem neutralen Polymeren, das Äthylen aber zu einem Radikal, das weiterwächst. Dadurch wird die mittlere Kettenlänge des Polymerisats begrenzt.
4. Radikalübertragung auf Polymerketten, wodurch aus diesen Radikale entstehen, die zu langen Seitenketten weiterwachsen.
5. Intramolekulare Radikalumlagerung auf ein nur wenige Glieder zurückliegendes C-Atom der gleichen Kette. An diesem geht nun das Wachstum weiter, so daß die wenigen überbrückten Glieder eine kurze Seitenkette bilden.
6. Radikaldepolymerisation, durch die kürzere Ketten entstehen. Trifunktionelle C-Atome bilden für die Struktur charakteristische Vinylidengruppen.
7. Kettenabbruch durch Disproportionierung zweier wachsender Radikalketten zu einem gesättigten und einem ungesättigten Polymeren.
8. Kettenabbruch durch Kombination, das ist die gegenseitige Absättigung zweier Radikalketten.

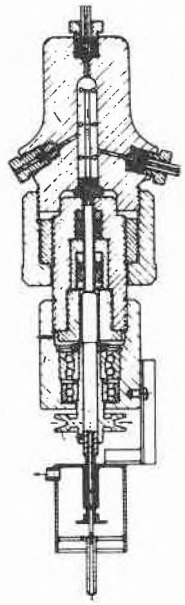


Abb. 13. Rührkessel-Laborreaktor

Bei einer mittleren Kettenlänge von beispielsweise 500 Monomereinheiten ergibt sich bei einem Molekulargewicht für Äthylen = 28 im Zahlenmittel ein Molekulargewicht von 14000 (g/Mol).

Alle diese 8 Reaktionsarten verlaufen gleichzeitig und durcheinander; es ist also ein höchst komplexer Vorgang zu erfassen, bei dem *jede* der 8 Reaktionsarten von der Initiatorkonzentration, der Temperatur und dem Druck in *jeweils* verschiedener Weise abhängig ist.

7. Die kontinuierlichen Rührkesselversuche zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser 8 Reaktionsarten wurden durch Versuche bestimmt. Der Hauptgesichtspunkt dafür war, daß das zu erwartende komplizierte Gleichungssystem nur zu lösen sein würde, wenn es in Form einfacher, d.h. algebraischer Geschwindigkeitsgleichungen vorliegt. Algebraische Geschwindigkeitsgleichungen sind nur für Umsetzungen im kontinuierlichen Rührkesselreaktor aufzustellen, weil dort Druck, Temperatur und Konzentrationen zeitlich und örtlich konstant sind. Wegen der Gefährlichkeit und der Kosten solcher Versuche wurde ein Rührkessel von nur 8 cm³ Inhalt gewählt (Abb. 13). Abb. 14 soll nur zeigen, daß die Gesamtapparatur doch ziemlich kompliziert ist.

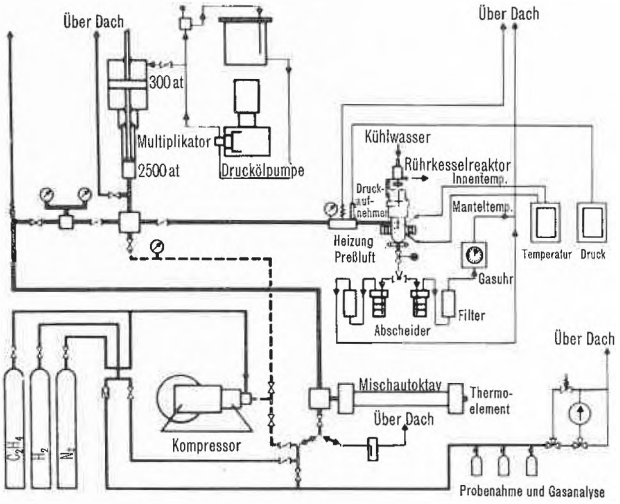


Abb. 14. Kontinuierliche Rührkessel-Gesamtapparatur

Ideale Durchmischung und stationäre Bedingungen ließen sich gut einhalten (Abb. 15)[7].

Die erhaltenen Polymerisate weisen eine stark asymmetrische Molekulargewichtsverteilungskurve auf, die nach den höheren Molekulargewichten weit ausgedehnt ist; in Abb. 16 ist sie aber zur besseren Darstellung logarithmisch zusammengezogen; dazu ist die Summenkurve gezeichnet.

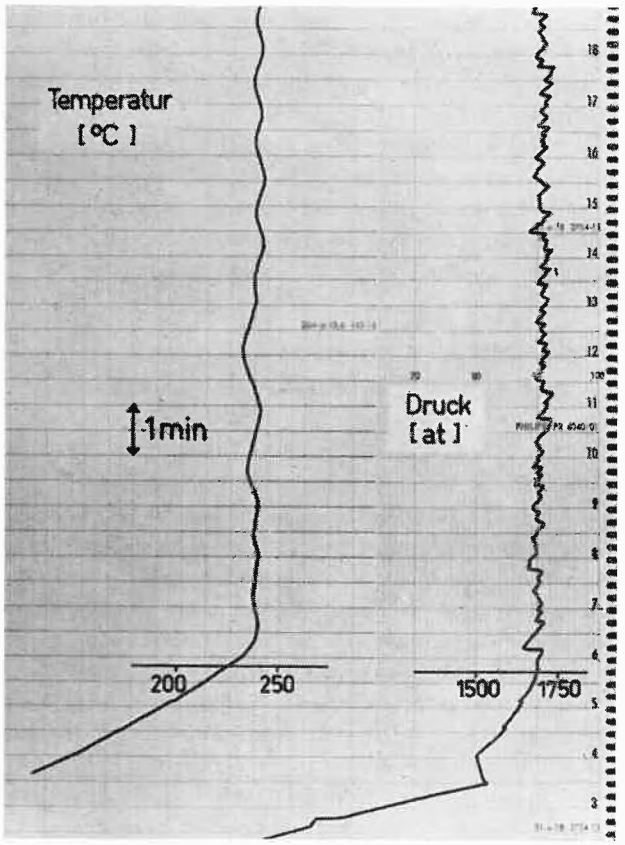


Abb. 15. Stationäre Reaktionsbedingungen der kontinuierlichen Rührkesselversuche

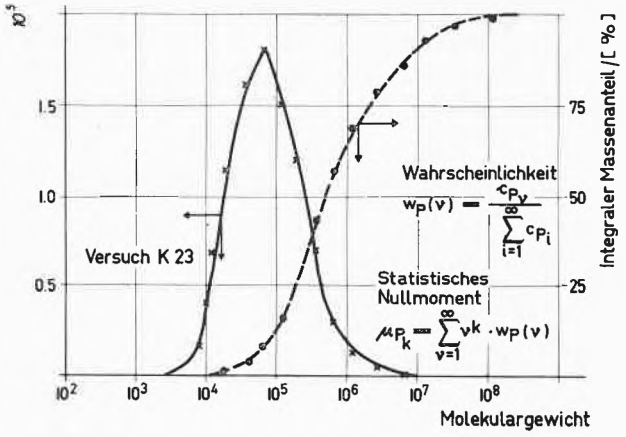


Abb. 16. Molekulargewichtsverteilung des Hochdruckpolyäthylens

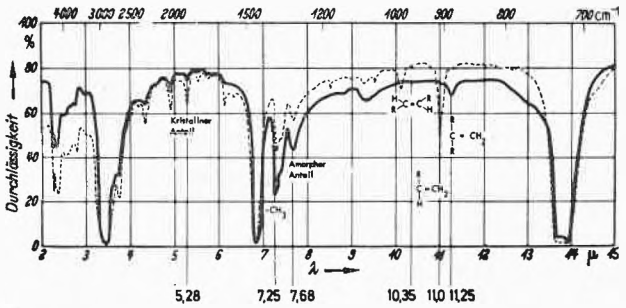


Abb. 17. Infrarotspektren von Polyäthylen
— Hochdruck, – – – Niederdruck

Aus den Infrarotspektren der Polymerisate (Abb. 17) wurden die die Kurzkettenverzweigung bestimmenden Methylgruppen sowie die charakteristischen Doppelbindungen erhalten. Die Zahl der langen Seitenketten ergab sich nach der Methode von Drott[8] aus der Molekulargewichtsverteilung und der Grenzviskosität des Gesamtpolymerisats.

8. Die Berechnung der Strukturcharakteristika

a) *Die grundsätzliche Lösung*

Für eine Voraussage über die Struktur des Polymerisats mußte also die Zahl sämtlicher entstandener Polymere von bestimmter Größe und dazu noch die Zahl der Lang- und Kurzketten mit dem Modell berechnet werden. Die Überlegung ging davon aus, daß sämtliche Komponenten des Reaktionsgemisches – also neben dem Äthylen auch der Sauerstoff sowie alle Radikale und Polymere der verschiedensten Molekulargewichte mit ihren charakteristischen Gruppen – durch die obengenannten 8 Reaktionsarten miteinander verknüpft sind. Um die Zusammensetzung des Polymerisats vorauszuberechnen, mußten die Bilanzgleichungen für die Bildung und den Verbrauch jeder der Komponenten aufgestellt werden.

b) *Die Einzelbilanzgleichungen*

Für diese umfangreiche Arbeit kann hier nur ein einziges Beispiel angegeben werden, nämlich die Gleichung für die Bildung eines Polymeren P von der bestimmten Kettenlänge ν (Abb. 18).

$$\frac{q}{V} \cdot (c_i - c_{\cdot 0}) = \sum_{j=1}^{m} r_{ij} \cdot$$

$$\frac{1}{\tau} \cdot c_{P\nu} = k_{\ddot{U}M} \cdot c_M \cdot c_{R\nu} + k_{\ddot{U}P} \left(c_{R\nu} \sum_{i=1}^{\infty} c_{Pi} - c_{P\nu} \sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri} \right) +$$

$$2 k_D \cdot c_{R\nu} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri} + k_K \sum_{i=1}^{\nu-1} c_{Ri} \cdot c_{R(\nu-i)} \cdot$$

Abb. 18. Die Polymer-Einzelbilanz für den Rührkesselreaktor

Die in der Summe der Umsetzungen enthaltenen Reaktionsterme beschreiben

1. die Bildung des Polymeren Pν durch Übertragung der freien Bindung eines Radikals Rν auf ein Monomeres M (mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\ddot{U}M}$), wodurch das Radikal Rν zu dem hier betrachteten Polymeren Pν wird,

2. die analoge Übertragung der freien Bindung des Radikals Rν auf beliebige Polymere P_i,
3. den Kettenabbruch durch Disproportionierung zweier Radikale,
4. den Kettenabbruch durch Kombination zweier Radikale.

Die Bildung von Pν durch Radikaldepolymerisation konnte hier noch nicht aufgenommen werden, weil sie nicht der bestimmten Kettenlänge ν zugeordnet werden kann.
Durch solche Materialbilanzen, die für die verschiedenen Komponenten des Reaktionsgemisches und außerdem für die charakteristischen Methyl-, Vinyliden- und anderen Gruppen aufgestellt wurden, sind die postulierten 8 Reaktionsarten miteinander verknüpft; somit beschreibt das ganze System der Einzelmaterialbilanzen die Bildung einer bestimmten Polymerstruktur.

c) *Die Molekulargewichtsverteilung*

Bisher ist nur die Bildung der im Polymerisat enthaltenen Menge einer einzigen Kettenlänge abgeleitet worden. Um nun die Verteilung der Polymere für *sämtliche* vorkommenden Kettenlängen von formal 1 bis ∞ zu berechnen, wurden die unendlich vielen *Einzel*bilanzen zu einer Polymer*summen*bilanz zusammengefaßt. Es ist eine statistische Methode, die auf die Aufstellung komplexer Fourier-Reihen hinausläuft (Abb. 19), so daß in einigen wenigen Bilanzgleichungen der gesamte Informationsgehalt der Molekulargewichtsverteilung enthalten ist[9]. Die Ableitung ist viel zu abstrakt, als daß hier näher darauf eingegangen werden kann.

Polymer-Einzelbilanz erweitert mit dem Faktor exp (jνx)

$$\frac{1}{\tau}\cdot w_P(\nu)\cdot e^{j\nu x} = \left\{ \frac{k_{UM}\cdot c_M \sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri}}{\sum_{i=1}^{\infty} c_{Pi}} \cdot w_R(\nu) + k_{UP}\sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri}\left[w_R(\nu) - w_P(\nu)\right] + \right.$$

$$\left. \frac{2k_D\left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri}\right)^2}{\sum_{i=1}^{\infty} c_{Pi}} w_R(\nu) + \frac{k_K\left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{Ri}\right)^2}{\sum_{i=1}^{\infty} c_{Pi}} \cdot \sum_{i=1}^{\nu-1} w_R(i)\cdot w_R(\nu-i) \right\} e^{j\nu x}$$

Molekulargewichtsverteilung ausgedrückt durch Fourier-Reihen

$$F_P = \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{j\nu x}\, w_P(\nu)$$

Summen-Bilanz der Polymer-Bildung

$$\frac{1}{k_K}\left(\frac{k_{UM}\cdot c_M}{\sum c_{Ri}} + \frac{k_{UP}\sum c_{Pi}}{\sum c_{Ri}} + 2k_D\right)\cdot\left(F_R - F_P\right) + F_R^2 - F_P = 0$$

Gleichung der statistischen Nullmomente

$$c_2\left(\mu_{R_k} - \mu_{P_k}\right) + \sum_{m=0}^{k}\binom{k}{m}\mu_{R_m}\cdot\mu_{R_{(k-m)}} - \mu_{P_k} = 0$$

Abb. 19. Die Berechnung der Molekulargewichtsverteilung der Rührkessselpolymerisate

d) *Die Molekülverzweigung*

Die Kurzkettenverzweigung, die das zweite Grundcharakteristikum der Struktur darstellt, ist beim Hochdruckpolyäthylen im Gegensatz zum Niederdruckpolyäthylen besonders stark ausgeprägt. Durch die intramolekulare Radikalübertragung werden (wie schon gesagt) kurze Seitenketten gebildet, welche Dichte, Kristallinität, spezifische Wärme und Dielektrizitätskonstante beeinflussen. Die Radikalübertragung auf ein

Zahl der langen Seitenketten (α)

$$\frac{q}{V}(\alpha+K\varepsilon)\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} = k_{UP}\cdot\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i}\cdot\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}$$

Methylgruppen (β)

$$\frac{q}{V}\beta\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} = k_{UM}\cdot c_M\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i} + K(k_{UR}+k_{UP})\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i}\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i} + k_D\left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}\right)^2$$

Vinyl-Gruppen (γ) und mittelständige Doppelbindungen (δ)

$$\frac{q}{V}(\gamma+\delta)\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} = k_{UM}\cdot c_M\cdot\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i} + k_D\left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}\right)^2$$

Vinyliden-Gruppen (ε)

$$\frac{q}{V}\varepsilon\sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} = k_{DP}\,(1-K)\,\frac{\alpha+\beta+\gamma-2}{2\bar{\nu}-(\alpha+\beta+\gamma+5\varepsilon)}\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}$$

Abb. 20. Die Berechnung der Molekülverzweigung der Rührkesselpolymerisate

Polymeres führt zur Langkettenverzweigung, durch welche die Schmelzviskosität und die Zugfestigkeit bestimmt werden.
Um nun die Verzweigung aus den verschiedenen analysierten strukturellen Gruppen zu bestimmen, wurden (in ähnlicher Weise wie oben bei der Bildung des Polymeren Pν) entsprechende Bilanzgleichungen aufgestellt (Abb. 20).

9. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Durch das umfassende Bilanzsystem ist das Zusammenwirken der 8 postulierten Reaktionsarten bei der Bildung einer bestimmten Struktur des Polymerisats beschrieben. Nun mußten die unbekannten Geschwindigkeitskonstanten aus den Versuchsdaten des kontinuierlichen Rührkessels numerisch berechnet werden. In den oben angeführten Reaktionstermen der Bilanzgleichungen treten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Unbekannte auf; die Konzentrationen und Verweilzeiten, Temperaturen und Drücke sind aus den Versuchen bekannt. Für jeden der Labor-Rührkessel-Versuche wurden die insgesamt 16 Bilanzgleichungen des System nach diesen Unbekannten durch Substitution aufgelöst. Die Zahl der Bilanzgleichungen verminderte sich später durch die laufende Verbesserung des Modells.

Die Auftragung ln-k–$1/T$-Werte (Abb. 21) zeigte eine befriedigende Anpassung an die Arrhenius-Gerade. Die daraus abgelesenen Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien stellten gute Schätzwerte für die abschließende optimierende Regression sämtlicher Parameter des Modells dar, in die auch noch der Reaktionsdruck und die Viskosität des Reaktionsgemisches einbezogen wurden.

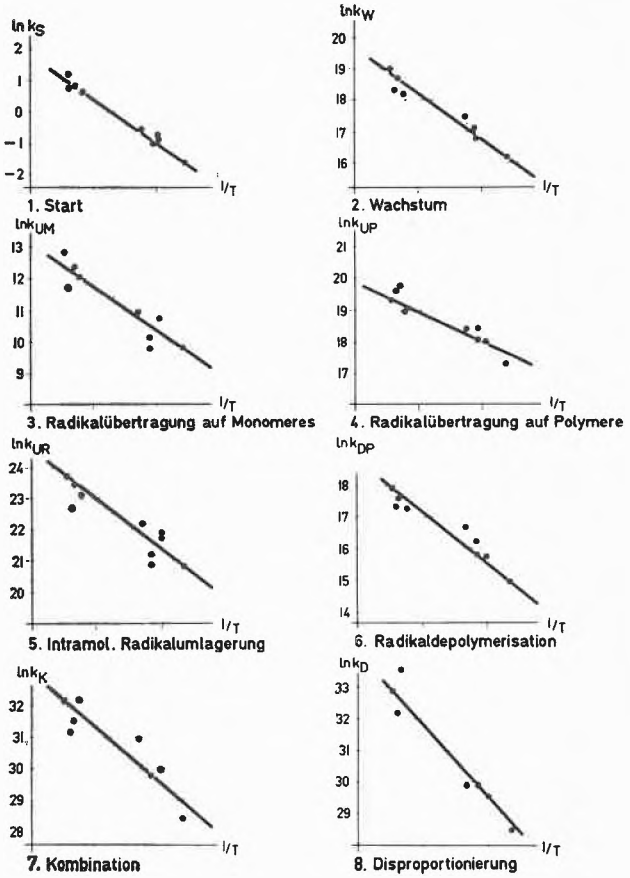


Abb. 21. Arrhenius-Diagramme der 8 Reaktionsarten

10. Die experimentelle Kontrolle des Modells

Der Vergleich der berechneten und der experimentellen Werte der Strukturcharakteristika ergab, wie Abb. 22 zeigt, Abweichungen bis zu 20%, was bei kinetischen Messungen mit dem einfachen Mikroreaktor nicht besser zu erwarten war. Die Daten dieser Laborprodukte sind natürlich von den üblichen Handelstypen verschieden. Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration steigert den Äthylenumsatz erheblich und vermehrt die Zahl der langen Seitenketten. Eine Verlängerung der Verweilzeit wirkt ebenso. Hoher Druck beschleunigt das gradlinige Kettenwachstum, höhere Temperatur steigert den Umsatz, so daß viele, aber kurze Polymerketten entstehen.

Versuch Nr.		K44 ber.	K44 exp.	K50 ber.	K50 exp.
Umsatz	%	12,1	10,5	17,4	20,0
Kettenlänge (Zahlenmittel)		770	770	650	610
Kettenlänge (Gewichtsmittel)		22000	24000	18000	11000
Uneinheitlichkeit der Verteilungskurve		28	30	27	16
Lange Seitenketten / 1000 C		0,6	0,8	0,9	0,8
Kurze Seitenketten / 1000 C		20	22	22	22
Vinylidengruppen / 1000 C		0,12	0,15	0,15	0,23
Dichte	g/cm^3	0,916	0,913	0,915	0,915
Kristalliner Anteil	%	45	37	41	40
Kristallitschmelzpunkt	°C	109	108	106	104
Zugfestigkeit	kp/cm^2	170	193	164	145
Bruchdehnung	%	174	178	171	187
Grenzviskosität	dl/g	1,34	1,70	1,19	1,09

Abb. 22. Vergleich der berechneten und experimentellen Rührkesselergebnisse

11. Die Übertragung der Strukturkinetik auf den Rohrreaktor

Durch die Aufnahme der Radikaldepolymerisation konnten später die umständlichen Fourier-Reihen eliminiert werden, so daß das Modell jetzt generell bei allen Reaktortypen (Rührkessel, Kaskade und Rohr) für die Vorausberechnung der Produkteigenschaften anwendbar ist.

$$v_z \cdot \frac{dc_i}{dz} = \sum_{j=1}^{m} r_{i_j}$$

Allgemeine Massenbilanz für den Rohrreaktor

$$v_z \cdot \frac{d}{dz} \sum_{i=1}^{\infty} c_{P_i} = k_{UM} \cdot c_M \cdot \sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i} + (k_K + 2k_D)\Big(\sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}\Big)^2 +$$

$$k_{DP}\,(1-K)\,\frac{\alpha+\beta+\gamma-2}{2\nu-(\alpha+\beta+\gamma+5\varepsilon)} \sum_{i=1}^{\infty} c_{R_i}$$

Polymer-Summenbilanz für den Rohrreaktor

Abb. 23. Die Materialbilanzen des Rohrreaktors

Beim Rohrreaktor besteht die Schwierigkeit, daß sich die Konzentrationen von Äthylen und Sauerstoff infolge des fortschreitenden Umsatzes längs des Rohres ändern und auch Druck und Temperatur sich bei dem örtlich verschiedenen Verhältnis von Reaktion und Kühlung in örtlich verschiedener Höhe einstellen. Infolgedessen mußte der Rechengang, der schon für den Rührkessel sehr kompliziert war, statt mit algebraischen Gleichungen nunmehr mit inhomogenen gekoppelten Differentialgleichungen durchgeführt werden. Den Ausgangspunkt bildet die allgemeine Bilanzgleichung des Rohrreaktors (Abb. 23). Von dieser wurden in analoger Weise wie oben beim Rührkesselreaktor alle Bilanzgleichungen für Äthylen, Sauerstoff, Polymere und strukturelle Gruppen abgeleitet. Die komplizierte Berechnung kann wiederum nur durch ein einziges Beispiel, die Summenbilanz der Polymere sämtlicher Kettenlängen (Abb. 23 unten), veranschaulicht werden. Neben der digitalen Berechnung wurde wegen der zahlreichen Integrationen in einer Parallelarbeit auch ein Analogrechner eingesetzt (Abb. 24). Die bei der radikalischen Polymerisation in Höhe von mehreren Zehnerpotenzen auftretenden Konzentrationsunterschiede erschwerten die Normierung und Aussteuerung. Zur Vorausberechnung technischer Rohrreaktoren wurden auch noch die Energie- und Impulsbilanz einbezogen.

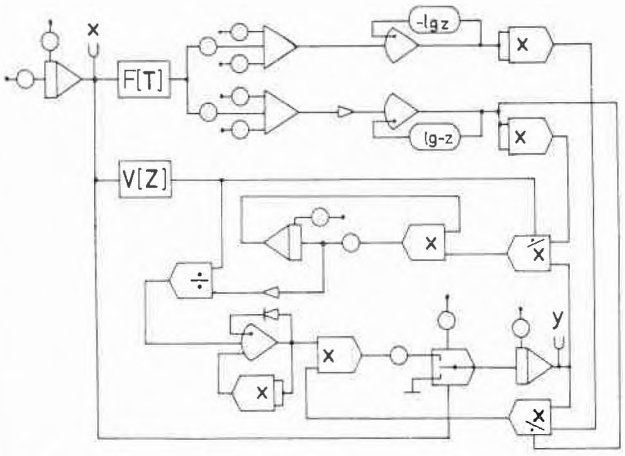


Abb. 24. Die Simulation des Rohrreaktors mit dem Analogrechner

Die folgende Tabelle (Abb. 25) zeigt die Leistungsfähigkeit des erweiterten Modells an Betriebsdaten eines 5000-t/a-Rohrreaktors. Die aus den Daten des technischen Rohrreaktors mit Äthylen-Durchsätzen bis zu 7 t/h gemittelten Parameter weichen von den aus Laborrührkesselversuchen mit Durchsätzen von nur 1 kg/h berechneten Parametern nur wenig ab. Man darf sich allerdings durch die gute Übereinstimmung nicht verblüffen lassen, da die Aktivierungsenergien im Exponenten stehen.

		Berechnet	Experimentell
Äthylen-Umsatz	%	13,6	12,0
Sauerstoff-Umsatz	%	99,6	99,8
Molekulargewicht (Zahlenmittel)	g/mol	18 000	20 150
Lange Seitenketten	n/1000 C-Atome	3,7	4,2
Methylgruppen	"	38	33
Vinylidengruppen	"	0,3	0,3
Vinylgruppen	"	0,03	0,02
trans-mittelständige Doppelbindungen	"	0,02	0,05
Dichte	g/cm³	0,915	0,917
Schmelzindex (190 °C; 2,16 kp/cm²)	g/10 min	5,5	4,8
Zugfestigkeit	kp/cm²	155	180
Bruchdehnung	%	610	540

Abb. 25. Experimentelle Kontrolle des Modells durch den technischen Rohrreaktor

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung der Hochdruck-Polyäthylen-Synthese ist, daß auch so komplexe Vorgänge mit Hilfe der Modellrechnung zu erfassen sind. Für die Lösung wurden verschiedene Strategien versucht und Erfahrungen über deren Genauigkeit und deren Aufwand gesammelt, die bei anderen Problemen von Nutzen sein werden.

Im Anschluß an diese Arbeit ist auch noch das extrem instationäre Verhalten des technischen Rohrreaktors bei der oben behandelten intermittierenden Ausstoßung des Polyäthylenbelags mit Hilfe des erweiterten Modells untersucht worden, um den Einfluß der starken Drucksenkung und Temperaturverschiebung auf Umsatz und Produkteigenschaften zu erfassen. Die Lösung des Systems der partiellen Differentialgleichungen wird mit Hilfe der Vorwärtsdifferenzen- und Rückwärtsdifferenzenmethode durchgeführt, sie ist aber so aufwendig, daß damit vorerst die Grenzen der Modellrechnung erreicht zu sein scheinen.

An der umfangreichen Rechenarbeit haben die Herren B. Dietzer, W. Döring und H. T. Tio mitgewirkt.

Literaturverzeichnis

1 Perry, *Chemical Engineers Handbook*, Scale-Up Methods 14–19, McGraw-Hill Book Company, New York 1973.
2 Erlangen, 2. bis 4. April 1974 (Dechema, Frankfurt).
3 K. Schoenemann, *Achema-Jahrbuch 1* (1962–64) 222.
4 G. Hechler, Dissertation Darmstadt, 1961.
5 H. Thies, Dissertation Darmstadt, 1970, S. 56 ff.
6 W. M. Bryant, *J. Polymer Sci. 6* (1951) 359.
L. Nicolas, *J. Chim. Physique 55* (1958) 177, 185.
J. K. Beasely, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 6123.
7 W. Heß, Dissertation Darmstadt, 1968.
8 E. E. Drott und R. A. Mendelson, *J. Polymer Sci. 8* (1970) 1361, 1373.
9 H. K. Dettmar, *Dechema-Monographien 50* (1963) 59. E. D. Gilles, Dissertation Darmstadt, *Chemie-Ing.-Techn. 38* (1966) 1278.

Kurze Mitteilungen

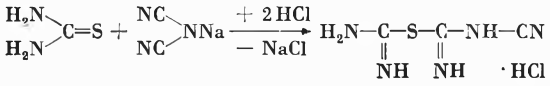
Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen, Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen).

Über Reaktionen von Dicyanimid (DCI) mit N,N'-disubstituierten Thioharnstoffen *[1]

Summary

The reaction of dicyanimide with symmetrical disubstituted thioureas in absolute alcohol in presence of hydrogen chloride gives in good yields derivatives of the 1.3.5-thiadiazine.

In absolutem, HCl-haltigem Alkohol setzt sich Cyanamid mit unsubstituiertem Thioharnstoff in guten Ausbeuten zum Thio-bis-formamidindihydrochlorid um[2,3]. Eine direkte Übertragung der Reaktionsverhältnisse auf das System Thioharnstoff/Dicyanimid führt nicht zum N-Cyan-thio-bis-formamidin-hydrochlorid (1).



(2) (1)

Es läßt sich lediglich ein amorphes, hellgelbes Produkt isolieren, das in der quantitativen Zusammensetzung beträchtliche Schwankungen zeigt. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 300 °C. In herkömmlichen organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Es handelt sich um eine polymere Verbindung, deren Struktur noch nicht gesichert werden konnte. Das IR-Spektrum enthält keinen Hinweis auf eine Nitrilgruppe.

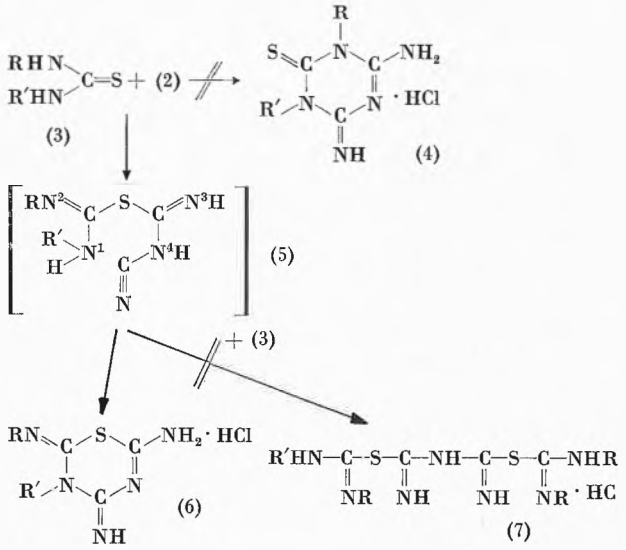
Die Tendenz zur Polymerisation läßt sich durch teilweise Substitution am Stickstoff des Thioharnstoffs verhindern. Während monosubstituierte Thioharnstoffe noch ein ähnliches Reaktionsverhalten wie der unsubstituierte Thioharnstoff zeigen, liefern gewisse N,N'-disubstituierte Thioharnstoffe in einer glatten Reaktion definierte, gut kristallisierende Endprodukte, die als Hydrochloride isoliert wurden. Aus den in der Literatur beschriebenen Umsetzungen von Thioharnstoffen mit Carbonylverbindungen geht hervor, daß in saurem Milieu der Angriff des positivierten Kohlenstoffs der Carbonylgruppe am nukleophilen Schwefel erfolgt.

In Gegenwart von basischen Katalysatoren ist dagegen die Knüpfung von C–N-Bindungen möglich.

Im vorliegenden Fall scheint in Gegenwart von HCl die Bildung von Triazinderivaten (4) wenig wahrscheinlich, wohl aber die der Verbindungen (5) bis (7), in denen die Substituenten R und R' vertauscht sein können.

Da Nitrilbanden in den Endprodukten fehlen, ist das N-Cyan-thio-bis-formamidinderivat (5) als Zwischenstufe anzusehen, die durch eine intramolekulare Zyklisierung zu den 1,3,5-Thiadiazinderivaten (6) umgewandelt wird, wobei R und R' auch vertauscht sein können.

* Eingegangen am 9. November 1973.



Die Bildung von (7) durch Reaktion von (5) mit einem weiteren Mol des Thioharnstoffs (3) kann auf Grund der Elementaranalyse eindeutig ausgeschlossen werden. Die synthetisierten Verbindungen (6) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Reaktion von N,N'-Dimethylthioharnstoff mit (2) führte zu einem nicht identifizierbaren Gemisch mit offensichtlichen Beimengungen einer polymeren Verbindung.

Die Umsetzungen mit N,N'-Dicyclohexyl-, N,N'-Diisopropyl- und N,N'-Di-tert.-butyl-thioharnstoff geben ebenfalls keine definierten Reaktionsprodukte. Es kommt lediglich zur Bildung öliger bzw. hochschmelzender Produkte. Eine Reaktion zu (5) mit nachfolgendem Ringschluß zu (6) scheint in diesen Fällen nicht möglich, so daß weitere Kondensationen eintreten. Wird einer der eben erwähnten N-Substituenten von (3) durch eine *n*-Alkylgruppe ersetzt, verläuft die Reaktion wieder normal. Ferner reagiert (2) nicht mit N-Phenyl-N'-isopropyl- oder N-Phenyl-N'-*o*-tolyl-thioharnstoff, wohl aber führt die Reaktion von N-Aryl-N'-methyl-thioharnstoffen wiederum zu (6).

Aus dem Reaktionsverlauf ist zu schließen, daß eine Zyklisierung von (5) zum Thiadiazin (6) nur dann möglich ist, wenn R' am N^1-Atom von (5) kein sperriger Rest ist. Nach dem Gesagten ist die Bildung des Triazins (4) unwahrscheinlich und wird zusätzlich durch das Fehlen einer Thioamid-Bande im IR ausgeschlossen, die im Bereich von 1100 bis 1300 cm^{-1} zu erwarten gewesen wäre[4]. Durch die deutliche Verschiebung der Protonen-

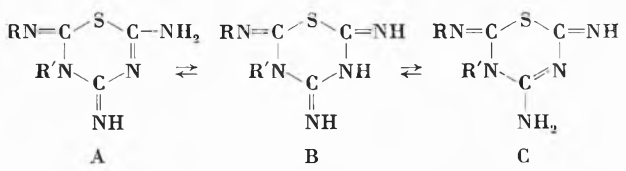
Tabelle 1. Übersicht über die synthetisierten 2-Amino-4-imino-5-alkyl(bzw.-aryl)-6-alkylimino(bzw.-arylimino)-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloride (6) A, B, C *

Nr.	Bruttoformel	R	R′	Ausbeute (%)	Fp. (°C)	Methode
6a	$C_7H_{14}ClN_5S$	C_2H_5		33,5	251	A
6b	$C_9H_{18}ClN_5S$	*n*-C_3H_7		41,7	263–266	A
6c	$C_{11}H_{22}ClN_5S$	*n*-C_4H_9		38,0	254–258	A
6d	$C_8H_{16}ClN_5S$	*i*-C_3H_7	C_2H_5	30,3	209	A
6e	$C_{15}H_{30}ClN_5S$	*n*-C_6H_{13}		33,9	205–208	A
6f	$C_{10}H_{18}ClN_5S$	C_6H_{11}	CH_3	42,3	233–236	A
6g	$C_{17}H_{18}ClN_5S$	CH_2—C_6H_5		34,1	256–258	A
6h	$C_{10}H_{12}ClN_5S$	C_6H_5	CH_3	26,2	282–284	A
6i	$C_{11}H_{14}ClN_5S$	*o*-$CH_3C_6H_4$	CH_3	19,1	252–255	A
6k	$C_{15}H_{14}ClN_5S$	C_6H_5		51,0	213–214	B
6l	$C_{17}H_{18}ClN_5S$	*m*-CH_3—C_6H_4		58,4	206–208	B
6m	$C_{23}H_{18}ClN_5S$	α-$C_{10}H_7$		37,3	214–215	B
6n	$C_{17}H_{18}ClN_5O_2S$	*p*-CH_3O—C_6H_4		79,5	177–179	B
6o	$C_{15}H_{11}Cl_3N_5S$	*p*-Cl—C_6H_4		57,6	192–193	B
6p	$C_{15}H_{11}Cl_3N_5S$	*m*-Cl—C_6H_4		36,5	216–219	B
6q	$C_{15}H_{12}Br_2ClN_5S$	*p*-Br—C_6H_4		57,7	200–203	B
6r	$C_{17}H_{12}ClF_6N_5S$	*m*-CF_3—C_6H_4		66,9	218–223	B
6s	$C_{15}H_{12}ClF_2N_5S$	*p*-F—C_6H_4		83,6	199–207	B
6t	$C_{17}H_{16}Cl_3N_5S$	3-Cl—4-$CH_3C_6H_3$		78,0	202–204	B
6u	$C_{17}H_{16}Cl_3N_5O_2S$	3-Cl—4-CH_3O—C_6H_3		58,4	213–204	B

* Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten der Verbindungen (6) in befriedigender Weise überein. Die Reste R und R′ der Formel (6) können vertauscht sein.

resonanzen von 0,8 ppm der Reste R und R′ z.B. in (6b) und (6c) wird die Struktur eines Thiadiazins gestützt. Die Verbindungen (6h) und (6i) geben für die exozyklische CH_3—N=-Gruppe NMR-Signale bei 3,53 bzw. 3,83 ppm im Erwartungsbereich.

Die Thiadiazinderivate (6) (siehe Tabelle 1) können in drei tautomeren Formen vorliegen, bei denen A und C nicht zu unterscheiden sind und B nicht völlig auszuschließen ist. Die IR-Spektren weisen Banden bei 1480, 1550 und 2900 cm^{-1} auf.



Aus den Untersuchungen geht hervor (siehe Tabelle 1), daß die beschriebene Reaktion mit einer Reihe von N,N′-disubstituierten Thioharnstoffen möglich ist. Keinen Ringschluß zum Thiadiazin haben die Thioharnstoffe ergeben, die am N- und N′-Atom verzweigte Substituenten wie Isopropyl-, Cyclohexyl- bzw. tert.-Butylgruppen bzw. einen dieser Substituenten und eine Phenylgruppe tragen. Aus der Reaktion mit N,N′-Dimethylthioharnstoff konnte gleichfalls kein Thiadiazin isoliert werden.

Arbeitsvorschriften

Methode A: Eine gut gerührte Lösung von 0,05 Mol des N,N′-disubstituierten Thioharnstoffs (3) in 150 ml absolutem Alkohol, der 0,1 Mol HCl enthält, wird portionsweise mit 0,05 Mol Natriumdicyanimid versetzt. Man rührt ungeachtet des ausgefallenen Natriumchlorids drei Stunden bei Raumtemperatur und filtriert danach vom Niederschlag ab. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur öligen Konsistenz eingeengt und bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Nach mehreren Stunden beginnt die Kristallisation. Man fügt erneut Äther hinzu. Nach vollständiger Kristallisation saugt man ab und kristallisiert zur weiteren Reinigung mehrere Male aus Alkohol/Äther um. Es werden die Verbindungen 6a bis 6i erhalten.

Methode B: 0,05 Mol des N,N′-disubstituierten Thioharnstoffs (3) werden in 180 ml absolutem Alkohol, der 0,1 Mol HCl enthält, gelöst bzw. suspendiert. Man erwärmt die Mischung auf 60 °C und versetzt sie unter Rühren innerhalb einer Stunde mit 0,05 Mol Natriumdicyanimid. Anschließend wird zur Vervollständigung der Reaktion zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Man filtriert vom Niederschlag ab und engt die schwach gelbe Lösung auf etwa die Hälfte des Volumens ein. Auf Zusatz von Äther kristallisiert ein farbloses Reaktionsprodukt aus, das durch Umkristallisation aus Alkohol/Äther gereinigt wird. Es werden die Verbindungen 6k bis 6u erhalten.

Literatur

1 E. Fischer, G. Rembarz und R. Evers, DDR-Patent 91664 vom 5. April 1971.
2 P. Chabrier, S. H. Renard und E. Renier, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. 235* (1952) 64.
3 B. H. Chase und J. Walker, *J. Chem. Soc.* (London) *1955*, 4443.
4 K. A. Jensen und P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand. 20* (1966) 597.

Eberhard Fischer *, Rainer Evers und Gerhard Rembarz

Sektion Chemie der Universität Rostock
Buchbinderstraße 9, DDR-25 Rostock

* Korrespondenz an den erstgenannten Autor (E. F.).

Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von N,N-disubstituierten Thioharnstoffen gegenüber Dicyanimid (DCI)*[1]

Summary

N,N-disubstituted thioureas react with dicyanimide in a simple reaction to form derivatives of the 4H-1.3.5-thiadiazine. The N,N-dimethyl-, N,N-diethyl- and N,N-di-*n*-propyl-thiourea react under formation of derivatives of S,S'-bis-guanyl-diisodithiobiuret.

N,N'-Disubstituierte Thioharnstoffe reagieren mit Natriumdicyanimid in HCl-haltigem, absolutem Alkohol zu 2-Amino-4-imino-5-alkyl (bzw.-aryl)-6-alkylimino-(bzw.-arylimino)-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloriden bzw. den tautomeren 2-Imino-4-amino-derivaten[2].

Werden in dieser Reaktion die N,N'-disubstituierten Thioharnstoffe durch N,N-disubstituierte Thioharnstoffe ersetzt, so werden 2-Amino-6-diarylamino (bzw.-arylalkylamino)-4-imino-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloride der Formel (4), im folgenden als 1:1-Addukte bezeichnet, oder S,S'-Bis-(N,N-dialkylguanyl)-diisodithiobiuret-hydrochloride der Formel (5), im folgenden als 2:1-Addukte bezeichnet, erhalten.

Die Bildung von *s*-Triazinen ist bei N,N-disubstituierten Thioharnstoffen ausgeschlossen.

Die Umsetzungen von N,N-Diaryl- und N-Aryl-N-alkyl-thioharnstoffen (1) mit DCI liefern in langsamer Reaktion mit guten Ausbeuten definierte 1:1-Addukte. So entsteht z.B. aus N,N-Diphenylthioharnstoff das 2-Amino-6-diphenylamino-4-imino-4H-1,3,5-thiadiazin (4d). Auf Zusatz von Äther fallen die Verbindungen (4) aus der Reaktionslösung als farblose Öle an und kristallisieren oft erst nach Stunden.

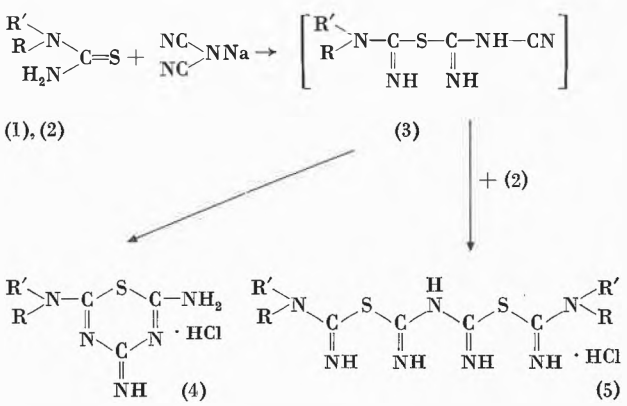
N,N-Dimethyl-, N,N-Diäthyl- und N,N-Di-*n*-propyl-thioharnstoff reagieren mit DCI zu 2:1-Addukten. So entsteht z.B. aus N,N-Dimethylthioharnstoff das S,S'-Bis-(N,N-dimethyl-guanyl) diisodithiobiuret-hydrochlorid (5a). Die freien Basen von (5) sind nicht stabil. Unter den Zerfallskomponenten findet sich Thioharnstoff.

N,N-Dialkylthioharnstoffe, die Alkylreste mit mehr als 3 C-Atomen in der Kette tragen, liefern wieder 1:1-Addukte, jedoch in niedrigeren Ausbeuten als die N,N-Diarylthioharnstoffe.

Die IR-Spektren der 1:1-Addukte weisen im Bereich der CN-Schwingung kein Signal auf. Damit können N-Cyan-thio-bis-formamidinderivate (3) als Endprodukte ausgeschlossen werden. Sie dürften als Zwischenprodukte unter Zyklisierung die 2-Amino-6-diarylamino (bzw.-arylalkylamino)-4-imino-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloride (4) bzw. deren Tautomere bilden oder sich mit einem weiteren Mol Thioharnstoff (2) zum S,S'-Bis-(N,N-dialkyl-guanyl)-diisodithiobiuret-hydrochlorid (5) stabilisieren.

Tabelle 1. Übersicht über die synthetisierten 2-Amino-6-diarylamino (bzw.-arylalkylamino)-4-imino-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloride (4) A bzw. B*

Nr.	Bruttoformel	R	R'	Ausbeute (%)	Fp. (°C)
4a	$C_{17}H_{18}ClN_5S$	$CH_2—C_6H_5$		68,5	223–225
4b	$C_{11}H_{14}ClN_5S$	CH_3	$CH_2C_6H_5$	80,8	219–223
4c	$C_{16}H_{16}ClN_5S$	C_6H_5	$CH_2C_6H_5$	73,9	237–240
4d	$C_{15}H_{14}ClN_5S$	C_6H_5		68,3	263–265
4e	$C_{10}H_{12}ClN_5S$	CH_3	C_6H_5	52,0	223
4f	$C_{11}H_{14}ClN_5S$	C_2H_5	C_6H_5	45,0	245–246
4g	$C_{11}H_{22}ClN_5S$	n-C_4H_9		36,7	179–182



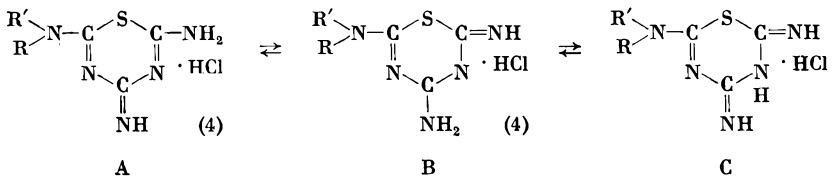
* Eingegangen am 9. November 1973.

Tabelle 2. Übersicht über die synthetisierten S,S'-Bis-(N,N-dialkyl-guanyl)-diisodithiobiuret-hydrochloride (5)*

Nr.	Bruttoformel	R	R'	Ausbeute (%)	Fp. (°C)
5a	$C_8H_{18}ClN_7S_2$	CH_3		43,2	234
5b	$C_{12}H_{26}ClN_7S_2$	C_2H_5		35,3	182–183
5c	$C_{16}H_{34}ClN_7S_2$	n-C_3H_7		50,5	172–174

* Die Elementaranalysen stimmen mit den berechneten Werten für die Verbindungen (4) und (5) in befriedigender Weise überein.

Die Thiadiazine (4) können in drei tautomeren Formen vorliegen, von denen A und B IR-spektroskopisch nicht zu unterscheiden sind. C kann durch H/D-Austausch ausgeschlossen werden. Die IR-Spektren weisen Signale bei 1480 bis 1550 und 1600 cm^{-1} auf.
Die synthetisierten Verbindungen (4) und (5) sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.



A B C

Arbeitsvorschriften

1. *2-Amino-6-diarylamino(bzw.-arylalkylamino)-4-imino-4H-1,3,5-thiadiazin-hydrochloride (4)*

In 150 ml absolutem Alkohol werden 0,05 Mol des jeweiligen Thioharnstoffs und 0,05 Mol Natriumdicyanimid in Gegenwart von 0,1 Mol HCl-Gas 6 bis 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird vom ausgefallenen Natriumchlorid abgetrennt und das Filtrat auf ein geringes Volumen eingeengt. Auf Zusatz von Äther scheidet sich ein hellgelbes bis farbloses Öl ab, das nach einigen Stunden in farblosen Nadeln kristallisiert. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und durch Umfällen aus Alkohol/Äther gereinigt. Es wurden die Verbindungen 4a bis 4g erhalten.

2. *S,S'-Bis-(N,N-dialkylguanyl)-diisodithiobiuret-hydrochloride (5)*

In eine Lösung von 0,05 Mol N,N-Dialkylthioharnstoff und 0,05 Mol HCl-Gas in 120 ml absolutem Alkohol werden unter ständigem Rühren 0,025 Mol Natriumdicyanimid in kleinen Portionen eingetragen. Danach wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Man filtriert vom ausgefallenen Natriumchlorid ab und engt die Reaktionslösung auf etwa 60 ml ein. Nach kurzer Zeit setzt spontane Kristallisation ein. Man fügt noch 50 ml Äther hinzu und filtriert das kristalline Reaktionsprodukt ab. Zur Reinigung wird mehrere Male aus Alkohol/Äther umkristallisiert. Es wurden die Verbindungen 5a bis 5c erhalten.

Eberhard Fischer*, Rainer Evers und Gerhard Rembarz

Sektion Chemie der Universität Rostock
DDR-25 Rostock, Buchbinderstraße 9

* Korrespondenz an den erstgenannten Autor (E.F.).

Literatur

1 DDR-Patentanmeldung WP CO7d/154230.
2 Vorstehender Artikel, *Chimia 28* (1974) 388.

Etude de la ségrégation dans des alliages dentaires à base d'or, par analyse à la microsonde électronique*

Summary

The electron microprobe analysis has allowed to detect in goldcopper dental alloys inhomogeneities not visible with an optical microscope. The segregation coefficients are given for thermal treatment at 700 and 850°C. The correlation coefficients have been calculated and a sign inversion was observed in some cases between samples treated at 700 and 850°C. The influence of air on homogeneity was also studied.

* Reçu le 28 juin 1974.

1. Introduction. L'inhomogénéité d'un alliage est un facteur essentiel quant à sa non résistance à la corrosion. La ségrégation des éléments constituant l'alliage, donne naissance à des inclusions, en général visibles en micrographie. Par contre, le manque d'homogénéité au sein d'un même grain ne peut parfois pas être décelée par cette méthode, mais l'étude par la microsonde

électronique permet d'observer des variations de concentration à l'intérieur de chaque grain.

2. Partie expérimentale. 2.1 – Choix des alliages et préparation des échantillons. Nous avons étudié deux alliages dentaires commerciaux du type IV extra-dur selon la classification adoptée en 1967 par la Fédération Dentaire Internationale. Nous avons analysé ces alliages par microsonde et nous en donnons les caractéristiques dans le tableau I.

Tableau I. Caractéristiques des alliages étudiés

	% poids							Duretés HV	
	Au	Cu	Ag	Pt	Zn	Pd	In	recuits	durcis
Alliage A	72	10,1	14	3	0,9	–	–	145	226
Alliage B	72	15	8	0,4	0,4	4	0,4	193	273

Notre choix a été guidé essentiellement par le fait que ces deux alliages présentent une teneur à peu près identique pour l'or, mais assez différente pour le cuivre ce qui nous permet de comparer nos résultats avec ceux obtenus avec des alliages binaires or–cuivre.

Les plaquettes laminées fournies par les fabricants sont fondues selon un procédé précédemment décrit (1) et les barreaux obtenus subissent les traitements thermiques suivants: recuit à 700 °C ou 850 °C pendant 10 min, trempe à l'eau, durcissement à 300 °C pendant 15 min. Ces traitements thermiques très courts sont approximativement ceux qui sont effectués par le praticien en art dentaire. Nous avons déterminé, par des mesures de microdureté, que de tels traitements permettaient d'obtenir environ 80% de la dureté correspondant à des alliages parfaitement ordonnés. Ces divers traitements thermiques sont effectués dans un tube de quartz scellé sous un vide de 10^{-2} mm Hg. Les échantillons sont ensuite polis et attaqués à l'eau régale.

2.2 Examen à la microsonde: Nous avons utilisé une microsonde de type ARL à angle d'émergeance de 52,5° dans les conditions suivantes: tension d'accélération: 20 kV; courant d'échantillon: 425 nA; diamètre du faisceau: 6 μ; vitesse de balayage: 50 μ/min. L'échantillon est déplacé linéairement sur une distance de 500 μ. Tout au long de ce parcours, nous avons enregistré la valeur moyenne intégrée pour 17 μ de l'intensité des rayons X émis par chaque élément, soit 30 mesures. L'appareil utilisé ne permettant que l'analyse simultanée de deux éléments, nous avons réalisé plusieurs passages successifs rigoureusement au même endroit, afin d'obtenir le spectre de tous les métaux présents.

Du fait de la carbonisation des vapeurs d'huile présents dans l'enceinte de la microsonde, le faisceau d'électrons laisse une trace visible sur l'échantillon, trace dont nous avons repéré les deux extrémités avant de mettre en évidence la structure métallographique de l'alliage. Cette méthode, décrite par Eick et coll. (2) permet de comparer les profils de concentration des éléments avec une microphotographie de la région analysée.

3. Résultats et conclusions. 3.1 – Après traitement thermique sous vide. Les microphotographies des deux alliages montrent clairement que l'on a affaire à des solutions solides. Cependant, dans le cas du recuit à 700 °C, il subsiste à l'intérieur des grains des traces de microségrégation sous la forme de légères variations de teinte, qui disparaissent totalement après le recuit à 850 °C.

La microsonde fait apparaître par contre que les deux alliages ne sont pas homogènes au sein des grains, même après un recuit à 850 °C, la durée du traitement étant trop courte.

Dans le tableau II, nous donnons les coefficients de ségrégation en % calculés selon la formule:

$$\text{c.s.} = \frac{S}{\bar{x}}\,100\,,$$

où c.s. = coefficient de ségrégation
S = écart-type
$\bar{x}$ = concentration moyenne de chaque élément

$$S = \left(\frac{\Sigma(x_i - \bar{x}_i)^2}{n}\right)^{1/2}$$

où x_i = concentration de l'élément i en chaque point
$\bar{x}_i$ = concentration moyenne de l'élément i
n = nombre de mesures

Tableau II. Coefficients de ségrégation (%)

	T recuit (°C)	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Zn	In
Alliage A	700	0,96	2,26	4,89		53,15	10,22	
	850	0,63	1,82	1,80		22,01	7,19	
Alliage B	700	0,89	2,93	4,05	36,60	47,22	10,34	23,08
	850	0,85	1,33	0,96	13,61	23,34	10,40	8,71

Les grands coefficients de ségrégation des métaux à haut point de fusion (Pt et Pd) montrent que ces éléments, même en faible teneur, ont cristallisé dans des sites privilégiés avant le reste de l'alliage, et qu'ils sont particulièrement difficiles à homogénéiser.

Si l'on désigne par K le rapport c.s. à 700 °C/c.s. à 850 °C, on constate que K est petit (< 2) pour Au, Zn, Ag et grand ($\geqslant 3$) pour Cu. Cela signifie qu'un traitement à température élevée est spécialement intéressant du point de vue de l'homogénéisation du Cu.

A partir des 30 comptages quantitatifs effectués avec la microsonde, nous avons calculé, pour tous les éléments entre eux, les coefficients de corrélation au moyen de la formule

$$r = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x}_i)(y_i - \bar{y}_i)}{\left(\Sigma(x_i - \bar{x}_i)^2\,\Sigma(y_i - \bar{y}_i)^2\right)^{1/2}},$$

où x_i et y_i = concentration des deux éléments au point mesuré,
$\bar{x}_i$ et $\bar{y}_i$ = concentration moyenne des deux éléments.

Les résultats pour l'alliage A sont donnés dans le tableau III.

Le coefficient de corrélation r est une mesure statistique qui, d'une façon générale, indique le degré de liaison entre deux caractères quantitatifs; il est d'autant plus

Tableau III. Coefficients de corrélation de l'alliage A

	Recuit à 700 °C	Recuit à 800 °C	Recuit à 850 °C
Au—Ag	− 0,50	+ 0,32	+ 0,24
Au—Cu	+ 0,48	+ 0,10	− 0,20
Au—Pt	− 0,55	− 0,80	− 0,83
Au—Zn	− 0,16	− 0,51	− 0,50
Ag—Cu	− 0,63	− 0,35	− 0,50
Ag—Pt	+ 0,38	− 0,08	− 0,29
Ag—Zn	− 0,46	− 0,13	+ 0,06
Cu—Pt	− 0,64	− 0,65	+ 0,11
Cu—Zn	+ 0,41	+ 0,35	+ 0,33
Pt—Zn	− 0,14	+ 0,16	+ 0,42

voisin de + 1 ou de − 1 que la liaison est étroite, et d'autant plus proche de 0 que la liaison est plus lâche. Il présente l'avantage de mesurer l'intensité d'une liaison entre des variables, la concentration des divers éléments dans le cas particulier.

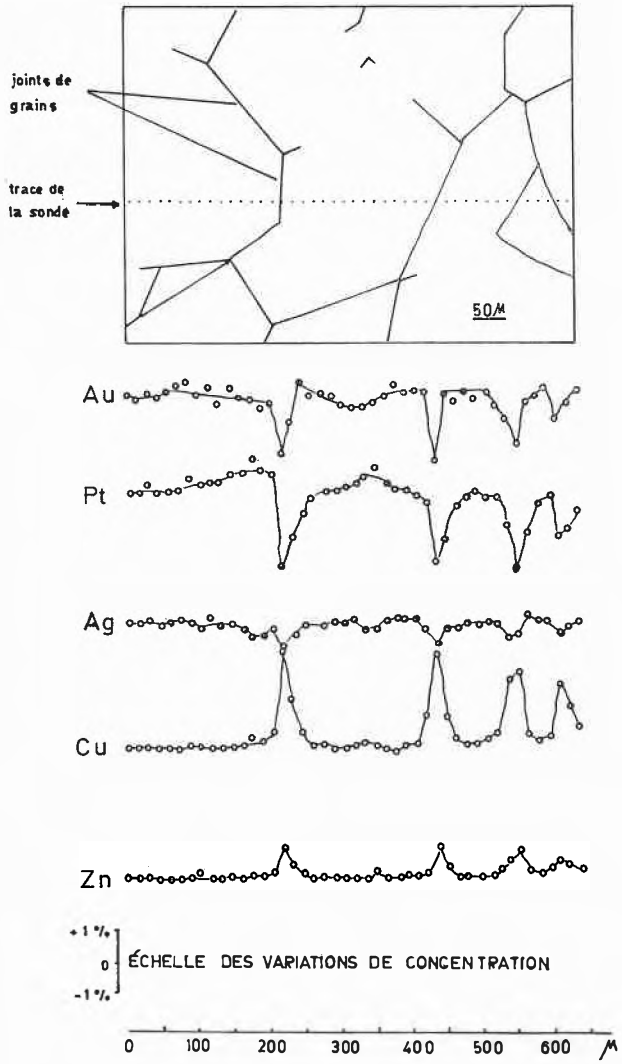


Figure 1. Topographie et profils de concentration des éléments de l'alliage a traité à l'air à 850° pendant 30 min

On constate que r change de signe dans certains cas selon la température du recuit. Un traitement thermique à une température de 800 °C a confirmé la dépendance de cette inversion avec la température, sans que nous ayons pu trouver d'explications à ce phénomène.

3.2 Après traitement thermique à l'air: Différentes études thermogravimétriques ayant montré une nette oxydation des alliages dentaires dans le cas de recuits d'homogénéisation effectués à l'air, nous avons également étudié l'influence de l'air à 700 et 850 °C sur les deux alliages A et B. Aucune influence n'est perceptible par examen micrographique. Cependant, à la microsonde électronique, on observe une très nette accumulation des éléments peu nobles (Cu, Zn, In), sous forme d'oxyde, aux joints de grains, comme on peut le voir sur la figure 1.
Ce phénomène est dû à la diffusion de ces éléments vers la périphérie des grains. Cette «aspiration» vers l'extérieur est due à l'oxydation de ces métaux à la surface des grains, ce qui crée un gradient de concentration.

3.3 Conclusions: Il ressort de cette étude que l'examen à la microsonde électronique des alliages dentaires à base d'or, permet de mettre en évidence une inhomogénéité invisible par micrographie. Cette méthode montre également que les éléments à haut point de fusion sont particulièrement difficiles à homogénéiser.
Comme prévu, la durée des traitements thermiques est trop courte pour permettre d'atteindre l'homogénéité. De plus, les recuits d'homogénéisation à l'air, préconisés par les fabricants de ces alliages, sont très défavorables; ils devraient être effectués dans un milieu non oxydant afin d'éviter une accumulation de métaux oxydables aux joints de grains.
Enfin, les coefficients de corrélation r de certains couples d'éléments présentent une inversion de signe que nous n'avons pas pu expliquer. De toutes façons, il est extrêmement difficile de prévoir le signe de r en se basant sur les diagrammes binaires, comme le montrent les divergences observées avec les résultats de Eick et coll.

Nous remercions le Professeur J.N.Nally du Laboratoire de technologie des matériaux dentaires de l'Université de Genève et le Professeur R.Monnier du Laboratoire de chimie et électrochimie appliquées de l'Université de Genève pour leur précieuse collaboration.
Nous remercions également Monsieur G. Burri, technicien-opérateur de la microsonde de l'Université de Lausanne.

H. Lüthy et P. Tissot

Laboratoire de Chimie et Electrochimie Appliquées de l'Université de Genève

Bibliographie

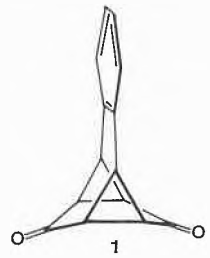
(1) H. Lüthy, C. Isler et P. Tissot, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 2194.
(2) J. Eick et T. Hegdahl, *J. Dent. Res. 47* (1908) 118.

Synthesis of Benzo-homotriasterenedione *

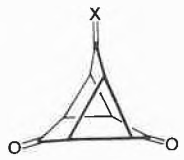
Summary

Bromination of 9,10-benzo-bicyclo[3.3.2]dec-9-en-3,7-dione (**4**) gave 74% of 3,7-dihydroxy-2β,4β,6β,8β-tetrabromo-9,9a-benzo-10-oxa-9-homoadamant-9-ene (**5**). Treatment of (**5**) with triethylamine yielded 31% of 2β, 6β-dibromo-9,9a-benzo-10-oxa-9-homotwist-9-en-3,7-dione (**6**). Benzo-homotriasterenedione (**1**) was obtained by heating **5** with copper powder. Spectroscopic considerations confirmed all the structures, with especially the symmetries (C_{2v} for **1**, **4**, and **5** as well as C_2 for **6**) being expressed by the ^{1}H-nmr-spectra.

We report the synthesis of benzo-homotriasterenedione (**1**) using a procedure similar to that used recently for triasteranedione (**2**)[1] and triasteranetrione (**3**)[2]. 9,10-Benzo-bicyclo[3.3.2]dec-9-ene-3,7-dione (**4**)[3] was brominated with four equivalents of bromine in acetic acid

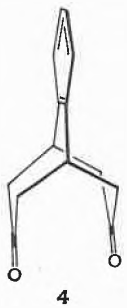


1

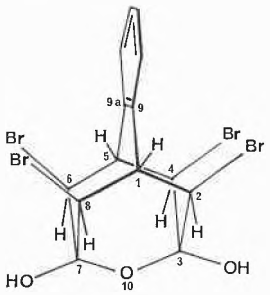


2 X=H_2
3 X=O

to yield 74% of 3,7-dihydroxy-2β,4β,6β,8β-tetrabromo-9,9a-benzo-10-oxa-9-homoadamant-9-ene** (**5**), mp. 233° (dec). Its ^{1}H-nmr-spectrum revealed the high symmetry, namely only three signal groups apart from the hydroxy protons. These were: An AA'XX' system



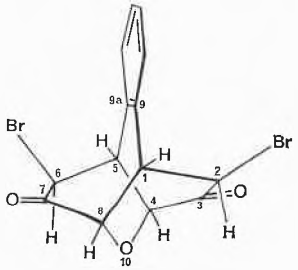
4



5

at δ = 7.5 to 7.0 ppm (aromatic protons), a four proton doublet (J = 5 Hz) at δ = 4.75 ppm (hydrogens geminal to bromine) and a two proton triplet (J = 5 Hz) at 3.77 ppm (benzylic protons).

When the action of triethylamine, which had achieved double dehydrobrominative cyclopropanisations with the corresponding tetrabromides in the triasterane series[1,2], was applied to **5** it lead to another type of



6

double dehydrobromination involving the hemiketal oxygens: The product (31%) was 2β, 6β-dibromo-9,9a-benzo-10-oxa-9-homotwist-9-ene-3,7-dione (**6**), mp. 236°, with ir-absorption at 1760 cm^{-1}. The ^{1}H-nmr-spectrum expressed the two-fold symmetry of (**6**) as follows: a four proton singlet at δ = 7.22 ppm (aromatic protons), a two proton doublet (J = 4 Hz) at δ = 5.78 ppm (pseudoaxial protons in the alpha-bromo ketone), a two proton doublet (J = 7.5 Hz) at δ = 5.21 ppm (protons attached to the alpha-carbon atoms carrying the ether bridge) and a two-proton double doublet (J = 4 and 7.5 Hz) at δ = 4.14 ppm (benzylic protons). Double cyclopropanisation of the tetrabromide (**5**) to give 43% of benzo-homotriasterenedione (**1**), mp. 238°, (together with a small amount of the homotwistene derivative **6**) was achieved by debromination with activated copper powder[4] at 150°. Benzo-homotriasterenedione (**1**) was characterised by cyclopropane CH (3050 cm^{-1}) and C=O (1685 cm^{-1}) absorptions in the ir-spectrum and by a molecular ion peak (M$^+$ 210 m/e) in the mass-spectrum. Its ^{1}H-nmr-spectrum in $CDCl_3$ showed only two absorptions in the ratio of 2:3, i.e. a multiplet around δ = 7.4 ppm (4 aromatic protons) and a singlet at δ = 2.92 ppm (6 cyclopropyl protons). With Eu(fod)$_3$ shift reagent this singlet was resolved into two signal groups with relative intensities of 2:1, namely a doublet (δ = 5.15 ppm) with J = 9 Hz for the four protons adjacent to the carbonyl groups and a triplet (δ = 3.98 ppm) with J = 9 Hz for the two benzylic protons.

All the compounds gave correct elemental analyses. Details will be published in *Helvetica Chimica Acta*.

This work was supported by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschatlichen Forschung and by Sandoz AG, Basel.

C. B. Chapleo and A. S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
Rämistraße 76, 8001 Zürich

1 I.A. McDonald, A.S. Dreiding, H.-M. Hutmacher and H.Musso, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 1385.
2 I.A. McDonald and A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 2523.
3 B. Föhlisch, E. Widmann and E. Schupp, *Tetrahedron Letters 1969*, 2355.
4 *Organic Synthesis*, Coll. Vol. II, 1943, p. 446.

* Eingegangen am 3. Juli 1974.

** The symbol β- is used for the *cis*-configuration on the eight-membered ring relative to the phenylene bridge.

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

3. Juli 1974

Professor M. Schlosser (Institut de chimie organique, Université de Lausanne, Lausanne)

Möglichkeiten zur Steuerung organometallischer Reaktivität

Genaue Vorstellungen über das Bindungsverhalten von Metallen schaffen erst die Grundlage, um organometallische Umsetzungen beherrschen und gezielt beeinflussen zu können. Sie geben auch eine Richtschnur für die Durchführung von CC-Kondensationen: der organometallische Reaktionspartner muß möglichst nukleophil, zugleich aber verhältnismäßig wenig basisch sein. Dieses Ziel läßt sich auf zweierlei Weise verwirklichen.

Entweder man greift zu Derivaten von Übergangselementen. Sie brauchen nicht unbedingt in stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt zu werden; oftmals genügen schon katalytische Mengen, um Reaktionen (erd)alkaliorganischer Verbindungen in eine gewünschte Richtung zu lenken. So etwa, wenn eine Spur Kupfersalze bei der Einwirkung von Grignard-Reagenzien auf Alkyljodide[1], Alkyltosylate[2] und Allylacetate[2,3] zugegen ist. Dank seiner Fähigkeit, nebeneinander elektrophile und nukleophile Wechselwirkungen zu betätigen, fällt dem Übergangsmetall dabei die Rolle einer Drehscheibe zu, auf der sich Lösen und Knüpfen von Valenzen in geordneter Folge abwickeln.

Oder es werden mesomeriestabilisierte Organometalle gewählt. Sie verfügen meistens über innere Koordinationsmöglichkeiten für das Metall: π-Bindungen im Falle von Allyl-, Propargyl- oder Benzyl-Strukturen, nichtbindende Elektronen im Falle metallierter Äther, Thioäther und Mercaptale. Solchermaßen entschädigt, verläßt das Metall im Übergangszustand bereitwillig den angestammten Platz und erlaubt dem Kohlenstoff, seine nukleophile Reaktivität voll zu entfalten.

(Erd)Alkalimetall-Verbindungen vom Allyl-Typ, seien sie reine Kohlenwasserstoff-Abkömmlinge oder seien sie funktionell substituiert, sind besonders vielseitige und nützliche Synthesezwischenstufen. Die Kalium-Derivate werden erhalten, wenn Butyllithium in Gegenwart von Kalium-*t*-butanolat auf die entsprechenden CH-Säuren einwirkt; das Metall kann nachträglich gegen ein weniger elektropositives ausgetauscht werden[4]. So gelingt es u.a., einfache und verzweigte 2-Alkene, 1,4-Diene, Allylthioäther, Lithium-allylmercaptide, Enoläther und Allyläther glatt zu metallieren[5,6,7].

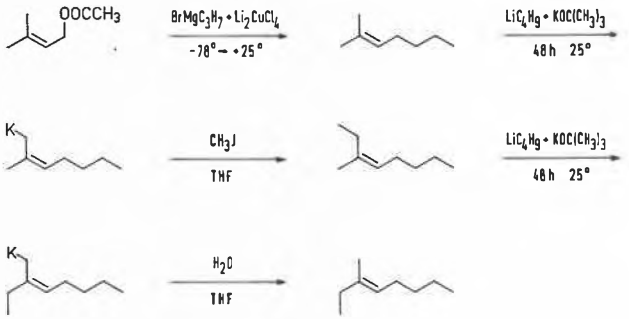
Bei der Abwandlung der so gewonnenen Organometall-Verbindungen mit Alkylierungsmitteln (oder Hydroxyalkylierungsmitteln) taucht die Frage nach Regio- und Stereoselektivität auf.

Die Verteilung der Positionsisomeren läßt sich zweifach beeinflussen. Unpolare Lösungsmittel (Petroläther) und schwach elektropositive Metalle (Magnesium, Lithium) begünstigen den elektrophilen Angriff in Vinylogstellung, wobei dann die Substitution mit einer Doppelbindungsverschiebung einhergeht. Dagegen werden stark elektropositive Metalle (Kalium), zumal in Gegenwart besser solvatisierender Medien (THF, Tetraglyme und dgl.), vorwiegend am ursprünglichen Bindungsort vom Elektrophil ersetzt.

Auch die Konfiguration des Allyl-Derivates kann weitgehend vorausgeplant werden. Bei kurzen Reaktionsdauern gelingt es, die ursprüngliche Ligandanordnung an der Doppelbindung zu bewahren und ans Endprodukt «weiterzureichen». Überläßt man dagegen die Organometall-Zwischenstufe mehrere Stunden lang sich selbst, ehe das Alkylierungsmittel zum Einsatz gelangt, setzen sich mögliche Konfigurationsisomere miteinander ins Gleichgewicht. Erstaunlicherweise verraten dabei Alk-2-en-1-yl-kalium-Verbindungen und manche ihrer heterosubstituierten Abkömmlinge eine ausgeprägte Vorliebe für die Z-Anordnung von metalltragendem Kohlenstoff und einem nachbarständigen Alkylrest. Dieser Stabilitätsunterschied zugunsten einer der beiden isomeren Formen läßt sich zu hochgradig stereoselektiven Synthesen ausnutzen (Z/E-Verhältnisse in den Bereichen 100 : 1 und 1000 : 1).

In einer Kette hintereinandergeschalteter organometallischer Umsetzungen lassen sich die geschilderten Prinzipien in eindrucksvoller Weise erproben und anwenden: Prenylacetat (2-Methyl-but-2-en-1-yl-acetat) liefert mit Propylmagnesium-bromid bei Kupfersalz-Katalyse 2-Methyl-hept-2-en (90%); dieses gibt im Zuge von Metallierung und Z/E-Gleichgewichtseinstellung Z-2-Methyl-hept-2-en-1-yl-kalium, das bei Einwirkung von Methyljodid in Tetrahydrofuran ganz überwiegend in Endstellung alkyliert wird; das so erhaltene Z-2-Methyl-2-octen (45%) kann durch Metallierung, Gleichgewichtseinstellung und Reprotonierung in sein E-Isomer (63%) umgewandelt werden[5,7].

Autoreferat



Literatur

1 M. Tamura und J. Kochi, *Synthesis 1971*, 303.

2 G. Fouquet und M. Schlosser, *Angew. Chem. 86* (1974) 50; *Angew. Chem. internat. Ed. 13* (1974) 82.

3 M. Schlosser, E. Hammer und G. Fouquet, unveröffentlichte Versuche.

4 M. Schlosser und J. Hartmann, *Angew. Chem. 85* (1973) 544; *Angew. Chem. internat. Ed. 12* (1973) 439.

5 M. Schlosser, J. Hartmann und V. David, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

6 J. Hartmann, R. Muthukrishnan und M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

7 J. Hartmann und M. Schlosser, unveröffentlichte Versuche.

Editorial Rules for the Section "Research Science"

1. The Swiss Chemists' Association publishes monthly the journal *Chimia* through the Sauerländer Publishing Company in Aarau. Printed in the first section entitled «Research Science» are *Review Articles* concerning progress and problems in all branches of pure and applied chemistry as well as *Short Communications* about specific research results. The languages German, French and English are accepted.

2. Papers submitted to *Chimia* may not be under consideration for publication elsewhere, nor already published in the same form or with the same title.

3. *Manuscripts* are to be sent to the editorial staff or to the responsible editor. The addresses appear on the titel page of each *Chimia* issue. The author will be notified in writing of the receipt and the date of receipt of his manuscript.

4. The decision to accept a paper lies with the responsible editor. This decision is based either on his own judgement or made after consultation with experts in the particular field. The responsibility for the content of the paper remains with the author. There can be no legal claim that a submitted paper will be published.

5. The copyrights for all languages of articles published in *Chimia* belong to the Swiss Chemists' Association.

6. Review Articles should be no longer than 25 typewritten pages including diagrams and formulas. Short Communications are restricted to 6 typewritten pages with no more than 36 lines or the equivalent on each page.

7. Review Articles usually appear in the order in that they were received. Short Communications received by the fifteenth of a month appear at the earliest in the following month's issue.

8. The date of receipt of a Short Communication will be placed in a footnote. If the work is to appear later in a more complete form the remark «Preliminary Communication» should be made.

9. All manuscripts are to be typed on one side of the paper and double-or triple-spaced with substantial margins. It is recommended to submit two copies.

10. On each work submitted should appear the author(s) full name and the institution where the work was carried out the author's address. In the case of more than one author the footnote is to be used: Inquiries are to be addressed to... (name and full address).

11. For all papers, regardless of the language used, an English «*Summary*» must be included. It is important that this text conveys to the readers the necessary and relevant ideas or results found in the body of the paper.

12. Experimental or very detailed sections will be printed in a smaller print. The author himself can indicate which sections should be printed in this fashion with a blue mark next to the text in question. The final decision on layout will be made by the editor.

13. The number of *figures* must be kept to an absolute minimum and placed on separate sheets of paper. All drawings, numbers and lettering are to be made with black drawing ink. Complicated formulas, in particular stereo representations, must also be done in drawing ink. The costs incurred by the publisher for redrawing poor diagrams will be billed to the author. If extraordinarily high costs for reproducing figures result, the author can be asked for a contribution. Legends to figures should be placed on separate sheets of paper and numbered accordingly.

14. Stereotype plates remain the property of the publisher, unless the author pays two-thirds of the production costs in which case they are handed over to him.

15. References are to be numbered in the order of appearance in the text and to be written as follows: W. F. Berg, *Chimia 26* (1972) 611.

16. Corrections are to be made by the author. To avoid postponing of the publication the corrected proof must be returned by the date stated by the publisher. Additional major changes made by the author occur at his own expense.

17. The contributor of a Review Article or Short Communication receives 50 *reprints* free of charge. Additional reprints may be ordered. The conditions for delivery and an order blank will be included with the proof of the article. The reprints cannot be used for commercial purposes.

Praxis Technik Industrie

6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie
4. Schweizerisches Treffen für Chemie

6e Salon International de la technique de laboratoire de la technique de mesure, du génie chimique et de l'automation en chimie
4e Congrès suisse de la chimie

6th International Exhibition of Laboratory, Chemical Engineering, Measurement and Automation, Techniques in Chemistry
4th Swiss Chemical Convention

10. bis 14. September 1974, CH-4021 Basel (Schweiz)



Dr. Max Lüthi

Die erste ILMAC fand im Herbst 1959 statt. Wie bei der 6. Wiederholung ist der Schweizerische Chemiker-Verband Veranstalter und die Organe der Schweizer Mustermesse besorgen in mustergültiger Weise die Organisation der Veranstaltung. Seit 1959 hat das Fachmessewesen einen recht bedeutenden Aufschwung erfahren, und es wurde da und dort die Bedürfnisfrage aufgeworfen. Für die ILMAC wurde diese entschieden bejaht, wobei die Zielsetzung immer gleich geblieben ist. Sie will dem Chemiebeflissenen jeder Stufe in instruktiver Aufmachung die apparativen und methodischen Möglichkeiten für Arbeiten jeglicher Art in Laboratorium und Betrieb demonstrieren. Die Fortschritte und die Verfeinerung, welche die Geräte und Apparate – nicht zuletzt auf elektronischem Gebiet – erfahren, sind derart mannigfach, daß die Verfolgung aus der Literatur und den Prospekten für den einzelnen praktisch unmöglich wird. Hier liegt einer der Kernpunkte einer Fachmesse. Die herkömmlichen, verbesserten und die neuen Geräte können beurteilt, verglichen und mit dem kompetenten Fachmann diskutiert werden. Ein Entscheid für den Einsatz kann in vollständiger Kenntnis aller Faktoren erfolgen. Wir sind der Ansicht, daß der Vorteil einer ILMAC gegenüber ausländischen Monsterveranstaltungen in der bescheidenen und leicht überblickbaren Form liegt, abgesehen davon, daß eine Reise nach Basel keine finanziellen Probleme und keine Unterkunftsprobleme ergeben. Es beteiligen sich immerhin über 600 Lieferwerke aus 17 Ländern an der diesjährigen Ausstellung.

An der Sonderschau «Zur Geschichte der Chemie» mit Dokumenten aus 5 Jahrhunderten wird sich mancher bestandene Chemiker ergötzen, und in der bescheidenen Schau «Lehre und Forschung» (leider konnten sich gewisse Universitäten nicht aufraffen, ihren Beitrag zu leisten) wird für das Image der Chemie geworben und Nachwuchsförderung betrieben.

Seit Beginn der ILMAC-Veranstaltungen finden zu gleicher Zeit Vortragsreihen statt, die der Behandlung der theoretischen Aspekte der Laboratoriumstechnik gewidmet sind. An diesem schweizerischen Treffen für Chemie sind diesmal 10 Gesellschaften (Programm siehe *Chimia 28* [1974] 267, Heft 5, Mai 1974*) beteiligt, teilweise mit round-table Diskussionen, an denen auch Aussteller teilnehmen. Damit wird der Zusammenhang des Ausstellungsgutes mit den Vorträgen besonders betont. – Die Eidophor-Großprojektion im großen Festsaal mit dem Gesamtthema «Moderne Sicherheitsuntersuchungen der chemischen Industrie und deren Bedeutung für die Betriebspraxis» der Basler Chemiefirmen dürfte eine besondere Attraktion darstellen.

Chemiker jeder Stufe, Studenten und Mittelschüler werden durch den Besuch der ILMAC ein treffendes Bild der Tätigkeit einer Wissenschaft erhalten, die in Forschung und Technik größte Dienste leistet. Sie alle heißen wir in Basel herzlich willkommen.

* erhältlich beim Sekretariat der Ilmac, CH-4021 Basel

Dr. Max Lüthi
Präsident der ILMAC



Probleme der Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer

Von W. J. Muster*

Einleitung

Seit den grundlegenden Publikationen von Castaing[1,2] in den Jahren 1949 und 1951 ist die Technik der Mikroanalyse mit Hilfe eines gebündelten Elektronenstrahles zur Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung immer weiter verbessert und vervollkommnet worden. Mit den heutigen Systemen, welche nach der *wellenlängendispersiven* Methode, d.h. mit Beugungskristallen und Gasdurchflußzählern, arbeiten, kann für eine routinemäßig durchgeführte, quantitative Analyse mit ungefähr vier Relativprozenten Fehler gerechnet werden. Die Voraussetzung für die quantitative Auswertung bilden in erster Linie die Arbeiten von Castaing[2], Philibert[3] und Duncumb et al.[4] Zusammenfassungen über den gegenwärtigen Stand der Mikrosondentechnik werden z.B. in den Büchern von Birks[5] und Beaman[6] gegeben.

Daneben drängt sich heute das *energiedispersive* Verfahren, d.h. die Detektion der austretenden Röntgenstrahlung durch einen dotierten Halbleiterkristall und die anschließende elektronische Verarbeitung in einem Impulshöhendiskriminator, immer stärker in den Vordergrund. Die Vorteile dieses Systems liegen in der großen Analysengeschwindigkeit, indem nämlich alle Elemente ab Ordnungszahl 11 simultan erfaßt werden können, sowie in der außerordentlich hohen Detektionsausbeute des Analysatorkristalles. Theorie und Anwendungen der Methode wurden beispielsweise von Russ[7] beschrieben. Über grundsätzliche Probleme, welche bei der Verwendung solcher energiedispersiver Systeme für quantitative Analysen auftreten, soll in dieser Arbeit berichtet werden.

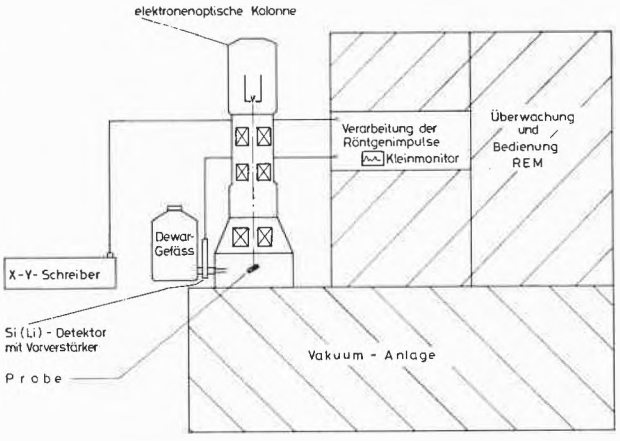


Abb. 1. Schematische Darstellung eines energiedispersiven Analysators, eingebaut in ein Rasterelektronenmikroskop. Die im Si(Li)-Detektor registrierten Röntgenimpulse werden nach dem Vorverstärker bezüglich ihrer Höhe (und damit ihrer Energie) diskriminiert und in Energiekanäle eingewiesen. Das entstandene, diskrete Spektrum kann in dieser Anordnung entweder im Kleinmonitor sichtbar gemacht oder durch den X—Y-Schreiber aufgezeichnet werden

* W. J. Muster, dipl. Physiker ETH,
Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt
für Industrie, Bauwesen und Gewerbe, EMPA,
Überlandstraße 129, 8600-Dübendorf

Instrumentelle Anordnung

Abb. 1 zeigt den Einsatz eines energiedispersiven Spektrometers in einem *Rasterelektronenmikroskop* (REM). Der Analysatorkristall und der Vorverstärker (mit Feldeffekttransistor) sind zur besseren Unterdrückung des elektronischen Rauschens bzw. zur Verhinderung der Diffusion der dotierten Li-Atome auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlt. Prinzipiell kann ein solches Spektrometer in allen Instrumenten eingesetzt werden, in welchen Röntgenstrahlen anfallen und für die Untersuchung von Interesse sind, so beispielsweise auch in Transmissionselektronenmikroskopen[8,9] und in Röntgenfluoreszenzgeräten[10].

Die geometrische Situation in der Umgebung von Probe und Detektor in einem REM ist in Abb. 2 darge-

stellt. Die Beherrschung der damit zusammenhängenden Abstands- und Winkelgrößen ist für die quantitative Analyse von ausschlaggebender Bedeutung. Eine Arbeit von Hantsche[11] sowie eigene Untersuchungen[12] ergaben, daß die geometrischen Parameter mit guter Reproduzierbarkeit auf den durchschnittlichen Röntgenstrahlen-Abnahmewinkel ψ und den «Arbeitsabstand» zurückgeführt werden.

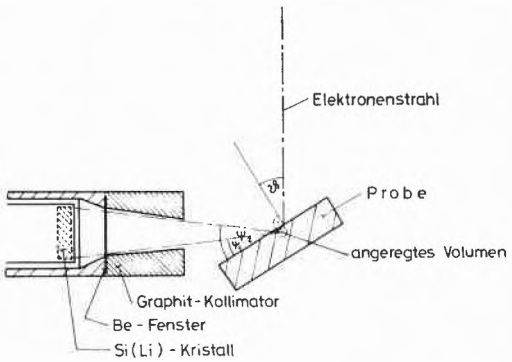


Abb. 2. Ausschnitt aus Abb. 1: Geometrische Verhältnisse bei der Erzeugung und Detektion der Röntgenstrahlung. Das Volumen der angeregten Atome ist der Deutlichkeit halber zu groß eingezeichnet

Die auf die Probe auftreffenden Elektronen besitzen in einem REM je nach gewählter Beschleunigungsspannung eine Energie zwischen etwa 5 und 30 keV. Ihr Eindringvermögen bzw. die Ausdehnung des zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung angeregten, birnenförmigen Volumens hängt dabei nur von der chemischen Zusammensetzung der Probe und der Beschleunigungsspannung ab und liegt in der Größenordnung von 1 μm. Die Röntgenstrahlen durchlaufen auf ihrem Weg vom Erzeugungsort zum Detektor ein kleines Stück Probe und werden dabei geschwächt; für die quantitative Analyse ist aus diesem Grunde eine *Absorptionskorrektur* vorzunehmen. Die bereits erwähnte Abhängigkeit des angeregten Volumens wird von der nächst wichtigeren *Ordnungszahlkorrektur* beschrieben. Die wesentlichen Ansätze für diese Korrekturen stammen von Philibert[3] und Duncumb et al.[4] Bei bestimmten Elementkombinationen ist ferner eine *Fluoreszenzkorrektur*, welche bereits von Castaing[2] angegeben worden ist, durchzuführen. Diese drei Korrekturen werden üblicherweise zusammengefaßt als *Matrixkorrekturen* bezeichnet.

Es ist klar, daß für quantitative Analysen nur glattpolierte Oberflächen benutzt werden können, wo das Intervall $\psi_1 - \psi_2$ des Abnahmewinkels (vgl. Abb. 2) genau definiert ist und keine Abschattungseffekte vorliegen.

Das Röntgenspektrum

In diesem Abschnitt sollen die Einflußgrößen auf das Energie/Intensitäts-Spektrum qualitativ behandelt werden. Ein Beispiel für ein solches Spektrum, aufgenommen an einem NBS-Standard während einer Minute Zählzeit, gibt Abb. 3.

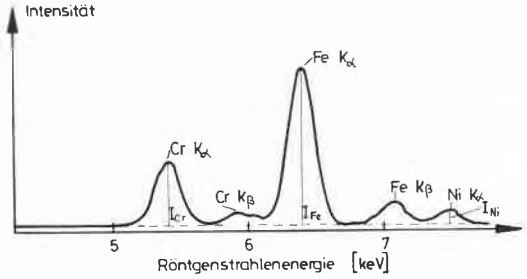


Abb. 3. Spektrum des NBS-Standard 1152 (18,5% Cr; 10,2% Ni; 68,3% Fe) bei 25 kV Beschleunigungsspannung

Tabelle 1. Funktionale Gliederung der Verfälschung des Röntgenspektrums durch die Einflüsse der Instrument- und Meßparameter

$$I(E) = V(E,r,a)\; T(r,\tau)\; C(E,r)\; D(E)\; B(E,d,\alpha)\; F(E,U,J,G)$$

I	registriertes diskretes Spektrum (in Funktion der Röntgenstrahlenenergie E)
V	Unschärfeoperator; hängt von dem Auflösungsvermögen a des Si(Li)-Kristalles und der Impulsrate r ab
T	Totzeitkorrektur (Totzeit τ)
C	Berücksichtigung von Summen- und Escape-Peaks
D	Spektrale Empfindlichkeit des Si(Li)-Kristalles
B	Absorption der mit einem durchschnittlichen Winkel α einfallenden Röntgenstrahlung im Berylliumfenster der Dicke d
F	in Richtung des Detektors emittierte Röntgenstrahlung, dessen Intensität wesentlich von der Beschleunigungsspannung U, dem Strahlstrom J sowie der Geometrie G abhängt

Eine mögliche funktionale Gliederung der verschiedenen Einflußparameter bezüglich des Instrumentes und der Meßbedingungen ist in Tabelle 1 dargestellt. Die in Richtung des Detektors emittierte Röntgenstrahlung F, deren Peaks sich (mit Hilfe von Tabellen) einzelnen Elementen zuordnen lassen, wird demnach bis zu ihrer Registrierung im Kernspeicher des Analysators (Funktion I) durch eine Anzahl definierter Prozesse verfälscht. Eine hervorragende Rolle spielt dabei der *Unschärfeoperator* V. Im Vergleich zum wellenlängendispersiven Verfahren, wo eine Energieauflösung in der Größenordnung von 10 eV erreicht wird, betragen die

heute nach der engergiedispersiven Methode erzielten Werte etwa 140 eV für die Mn–K_α-Linie; die theoretische Grenze liegt nach Aitken und Woo[13] bei etwa 70 bis 80 eV. Die *Totzeitkorrektur T* wird von vielen Geräten automatisch ausgeführt oder kann nach der bekannten Kompensationsformel berechnet werden[14]. Der Operator *C* berücksichtigt den Umstand, daß entweder mehrere Röntgenquanten als ein Impuls registriert werden oder daß die Si-Atome des Detektorkristalles durch sekundäre Fluoreszenzanregung Si–K_α-Röntgenimpulse emittieren können[15]. Für die Operatoren *D* und *B* schließlich geben z. B. Barbie und Russ[16] mathematische Ausdrücke an.

Man könnte demnach versucht sein zu glauben, daß sich aus der in diskreten Werten vorliegenden Funktion *I* die wahre Funktion *F* zurückberechnen läßt. In der Praxis scheitert jedoch dieses Unterfangen an der mathematischen Erfassung des reziproken Operators von *V*. Das Problem stellt eine in der Spektroskopie längst bekannte Schwierigkeit dar. So sind beispielsweise Peak-Überlappungen oder gar -Koinzidenzen ebenso wie unstetige Absorptionskanten äußerst schwierig zu behandeln. Eine mögliche Lösung liegt in der Anwendung der Theorie der Differenzengleichungen. Unter Umständen kann hier ferner die Tatsache weiterhelfen, daß etwa ab Ordnungszahl 20 die K_α- und K_β-Linien aufgelöst werden können bzw. daß ab Ordnungszahl 30 Linien von mehreren Elektronenschalen vorliegen.

reits auch die wichtigsten Einflüsse der Instrumentparameter, nämlich jene der Operatoren *V*, *D* und *B*. Die Abhängigkeit von der Impulsrate *r* kann unterhalb von etwa 5000 Impulsen pro Sekunde vernachlässigt werden[19]. Somit bleibt nur noch der Operator *C* sowie je nach Gerät *T* zu berücksichtigen.

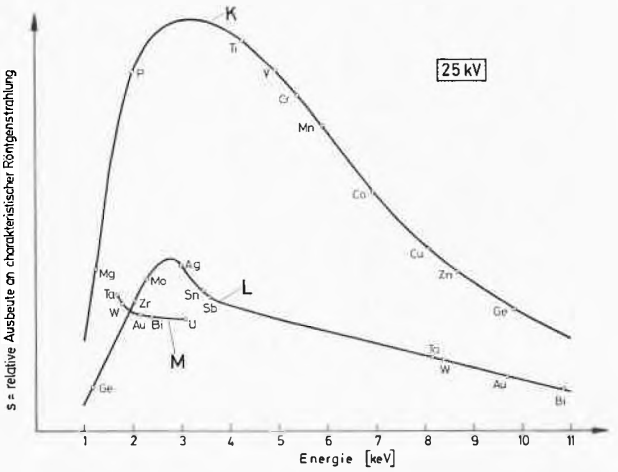


Abb. 4. Relative Intensitäten von K_α-, L_α- und M_α-Linien in Funktion der Röntgenenergie bei 25 kV Beschleunigungsspannung, gemessen an glattpolierten Element-Reinstandards. Im Bereich von 1 bis 4 keV fällt die Überlappung der L_α/L_β- und M_α/M_β-Linien besonders stark ins Gewicht. Das Auftreten von Maxima ist darauf zurückzuführen, daß wohl mit sinkender Energie das Überspannungsverhältnis und damit die Ausbeute an charakteristischer Röntgenstrahlung immer größer wird, daß aber gleichzeitig auch die Absorption im Be-Fenster stark ansteigt und schließlich überhand nimmt. Meßbedingungen: durchschnittlicher Abnahmewinkel 30°, Arbeitsabstand 8 mm

Quantitative Auswertung

Bei der Elektronenstrahl-Mikroanalyse wird für die quantitative Bestimmung von Elementgehalten üblicherweise so vorgegangen, daß die Intensitäten von Element-Reinstandards und Probe bei gleichen Meßbedingungen miteinander in Relation gesetzt werden. Der Quotient dieser beiden Größen ergibt nämlich eine erste Näherung für die betreffende Elementkonzentration in Gewichtsprozenten. Ein solches Vorgehen ist allerdings mit großem Arbeitsaufwand verbunden. Ein wesentlicher Vorteil der energiedispersiven Systeme liegt aber gerade darin, daß die Analyse in *einem* Arbeitsgang erfolgen kann. Soll dieser Vorteil auch ausgenützt werden, muß eine Eichung bzw. eine *Spektrumsnormierung* durchgeführt werden, welche die relative Ausbeute an charakteristischer Röntgenstrahlung beinhaltet. Die theoretischen Arbeiten über die Erzeugung von Röntgenstrahlung durch Elektronenbeschuß[17,18] sind leider sehr unvollständig und ungenau und können höchstens dazu dienen, eine Inter- oder Extrapolationsformel zu liefern. Die Grundlage für die Spektrumsnormierung müssen somit *Intensitätsmessungen an Element-Reinstandards* liefern (siehe Abb. 4). Eine solche Eichkurve enthält be-

Die Auswertung eines Spektrums, wie es die Abb. 3 zeigt, kann grundsätzlich nach zwei Verfahren geschehen. Einmal können die Intensitäten *I* der einzelnen Hauptlinien durch die relativen Reinstandardintensitäten *s* der Eichkurve geteilt und die Quotienten auf 100 % normiert werden. Das zweite Verfahren besteht darin, daß nach der Aufnahme des Spektrums bei gleichen Meßbedingungen zusätzlich etwa die Intensität des Reinstandards des in größter Konzentration vorliegenden Elements gemessen wird. Eine analoge Möglichkeit besteht in der Einhaltung gleicher Meßbedingungen, d. h. insbesondere der Verwendung von gleichen Strahlströmen und Zählzeiten für Eichung und Messung. Jedenfalls kann auf solche Weise der absolute Zusammenhang zur Eichkurve hergestellt und der Rechengang ohne den Normierungsprozeß geführt werden[20, 12]. Dies hat den entscheidenden Vorteil, daß fehlende Elemente, wie die nicht erfaßten leichten Elemente mit Ordnungszahl < 10 als Differenz berechnet werden können.

Die weiteren Näherungen betreffen nun in allen Fällen die im zweiten Abschnitt beschriebenen Matrixkorrekturen, welche mit Hilfe eines Computerprogrammes

nach einem Iterationsverfahren berechnet werden. Letzteres entspricht in jeder Beziehung der bei Mikrosondenanalysen durchgeführten Rechenmethode.

Ein Problem, welches bis zu dieser Stelle noch nicht behandelt worden ist, bildet die Berücksichtigung des *Bremsstrahlungsuntergrundes*. Bekanntlich befindet sich die Absorptionskante in unmittelbarer Nähe der zugehörigen charakteristischen Röntgenlinie. Bei vielen Linien liegt diese Kante wegen des schlechten Auflösungsvermögens sogar im Bereich des Peaks selbst. Die Subtraktion der unstetigen Untergrundintensität von der eigentlichen Röntgenlinie gestaltet sich dann besonders schwierig[21]. Allerdings existiert seit einiger Zeit ein Verfahren, welches auch solche Fälle erfaßt und den Untergrund durch digitale Filterung eliminiert, indem das Spektrum fouriertransformiert und die niedrigen Bremsstrahlungsfrequenzen abgeschnitten werden. Diese Methode hat, so weit bis jetzt bekannt ist, gute Resultate gezeitigt[20].

Eigene Untersuchungen an NBS-Metallstandards und anorganischen Kristallen ergaben ohne das Verfahren der digitalen Filterung, d.h. mit einfacher linearer Interpolation des Untergrundes, einen durchschnittlichen Fehler von 5 und eine Maximalabweichung von etwa 10 Relativprozenten[12]. Verwendet wurden dabei die an der EMPA zur Verfügung stehenden Instrumente REM «Mark 2 A» der Firma «Cambridge Instruments» und ein energiedispersiver Analysator des Typs «EDAX, Modell 502/504» (vgl. Abb. 1).

Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem energiedispersiven Spektrometer ist dem Analytiker ein Instrument in die Hand gegeben, dessen Genauigkeit von 5 bis 10% in vielen Fällen den geforderten Ansprüchen genügen kann. Sein Hauptvorteil liegt in der simultanen Erfassung beinahe des gesamten Elementbereiches und damit auch in der sehr großen Analysengeschwindigkeit. Die Schwierigkeiten, welche bei der quantitativen Auswertung der anfallenden Spektren auftreten, sind vielfältiger Natur. Die größte Bedeutung dürfte sicher der relativ schlechten Energieauflösung zugeschrieben werden. Man scheint sich in der nächsten Zeit ganz im Gegensatz zur wellenlängendispersiven Methode mit der Tatsache abfinden zu müssen, daß Peak-Überlappungen die normale Gegebenheit darstellen.

Die besten Resultate sind zu erwarten, wenn die einzelnen Element-Peaks nicht bezüglich ihrer Höhe, sondern *integral* ausgewertet und wenn die Spektren digital erfaßt werden können. Die heutigen Bestrebungen gehen, wie etwa Barbie und Russ[16] dargelegt haben, darauf aus, die erwähnten Vorteile durch umfassendere Computerprogramme und durch die Verwendung fensterloser Detektoren, was den erfaßten Elementbereich bis hinunter zur Ordnungszahl 5 erweitern soll, immer weiter zu verbessern. Damit sollte es in naher Zukunft möglich sein, vollständige Analysen innerhalb weniger Minuten durchzuführen.

Literaturverzeichnis

1 R. Castaing und A. Guinier, *Proceedings of the First International Conference on Electron Microscopy, Delft,* Nijhoff, Delft 1949, S. 60–3.
2 R. Castaing, Ph. D. Thèse, Université de Paris, 1951.
3 J. Philibert, *X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis* (Herausgeber: H. H. Pattee, V. E. Cosslett und A. Engström), Academic Press, New York 1963, S. 379–92.
4 P. Duncumb, P. K. Shields und C. da Casa, *5th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Tübingen* (Herausgeber: G. Möllenstedt und K. H. Gaukler), Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1969, S. 146–50.
5 L. S. Birks, *Electron Probe Microanalysis,* 2. Auflage, Wiley/Interscience, New York 1971.
6 P. R. Beaman und J. A. Isasi, Electron Beam Microanalysis, *ASTM Spec. Techn. Publ. 506* (1972).
7 J. C. Russ, Energy Dispersion X-Ray Analysis: X-Ray and Electron Probe Analysis, *ASTM Spec. Techn. Publ. 485* (1971).
8 S. L. Bender und R. H. Duff, *ASTM Spec. Techn. Publ. 485* (1971) S. 180–96.
9 J. C. Russ, *X-Ray Spectrometry 2* (1973) 11–4.
10 G. R. Dyer et al., *Advances in X-Ray Analysis 15* (1972) 228–39.
11 H. Hantsche, Zur quantitativen Röntgenmikroanalyse bei energiedispersiven Systemen: Die Ermittlung notwendiger geometrischer Daten als Voraussetzung für jegliches Rechenverfahren, *BEDO-Band 7*/1974 (Herausgeber: G. Pfefferkorn), Verlag Remy, Münster, erscheint demnächst.
12 W. J. Muster, Halbquantitative Auswertung energiedispersiver Röntgenspektren, *BEDO-Band 7*/1974 (Herausgeber: G. Pfefferkorn), Verlag Remy, Münster, erscheint demnächst.
13 D. W. Aitken und E. Woo, *ASTM Spec. Techn. Publ. 485* (1971) 36–56.
14 S. J. B. Reed, *J. Physics E: Sci. Instr. 5* (1972) 994–9.
15 S. J. B. Reed, *J. Physics E: Sci. Instr. 5* (1972) 582–4.
16 N. C. Barbie und J. C. Russ, Verbesserung energiedispersiver Analysen durch fensterlose Detektoren und neue Computerprogramme zur Auswertung, *BEDO-Band 7*/1974 (Herausgeber: G. Pfefferkorn), Verlag Remy, Münster, erscheint demnächst.
17 M. Green, *X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis* (Herausgeber: H. H. Pattee, V. E. Cosslett und A. Engström), Academic Press, New York 1963, S. 185–92.
18 L. Albert, Photonen-Ausbeute, Signal/Untergrund-Verhältnis und Nachweisgrenze elektronenangeregter *K*-Linien, *BEDO-Band 5*/1972 (Herausgeber: G. Pfefferkorn), Verlag Remy, Münster.
19 P. Ryder und S. Baumgartl, *Arch. Eisenhüttenwes. 42* (1971) 635–41.
20 F. Blum und M. P. Brandt, *X-Ray Spectrometry 2* (1973) 121–4.
21 S. Baumgartl und R. Ryder, *August-Thyssen-Hütte 1973.*



P. Bercier



P. Lerch

Appareillage modulaire pour mesures en électrochimie

Par P. Bercier et P. Lerch*

Une place de laboratoire pour étudiants ingénieurs-chimistes, destinée aux travaux pratiques d'électrochimie, devrait idéalement être équipée de tous les types d'appareils utilisés en cours de semestre. Le même programme pourrait ainsi être effectué simultanément par tous les étudiants de même degré et respecter aussi bien l'ordre suivi lors de l'enseignement théorique que celui des difficultés croissantes. Avec les appareils de mesure conventionnels, cette manière de procéder est trop onéreuse, et le taux d'utilisation des instruments trop faible. Une solution intéressante est apportée par une conception modulaire de l'appareillage.

Summary

Modular instrumentation is of didactic and economic interest in teaching.
By means of integrated circuits, a series of "Modules" has been developed at the Institute of Electrochemistry and Radiochemistry, EPFL. An application of sampling polarography is presented, with a description of the modules for this purpose.

Modules

Un instrument électronique de mesure peut toujours être décomposé en blocs fonctionnels simples: Sources de tension – Sources de courant – Amplificateurs de signaux – Générateurs de signaux... Ces fonctions de base se retrouvent dans les différents types d'appareils destinés à l'électrochimie: Ampéromètres – *p*H mètres – Polarographes – Potentiostats – Coulomètres...
Ces considérations nous ont conduit à réaliser des appareils selon la conception modulaire suivante:

- Un boîtier général comprend les alimentations stabilisées pour 5 tiroirs, ainsi que la commande du secteur.
- Les modules sont constitués par des tiroirs fonctionnels, qui s'enfichent côte à côte, guidés par des glissières, et qui reçoivent par l'arrière leur alimentation.
- Le panneau avant de chaque module comporte les commandes propres à sa fonction ainsi que les prises d'entrée et sortie du signal, permettant d'interconnecter les tiroirs.
- Un ensemble de mesure peut comporter plusieurs boîtiers.

Le choix des modules par l'étudiant et leur interconnexion demandent une connaissance réelle du genre de mesure à effectuer, tout en gardant une grande simplicité. Cet avantage *didactique* ne se retrouve pas dans la manipulation «presse bouton» de la plupart des appareils monoblocs modernes.
Toutes les alimentations sont comprises dans le boîtier principal, ce qui réduit sensiblement le *prix et l'encombrement* des tiroirs. Il devient alors possible d'équiper chaque place d'une gamme étendue de modules, dont le taux d'utilisation est élevé puisque les mêmes tiroirs servent à réaliser plusieurs types d'appareils différents.
La conception modulaire est *dynamique et continue:* Elle permet de suivre l'évolution des techniques analytiques et l'orientation des travaux pratiques; l'amélioration ou la création de modules est plus économique que le remplacement complet d'une chaîne de mesure. L'évolution rapide de la technologie électronique est mise à profit pour le renouvellement des tiroirs, lorsqu'une amélioration significative est possible. L'utilisation des circuits intégrés permet de réaliser un prototype sur circuit imprimé dans un court délai.
Lors du *dépannage,* l'existence d'un jeu supplémentaire de tiroirs permet en quelques minutes de remplacer un module défaillant par son strict équivalent; cette qualité

* P. Bercier et P. Lerch, Institut d'Electrochimie et Radiochimie, EPF-L, 29–33, rue César-Roux, 1005 Lausanne

est appréciée, car le temps imparti aux travaux pratiques est très mesuré.
La conception, le développement et la construction des modules ont été effectués à l'Institut d'Electrochimie et Radiochimie EPFL. Leur utilisation pour les travaux pratiques des étudiants y a été expérimentée ainsi qu'au Département de chimie Minérale et Analytique de l'Université de Genève. Le projet a débuté en 1967 par la construction d'une première série de dix ensembles comprenant:

- Alimentation générale et boîtier
- Instrument de mesure (tiroir double)
- Source de tension 3 V de référence
- Amplificateur de courant
- Amplificateur de tension
- Générateur de rampes de tension
- Unité de sortie polarographique

La confrontation en juillet 1968 des premiers résultats expérimentaux a été positive.
L'évolution technologique des circuits intégrés et leur baisse de prix nous ont incité à réaliser une nouvelle série de douze appareils, correspondant aux mêmes fonctions que les précédents, mais avec des performances et une stabilité accrues. Cette deuxième génération orientée en premier lieu vers la polarographie a été mise en service en 1973. Des tiroirs complémentaires ont été construits, tels que commande de frappe, sortie à échantillonnage, ainsi qu'un frappeur contrôlant la cadence de chute des gouttes de mercure.
Le présent article est consacré à cette deuxième génération et présente plus particulièrement les tiroirs modulaires nouveaux dans l'optique de leur application aux méthodes polarographiques.

Rappel de polarographie

La polarographie est une méthode électrochimique d'analyse qualitative et quantitative basée sur l'emploi des courbes de polarisation des électrodes. Elle consiste donc à étudier la variation de la densité de courant i en fonction du potentiel électrique U de l'électrode comprenant la solution à analyser (électrode de travail); à cette fin, une pile est constituée en opposant cette électrode polarisable à une électrode de référence, non polarisable, de telle sorte que la surtension observée résulte du seul comportement de l'électrode de travail. De plus, la surtension doit provenir exclusivement de la diffusion dans la phase liquide de l'espèce électroactive à analyser, toutes les autres causes de surtension de l'électrode de travail doivent avoir des effets négligeables. La migration des ions électroactifs est évitée par l'addition d'un électrolyte indifférent dans la plage des potentiels étudiés.

Dans ces conditions, la courbe de polarisation $i(U)$, ou polarogramme, indique pour chaque espèce électroactive analysée une marche, ou vague polarographique, dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'espèce. L'abscisse du point d'inflexion de la partie ascendante de la courbe, ou potentiel de demi-vague $U_{1/2}$ est caractéristique de la nature de l'espèce examinée. L'analyse simultanée de plusieurs substances est possible, pour autant que les potentiels de demi-vague soient suffisamment distincts.
L'électrode traditionnellement utilisée en polarographie est l'électrode à goutte de mercure tombante, constituée par un tube capillaire de verre d'un diamètre de 0,02 à 0,04 mm, relié à un réservoir de mercure très propre, dont la hauteur détermine la vitesse d'écoulement par le jeu de la pression hydrostatique.
Par rapport aux électrodes solides, cette électrode présente l'avantage important du renouvellement périodique, reproductible et fréquent de l'interface métal/solution, d'où une grande stabilité tant chimique que mécanique du système. De plus, l'aire réduite de l'électrode permet l'analyse de solutions très diluées pratiquement sans altération sensible de l'espèce électroactive; enfin la surtension d'activation H/H^+ sur le mercure est suffisamment élevée pour que la plage de potentiels utilisable soit très étendue, de $-2{,}6$ à $+0{,}4$ V environ.

Circuit élémentaire de mesure polarographique (fig. 1)

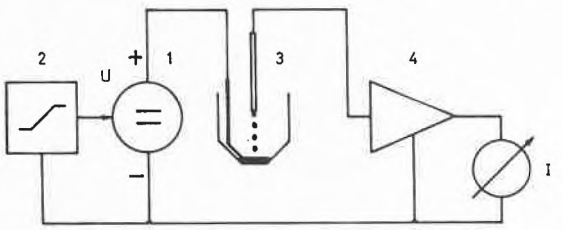


Fig. 1

1: Source de tension continue, fixant le potentiel de départ de l'analyse
2: Générateur de rampes linéaires, pilotant la source de tension
3: Cuve de mesure. Electrode de travail: Capillaire à goutte de Hg tombante
4: Amplificateur de courant

Polarographe sous forme modulaire (fig. 2)

Appareil de mesure polarographique plus évolué, comportant un frappeur contrôlant la cadence de chute des gouttes Hg, et un tiroir de sortie à échantillonnage synchrone.

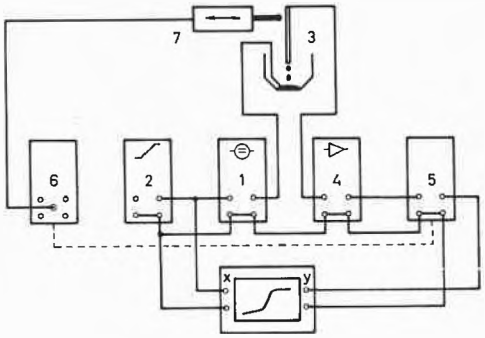
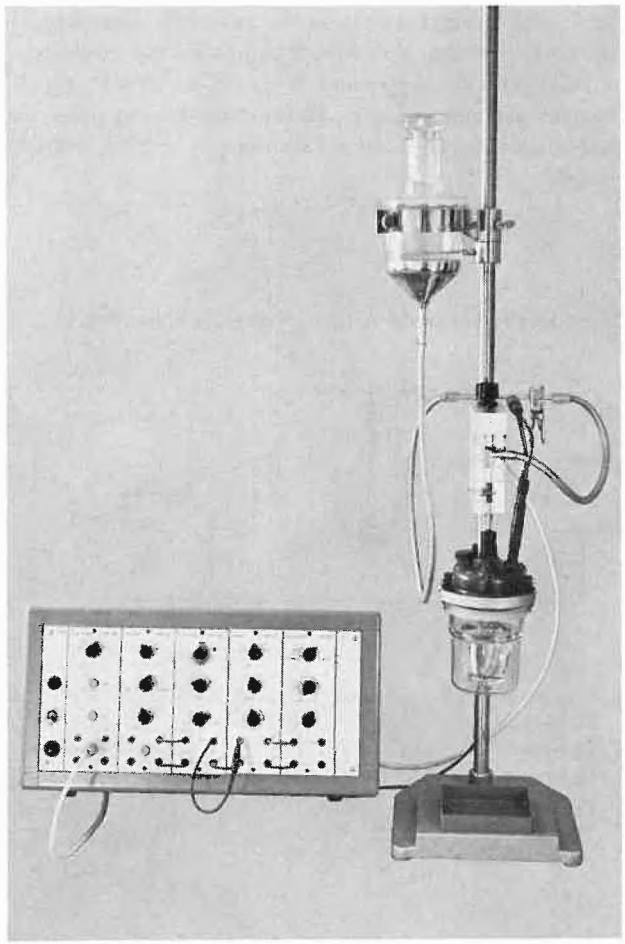


Fig. 2

1 à 4: Mêmes fonctions que sur fig. 1
5: Tiroir de sortie à échantillonnage
6: Commande de frappe et synchronisation
7: Marteau frappeur de gouttes Hg

Polarographe modulaire en service (fig. 3)



Technique de l'échantillonnage synchrone

A cause de la chute des gouttes de Hg, le courant qui traverse la cellule de mesure varie, selon la courbe *a* de la fig. 6. En polarographie classique, une constante de temps élevée d'amortissement est introduite dans le circuit de mesure, pour atténuer ces variations. L'erreur de potentiel sur la courbe enregistrée (fig. 4), causée par cette constante de temps est négligeable pour les rampes très lentes de tension.

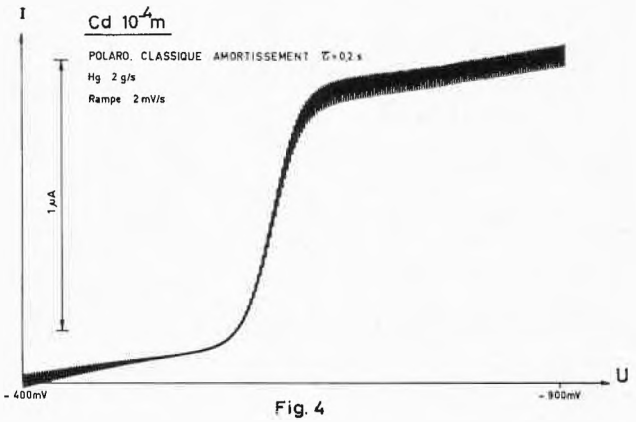


Fig. 4

La polarographie avec échantillonnage est une autre manière de faire, qui ne nécessite pas de constante de temps. La variation du courant de sortie enregistré se fait par petits paliers, ce qui donne une courbe très lisible (fig. 5).

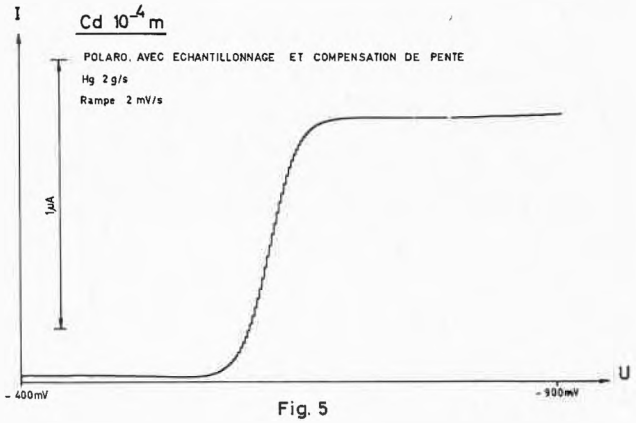


Fig. 5

Le principe de l'échantillonnage est simple: La valeur du courant dans la cellule est mesurée pendant l'ouverture d'une porte électronique (fig. 6c), synchronisée avec la chute des gouttes de Hg. Le moment le plus favorable se situe quelques ms avant la chute de la goutte (fig. 6a). Le courant est alors maximum, et la variation relative de surface de la goutte est faible.

La valeur ainsi mesurée est mémorisée sous forme de palier de courant (fig. 6b), jusqu'à l'échantillon suivant. En choisissant convenablement la vitesse de montée de la rampe et la cadence de chute des gouttes de Hg, on obtient des escaliers confondus dans l'épaisseur du trait de plume de l'enregistreur XY.

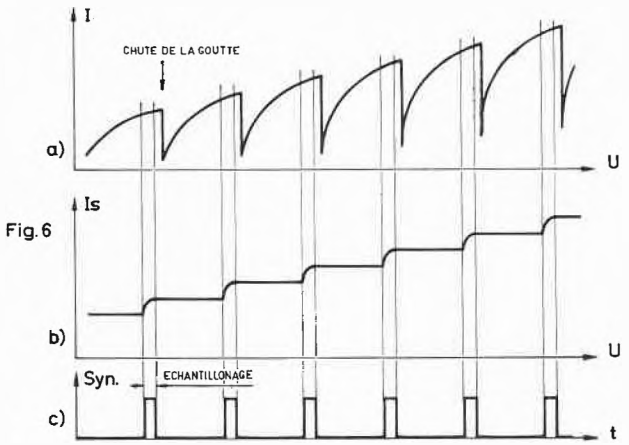


Fig. 6

Présentation de quelques modules

Source de tension stabilisée de référence IER 122

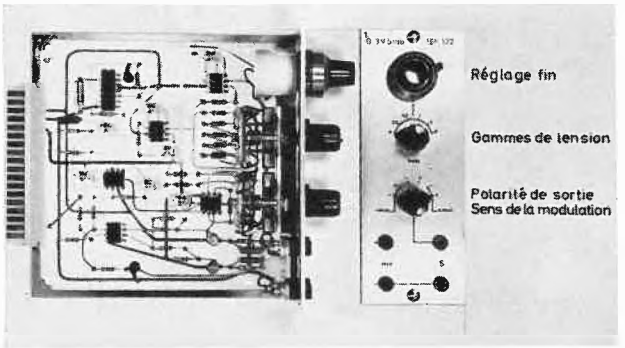


Fig. 7. Source de tension stabilisée

Tension de sortie $\pm U_s$: 0–3 V
Courant de sortie $\pm I_s$: 0–10 mA
Gammes de tension: 0–0,1–0,3–1–3 V
Réglage fin par hélipot
Entrée pour pilotage ou modulation externe
F_{max} 300 kc; T_m 2 μs
Protection contre les court-circuits
Précision et stabilité: $\pm$ 0,1 %, $\pm$ 1 mV

Générateur de rampes IER 125

La fin des impulsions coïncide avec la chute des gouttes; leur durée est de 40 ou de 60 ms.
L'association des tiroirs 122 et 125 permet d'explorer linéairement toute tranche de potentiel entre -5 V et $+5$ V, dans un sens positif ou négatif. Une entrée «Mod.» permet de superposer à la rampe une tension de modulation sinusoïdale ou par impulsions.

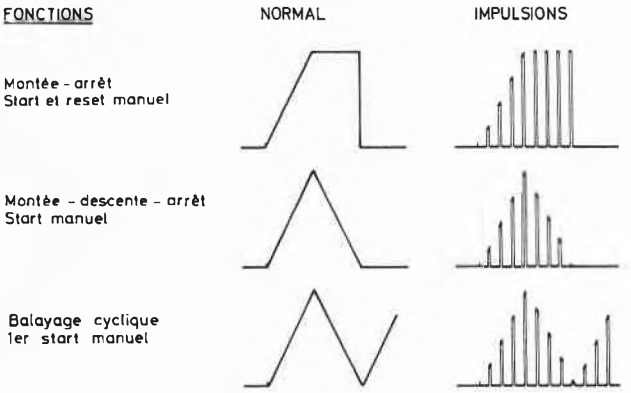


Fig. 8. Fonctions

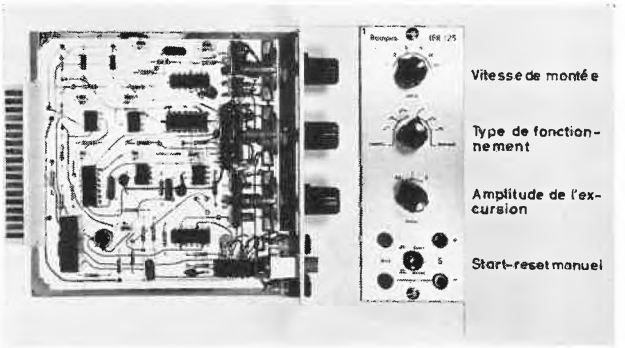


Fig. 9. Générateur de rampes

Gammes de tension: 0,5–1–2 V
Vitesse de variation: 1–2–5–10–20–50 mV/s
Linéarité: $\pm$ 0,1 %

Amplificateur de courant IER 123

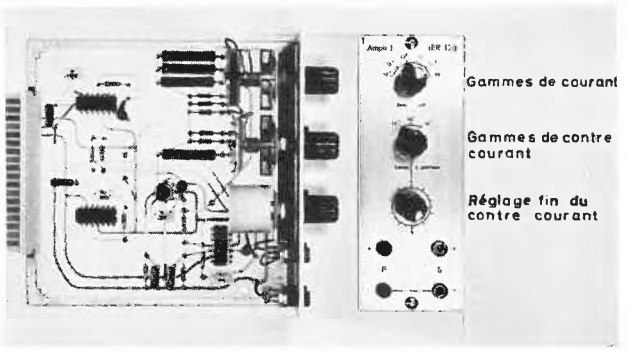


Fig. 10. Amplificateur de courant

Gammes 10^{-8} à 10^{-3} A par décades
Précision $\pm$ 0,2 % gammes 10^{-5} à 10^{-3} A
Précision $\pm$ 0,3 % gammes 10^{-6}
Précision $\pm$ 1 % gammes 10^{-7}
Précision $\pm$ 5 % gammes 10^{-8}
Contre-courant $\pm$ 5 X (10^{-5} à 10^{-3} A)
Réglage fin du contre-courant par hélipot $\pm$ 5 tours

Sortie polarographique IER 126

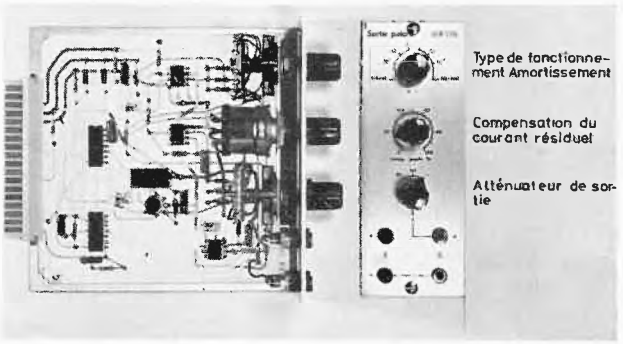


Fig. 11. Sortie pour polarographie

Sortie normale: Amortissement $\tau = 10^{-3}$–0,2–1 s

Sortie échantillonnée: Prélèvement de la mesure durant 15 ms, 5 ms avant la chute de la goutte de Hg, puis maintien de cette valeur fixe jusqu'à l'échantillon suivant

Compensation de la pente due au courant résiduel

Atténuateur de sortie: X 0,1–X 0,3–X 1

Commande de frappe et synchronisation IER 128

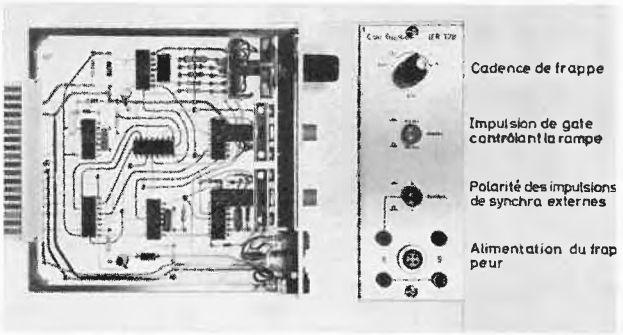


Fig. 12. Commande du frappeur

Cadence de frappe interne: 0,5–1–2–3–5 c/s

Commande externe: 0 à 5 c/s, permet de travailler à cadence lente. Synchronisation de plusieurs appareils au moyen d'impulsions positives ou négatives

Impulsions gate: commandent la montée des rampes par impulsions, contrôlent la synchronisation de l'échantillonnage, permettent un échantillonnage différentiel

Frappeur de gouttes

Le marteau frappeur est composé d'un électroaimant contrôlé par un étage amplificateur de puissance. La force de frappe est réglable par un potentiomètre. Un capillaire du commerce est monté sur une fixation souple. La position du marteau est ajustable par rapport au capillaire. Une chute régulière des gouttes est assurée sans difficulté, à toutes les cadences.

La verrerie et les supports utilisés sont du type commercial.

Conclusion

Le polarographe modulaire constitué de ces différents tiroirs permet dans un premier stade:

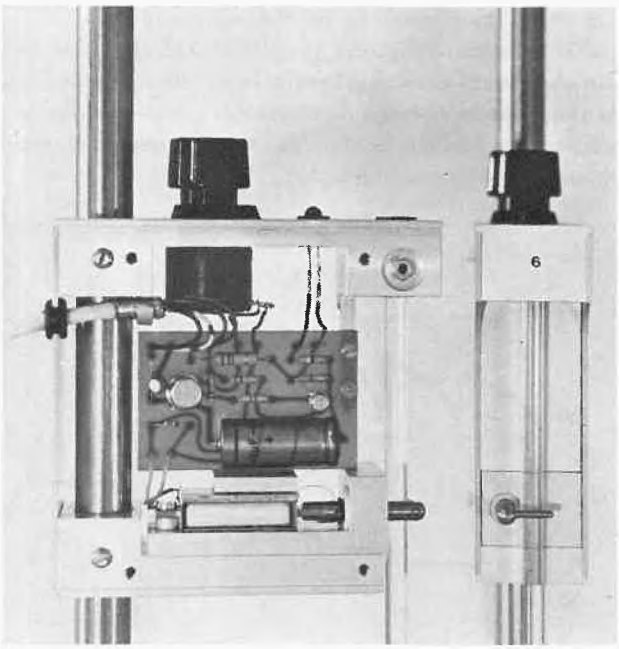


Fig. 13

- la polarographie classique avec constante de temps d'amortissement et compensation de pente
- la polarographie rapide avec synchronisation des gouttes et échantillonnage du courant de sortie

Les tiroirs complémentaires, actuellement sous forme de prototypes ou de projets sont:

- Potentiostat pour travail avec système à 3 électrodes
- Amplificateur de courant spécifique pour impulsions
- Générateur de signaux de modulation sinusoïdaux et par impulsions
- Unité de sortie avec contrôle de phase

Ces nouveaux tiroirs permettent la pleine utilisation des fonctions prévues sur les tiroirs de base, soit:

- Polarographie avec modulation sinusoïdale surimposée et mesure par déphasage des composantes capacitive et faradaïque du courant
- Polarographie intégrale ou différentielle par impulsions
- Systèmes de mesure avec électrode de référence à haute impédance

En conclusion, grâce au système modulaire et au progrès techniques en électronique il est actuellement possible, d'équiper un laboratoire d'enseignement universitaire d'appareils aux performances élevées et variées, relativement peu coûteux, pour les travaux d'électrochimie.

La possibilité est ainsi donnée aux étudiants d'expérimenter systématiquement les techniques de mesure les plus récentes.



Spektralphotometer für den ultravioletten, sichtbaren und nahen Infrarot-Bereich (UV-VIS-NIR)

Von U. Hezel*

Analysenmethoden mit Spektralphotometern sind fester Bestandteil des analytischen Labors geworden. Sie ermöglichen Messungen bei der Wellenlänge maximaler Absorption oder aber für Mischungen bei der Wellenlänge, bei der nur die interessierende Substanz absorbiert. Deswegen gewinnt man gegenüber der Messung mit Filterphotometern an Spezifität, Empfindlichkeit und Selektivität. Die Anwendung erstreckt sich vom UV bis ins IR, von der klassischen Lösungsphotometrie über die Atomabsorption bis zur Photometrie an Dünnschichtchromatogrammen. Dieser Vielzahl von meßtechnischen Aufgabestellungen hat die Firma Carl Zeiß, Oberkochen, mit einer Gerätepalette für das analytisch-chemische Labor Rechnung getragen.

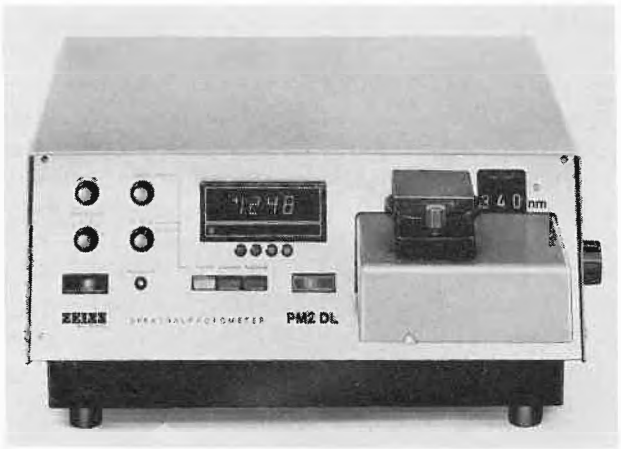


Abb. 1. Spektralphotometer PM2DL

Als erstes Gerät der Photometerpalette soll das kleine Spektralphotometer PM2DL genannt werden (Abb. 1). Aufgrund der Möglichkeit der spektralen Messung bei allen Wellenlängen von 200 bis 850 nm ist es Filterphotometern in der ähnlichen Preisklasse an Empfindlichkeit und Selektivität weit überlegen. Digital angezeigt oder ausgedruckt wird die Transmission, Extinktion oder, nach Eingabe des Faktors, direkt die Konzentration. Die Richtigkeit der Messung beträgt in Transmission 0,3 %T, in Extinktion z.B. bei E = 1 0,005 Extinktionseinheiten. Extinktionen bis 1,999 können gemessen werden. Durch sorgfältige optische und elektronische Dimensionierung arbeitet man mit guter Anzeigeruhe und kann selbst starke Eigen-Absorptionen des Lösungsmittels unterdrücken. Hervorzuheben ist weiter die ausgezeichnete Nullpunktkonstanz von besser als 0,005 E/h, ein Wert, wie er bis vor kurzem nur mit Zweistrahlphotometern erreicht werden konnte. Als Küvette dient im allgemeinen eine Trichterabsaugküvette mit 1 cm Schichtdicke und einem Füllvolumen von 0,5 ml.

Selbstverständlich können auch normale Trog- und Halb-Mikroküvetten verwendet werden. Bei kinetischen Messungen wird die Küvette temperiert, die Meßwerte können von einem Mosaikdrucker automatisch alle 15, 30 oder 60 Sekunden ausgegeben werden. Für Routinemessungen ist eine Verstärkungsautomatik einschiebbar, mit der jeder Leerwert bis Extinktion 2 in weniger als einer Sekunde auf Null geregelt werden kann.

Aufgrund der guten Nullpunktkonstanz und großer Verstärkungsreserven ist das PM2DL ausgezeichnet geeignet als UV-VIS-Detektor für die Liquid-Chromatographie. Für die herkömmliche Säulenchromatographie werden normale Durchflußmikroküvetten mit 30 oder

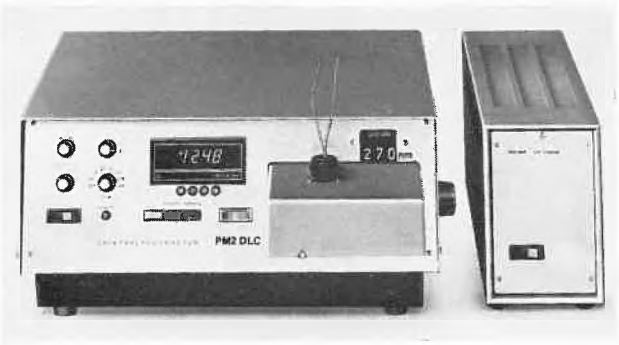


Abb. 2. Spektralphotometerdetektor PM2DLC für die Hochdruck-Liquidchromatographie

* Dr. Ute Hezel, Abteilung für Physikalisch-Chemische Analyse, Carl Zeiß, D-7082 Oberkochen.

70 μl Füllvolumen eingesetzt. Für die kleinen Volumina der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie haben sich, um ausreichende Peak-Auflösung zu erhalten, 8 μl-Durchflußküvetten bewährt Mit dem optisch leicht modifizierten Spektralphotometer-Detektor PM2 DLC für den UV-VIS-Bereich hat man trotz dieser engen Küvetten ($\varnothing$ = 1 mm) noch so große Verstärkungsreserven, daß man z. B. bei 220 nm eine Untergrundextinktion des Eluens von E = 1 kompensieren kann.

Für das anspruchsvollere analytische Labor ergeben sich zusätzliche gerätetechnische Forderungen:

1. Kleine spektrale Bandbreiten, um auch Messungen an schmalen Absorptionsbanden oder steilen Absorptionskanten zu ermöglichen.
2. Extreme Falschlichtfreiheit, um auch Messungen bei sehr hohen Extinktionen zuzulassen.
3. Neben der Trichterküvette auch ein Küvettenwechsler, möglichst in Kombination mit einer Küvettenwechselautomatik für Enzymkinetik und für die Routine eine automatische Probenzufuhr.
4. Küvettenschichtdicken bis 5 cm, um auch geringste Konzentrationen bestimmen zu können, wie sie z. B. in der Wasseranalytik anfallen.

Genau diesen Wünschen wurde bei der Konzeption der neuen Spektralphotometer-Familie PM6/PM7 Rechnung getragen.

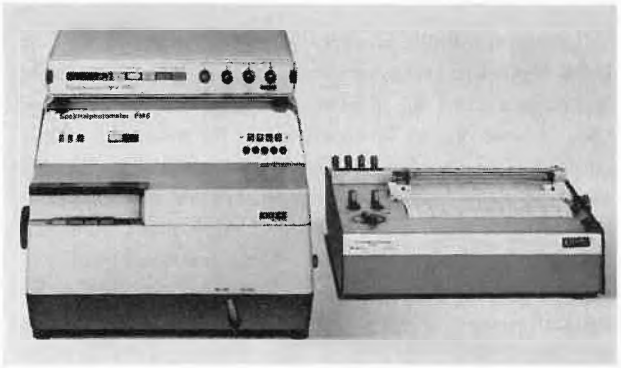


Abb. 3. Spektralphotometer PM6 KS mit Küvettenwechselautomatik

Das Spektralphotometer PM6 (Abb. 3) überstreicht den Spektralbereich von 200 bis 800 nm. Durch die kleine Bandbreite von 2 nm liefert das Gerät auch für Substanzen mit schmalen Absorptionsbanden einwandfreie Eichgeraden (Beispiel: Ephedrin, Abb. 4). Das Falschlicht des Photometers liegt aufgrund des Gitterdoppelmonochromators bei nur 0,1 % an den spektralen Grenzen des Gerätes, während im sichtbaren Spektralbereich dieser Wert noch unterschritten wird. Dadurch und durch die ausgezeichnete Linearität des Transmissions-Extinktions-Wandlers ist die Extinktions-Messung bis E = 3 (T = 0,1 %!) sinnvoll. Beim PM6K/KS (Abb. 3) handelt es sich um ein Spektralphotometer mit Küvettenwechsler für vier Küvetten, welche durch Tippen von

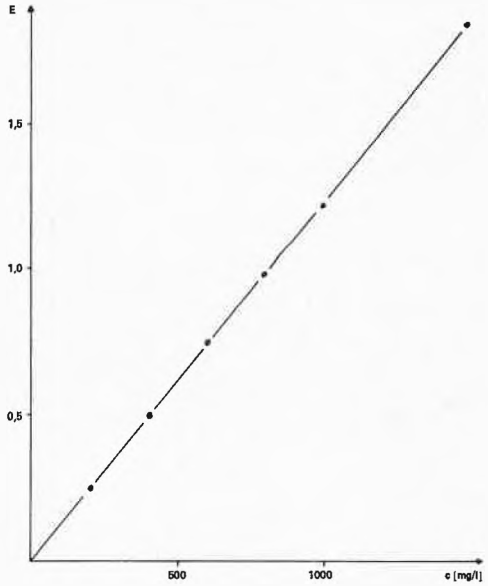


Abb. 4. Eichkurven von Ephedrin, PM6 mit Bandbreite 2 nm, Meßwellenlänge 257 nm, (Messungen W. Laage)

Drucktasten in den Strahlengang transportiert werden. Dabei wird automatisch für die erste Küvette, die normalerweise den Leerwert enthält, die Anzeige auf Null geregelt. Das Photometer läßt sich leicht mit einer einfach bedienbaren Küvettenautomatik ergänzen, wobei dann auch für jede Küvette eine individuelle Nullpunktsunterdrückung der Extinktion möglich ist. Mit dem PM6T bietet sich für Serienmessungen ein Spektralphotometer mit Trichterküvette an. Für die Photometer PM6T und PM6K/KS sind Küvetten bis zu 5 cm Schichtdicke in Normal-, Halbmikro- und Mikroausführung verwendbar. Beim PM6P handelt es sich um ein Spektralphotometer mit einer Probenautomatik, wobei die Proben in Magazinen zu je zwölf Stück hintereinander mit Hilfe einer speziellen Tauchküvette ausgemessen werden können. Bei dieser zum Patent angemeldeten Küvette wird auf die bisher üblichen Schlauchverbindungen mit all ihren Nachteilen verzichtet. Jeweils der erste Platz des Magazins oder aber jeder zweite Platz für Blindwertmethoden kann auf Extinktion Null geregelt werden. Innerhalb von etwa zwei Minuten werden zwölf Konzentrationsergebnisse inklusive Datum, Magazin- und Platznummer ausgedruckt, wobei die Platzkodierung vom Gerät automatisch gelesen wird.

In der klinischen und lebensmittelchemischen Routine reicht in vielen Fällen der UV-VIS-Bereich oberhalb von 320 nm aus. Hierfür ist dann das Photometer PM7 mit dem Spektralbereich von 320 bis 800 nm geeignet, welches ansonsten durch dieselben Eigenschaften wie das PM6 gekennzeichnet wird.

Als Hochleistungs-System-Photometer steht das Spektralphotometer PMQ3 zur Verfügung, dessen großer Spektralbereich von 180 bis 3000 nm reicht. Im UV läßt sich eine spektrale Auflösung von 0,1 nm ohne weiteres

erreichen. Selbstverständlich gibt auch dieses Photometer digital die Transmission, Extinktion oder Konzentration aus. Aufgrund des modularen Systems können je nach Aufgabenstellung Quarz-, Glas- oder Flußspat-Einfach- oder Doppelprismenmonochromatoren oder Gitter-Monochromatoren verwendet werden. Neben der Anordnung für die normale Lösungsphotometrie bieten sich unter anderem leicht austauschbare Zusätze für Absorptionsmessungen in Mikroküvetten, Fluorimetrie und Remissionsphotometrie an. Besonders zu erwähnen ist der Disc-Ansatz ZK 5, für den bei der photometrischen Abtastung von Disc-Elektrophoresen im UV und VIS eine Ortsauflösung von 50 μm garantiert wird. Auch das Atomabsorptions-Spektralphotometer FMD3 und das Chromatogramm-Spektralphotometer KM3 basieren auf den wesentlichen optischen und elektronischen Bauteilen des PMQ3. Aufgrund problem-spezifischer Probendarbietung und Meßwertgewinnung und -verarbeitung werden diese beiden Geräte jedoch meistens als Einzweckphotometer verwendet. Das PMQ3 kann mit einer sehr vielseitigen Küvettenautomatik ausgerüstet werden. Dann kann man mit variablen Verweil- und Zykluszeiten maximal in 6 Normal- oder Mikroküvetten bei einer oder zwei Wellenlängen und individueller Nullpunktsunterdrückung und Meßwertspreizung für jede Küvette messen. Damit eignet sich das Gerät vor allem für die gehobenen Ansprüche in der Reaktionskinetik. Die offene Anordnung der Bauteile des PMQ3 auf einer optischen Bank ermöglicht dem Benutzer, auch ganz spezielle «Eigenbauten» für ausgefallene Meßprobleme zu erstellen. So wurde z.B. berichtet über Spezialküvetten für die spektralphotometrische Analyse von elektrochemischen Prozessen oder über eine Cross-Illumination-Anordnung für die Photochemie oder die Integrierung des Probenraumes in die heiße Zelle eines radiochemischen Labors.

Zusammenfassend sind in Tabelle 1 noch einmal die Daten der genannten Spektralphotometer dargestellt. PM2DL, PM6, PM7 und PMQ3 zeichnen sich durch ausgezeichnete Nullpunktskonstanz und großen Bedienungskomfort, wie Verstärkungsautomatik, Transmission-, Extinktionswandlung und digitale Meßwertausgabe aus und sind somit prädestiniert für die routinemäßige Konzentrationsbestimmungen. Aufgrund des einfachen Meßprinzipes sind solche Geräte bei gleicher Leistung kompakter und preiswerter als Zweistrahlgeräte. Da die Strahlungsteilung beim Einstrahlphotometer entfällt, stehen größere Lichtintensitäten als bei Zweistrahlphotometern zur Verfügung. Dies führt wegen dem günstigeren Signal-Rausch-Verhältnis zu besseren Nachweisgrenzen. Das Zweistrahlmeßprinzip wurde bisweilen für Konzentrationsbestimmungen wegen der besseren Nullpunktskonstanz vorgezogen. Bei dem heutigen Stand der Elektronik ist jedoch die benötigte Nullpunktskonstanz mit guten Spektralphotometern ohne weiteres erreichbar.

Die qualitative Produktkontrolle oder aber die analytische Molekülspektroskopie fordern die Registrierung der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die für solche Spektren nötige kontinuierliche Quotientenbildung aus den Signalen im Meß- und Vergleichsstrahlengang ist nur mit Zweistrahlphotometern möglich.

Mit dem registrierenden Zweistrahlphotometer DMR10 (Abb.6) steht ein Routinephotometer mit Hochleistungseigenschaften zur Verfügung. Das Gerät zeichnet sich aufgrund des Gitterdoppelmonochromators durch extreme Falschlichtfreiheit (kleiner als 0,005% selbst bei 200 nm) und Bandbreiten bis herunter zu 0,1 nm aus.



Abb.5. System-Spektralphotometer PMQ3

Tabelle 1. Einstrahlphotometer

	PM2DL	PM6	PM7	PMQ3			
				mit MQ3		mit MB3	
Spektraler Bereich (nm)	200–850	200–800	320–800	185–2500		193–900	
Dispersionselement	Gitter	Gitter		Prisma		Gitter	
Spektrale Bandbreite (nm)	10	2		bei 0,1 nm Spaltbreite			
				200 nm	400 nm	200 nm	400 nm
				0,14	2,0	0,25	0,5
Wellenlängenrichtigkeit (nm)	1	0,5		0,05	0,3	0,05	0,1
Wellenlängen-Reproduzierbarkeit (nm)	1	0,2		0,01	0,1	0,03	0,05
Falschlicht	0,5%	0,1%		0,3% bei 200 nm			
Richtigkeit bei E = 1	0,005	0,005		0,005			
bei E = 2,4		0,025					
Extinktionsbereich	− 0,3 bis 2	− 0,3 bis 3		− 0,3 bis 3,7			
Konzentrationsanzeige	bis 1999	bis 9999		bis 9999			

Tabelle 2. Registrierende Zweistrahlgeräte

	DMR10	DMR21		DMR22	
Wellenlängenbereich (nm)	200–800	185–2500		185–3200	
Dispersionselement	Gitter-Doppel-Monochromator	Prismen-Einfach-Monochromator (Quarz)		Prismen-Doppel-Monochromator (Flußspat)	
Spektrale Bandbreite (nm)	0,1–20	bei 0,1 nm Spaltbreite		bei 0,1 nm Spaltbreite	
		200 nm	400 nm	200 nm	400 nm
		0,14	2,0	0,07	0,8
Wellenlängenrichtigkeit (nm)	0,2	0,05	0,3	0,05	0,3
Wellenlängenreproduzierbarkeit	0,1	0,01	0,1	0,01	0,05
Photometrische Richtigkeit T	< 0,3 %	< 0,3 %		< 0,3 %	
bei E = 1	< 0,005	< 0,005		< 0,005	

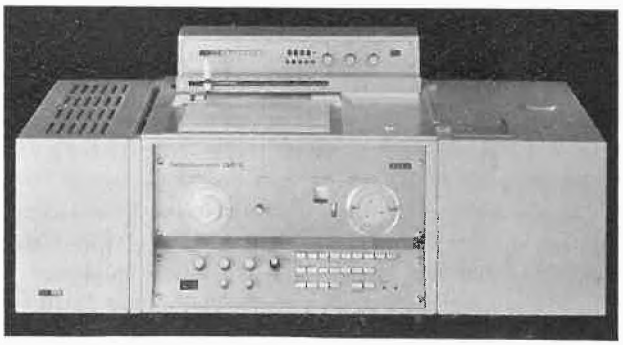


Abb. 6. Registrierendes Zweistrahlphotometer DMR10 mit Digitalzusatz

Wegen der vielen Meßwertbereiche in Transmission und Extinktion, der festen und variablen Nullpunktsunterdrückung bis maximal E = 2,6, der großen Variabilität von Registriergeschwindigkeit und -dispersion, der Wellenlängenrichtigkeit und -reproduzierbarkeit von besser als 0,2 nm, dem einen Photomultiplier für den gesamten Spektralbereich von 200 bis 800 nm, dem automatischen Lampen- und Ordnungsgitterwechsel, dem geringen Meßvolumen von 200 μl ist das Gerät auch den schwierigsten Aufgaben gewachsen. Da der Wellenlängenvorschub durch einen Schrittmotor gesteuert wird, ist die Speicherung der digitalen Meßwerte inklusiv Wellenlänge auf einem externen Datenträger möglich. Damit können die Meßwerte in einer Rechenanlage verarbeitet werden, wie dies z. B. sinnvoll für reaktionskinetische Untersuchungen oder für eine Spektrenkartei ist. Auch eine Küvettenautomatik ist anschließbar.

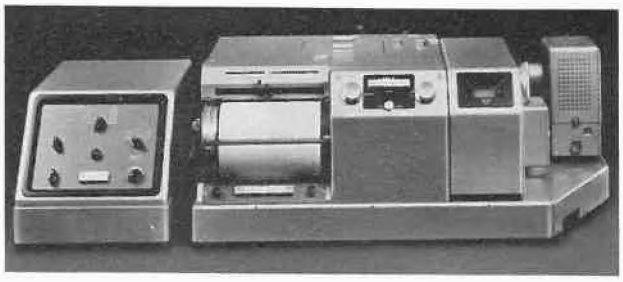


Abb. 7. Registrierendes Zweistrahlphotometer DMR21

Im UV zeigen Prismen im Vergleich zu Gittern eine höhere optische Dispersion. Aufgrund dessen können mit den registrierenden Prismenspektralphotometern DMR21 und DMR22 (Abb. 7) im UV besonders hohe spektrale Auflösungen erreicht werden (DMR21 mit Prismeneinfach- und DMR22 mit Prismendoppelmonochromator). So kann man mit dem DMR21 im UV Benzoldampf mit einer Auflösung von 0,05 nm registrieren. Da es sich um Prismengeräte handelt, ist ohne Wechsel des Dispersionselementes die Messung vom UV bis ins NIR möglich. Bei reaktionskinetischen Problemen in der Entwicklung von neuen Produkten oder in der Forschung interessiert oft die Änderung der spektralen Absorption in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur, der Bestrahlungsdauer usw. Zur Erfassung dieser weiteren Parameter müssen die Spektren wiederholt registriert werden. Dafür eignet sich das registrierende Spektralphotometer DMR21/22 mit seinem Trommelschreiber ausgezeichnet, da durch die mechanische Koppelung von Schreiber und Monochromator eine extrem gute Wellenlängenreproduzierbarkeit erreicht wird (Beispiel: isosbestische Punkte, Abb. 8). DMR21 wie DMR22

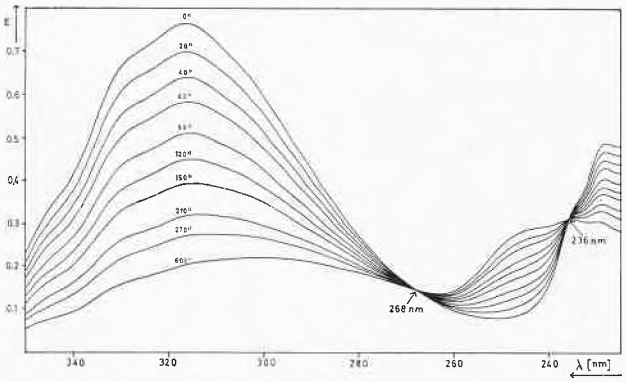


Abb. 8. Isosbestische Punkte bei der Photoisomerisation von Azobenzol, Spektren in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (in Sekunden), Originalregistrierungen mit dem DMR21

existieren in wellenlängen- und wellenzahl-linearer Ausführung. Zu dem Konzept des vielseitigen Hochleistungsphotometers gehören Zusätze für Absorptionsmessungen an getrübten Lösungen, Remissionsphotometrie und Fluorimetrie.



R.Villalobos

A Gas Chromatographic Method for Automatic Monitoring of Pollutants in Ambient Air

By R. Villalobos und R. L. Chapman *



R. L. Chapman

The early history of air pollution research can be characterized as a very gradual technological evolution, limited by inadequate financial support.

With the advent of governamental support, the awakening of public interest and a flurry of legislation, the pace has quickened. In the beginning, the analytical tools were limited to classical laboratory techniques. Such methods served their purpose in identifying many of the constituents and in providing some indication of their "normal" and maximum concentrations. In order to understand the complex system of photochemical smog, however, the need for continuous monitoring of multiple components was recognized. Much of the recent development in pollution instrumentation has been directed toward this end. The instrumental technique described here is aimed at the current demand for higher sensitivity, greater specificity and multiple component capability in air monitoring instrumentation.

Historical Background

The first concentrated effort to determine the nature of smog was started in June of 1947. At that time, Stanford Research Institute undertook a major research program in the Los Angeles basin, sponsored by the Western Oil and Gas Association. During the next two and a half years, at least eight types of particulates and some thirteen species of gaseous pollutants were identified. At least seven of these materials were measured quantitatively.[1]

With two notable exception, this work was all done using classical laboratory techniques on samples taken on a once-a-day basis. The two exceptions were sulfur dioxide and oxidants. Oxidants were monitored on a continuous instrument utilizing the principle of depolarization of two platinum electrodes submerged in neutral buffered potassium iodide solution. Sulfur dioxide was monitored with two types of continuouns analyzers, one operating on the principle of titration with electrochemically generated bromine and the other utilizing the change in electrical conductivity of weak hydrogen peroxide solution. The latter method was introduced in 1928 and undoubtedly represents the first continuous and automatic air pollutant monitor.[2] It is interesting to note that it, as well as the other two continuous methods mentioned above, are still in wide use.

During the course of this research project, it was recognized that the photochemical phenomena of smog are extremely complicated and quite dynamic. As a result of this and further work, it was established that no single pollutant was responsible for all of the undesirable effects of smog. It was concluded that to begin to understand the complex, dynamic system would require the continuous, simultaneous measurement of many different compounds, and in more than one geographic area. Such a large scale effort was not possible, however, for another decade.

Finally, in 1960, Congress provided the necessary impetus and financial support for a program capable of resolving some of the problems of national urban air monitoring. The Public Health Service was committed to establish six monitoring stations in major urban areas across the country, equipped with identical instrumentation capable of providing continuous, simultaneous measurements on sulfur dioxide, oxides of nitrogen, total oxidant, total hydrocarbon and carbon monoxide as well as particulates. The first station was

* Richard Villalobos and Robert L. Chapman, Beckman Instruments, Inc. (Beckman Instruments Process S.A., P.O. Box 387, 1211 Genève 26)

put in operation in Cincinnati in October 1961. The other five were all in operation by early 1962 and in September of 1966 the first comprehensive data were published.[3]

In succeeding years, the federal air monitoring program was expanded, and several states embarked on widespread intra-state programs of similar nature. In all of these succeeding programs, the choice of monitoring instrumentation followed the model set by the original six Public Health stations.

Instrumentation

As was mentioned earlier, the original continuous air monitors were of the wet chemical reagent type, used for the determination of sulfur dioxide and total oxidants. Similar reagent addition instruments were developed for the oxides of nitrogen. These were the instruments used in the Public Health Service program in 1961 and are still the most widely used monitors for these components. Currently, however, much work is being done to develop better instruments to replace them.

From the earliest studies, "hydrocarbons" were identified as part of the gaseous impurities in polluted air. Therefore, when the Health Service monitoring program was designed, this class of compounds was included. Just before that program got underway, the hydrogen flame ionization analyzer had been developed, primarily for use in industrial applications. This instrument offered so much greater sensitivity than other available methods for hydrocarbons that it was selected for the air monitoring application. One of its features—wich at the time was considered to be a advantageous—is nearly equal sensitivity for all types of hydrocarbons, on a carbon atom basis.

Although carbon monoxide was not identified in the earliest smog studies, it was not long ignored after research showed conclusively that automobile exhaust is the prime contributor of basic raw materials from which photochemical smog is generated. Therefore, the Public Healt monitoring program included carbon monoxide as one of its targets. The non-dispersive infrared analyzer was, by then, a well proven industrial tool. It provided what was considered to be adequate sensitivity and, thus, became the instrument for this measurement.

The Need for Better Instrumentation

In one way or another, every one of the air monitors that are in current use leave something to be desired. Much effort is being devoted to the development of improved instrumentation for all of the recognized pollutants. In this paper, further discussion will be limited to carbon monoxide and hydrocarbons.

The primary limitations of the non-dispersive infrared approach to carbon monoxide monitoring are sensitivity and water vapor interference. The instrument is quite appropriate for an analytical range of 0 to 100 parts per million which was originally considered to be adequate. In that range, water vapor interference is insignificant. When higher sensitivity was desired, the instrument provided reasonably good performance on a full scale range of 0 to 50 parts per million. The inherent minimum detectability for the method is in the neighborhood of 0.5 parts per million based on sensitivity and water vapor response. Current analytical specifications for carbon monoxide monitors sometimes call for a dynamic full scale range from 0–5 parts per million to 0 to 100 parts per million and a minimum detectable limit in the order of 0.1 parts per million or less. This is considered to be necessary in order to record the actual levels found quite normally in the atmosphere. Thus, an alternate approach to carbon monoxide monitoring appears desirable.

At the time of the first Public Health Service air monitoring program, the flame ionization analyzer was the most sensitive method for continuous monitoring of total hydrocarbons. This is still the case. Furthermore, the inherent sensitivity of 0 to 1 part per million carbon full scale is more than adequate for the application. The limitation in this case is not sensitivity but selectivity. In the beginning, it was considered a fortunate circumstance that the instrument provided essentially equal sensitivity, on carbon count basis, for all types of hydrocarbons. Subsequently, it was discovered that methane is a natural component of the atmosphere, at a world-wide average level of 1 to 1.5 parts per million. This is credited to the fact that methane is produced through natural processes. This portion of the total hydrocarbons found in polluted air is, therefore, not considered as pollution. Furthermore, it has been demonstrated conclusively that methane is so relatively unreactive that its contribution to the photochemical reaction products that degrade the atmosphere is negligible. Since methane normally represents from 50 to 80% of the total hydrocarbon reading, it would be of far greater interest to monitor the non-methane portion rather than hydrocarbons.

Selection of New Methods

Several alternate methods have been suggested for carbon monoxide, to provide higher sensitivity and/or improved discrimination against water vapor.[4, 5] Likewise, several schemes have been tested to obtain non-methane hydrocarbon readings.[6, 7] One method, developed at NAPCA,[8, 9] stands out above all others in providing for the needs of both applications in one instrument. This is basically a chromatographic approach which is, in the first place, the most logical and reliable method for separating the hydrocarbons into methane and non-methane fractions. By the expedient of transforming

carbon monoxide catalytically into methane, the same instrument is then capable of providing the desired sensitivity and specificity for that component also.
An added feature of this method is its inherent capability to provide individual readings for ethylene and in addition to methane. Ethylene is of particular interest for its unique characteristic of affecting plant growth directly, at levels found frequently in polluted air. Acetylene is of interest because it can serve as an indication of the contribution to total hydrocarbon level by automobile exhaust. It is the second largest fraction of auto exhaust hydrocarbons after methane and auto exhaust is its major source in the atmosphere.
The technology for this chromatographic approach is well founded and the hardware, being typical of that which has been long proven in industrial applications, meets essentially all of the requirements of the air monitoring application:

1. Continuous unattended operation
2. Minimum requirement for utilities and reagents
3. Automatic standardization
4. Automatic range change
5. Insensitivity to ambient variations
6. Compatibility with data gathering and computation systems
7. High level of reliability coupled with ease of servicing

The method described here was developed to meet the analytical aspects of these objectives.

Background and Previous Work

As indicated above, the tecnology and hardware for continuous and fully automatic chromatographic analyses[10,11] have been in wide use for many years in the field of process analytical instrumentation. Isothermal systems which employ multiple columns,[12] selectable by means of valves,[11] are routinely used to make separations not possible on a single column.
Detection of carbon monoxide and carbon dioxide with a hydrogen flame ionization detector (FID) after catalytic conversion to methane has been reported by a number of workers,[13,14,15] some as early as 1961. This technique was used to measure CO in urban air samples.[16,17] A prototype automated gas chromatograph which used this technique was later developed by workers at NAPCA.[8] That instrument also measured methane but not ethylene and acetylene, nor total hydrocarbons. NAPCA later developed criteria for combining the total hydrocarbon measurement with the gas chromatographic separation on a single instrument. In this approach a second sample valve injected a sample of air into a parallel path of helium carrier which passed directly into the FID, bypassing the columns and column switching valves. In this manner a single peak corresponding to the total hydrocarbon content of the sample was obtained.

The technique of injecting a slug sample directly into the FID to measure the total hydrocarbon content was used by Thompson and Cavenah[18] as a means of determining the heating value of natural gas. A similar method has been developed in this laboratory to determine trace hydrocarbon content of power plant steam.[19] This method should also be generally useful in a variety of applications where a property of the sample can be correlated to the total detector signal.

System Description

A functional flow diagram of the system in its final form is shown in Fig. 1. Significant innovations are:

1. Hydrogen is used as carrier gas on the chromatographic part of the system.
2. Air is used as carrier gas on the total hydrocarbon measurement half of the system.
3. No additional inert gas carrier (i.e. helium) is required.
4. An internal catalytic hydrocarbon oxidizer is used to remove traces of hydrocarbons from the air carrier.
5. A large sample is used in the total hydrocarbon analysis to give a "square" rather than a gaussian peak.

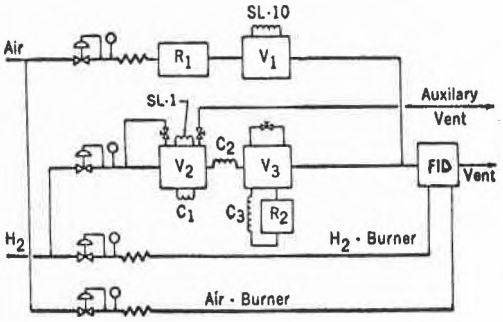


Fig. 1. Air Quality Chromatograph Breadboard Flow Diagram

The principal and most direct benefit of this approach is that the need for a separate inert carrier gas, such as helium, argon, or nitrogen, is completely eliminated. Only a supply of hydrocarbon-free air and hydrogen is required. While cylinders of compressed gases may be used for this purpose, it is now possible to eliminate them completely. Air from the sample pump may be used as both carrier air and combustion air for the FID after suitable purification to remove hydrocarbons. Hydrogen can be supplied by an electrolytic hydrogen generator. Thus the need for bottled compressed gases which require frequent replacement is eliminated. Only the pneumatic valve operators require a supply of high pressure gas. For this purpose a single cylinder of compressed gas will last for several months.

Operation of System

Referring to Fig. 1, operation of the system is as follows: Hydrogen carrier is supplied through a pressure regu-

lating station to the sample valve. This valve is a dual purpose ten-port sliding plate valve which backflushes the "stripper" column, C_1, to remove all compounds heavier than ethane. An external sample loop of 1 or 2 ml is used. Backflushing takes places for most of the cycle. This ensures that all heavier compounds are quantitatively removed from the column system before the end of the cycle, and that the system is ready to receive another sample. Additional separation of sample components is performed by the "primary" column, C_2. The "stripper" and "primary" columns are packed with porous polymers which separate the C_2 hydrocarbons from the rest of the sample and from each other. Inerts, air, methane and CO, elute essentially as one peak and require further separation. V_3, a six-port column bypass valve, switches the inerts into the secondary column, a molecular sieve, while the C_2 hydrocarbons, which would be almost irreversibly adsorbed by the molecular sieve, are bypassed around the latter and directly to the detector. Hydrogen carrier gas flow through the system is maintained constant by needle valve flow restrictors, irrespective of the positions of valves V_2 and V_3.

A catalytical methanator, R_2, in series wich the secondary column converts CO to methane so that it may be detected by FID. The converter consists of a 6-inch length of 1/8″ O.D. stainless steel tubing packed with nickel catalyst prepared by the method described by Stevens, Okeefe and Ortman,[8] with a few minor modifications. Preparation and performance of the converter are discussed below in further detail. The methanator may also be located between V_3 and the detector, in which case CO_2 eluting from the "primary" column is also converted to methane and rendered detectable. This alternative was also tested and is discussed further below.

Total hydrocarbon analysis is accomplished by injecting a large (10 ml) sample directly into the detector by means of a six-port sample valve, V_1. Carrier air is supplied through a pressure regulating station to R_1, the catalytic oxidizer which is located ahead of the sample valve. The oxidizer consists of a 6-inch length of 1/4″ O.D. stainless teel tubing packed with a catalyst which consists of nickel oxide on firebrick. Preparation and performance are discussed below.

The system is designed to operate at hydrogen and air carrier flow rates which are in approximately the correct ration. Trimming of the system is done by adding hydrogen at the FID burner to bring the air/hydrogen ratio to the optimum.

System Porformance

A typical chromatogram is shown in Fig.2. This run was made with a synthetic blend containing 100 ppm (vol.) of each of the hydrocarbons and CO in air. As

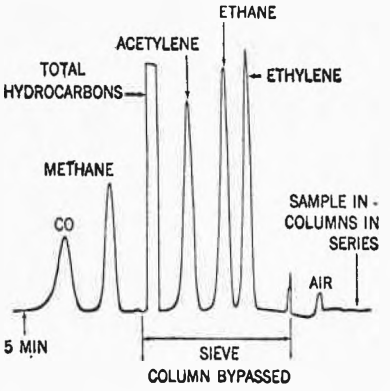


Fig. 2. Analysis of Light Hydrocarbons in Synthetic Atmosphere With Methanation of CO

shown in the chromatogram, the molecular sieve column is bypassed after the inert gases have entered it, to allow the C_2 hydrocarbons to elute from the first column directly into the detector. Although not shown, the "stripper" column is backflushed about one minute after the sample is injected and remains in that mode during the remainder of the cycle. Total cycle time is 5 minutes.

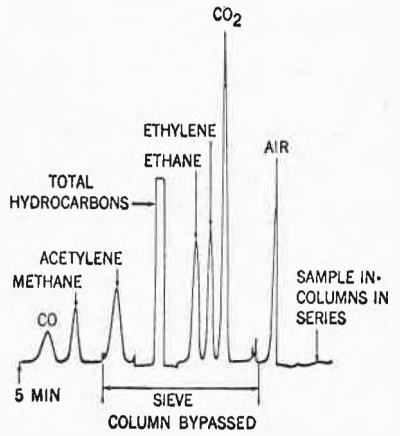


Fig. 3. Analysis of Light Hydrocarbons in Synthetic Atmosphere with Methanation of CO and CO_2

Fig. 3 shows a run with methanation of CO_2 as well as CO. The catalytic methanator is located between the column switching valve, V_3, and the detector so that the methanator is never bypassed, as in the former case. This results not only in the methanation of CO_2, but also converts both ethylene and acetylene to ethane. The columns used for this run were slightly different than that used in Fig. 2, and gave a somewhat longer elution time for acetylene.

Fig. 4 shows an analysis of a low parts-per-million blend at near maximum sensitivity. This was made with the column of Fig. 2, but with the methanator located as in Fig. 3. As can be seen, the large CO_2 peak (*ca.* 400 ppm)

interferes with the measurement of the C_2 hydrocarbons. For this reason, the methanator in the final design was located as shown in Fig. 1.

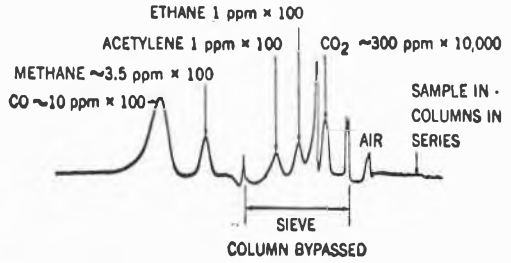


Fig. 4. Analysis of Light Hydrocarbons at Low ppm Levels in Synthetic Atmosphere ($I = 1 \times 10^{12}$ amps)

Sensitivity of System

Readout for all components is on the basis of peak height (peak detector current), therefore full scale ranges or sensitivity for the individual hydrocarbons and CO will be dependent upon peak shape, sample size, etc. Sensitivity of the detection system at the optimum conditions is approximately 0.3 coulombs per gram atom of carbon. At the conditions investigated and with the columns described, peak detector current ranges from 1 to 4.5×10^{-12} amperes per part per million of compound in the sampled air. The total hydrocarbon analysis, produce a signal of about 1.4×10^{-11} amps per ppm hydrocarbon (as methane) in the sample. This is about 10 times more sensitive than the individual component measurements. On the basis of an electrometer with 1×10^{-12} amps sensitivity, it should be possible to provide an instrument with a capability of 1 ppm full scale or better for the individual compounds and with a theoretical capability of 200 ppb full scale for the total hydrocarbon measurement.

Choice of Carriers

Hydrogen carrier was chosen for the chromatographic part of the system simply because it is required for the methanation reaction in the nickel catalytic converter and because it is required as fuel by the FID. Previous work had shown that conversion of CO to methane is quantitative with 15% or more H_2. Schwink[13] and coworkers operated the catalytic converter with pure hydrogen and our own experience has shown that this mode of operation is entirely satisfactory.

Choice of air as carrier for the total hydrocarbon analysis as indicated above, serves to eliminate the need for an additional inert gas supply. A second, equally important benefit is that the problem of attaining a "zero-hydrocarbon" reference is considerably simplified. In the absence of hydrocarbon, the magnitude of the detector background signal is due primarily by the inherent ionization of the hydrogen flame, which is on the order of 1×40^{-11} amps.[20, 21, 22] This is approximately equivalent to the signal produced by 1 ppm methane in the gases entering the detector. It is also influenced by other factors such as the ratio of carrier gas to hydrogen, nature of the inert carrier gas itself and the amount of international oxygen added. In practice, however, hydrocarbon impurities in both carrier and hydrogen fuel usually account for much of the observed signal. It is apparent, then, that a carrier gas other than air creates some serious problems that result from the radical change in flame characteristics that occur upon introduction of an air sample into the detector. Even with hydrocarbon-free helium carrier gas, a sample of hydrocarbon-free air will result in a change in background signal. As a consequence, the background signal in the absence of sample, is not to itself a reliable "zero-hydrocarbon" reference against which to measure the hydrocarbons in the air sample.

By using air carrier the problem is simplified to one of comparing the hydrocarbon content of the sample to that of the carrier. The only problem remaining is to provide a hydrocarbon-free carrier as "zero" reference. Since even a good quality compressed air usually contains 5 to 10 ppm hydrocarbons, some means of reducing this to as near zero as possible is essential. It is not practical to use ultra pure hydrocarbon-free air because of the high cost, and in any event, even the best commercially available hydrocarbon-free air contains as much as a tenth-of-a-part per million residual hydrocarbons. The catalytic oxidizer circumvents this problem completely by oxidizing the hydrocarbons to provide a true, steady state "zero" background signal. If sample air is used for both carrier gas and combustion air, an external, high capacity oxidizer is required to handle the total volume of air. The internal oxidizer is also used as shown as a second stage of clean-up for the carrier air to ensure a true zero hydrocarbon level.

Sample Size

A large, 10 ml, sample was chosen for the total hydrocarbon analysis after some experimentation with a smaller sample revealed some obvious difficulties. It was found that if the distance between the sample valve and detector is small, the pressure transient from the action of the valve interfering with the measurement. Also the rise time on the peak was much too fast for a conventional strip chart recorder to follow. This was overcome by separating the valve from the detector by a 10 to 15 ft. length of tubing, which gave a sufficient time delay for the pressure transient to subside, and also allowed the hydrocarbons in the sample to diffuse longitudinally into a more nearly gaussian shape band with rise and

decay times which the recorder could more easily follow. However, under these conditions the shape of the elution band is different for each hydrocarbon species because it is a function of the diffusion coefficients and related to molecular weight. Hence, a peak-height measurement would be subject to an additional error from this source. A large sample size eliminates this possibility and also overcomes the problem of recorder speed-of-response. Fifteen to 20 seconds are required to introduce the 10 ml sample into the detector thus allowing the FID signal to reach a short-term steady-state condition indicative of the hydrocarbon content of the sample. This technique produces the characteristic flat-top peaks as shown in Fig. 2.

Methanation Catalyst

Preparation of the nickel-on-firebrick methanation catalyst is essentially by the method described by Stevens and Okeefe, with minor modifications. The exact procedure used is given below.

Conversion efficiency of the methanation catalyst with pure hydrogen carrier is shown in Fig. 5. This data was obtained by analyzing a synthetic blend containing known amounts of methane, CO and CO_2. Reactor temperature was controlled by a variac in the heater power circuit and monitored with a thermocouple in contact with the reactor. Peak areas were measured and plotted against temperature. The area obtained at maximum conversion was within 3 to 5% of the theoretical. This is close to the accuracy of the overall experimental method and blend preparation.

Hydrocarbon Oxidizer Catalyst

A limited search was conducted for a catalyst which would oxidize methane and all other hydrocarbons at as low a temperature as possible. An operating temperature of 400 °C would be extremely desirable since it would circumvent some of the oven design problems associated with high temperature catalysts, such as copper oxide. Moreover, a lower temperature would permit housing both methanation and oxidizer reactors in the same oven.

Among the catalysts tested, platinum-on-alumina and palladium-on-alumina were satisfactory at sufficiently high temperatures. The latter was especially promising but lost its efficiency for methane oxidation with prolonged operation at 400 °C.

The catalyst which gave the most efficient oxidation at the lowest temperature was the oxide form of the nickel methanation catalyst. This was particularly fortuitous as it permits the preparation of a single catalyst for both reactors. The oxidation catalyst is prepared in exactly the same way as the methanation catalyst, except the last step, reduction to metallic nickel, is omitted.

Oxidation efficiency vs. temperature is shown in Fig. 6. Methane—the most difficult to oxidize—is essentially burned off at 450 °C. Data shown were obtained with a 6″ × 1/8″ O.D. stainless steel reactor at a carrier air flow rate of 40 ml per minute. At the present time work is continuing to determine the combustion efficiency for a wide variety of heavier hydrocarbons.

Preparation of Catalysts

Nickel Methanation Catalyst

The following procedure was used to prepare a catalyst containing 10% wt/wt ratio metallic nickel on chromosorb-P.

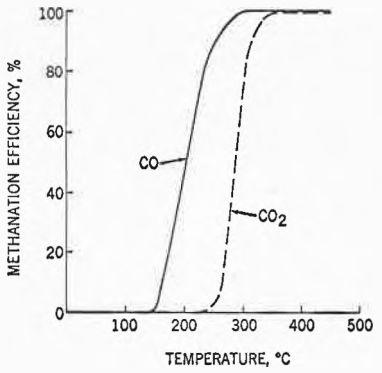


Fig. 5. Methanation of CO and CO_2 on Nickel Catalyst

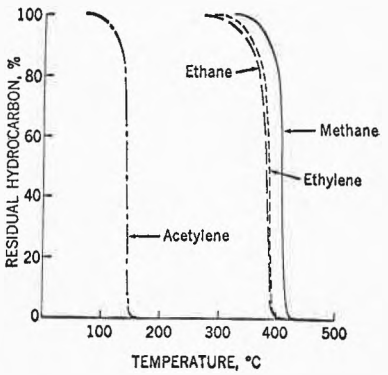


Fig. 6. Oxidation of Hydrocarbons on Nickel Oxide Catalyst

1. Weigh out 10 grams of 40 to 60 mesh Chromosorb-P chromatographic support in a small beaker.
2. In a second beaker weigh out 5 grams of $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (nickel nitrate hexahydrate), Dissolve completely in sufficient deionized water to just wet the Chromosorb-P when it is added in the next step.
3. While stirring the solution add the Chromosorb-P. Continue stirring to wet all the firebrick particles evenly.
4. Remove excess water by either of the following methods:

a) In a chromatographic support fluidizer at 100 °C.
b) Transfer to a porcelain pan, place on hot plate, then agitate continuously until firebrick has dry appearance.
Caution: It is essential that the pan be agitated continuously to prevent refluxing action of the water which will wash the nickel salt off the firebrick and down to the bottom of the pan.

5. Pack the dried catalyst into 1/2″ or 5/8″ O.D. stainless steel tube with plugs of glass wool at both ends to retain catalyst. Heat at 550 °C for 60 minutes while passing O_2 or FID quality air through the tube at 100 milliliters.
Note: This step in the operation should be performed under a hood as nitrogen oxides are given off.
6. Purge the tube with helium and reduce temperature to 380 °C. Then condition overnight at 380 °C while purging the tube with a mixture of helium and hydrogen, or pure hydrogen.
7. Store the conditioned catalyst in a tightly capped jar.

Nickel Oxide Combustion Catalyst

To prepare a catalyst containing 12.7% wt/wt ratio nickel oxide on Chromosorb-P, exactly the same procedure was used, except that Step 6, the hydrogen reduction, was omitted.

Summary

An improved analytical method for the measurement of methane, ethylene, acetylene, CO and total hydrocarbons, in ambient air has been devised. Carbon dioxide may also be measured. Full scale sensitivity is 1 ppm or better for the individual components and 200 ppb for the total hydrocarbons. The method eliminates the need for an inert carrier gas and thereby significantly reduces compressed gas requirements for continuous unattended operation. A nickel catalyst methanator is used to convert CO to methane for detection by the FID. Pure hydrogen carrier gas simultaneously satisfies the hydrogen requirements of the methanator and the fuel requirements of the FID. Total hydrocarbon measurement is accomplished by a modification of the conventional continuous hydrocarbon analyzer technique. The use of air carrier completes the requirements for optimum FID operation, thereby eliminating the need for a separate supply of inert carrier gas such as helium or argon.

A further unique feature of the method is an internal catalytic oxidizer which removes traces of hydrocarbons in the air carrier to provide a true "zero-hydrocarbon" reference level. Use of a large discrete sample for the total hydrocarbon measurement provides a short term steady state measurement and overcomes speed of response limitations of the recorder. This technique also elimitates other sources of errors associated with smaller samples.

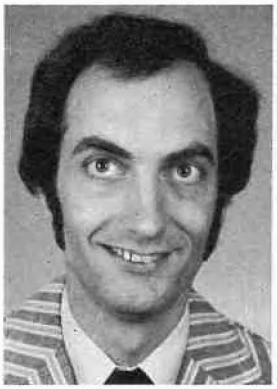
Carrier air and FID combustion air can also be supplied by the sample pump with an external combustion tube to remove hydrocarbons, Hydrogen can be supplied by an electrolytic generator Thus the need for cylinders of compressed gases which must be frequently replenished can be totally eliminated.

Sensitivity of the method is 1 ppm full scale or better for CO and individual hydrocarbons, and 200 ppb full scale for total hydrocarbons, based on a detector sensitivity of 0.3 coulombs per gram atom of carbon.

The method is intended for use in automatic air monitoring instruments designed for continuous and unattended operation.

References

1 Paul L. Magill, in *Proceedings of the First National Air Pollution Symposium*, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, 1950, p. 61–8.
2 Moyer D. Thomas and John N. Abersold, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.1* (1929) 14–5.
3 U.S. Public Health Service, *Continuous Air Monitoring Program*, PHS Publication No. 999-AP-23, Cincinnati 1966.
4 P. Hersh, in *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation* (C.A. Reilley, ed.) Vol. 3, Interscience Publishers, New York, 1964, p. 183–249.
5 R.C. Robbins, K.M. Borg, and E. Robinson, *J. Air Pollution Control Assoc. 18* (1968) 106–10.
6 G.C. Ortman, *Anal. Chem. 38* (1966) 644.
7 D.L. Klosterman and J.E. Sigsby, Jr., *Environ. Sci. Techn. 1* (1967) 309–14.
8 R.K. Stevens, A.E. O'Keefe and G.C. Ortman, presented at the 156th National ACS Meeting, Atlantic City, N.J., 1968.
9 R.K. Stevens, A.E. O'Keefe and G.C. Ortman, Presented at the Analysis Instrumentation Division of the ISA, New Orleans, La., May 6, 1969 (also see *Anal. Chem. 42* [1970] No. 2, p. 142a.
10 W.J. Baker and T.L. Zinn, *Control Eng. 8* (1961) 77.
11 W.M. Crum, *Proceedings of the National Analysis Instrumentation Symposium, ISA, 1962.*
12 I.G. McWilliam, in *Advances in Chromatography* (J.C. Giddings. and R.A. Keller, eds.), Marcel Dekker, New York 1968, p. 178–82,
13 A. Schwink, H. Hockenberg and M. Forderreuther, *Brennstoff-Chem. 42* (1961) 295.
14 K. Porte and D.H. Volman, *Anal. Chem. 34* (1962) 748–9.
15 T. Johns and B. Thompsom, Paper presented at the *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, March 1965.*
16 L. Dubois, A. Zdrojewski and J.L. Monkman, *J. Air Pol. Control Assoc. 16* (1966) 135.
17 A.P. Altschuller, S.L. Kopczynski, W.A. Lonneman, T.L. Becker and R. Slater, *Environ. Science & Techn. 1* (1967) 899.
18 B. Thompson and R.C. Cavenah, in *Analysis Instr. 1964*, (L. Fowler, R.J. Harman and D.K. Roe, eds.), Plenum Press, New York 1964, p. 26.
19 R. Villalobos, unpublished work.
20 J.C. Sternberg, W.S. Gallaway and D.T.L. Jones, in *Gas Chromatography* (N. Brenner, J.E. Callen and M.D. Weiß, eds.), Academic Press, New York 1961, p. 231.
21 J.C. Sternberg, in *Gas Chromatography* (L. Fowler, ed.), Academic Press, New York 1963, p. 161.
22 J.M. Gill and C.H. Hartman, *J. Gas Chromatography 5* (1967) 605.



Geräte und Methoden für die Arbeit mit kleinen Substanzmengen

Von A. Talamona*

Vielfach treten im chemischen Labor beim Arbeiten im Halbmikro- und Mikromaßstab Probleme auf, da die vorhandenen Laborgeräte nicht den kleinen Mengen entsprechend dimensioniert sind. Der vorliegende Bericht orientiert über entsprechende Geräte, speziell auf dem Gebiet der Destillation. Besondere Beachtung wird den Kombinationsmöglichkeiten und den daraus resultierenden Arbeitserleichterungen geschenkt.

Summary

In many cases when working on a semimicro- and microscale in the chemical laboratory, problems appear because the existing laboratory apparatus are not designed in accordance to the small scale. The submitted commentary informs about suitable equipments, especially in the area of distillation. Particular attention has been given to the possibilities of combinations and the resulting working relief.

1 Einleitung

Heute wird in der chemischen Forschung und Analytik in zunehmendem Maße mit kleinen Substanzmengen gearbeitet. Teure oder schwer herstellbare Ausgangsprodukte sind nur zwei der möglichen Faktoren, welche im synthetischen Labor oft zu diesem Schritt zwingen. In analytischen und biochemischen Laboratorien stehen dagegen in vielen Fällen ganz einfach nur beschränkte Mengen der betreffenden Materialien zur Verfügung.
Modernste elektronische Geräte ermöglichen heute die qualitative und quantitative Analyse mit einem minimalen Materialverbrauch. Aus diesem Grunde versteht sich von selbst, daß in den letzten Jahren der Wunsch nach Laborgeräten, welche den Umgang mit kleinen Substanzmengen erleichtern, stets gestiegen ist.

2 Destillation, Rückflußdestillation und verwandte Anwendungsgebiete

Bei der Entwicklung von Apparaturen, welche die Technik und Durchführung der Destillation kleiner Mengen verbessern (auch Rückflußdestillation bei Reaktionen), müssen einige prinzipielle Überlegungen angestellt werden

a) zum Thema Destillation und
b) zum Problem des Beheizens.

* A. Talamona, wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Büchi, Laboratoriums-Technik AG, 9230 Flawil

2.1 Durchführung von Reaktionen und Entfernen von Lösungsmittel

Bei der Durchführung von Synthesen im Halbmikromaßstab, vielfach verbunden mit anschließendem Abdestillieren des Lösungsmittels, stellen sich in erster Linie zwei Probleme:

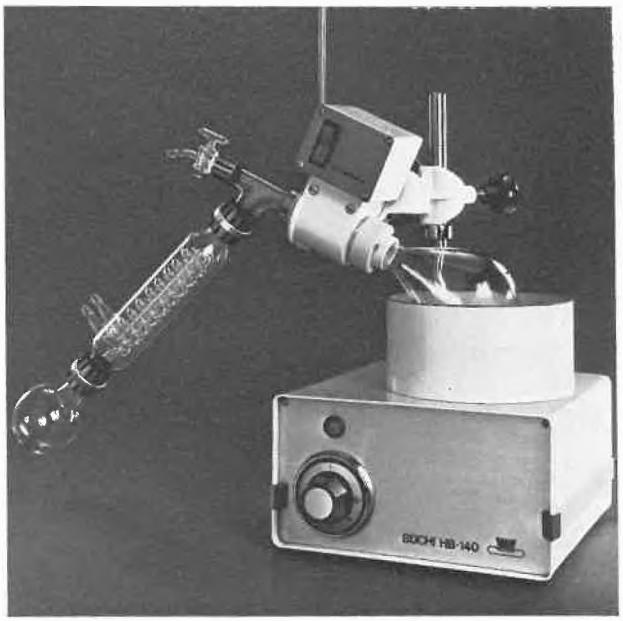
a) Das Umfüllen von Reaktionslösungen aus dem Reaktionsgefäß in ein Verdampfergefäß muß ohne Verlust erfolgen. Oft sind auch größere Mengen Lösungsmittel zum Nachspülen unerwünscht, da dadurch zusätzlich Verunreinigungen vom Lösungsmittel in die Reaktionslösung eingeschleppt werden können.
b) Das zur Verfügung stehende Gerät zum Abdestillieren des Lösungsmittels, heute meist ein Rotationsverdampfer, ist nicht auf die kleine Einsatzmenge abgestimmt. In der Praxis bedeutet dies, daß oft ein Teil der Dämpfe zwischen Verdampferkolben und Kondensationsvorrichtung kondensiert und somit der letzte Rest des Lösungsmittels nur schwer abdestilliert werden kann.

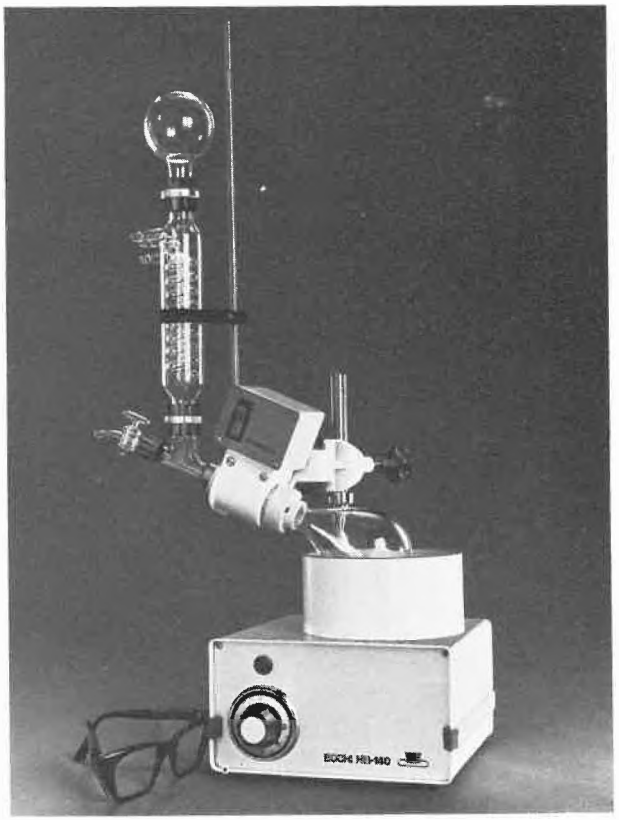
Es ergibt sich nun praktisch von selbst, daß man in einer speziell für diese Arbeiten gebauten Apparatur sowohl Rückflußdestillationen als auch das Abdestillieren von Lösungsmitteln durchführen können muß.
Der Kleinrotationsverdampfer «Rotavapor-M» trägt diesem Umstand Rechnung. Das Umstellen von Rückflußdestillieren auf Abdestillieren erfolgt durch einfaches Schwenken des Kühlers.

2.2 Ausbaumöglichkeiten

War bis anhin der Rotationsverdampfer vorwiegend zum raschen und schonenden Verdampfen von Lösungsmitteln bekannt, so gestattet nun ein vielseitiges Zubehör-Set einen wesentlich erweiterten Anwendungsbereich. Dadurch können die Vorzüge des Rotationsverfahrens neben der bereits erwähnten Anwendung, der Durchführung von Reaktionen, auch für Soxhlet-Extraktionen, Lyophilisationen, Sublimationen und fraktionierte Destillationen eingesetzt werden.

Abb. 1. «Rotavapor-M» mit schwenkbarem Kühler für Rückfluß-destillationen und konventionelle Destillationen





Bei all diesen Arbeiten wird neben einer temperaturschonenden Behandlung des jeweiligen Produktes auch eine relativ hohe Verdampfungsleistung gefordert. Zur Erfüllung dieser zweiten Forderung ist es also notwendig, pro Zeiteinheit eine möglichst große Wärmemenge auf den Kolbeninhalt zu übertragen. Dieser Bedingung wiederum kann man am besten mit einem Heizbad und einer Flüssigkeit als Übertragungsmedium nachkommen. Ebenso läßt sich bei dieser Lösungsart die Temperatur genau regulieren und kontrollieren, so daß auch die temperaturschonende Behandlung gewährleistet ist. Der «Rotavapor-M» ist deshalb wahlweise mit einem Wasser- oder Ölbad ausgerüstet. Die gewünschte Arbeitstemperatur kann am eingebauten Thermostat stufenlos von 20 bis 110 °C bzw. 60 bis 200 °C eingestellt werden.

Die wesentlichsten Vorteile einer solchen Kombinationsapparatur können wie folgt zusammengefaßt werden:

a) Einfacher und zeitsparender Aufbau. Die ganze Apparatur kann mit wenigen Handgriffen zerlegt oder umgebaut werden.

b) Fettfreie Verbindungen. Alle Glasteile sind miteinander verschraubt und gegeneinander mittels PTFE-ummantelten Dichtungsringen abgedichtet. Durch diese Verbindungsart wird jede Möglichkeit zur Verunreinigung des Produktes durch Fett ausgeschlossen.

c) Dank der Rotation des Reaktions- oder Verdampferkolbens ist eine optimale Durchmischung des Kolbeninhaltes auch im halbfesten Zustand gewährleitet. Ebenso erfolgt durch die intensive Durchmischung Destillation und Kochen unter Rückfluß schonender, leichter und schneller. Siedesteine und ähnliche Hilfsmittel erübrigen sich.

d) Operationen wie Durchführung der Reaktion und Entfernung des Lösungsmittels können ohne Änderung der Apparatur oder Umfüllen des Reaktionsgutes hintereinander durchgeführt werden. Dies bedeutet neben dem Ausschalten einer Verlustquelle auch einen wesentlichen Zeitgewinn.

e) Extraktionen können auf Grund der großen Verdampfungsleistung rascher durchgeführt werden. Für das anschließende Einengen oder Trocknen des Extraktes muß letzteres nicht umgefüllt werden.

f) Da die Sublimation von der Oberfläche her erfolgt, ist die Rotation des zu sublimierenden Gutes und die damit zwangsläufig verbundene intensive Umwälzung sehr günstig für die Sublimationsgeschwindigkeit.

g) Die Möglichkeit, die ganze Apparatur ohne weiteres unter Vakuum setzen zu können, erweitert den Anwendungsbereich wesentlich.

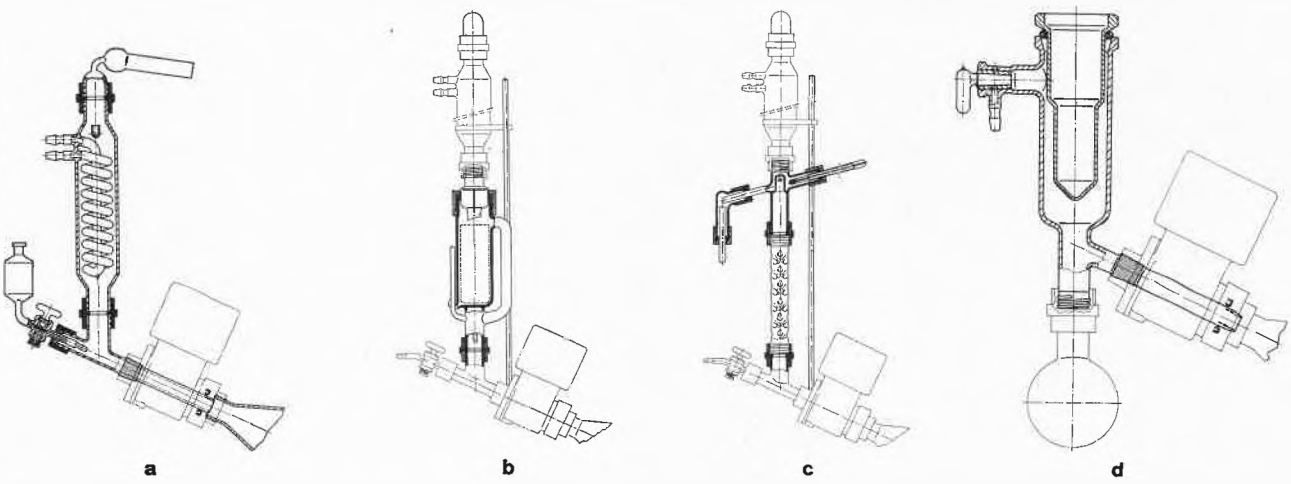


Abb. 2. Ausbaumöglichkeiten des «Rotavapor-M»
a = Rückflußdestillation, b = Extraktion nach Soxhlet, c = Fraktionierte Destillation, d = Sublimation und Lyophilisation

3 Destillation kleiner Substanzmengen

3.1 Methoden zur Destillation kleiner und sehr kleiner Substanzmengen

Im Laufe der Zeit haben sich in der Laborpraxis grundsätzlich zwei Methoden zur Destillation ergeben. Prinzipiell verfolgen beide Methoden dasselbe Ziel, nämlich den Weg und Raum zwischen Verdampfungsort und Kondensationsort möglichst klein zu halten.

Die eine Grenze der Methode wird durch die Menge der zur Verfügung stehenden Substanz gesetzt. Eine Destillation ist dann nicht mehr möglich, wenn die Menge der verdampften Substanz den Raum zwischen dem Ort der Verdampfung und dem Ort der Kondensation nicht mehr auszufüllen vermag. Eine zweite Grenze findet die Methode vor allem dort, wo die Überführung der Substanz in den gasförmigen Zustand nicht mehr möglich ist. Besonders hochmolekulare Verbindungen oder niedermolekulare thermolabile Verbindungen der organischen Chemie können bei entsprechender Energiezufuhr pyrolytische Umwandlungen oder Zersetzungen erleiden. Durch die Ausführung der Operation im Vakuum und die daraus resultierende Erniedrigung der Siedetemperatur kann jedoch diese Grenze beträchtlich hinausgeschoben werden.

Die früher für solche Zwecke vorwiegend verwendete Destillation im Hieckmann-Kolben wird heute immer mehr durch die Destillation im Kugelrohr verdrängt (nachfolgend K-R-Destillation genannt).

3.2 Vergleich zwischen der Destillation im Hieckmann-Kolben und der K-R-Destillation

a) Der Dampfweg kann im Falle der K-R-Destillation sehr kurz gehalten werden – im günstigsten Falle wenige mm. Im Hieckmann-Kolben ist der Dampfweg von der Konstruktion her bedeutend länger! Zudem ist das Destillat der aufsteigenden Wärme von der Heizung ausgesetzt.

b) Bei der K-R-Destillation hilft durch die waagrechte Anordnung des Kugelrohres die Schwerkraft mit, das

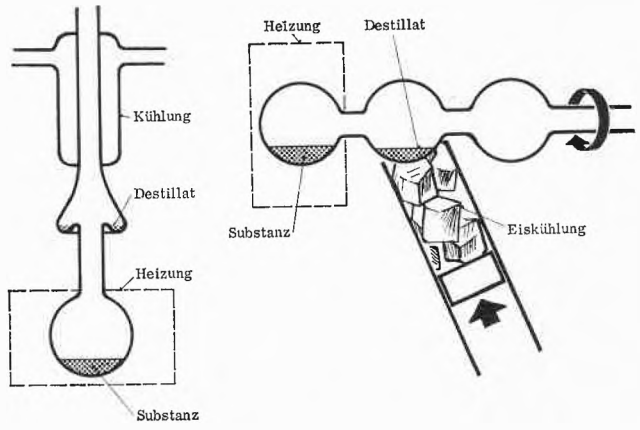


Abb. 3. Destillation kleiner Substanzmengen im Hieckmann-Kolben und im Kugelrohr

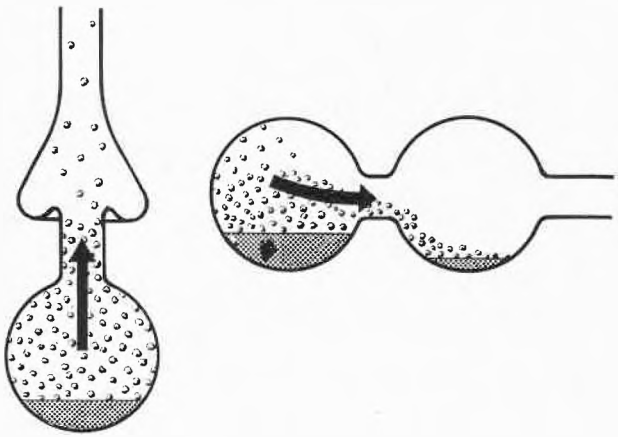


Abb. 4. Dampfweg bei der Destillation im Hieckmann-Kolben und im Kugelrohr

verdampfte Gut rasch an die Kondensationsfläche zu bringen (besonders beim rotierenden Rohr). Bei der vertikalen Anordnung des Hieckmann-Kolbens müssen die verdampften Moleküle gegen die Schwerkraft ihren Weg zur Kondensationsfläche finden.

c) Bei der K-R-Destillation besteht auf Grund der hintereinandergeschalteten Kugeln die Möglichkeit zu einer groben Fraktionierung sowie einer mehrfachen Destillation in einem Arbeitsgang. Bei der Hieckmann-Destillation besteht diese Möglichkeit nicht.

d) Die Technik der K-R-Destillation vermeidet 100prozentig Siedeverzüge und Spritzen von Substanzen, da durch einfaches Rotieren oder Wippen des Rohres eine turbulente Bewegung des Gutes erzeugt wird. Hilfsmittel wie Siedesteine, Siedekapillaren oder Glaswolle sind überflüssig.

3.3 Die Beheizung

Ein wichtiger Punkt ließ bisher jedoch trotz allem die Hieckmann-Methode mehr Anwendung finden als die K-R-Methode. Es ist nämlich zunächst bedeutend schwieriger, eine *schonende* Beheizung in waagrechter Anordnung zu erreichen als bei senkrechter Anordnung, wo dies durch einfaches Eintauchen in ein Flüssigkeitsbad geschieht.

Die einfachste Art der Beheizung ist die direkte exogene Beheizung. Hierbei steht die Heizquelle im direkten Kontakt mit dem zu beheizenden Gut, z. B. Erwärmung durch Eintauchen eines elektrischen Heizkörpers, durch Kontakt mit einer offenen Flamme, usw. Diese heute durchaus üblichen Heizquellen haben jedoch den wesentlichen Nachteil der lokalen Überhitzung.

Die in der Feinchemie gebrauchten oder erzeugten Substanzen zeigen meist eine hohe thermische Empfindlichkeit. Eine milde indirekte Beheizung ist deshalb von größter Bedeutung. Zudem ist es ein Vorteil, wenn das Produkt jederzeit während der Destillation beobachtet werden kann. Nur dadurch ist es möglich, das eventuelle Einsetzen einer thermischen Umwandlung sofort zu erkennen und die notwendigen Maßnahmen zu ergreifen.

Die K-R-Destillation ist, wie wir gesehen haben, charakterisiert durch die waagrechte Anordnung ihrer Funktionen. Dies macht die Beheizung mittels eines flüssigen Zwischenmediums sehr schwierig. Es wurden deshalb schon früh Öfen mit moderierter IR-Strahlung unter Einsatz eines genügend dickwandigen Kupferrohrs als Moderator verwendet. Bei all diesen Öfen wurde jedoch stets als Nachteil empfunden, daß keine Möglichkeit zur Einsicht ins Ofeninnere bestand.

Der Glasrohrofen «Büchi GKR-50» zeigt eine überraschend elegante Lösung des Problems. Ein durchsichtiges halbleiterbeschichtetes Glasrohr wird beim Anlegen einer Spannung zur großflächigen Quelle einer moderierten Wärmestrahlung. Eine elektronische Steuerung reguliert die Temperatur zwischen 0 und 250 °C und gewährleistet eine hohe Temperaturkonstanz.

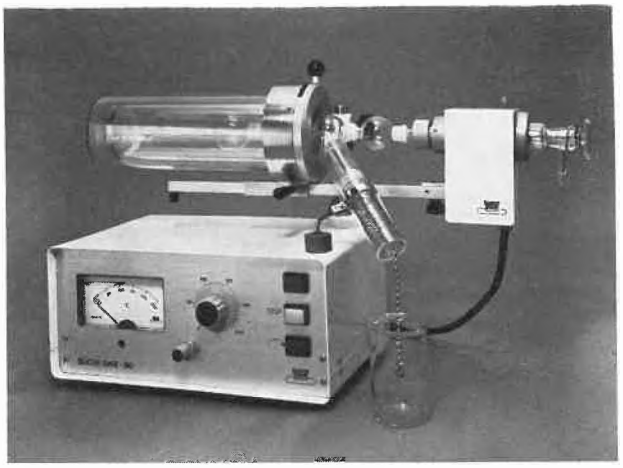


Abb. 5. Glasrohrofen «Büchi GKR-50» mit Kugelrohrantrieb und Eiskühlung

3.4 Durchführung einer Kugelrohrdestillation

Je nach der zu destillierenden Menge wird ein Kugelrohr der entsprechenden Größe verwendet, für Mengen über etwa 2 g mit Vorteil das aus Schliffteilen zusammengesetzte Modell. Die unterste Kugel soll maximal zu einem Drittel ihres Volumens gefüllt sein.

Das Einfüllen der Substanz erfolgt entweder mit langer Pipette oder durch Einspülen mit leichtflüchtigem Lösungsmittel und anschließendem Verdampfen desselben.

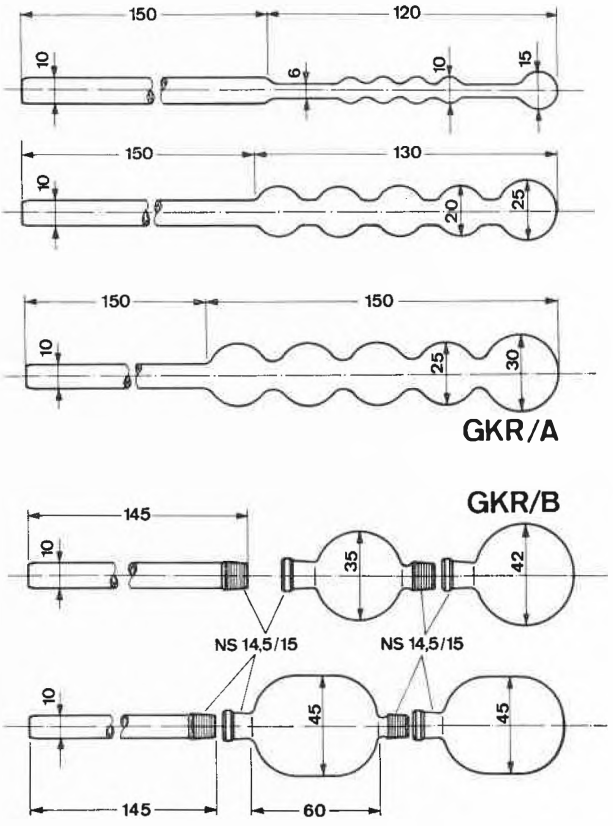


Abb. 6. Kugelrohre für verschiedene Einsatzmengen

Das Rohr wird dann, eventuell nach Anschluß an das benötigte Vakuum, in den auf eine Temperatur etwas unterhalb der vermuteten Siedetemperatur vorgeheizten Ofen geschoben. Das rotierende Rohr wird beobachtet und die Ofentemperatur langsam so lange erhöht, bis die Destillation gerade einsetzt. Für empfindliche und zur Überhitzung neigende Substanzen hat man jetzt die mildeste Destillationsbedingung. Für genügend thermostabile Substanzen kann zur schnelleren Destillation die Temperatur noch erhöht werden. Zu hohe Destillationsgeschwindigkeiten bringen jedoch den Nachteil mit sich, daß die Kondensation unter Umständen nicht mehr sauber nur in der ersten außerhalb des Ofens liegenden Kugel erfolgt. Durch Kühlen dieser Kugel mit Eis kann diesem Nachteil jedoch weitgehend begegnet werden.

Bei Gemischen mit größeren Siedepunktsdifferenzen (ab $\Delta t \sim 20\,°C$) wird eine Fraktionierung möglich. Es wird dann so vorgegangen, daß das Kugelrohr bis auf eine Kugel ganz in den Ofen geschoben und die tiefstsiedende Fraktion darin aufgefangen wird. Die folgende Fraktion wird in die vorletzte Kugel destilliert, die dritte Fraktion in die dritte Kugel, usw.

Nach beendeter Destillation werden die das Destillat enthaltenden Kugeln durch Lösen der Schliffverbindung getrennt oder nach Ritzen mit dem Glasschneider an der verengten Stelle aus dem Verband herausgebrochen.

Die Kugelrohrdestillation hat schon seit vielen Jahren, vor allem in der Schweiz, große Beliebtheit erlangt. Sie gehört heute in vielen Laboratorien zum alltäglichen Rüstzeug des Chemikers. Daß sie in vielen Ländern bis heute keine große Verbreitung gefunden hat, liegt daran, daß sie nie als eigentliche Methode in der Literatur beschrieben, sondern im experimentellen Teil wissenschaftlicher Publikationen oft nur beiläufig erwähnt wurde. Die Vorteile der Kugelrohrdestillation wurden intensiv ausgenutzt bei Strukturaufklärungen oder Synthesen komplizierter Naturstoffe. Sie spielte beispielsweise eine wichtige Rolle im Zusammenhang mit der Synthese des Vitamins B_{12}. Aus der großen Fülle der Publikationen seien nachstehend einige Beispiele zitiert, in denen die Kugelrohrdestillation eingesetzt wurde.

Literatur

A. W. Schrecker, *Anal. Chem. 29* (1957) 1113.

M. Pesaro, G. Bozzato und P. Schudel, *Chem. Commun. 1968*, 1152 (Nookaton-Synthese).

P. Nägeli und G. Weber, *Tetrahedron Letters 1970*, 959 (Davanon-Synthese).

P. Nägeli, J. Klimes und G. Weber, *Tetrahedron Letters 1970*, 5021 (Strukturaufklärung und Synthese von Artmone).

P. Nägeli und R. Kaiser, *Tetrahedron Letters 1972*, 2013 (Synthees von Acorane, Cedran-Gerüsten, Vetiver-Öl).

E. Bertele und P. Schudel, *Helv. Chimica Acta 50* (1967) 2445 (Synthese von Sinensal).

M. Roth, P. Dubs, E. Götschi und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* (1971) 710. (Über synthetische Methoden, 1. Mitteilung, im Zusammenhang mit der Vitamin-B_{12}-Synthese.)

D. Felix, J. Schreiber, G. Ohloff und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 2896. (Über synthetische Methoden, 3. Mitteilung.)

D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta 55* (1972) 1276. (Über synthetische Methoden, 4. Mitteilung.)



Zwei neue Instrumente für die automatische Enzymbestimmung und Blutgasanalyse*

Von J. Barothy**

Letzthin erlebte in Zürich ein sehr interessierter Fachkreis die Schweizer Première des Abbott Bichromatic Analyzers ABA 100 und des Radiometer-Blutgasautomaten ABL 1.

Ein kurzer Überblick über Aufbau, Arbeitsweise und Leistungsfähigkeit der Geräte mag den zukünftigen ILMAC-Besuchern als Vororientierung gute Dienste leisten.

Der ABBOTT Bichromatic Analyzer ABA 100

ist ein diskretes Einkanalsystem zur automatisierten kinetischen Enzymbestimmung und zur Messung von

* Die beiden Geräte werden am Stand der Instrumenten-Gesellschaft AG anläßlich der ILMAC einen Ehrenplatz für besonders interessante Neuigkeiten einnehmen.

** Dr. J. Barothy, Instrumentengesellschaft AG, 8040 Zürich



Abb. 1. Der ABBOTT Bichromatic Analyzer ABA 100

Endpunktreaktionen (Abb. 1). Bis zu 100 UV kinetische Bestimmungen und 150 Endpunktmessungen pro Stunde können mit ihm vollautomatisch durchgeführt werden. Eine der bestechenden Eigenschaften dieses Gerätes ist seine Arbeitsweise, nämlich die Benützung des bichromatischen Prinzips für die Absorptionsmessung. In der bichromatischen Photometrie wird die Absorptionsdifferenz zwischen dem Absorptionsmaximum des Enzymgemisches und einer zweiten Wellenlänge je nach Enzymreaktion 40 bis 100 nm daneben gemessen. Dieses Meßprinzip eliminiert den Einfluß von Trübungen und störenden Substanzen, die in der Probe ursprünglich vorhanden waren oder während der Reaktion entstanden sind (Bilirubin oder Hämoglobin im Serum). Bei der Messung der Absorptionsdifferenz bleibt das Gesetz von Beer-Lambert-Bouquer sinngemäß erhalten.

Die Konzentration eines Enzyms wird ermittelt durch Verwendung eines Kalibrationsfaktors für die Änderung der Absorptionsdifferenz während der kinetischen Messung. Die Empfindlichkeit und die Linearität, die man in der bichromatischen Photometrie erhält, wird ungewöhnlich hoch. Unterhalb von 1,5 Extinktion ist die Empfindlichkeit besser als ± 0,00015 und die Linearität ± 0,0005 Extinktion.

Der Aufbau des ABA 100 ist sehr übersichtlich. Er besteht aus einer elektronischen Kontrolleinheit mit eingebautem Drucker und einer Prozeßeinheit mit dem Verdünnungssystem, der Probehalterung und der Küvetteneinheit.

Die Einweg-Multiküvette mit 32 Zellen wird mit einem Wasserbad thermostatisiert, wobei die Temperatur ± 0,1 °C bei 25 °C oder 37 °C durch Thermistor exakt geregelt wird.

Die Probeentnahme und Reagenziendosierung erfolgt automatisch mit hoher Genauigkeit.

Da meist 250 µl bis 500 µl Reagenz und 5 µl Probe pro Analyse benötigt werden, handelt es sich bei ABA 100 um ein echtes Mikroanalysesystem. Dies bedeutet nicht nur Sparsamkeit und damit Senkung der Analysekosten, sondern eine Predestination für die Anwendung überall dort, wo naturgemäß zuwenig Probemengen vorhanden sind (z. B. Pädiatrie, Geriatrie, Toxikologie, Pharmakologie).

Besonders angenehm findet man die Resultatauswertung. Alle Berechnungen werden durch den eingebauten Minicomputer ausgeführt und die Resultate in gewünschten Einheiten mit positiver Probeidentifikation automatisch ausgedrückt.

Radiometer-Blutgas-Automat ABL 1

Die Bewältigung der stets steigenden Anzahl der Blutgasanalyse in Spitälern und Forschung verlangte nach einem vollautomatisch arbeitenden, sich selbst eichenden/reinigenden, mit einem Wort leicht zu handhabenden Instrument. Radiometer AS in Kopenhagen war seit Jahren der führende Hersteller von Blutgasanalysatoren und wurde in der ganzen Welt durch die Astrup-Geräte bekannt. Die jahrelange Erfahrung auf diesem Gebiet half den Radiometer-Konstrukteuren, den den obigen Bedingungen entsprechenden ersten vollautomatischen Blutgasanalysator namens ABL 1 zu entwickeln (Abb. 2).

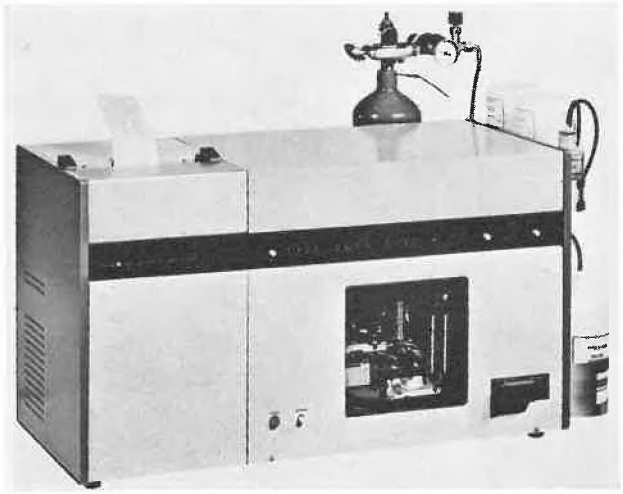


Abb. 2. Der Radiometer-Blutgasautomat ABL 1

Was so ein kompakter Automat zu messen imstande ist, erstaunt den Chemiker enorm. Aus 500 µl Blut erhält man doch nach knapp 3 Minuten alle einschlägigen Säure/Basen-Daten in gedruckter Form: aktuellen *p*H,

P_{CO_2}, P_{O_2}, Hämoglobinkonzentration, Barometerdruck. Darüber hinaus berechnet ein eingebauter Computer die folgenden Parameter:
Plasmabicarbonat, Gesamt-CO_2, Basenüberschuß, Standard-Basenüberschuß, Sauerstoffsättigung und Standardbicarbonat (Abb. 3).
Das Analysenverfahren läuft folgendes Programm automatisch durch: Die Blutprobe wird in die Probekammer entweder eingespritzt oder eingesaugt, worauf eine Klappe den Einlaß verschließt. Die Blutprobe wird in die Meßkammer gepumpt und auf 37 °C erwärmt.

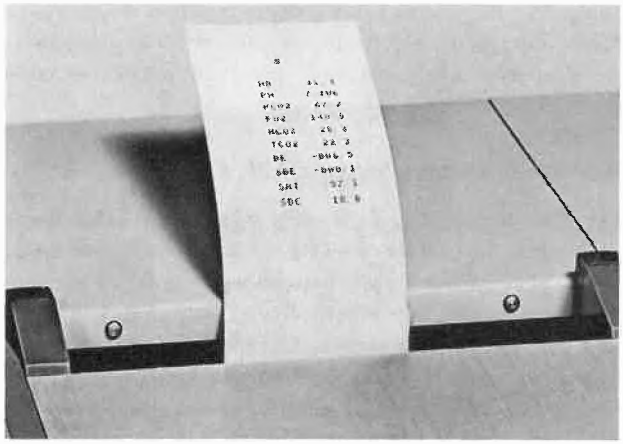


Abb. 3. Resultatausgabe des Radiometer-Blutgasautomaten ABL 1

Die drei Elektrodenkammern für *p*H, P_{CO_2} und P_{O_2} sowie die Küvette des Hämoglobinphotometers werden gefüllt.

KCl-Lösung wird eingespritzt, um eine Stromverbindung zur *p*H-Bezugselektrode herzustellen. 1½ Minuten lang erfolgen die Messungen. Signale von den vier Meßstellen werden kontinuierlich zum Mikrocomputer weitergeleitet.
Der Computer korrigiert gegen die Eichwerte und zeigt *p*H-, P_{CO_2}- und P_{O_2}-Werte kontinuierlich an.
Das Blut wird zum Auslaß hinausgepumpt. Inzwischen berechnet der Computer die abgeleiteten Parameter und drückt die Werte aus. Gleichzeitig werden alle Teile, die mit dem Blut in Kontakt waren, abwechselnd mit einer 0,9prozentigen NaCl-Lösung gereinigt und mit einem Gasgemisch von 5,6 % CO_2 in atmosphärischer Luft ventiliert. Die Einlaßklappe öffnet sich wieder, und das ABL 1 ist für die nächste Probe bereit.
Ein Eichungsprogramm läuft automatisch jede zweite Stunde. Zur Eichung dienen zwei Standards von genau bekannter Zusammensetzung. Die beiden Standards werden mit wohldefinierten Gasgemischen in ihren eingebauten Blasenkammern äquilibriert, wodurch Eichlösungen mit genau bekannten *p*H-, P_{CO_2}- und P_{O_2}-Werten gewonnen werden.
Nach jeder Eichung werden die alten Eichwerte durch die neuen im Speicher des Mikrocomputers automatisch ersetzt.
ABL 1 vereinigt in einer einzigen Einheit eine Vielzahl von Funktionen, zu deren Ausführung bisher komplizierte und kostspielige Gerätekombinationen erforderlich waren. Des weiteren hat das Konzept des Radiometer-Blutgasautomaten ABL 1 in der automatisch geregelten Selbsteichung eine Besonderheit *par excellence* erlangt.
Ein derartiger Automat spart kostbare Zeit im Laboratorium und schützt vor Meß- und Rechenfehlern.

Nachweis antibakterieller Hemmstoffe mit der Hochspannungselektrophorese*

Hinweise zur praktischen Durchführung

Von Th. Schmidhofer und H.-R. Egli



Th. Schmidhofer



H.-R. Egli

Rückstände antibakterieller Substanzen sind in Lebensmitteln unerwünscht und werden vielerorts nach Rechtsvorschriften gemaßregelt. Im Rahmen von Lebensmitteluntersuchungen kommt daher dem Nachweis dieser Substanzen eine besondere Bedeutung zu. In unserem Labor haben wir uns mit Nachweisverfahren dieser Substanzen in Nieren- und Muskelgewebe von Kalb, Schwein und Huhn sowie Hühnerei und Futtermitteln beschäftigt.

* Zusammengestellt von Dr. Th. Schmidhofer und H.-R. Egli
Migros-Genossenschafts-Bund, Fleischlabor
CH-1784 Courtepin, Schweiz

Als Screening-Test verwenden wir den Hemmstofftest nach der Vorschrift des Bundesgesundheitsamtes Berlin. Zur Erhöhung seiner Aussagekraft und um eine erweiterte Erfassung verschiedener Hemmstoffe mit gleichzeitiger Einordnung in verschiedene Hemmstoffgruppen zu ermöglichen, verwenden wir *Bacillus subtilis* in Nachweismedien mit *p*H 6,0 und 8,0, *Sarcina lutea* in Nachweismedien mit *p*H 6,0 und 8,0, *Bacillus cereus* im Nachweismedium mit *p*H 6,0 sowie *Staphylococcus aureus* im Nachweismedium mit *p*H 6,0 als Testsystem.

Im erweiterten Hemmstofftest positive Proben werden zur Identifizierung der vorhandenen Hemmstoffe mit der Hochspannungselektrophorese aufgetrennt und mit dem Testsystem nachgewiesen, das im Hemmstofftest einen positiven Befund ergab. Durch parallel mitgeführte Testsubstanzen im gleichen (ähnlichen) Milieu (Matrix = z.B. Niere, Ei, Muskel usw.) kann mit dem Vergleich der relativen Wanderungsstrecken festgestellt werden, welche Hemmstoffe in der Probe vorhanden sind.

Nachfolgend sind unsere Erfahrungen für das Nachweisverfahren mit der Hochspannungselektrophorese (CAMAG) und der daraus resultierenden Arbeitsanweisung zusammengefaßt. Wir sind bei unseren Arbeiten von den Ausführungen von L. Roth (persönliche Mitteilung) und von den Angaben des Geräteherstellers ausgegangen.

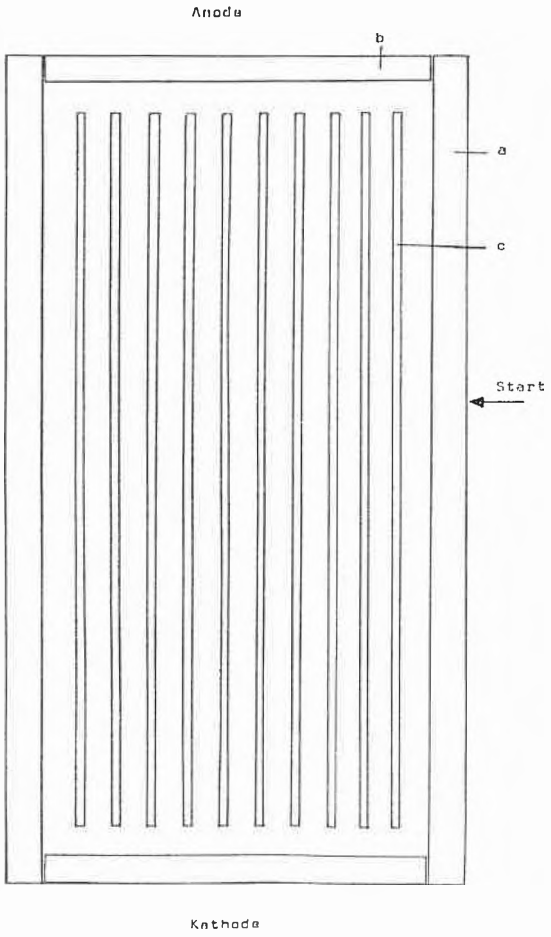


Abb. 1. Trägerplatte, Maßstab 2 : 1

Bemerkungen zum Verfahren

A. *Trägerplatte mit Einteilung aus Glas* (s. Abb. 1)

Die Grundplatte muß möglichst dünn sein: Eine rasche Abkühlung der Platte und eine stetige Abführung der bei der Elektrophorese entstehenden Wärme sind die Voraussetzungen dafür, daß die Elektrophoresebedingungen für eine Laufzeit von 120 Minuten bei 1000 V/15 bis 25 mA, die zur ausreichenden Trennung der geprüften Hemmstoffe notwendig sind, eingehalten werden können. Bei ungenügender Kühlung reißt an einzelnen Stellen die Agaroseschicht. Als ausreichend zeigte sich eine Glasplatte von 1,5 mm Stärke. Die Randeinfassung a und b (Abb. 1) ist aus folgenden Gründen erforderlich:

a) Die gekühlte Fläche der verwendeten Elektrophoresezelle reicht nur bis zur inneren Einfassungsbegrenzung. Weiter außen laufende Hemmstoffe wandern schneller; ihre Identifizierung wird dadurch erschwert.
b) Die Bruchgefahr der dünnen Grundplatte wird erheblich vermindert.

Die Einteilung der Bahnen mit Hilfe der Glasstreifen (c) ergibt bessere Resultate:

a) Es können mehr Proben aufgetragen werden. Ohne Einteilung wird die Zuordnung der Hemmzonen zu den Proben erschwert, gelegentlich sogar unmöglich gemacht, insbesondere wenn einzelne Hemmstoffe in größeren Konzentrationen vorliegen.
b) Die Nachweisgrenzen werden verbessert, da durch die Abtrennung in Bahnen die Diffusion (während Elektrophorese und Bebrütung) in zwei Richtungen eingeschränkt wird und damit eine höhere Hemmstoffkonzentration in der Nachweisschicht erhalten bleibt.
c) In schwierigen Identifikationsfällen können abwechslungsweise Probe und Kontrollsubstanzen direkt nebeneinander aufgetragen und mit verschiedenen Testsystemen auf der gleichen Platte bestimmt werden. Ein unbekannter, nicht in den Testsubstanzen enthaltener Hemmstoff wird ebenfalls leichter erkannt.
d) Die Unterteilung durch Glasstreifen ergibt bessere Resultate als die Aushebung von Rillen. Bei Proben mit höheren Hemmstoffkonzentrationen können diese während der Elektrophorese bis in die Rillen wandern, wo sie dann unkontrollierbar weitergeführt werden.

B. *Trennmedium*

Eine zweckmäßige (geringe) Schichtdicke wird erzielt durch Aufbringen von 100 ml Agaroselösung pro Platte. Es wird hiermit eine geringere Wärmeentwicklung und bessere Wärmeableitung während der Elektrophorese und eine größere Hemmstoffkonzentration erreicht.
*p*H-Wert: Das Trennmedium und die entsprechenden Puffertröge wurden auf *p*H 4,0, 5,5 und 8,0 eingestellt. Ein *p*H-Wert von 5,5 ergab die besten Auftrennungen. Die Verwendung des Nachweismediums mit den Testkeimen als Trennmedium führt zu Nachteilen:

a) Es stellt sich eine erheblich höhere Stromstärke und damit verstärkte Wärmeentwicklung ein.
b) Die Nährstoffe und Salze werden zum Teil aufgetrennt und wandern; insbesondere verlassen Salze in erheblicher Menge die Schicht.

C. *Startpunkt*

Der Startpunkt, 18 cm vom Anodenrand entfernt, hat sich für die geprüften Hemmstoffe bewährt.
Penicillin, das von den geprüften Hemmstoffen am weitesten anodisch läuft, ist bei den beschriebenen Bedingungen noch sicher auf der Platte nachweisbar.
Streptomycin, das am weitesten kathodisch läuft, kann unter Umständen (Temperatur, Reinheitsgrad der Probe) bereits über den Rand der Platte hinauswandern. Wenn nach dem allgemeinen Hemmstofftest Verdacht auf Streptomycin besteht (*Bacillus-subtilis*-Hemmhof am größten), so kann obengenannter Nachteil folgendermaßen ausgeglichen werden: Entweder läßt man diese Proben nur 90 Minuten laufen, oder man trägt streptomycinverdächtige Proben nach 60 Minuten Laufzeit nochmals auf.
Andere Hemmstoffe erscheinen dabei ebenfalls ein zweites Mal bei ihrer halben Wanderungsstrecke. Diese Anordnungen gelten nur bei Platten mit dem System *Bac. subtilis* in Nachweisagar *p*H 8,0.

D. *Puffer und Stromübertragungsstreifen*

Bei halber Trennzeit, 60 Minuten, wird der Puffer ausgewechselt. Die Auswechslung ergibt klarere Resultate, scharf abgegrenzte, fast runde Hemmzonen, besonders wenn konzentrierte Proben mit hohem Anteil an Mineralien und Proteinen zu untersuchen sind. Ohne Auswechslung bilden sich lange «Schwänze», die oft schwierig zuzuordnen sind. Mehrfacher Pufferwechsel ergibt keine besseren Resultate.
Die Stromübertragungsstreifen werden zweimal gebraucht. Häufige Wiederbenutzung oder ungenügende Zwischenwässerung führt zu unscharfen Trennungen.

E. *Spannung, Stromstärke und Laufzeit*

Es wurde bei 1000, 1200 und 1500 V sowie 60, 90, 120 und 180 Minuten Laufzeit untersucht. Bei längeren Laufzeiten erhöhte sich die Stromstärke.
Am besten geeignet sind: 120 Minuten Laufzeit mit 1000 V, bei 0 bis − 3 °C, was 15 bis 25 mA Stromstärke ergibt.
Bei höheren Spannungen und/oder längeren Laufzeiten treten als Nachteil auf: Größere Erwärmung und dadurch verstärkte Diffusion, Pufferverarmung in der Gelschicht mit allen Begleiterscheinungen, wie Reißen der Schicht, Lichtbogenbildung und damit Verbrennung einzelner Gelzonen, sowie Gefahr für die Zelle.
Bei niedrigeren Spannungen und/oder kürzeren Laufzeiten werden die relativen Wanderungsstrecken der einzelnen Hemmstoffe kleiner und damit die Trennungen von Hemmstoffen ungenügend; niedrige Spannungen mit längeren Laufzeiten ergeben durch Elektroosmose verschwommene, ineinanderfließende Hemmzonen.

F. *Temperatur des Kühlmediums*

Es wurden Trennungen bei Temperaturen zwischen + 5 °C und − 7 °C ausgeführt:
Bei niedrigeren Temperaturen als − 4 °C besteht die Gefahr, daß die Gelschicht ganz oder teilweise gefriert.
Bei Temperaturen über dem Nullpunkt reißt die Gelschicht immer an einem oder mehreren Orten (Auftragspunkten, Kathodenende). Die Laufstrecken der Hemmstoffe sind temperaturabhängig. Sie werden mit Erhöhung der Temperatur länger. Die Firma CAMAG gibt als generelle Richtlinie 3% Laufstreckenverlängerung pro 1 °C Temperaturerhöhung an. Wir machten die Erfahrung, daß der Temperatureinfluß bei unserer Anordnung eher noch höher ist. Als optimal kann eine konstante Temperatur von 0 bis − 3 °C bezeichnet werden.

G. *Extraktion*

Als Extraktionsmittel wurden verwendet:
Methanol, Äthanol, Aceton, 1/15 molarer Phosphatpuffer *p*H 6,0 und 8,0, dest. Wasser mit *p*H-Absenkung auf 2,0, 3,5 und 4,0 mit 1 N HCl, sowie verschiedene Gemische dieser Lösungsmittel.
Es wurde ein möglichst polyvalentes Lösungsmittel gesucht. In dieser Hinsicht am besten erwies sich 1/15 molarer Phosphatpuffer *p*H 6,0. Jedoch ergeben sich beim Konzentrieren von Organextrakten trotz vorausgehendem Zentrifugieren Schwierigkeiten durch den Eiweiß- und Phosphatgehalt.
Daher wurde dem ebenfalls polyvalenten Extraktionsmittel dest. Wasser mit *p*H-Absenkung auf 3,5 mit 1 N HCl der Vorzug gegeben. Es wird dabei nur eine vernachlässigbar kleine Menge an Fremdstoffen (HCl) eingeschleppt.
Durch das Absenken des *p*H-Wertes auf 3,5 und Zentrifugieren kann ein großer Teil der Eiweiße und das freiwerdende Fett durch Filtration entfernt werden und damit die Probe (Hemmstoffe) höher konzentriert werden. Bei der Einstellung des *p*H-Wertes auf 3,5 konnte bei keinem der geprüften Hemmstoffe eine Wirkungseinbuße festgestellt werden. Es ist darauf hinzuweisen, daß für quantitative Vergleiche die Hemmstoffreinsubstan-

zen zur Kontrolle in einem entsprechenden hemmstofffreien Organextrakt gelöst und der gleichen Behandlung unterzogen werden müssen.
Bei Futtermittelproben haben sich parallel geführte Extraktionen mit dest. Wasser bzw. Methanol als bestgeeignet erwiesen. Bei Proben mit sehr geringen Hemmstoffkonzentrationen (z. B. auf die Testkeime schlecht wirksame Sulfonamide) kann eine Hemmstoffanreicherung durch Extraktion mehrerer Probenchargen mit der gleichen Extraktionsflüssigkeit und nachfolgende Konzentrierung vorgenommen werden.

H. *Konzentrierung*

Eine Konzentrierung von Organextrakten ist erforderlich, um in den Bereich der von der WHO/FAO tolerierten Höchstkonzentrationen antibakterieller Stoffe in Lebensmitteln zu kommen.
Die angeführte Extraktionsmethode erlaubt, die Extrakte 10fach zu konzentrieren. Bei stärkerer Konzentrierung treten Gelbildung und Ausflockungen auf, und es besteht die Gefahr, daß einzelne Hemmstoffe nicht mehr quantitativ zu erfassen sind.

I. *Probenauftragevolumen*

Geprüft wurden Volumina zwischen 0,005 und 0,050 ml/Zylinder. Volumen über 0,02 bis 0,03 ml ergeben unscharfe Trennzonen (Verschleppung).

Arbeitsvorgang zum elektrophoretischen Hemmstoffnachweis

Hemmstoffpositive Proben nach dem Hemmstofftest werden zur Elektrophorese verwendet, außerdem Futtermittel zur qualitativen und quantitativen Kontrolle der nutritiven Zusätze an Hemmstoffen.

Geräte

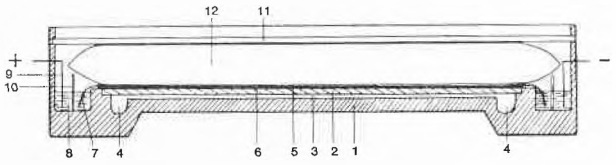
Waring Blendor (Mixer) (Cenco), *p*H-Meter, Kühlzentrifuge (10 °C), (MSE Highspeed 18, 18000 UPM = 38000 g). Schüttelmaschine, Vakuumrotationsverdampfer mit Verteilstück zum gleichzeitigen Eindampfen von 5 verschiedenen Proben (Büchi), Analysenwaage. CAMAG-Hochspannungselektrophorese-System, bestehend aus Hochspannungselektrophoresezelle 61000, Schutzkasten 62050, Hochspannungsspeisegerät 63051, Speziallaborwagen 62805; dazu: Durchlaufkühler mit einer Kühlleistung von mindestens 300 kcal/h bei 0 °C (Hocostat), Umwälzvorrichtung.

Trägerplatten (nicht im Handel erhältlich)

Glasplatte (Fensterglas) 430 × 230 × 1,3 mm, 2 Glasstreifen 430 × 18 × 6 mm (a), 2 Glasstreifen 194 × 15 × 3 mm (b) und 10 Glasstreifen 350 × 5 × 3 mm. Randeinfassungen und Abteilungen gemäß Abb. 1 mit Araldit auf die Glasplatte kleben. Wichtig: Alle Glasstreifen müssen fugenlos auf der Trägerplatte verleimt sein, damit eine sichere Trennung der Bahnen gewährleistet ist.



Abb. 2. Das verwendete CAMAG-Hochspannungselektrophoresegerät (Zelle und Schutzkasten), betriebsbereit



1 Gehäuse, aus Epoxy-Harz gegossen
2 Kühlplatte aus Aluminium
3 Kühlwasserspalt
4 Kühlwasser Zu- und Abfluss
5 Isolierschicht (Glas 0,8 mm dick)
6 Elektrophoresepapier, gleichmässig auf die Kühlunterlage gepresst
7 Stromübertragungsstreifen
8 puffergefüllter Elektrodenraum
9 Elektrode
10 Diaphragma
11 Abdeckscheibe
12 luftgefüllter Polyäthylensack

Abb. 3. Schnitt durch die CAMAG-Hochspannungselektrophoresezelle. Der Polyäthylensack, der flexible Träger wie Papier usw. zwecks gleichmäßiger Kühlung gegen die Kühlfläche preßt, mußte bei unseren Schichten weggelassen werden

Reagenzien und Nährmedien

1. Phosphatpufferlösungen nach Soerensen: jeweils 1/15 molar *p*H 5,50, *p*H 6,0, *p*H 8,0 sowie 1/150 molar *p*H 5,5.
2. 1 N NaOH, 0,1 N NaOH, 1 N HCl, 0,1 N HCl, 0,05 N HCl, Methanol 99,5 %, Äthanol 99,8 %, 0,9prozentige Kochsalzlösung.
3. Antibiotika-Bouillon Merck 5273.
4. Antibiotika-Agar Nr. 1, *p*H 6,0, Merck 5272, 100-ml-Portionen.
5. Antibiotika-Agar Nr. 11, *p*H 8,0, Merck 5269, 100-ml-Portionen zur Überschichtung von einer Platte (*p*H-Wert kontrollieren und wenn nötig einstellen).

Laufmedium

10,3 g Agarose, OREO 14/15, Behring, in 91 ml 1/15 molarem Phosphatpuffer *p*H 5,50 und 909 ml dest. Wasser 15 Minuten bei Zimmertemperatur quellen lassen und alle 5 Minuten einmal schütteln. Danach 1 Stunde im Dampftopf lösen und alle 20 Minuten einmal schütteln. In 100-ml-Portionen (für eine Platte) abfüllen und bei + 2 °C aufbewahren.

Testkeime

Sarcina lutea (Jepsen, Kopenhagen) – *Staphylococcus aureus* (Krefeld) – *Bacillus subtilis* BGA, Merck Nr. 10645 – *Bacillus cereus* (München).

Dauerkulturen auf Antibiotika-Agar Nr. 1, Schrägagarkulturen, bei + 2 °C aufbewahren, alle 2 Monate überimpfen.

Testkulturen

Sarcina lutea und *Staph. aureus* (täglich frisch zubereiten). Eine 5-mm-⌀-Öse voll von der Schrägagarkultur abgenommen in 10 ml Antibiotika-Bouillon aufschwemmen und 24 Stunden, *Sarcina lutea* bei 31 °C, *Staph. aureus* bei 37 °C inkubieren.

Die gewachsene Kultur wird mit dem Mixer gut resuspendiert und die Trübung im Photometer bei 550 nm gemessen. Man erhält eine Durchlässigkeit von 2 bis 4 % (Antibiotika-Bouillon = 100 %) (andernfalls muß weiterbebrütet oder verdünnt werden). Der angegebenen Trübung entsprechen 10^8 bis 10^9 lebensfähige Keime pro ml Bouillon. Diese 1:100 mit 0,9prozentiger Kochsalzlösung verdünnt, ergibt 10^6 bis 10^7 Keime pro ml. Davon wird 1 % in den entsprechenden Nachweisagar pipettiert. Die Nachweisschicht enthält demnach 10^4 bis 10^5 Keime/ml.

Bacillus cereus: 1 Öse voll von der Schrägagarkultur wird in 2 ml 0,9prozentiger Kochsalzlösung suspendiert und in einer Rouxflasche, die 15 ml Antibiotika-Agar Nr. 1 enthält, verteilt und während 72 Stunden bei 31 °C bebrütet. Die entstandene Keimschicht wird mit 80 ml Kochsalzlösung in ein Zentrifugenglas geschwemmt und 15 Minuten bei 3000 g zentrifugiert. Das Sediment wird noch zweimal mit 80 ml Kochsalzlösung in gleicher Art gewaschen. Das letzte Sediment wird in 20 ml Kochsalzlösung resuspendiert und 10 Minuten zur Inaktivierung der vegetativen Formen auf 80 °C erhitzt. Danach wird die Suspension auf eine Durchlässigkeit von 2 % (550 nm) (Kochsalzlösung = 100 %) eingestellt. Die auf 2 % Durchlässigkeit eingestellte Sporensuspension 1:100 verdünnt und 1prozentig zum Nachweisagar pipettiert, ergibt ebenfalls 10^4 bis 10^5 auskeimfähige Sporen pro ml Nachweisschicht. Die Sporensuspension ist mindestens vier Monate bei + 2 °C lagerfähig.

Bacillus subtilis, Merck 10645: 0,1 % zum Nachweisagar pipettieren.

Extraktion und Konzentrierung von Hemmstoffen aus Nieren und Muskelgewebe von Huhn, Schwein und Kalb sowie aus Hühnereiern

1. Probe mit Schere vorzerkleinern.
2. 20 g davon mit 20 ml kaltem (2 °C) dest. Wasser in Mixerbecher geben und 3 Minuten mit Voll-Leistung homogenisieren.
3. Mit 1N HCl das Homogenisat auf *p*H 3,5 einstellen.
4. 30 Minuten in der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur extrahieren.
5. Danach wird das Homogenisat mit dest. Wasser in zwei Zentrifugenbecher (40 ml) gespült und 30 Minuten bei + 10 °C und 18000 UPM zentrifugiert.
6. Der Überstand wird durch einen Faltenfilter (MN 615 $^1/_4$) in einen tarierten Rundkolben filtriert (Fett!). Filter mit dest. Wasser nachspülen.
7. Die Kolben mit den filtrierten Extrakten werden an den Rotationsverdampfer angeschlossen (Wasserbadtemperatur 40 °C, 100 Umdrehungen pro Minute).
8. *Sehr vorsichtig,* damit die Proben nicht hochschäumen, wird das Vakuum stufenweise erhöht. Es soll möglichst schnell ein hohes Vakuum erreicht werden, damit die Hemmstoffe (und Eiweiße) nicht lange hohen Temperaturen ausgesetzt werden.
9. Ist der Extrakt bis auf etwa 2 ml eingedampft, Konsistenz sirupartig, leicht gelierend, so wird der Kolben abgehängt und das Gewicht des Eindampfrückstandes bestimmt.
   a) Beträgt dieses mehr als 2 g, so wird weiter eingedampft.
   b) Ist es kleiner als 2 g, so wird mit dest. Wasser auf 2 g verdünnt.

   Die Extrakte sind damit 10fach konzentriert und bereit zum Pipettieren in die Probenauftragungszylinder. Achtung: Es darf keinesfalls bis zur Trockene eingedampft werden. Angetrocknete Hemmstoffe sind nicht mehr vollständig in Lösung zu bringen.

Testlösungen

Die Resultate im Hemmstofftest geben bereits einen gewissen Aufschluß, um welche antibakteriellen Stoffe in der Probe es sich handeln könnte (siehe Tabelle 1). Als Kontrollsubstanzen werden daher in Frage kommende Hemmstoffe in entsprechenden Konzentrationen in einem entsprechenden, aber hemmstofffreien Homogenisat gelöst und der gleichen Vorbehandlung wie die Proben unterzogen. Wichtig: Die Begleitsubstanzen der Probe beeinflussen die relative Wanderungsstrecke. Deshalb werden die Testsubstanzen mit 10facher Konzentration im für sie geeigneten Lösungsmittel gelöst und dann 10fach mit entsprechendem Homogenisat verdünnt. Es können mehrere Testsubstanzen im gleichen Homogenisat gelöst werden.

Probenauftragungszylinder

Die Auftragungspunkte (11/Platte) befinden sich 180 mm von der Anodenseite entfernt. Aus Glasrohr von 3 bis 4 mm innerem Durchmesser werden Glaszylinder von etwa 5 mm Höhe zugeschnitten. Die Ränder werden plangeschliffen.

Diese Zylinder werden am Auftragungspunkt vorsichtig, ohne die Gelschicht zu verletzen, aufgelegt.

Tabelle 1. Reihenfolge der Hemmstoffempfindlichkeit der verschiedenen Testkeime, die höchste Empfindlichkeit jeweils als 1 angegeben

Hemmstoff	Nachweis-grenze mcg/g	*Bacillus subtilis* pH 6,0	*Bacillus subtilis* pH 8,0	*Sarcina lutea* pH 6,0	*Sarcina lutea* pH 8,0	*Bacillus cereus* pH 6,0	*Staphylococcus aureus* pH 6,0
Furazolidon	0,5	1,0	0,5	< 0,5	< 0,5	0,5	< 0,5
Zink-Bacitracin	0,05 IE	< 0,03	< 0,03	1,0	0,25	0,03	0,1
Tylosin-Phosphat	0,05	0,06	0,1	0,1	1,0	0,06	< 0,06
Neomycinsulfat	0,25	1,0	1,0	0,1	0,25	0,1	0,1
Chloramphenicol	2,0	< 0,5	< 0,5	1,0	0,5	1,0	< 0,5
Flavomycin	0,05	1,0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,0	0,5
Payzon	0,05	1,0	1,0	< 0,03	< 0,03	1,0	< 0,03
Formo-Cibazol	2,5	< 0,25	< 0,25	0,5	1,0	< 0,25	< 0,25
Chlortetracylin	0,05	0,5	< 0,03	0,1	< 0,03	1,0	0,25
Spiramycin	0,05	0,01	0,25	0,03	1,0	0,01	0,01
Oleandomycin-triacetyl	0,05	< 0,03	0,06	0,06	1,0	0,03	< 0,03
Penicillin Nr. Na-G	0,005 IE	0,25	0,1	0,5	1,0	< 0,06	0,06
Streptomycinsulfat	0,1	0,8	1,0	0,2	0,5	0,1	0,25
Virginiamycin	0,05	< 0,06	< 0,06	1,0	0,25	0,1	0,1

Bei den Nachweisgrenzen ist eine 10fache Konzentrierung mit eingeschlossen (siehe Extraktion und Konzentrierung von Hemmstoffen)

Elektrophorese

100 ml Agarose im Philips-Mikrowellenofen verflüssigen und so heiß wie möglich auf die etwa auf 60 °C vorgewärmte Trägerplatte mit Pipette gleichmäßig verteilen. Platte auf einer waagerechten Unterlage 15 Minuten bei Zimmertemperatur erstarren lassen. Diaphragmablättchen in Zelle einsetzen und pro Puffertrog 40 ml 1/150 molaren Phosphatpuffer *p*H 5,50 pipettieren. Umwälzpumpe und Kühlung einschalten. Achtung: Die Zelle verträgt keine plötzlichen Temperaturunterschiede. Den Stromübertragungsstreifen beidseitig 1 cm wegschneiden und in 1/150 molarem Phosphatpuffer *p*H 5,50 tränken. Danach in der Mitte falzen und zwischen zwei Fließpapieren sehr gut den überschüssigen Puffer auspressen. Sobald das Kühlmedium −1 bis −3 °C aufweist, kann die Elektrophorese gestartet werden.

Tabelle 2. Laufstrecken

Hemmstoff	Relative Wanderungsstrecken der Hemmzonen Mittelpunkt	Scheitelpunkt*
Formo-Cibazol, Anteil A	+ 8,2 cm	+ 10,4 cm
Payzon, Anteil A	+ 8,7 cm	+ 10,3 cm
Penicillin	+ 5,7 cm	+ 7,5 cm
Flavomycin	+ 1,0 cm	+ 5,0 cm
Novobiocin	+ 1,3 cm	+ 2,7 cm
Virginiamycin	− 3,8 cm	− 4,8 cm
Chloramphenicol	− 4,3 cm	− 5,3 cm
Furazolidon	− 4,4 cm	− 5,8 cm
Formo-Cibazol, Anteil B	− 4,7 cm	− 7,2 cm
Tetracycline	− 9,2 cm	− 10,7 cm
Neomycin	− 10,5 cm	− 13,5 cm
Tylosin-Phosphat	− 12,1 cm	− 12,9 cm
Bacitracine	− 12,0 cm	− 15,0 cm
Oleandomycin	− 14,3 cm	− 15,8 cm
Spiramycin	− 18,0 cm	− 21,6 cm
Payzon, Anteil B	− 19,2 cm	− 20,9 cm
Streptomycin	> − 21,2 cm	> − 23,7 cm

* Die Werte der Scheitelpunkte wurden angegeben, weil diese nach unseren Erfahrungen weniger vom Material und von der Hemmstoffkonzentration abhängig sind.

1. Platte in Elektrophoresekammer legen.
2. Polung kontrollieren (kürzeres Ende vom Auftragungspunkt aus am positiven Pol. Polung nach jeder Elektrophorese wechseln.
3. Stromübertragungsstreifen so auflegen, daß eine Seite in den Puffertrog taucht und die andere gleichmäßig auf der Agaroseschicht aufliegt.
4. 5 Minuten bei 100 V laufen lassen.
5. Danach 60 Minuten bei 1000 V laufen lassen; ergibt bei richtigen Puffer- und Gelkonzentrationen und ausreichender Kühlung 15 bis 20 mA. Danach Elektrophorese unterbrechen und Puffer an beiden Trögen absaugen und durch je 40 ml neuen 1/150 molaren Phosphatpuffer *p*H 5,5 ersetzen.
6. Weitere 60 Minuten laufen lassen.

Nachweis

Platte herausnehmen und 15 Minuten an Zimmertemperatur angleichen. Platte mit 100 ml Nachweisagar mit 1% des entsprechenden Testkeims überschichten. Waagerechte Unterlage benutzen. 5 Minuten bei Zimmertemperatur erstarren lassen und danach bei der entsprechenden Temperatur bebrüten.



Eine vereinfachte Methode zur Natriumbestimmung im Parotisspeichel des Rindes*

Von L. Ahlswede**

Da die Natriumversorgung in den meisten Milchviehbetrieben ein echtes Problem darstellt, ist nach einfachen, routinemäßig durchzuführenden Maßnahmen zur Kontrolle und Behebung einer Unter- oder Überversorgung zu suchen.

Als Spiegel der Natriumversorgung eignet sich beim Rind die Analyse des Parotisspeichels (Kemp und Geurink, 1966; Skydsgaard, 1967, die sich durch ihre Einfachheit in der Entnahme und große Aussagefähigkeit in der Praxis bewährt hat (anonym, 1973; Lotthammer und Ahlswede, 1973).

Beim Rind kommt es durch Ausnutzung von Reserven erst nach einiger Zeit zu klinischen Erscheinungen wie geringere Futteraufnahme, Abfall der Milchleistung, Gewichtsabnahme, Lecksucht, trockenere, sprödere Haut. Eine Natriumunterversorgung durch die Speicheluntersuchung ist jedoch erkennbar, bevor Reserven mobilisiert werden müssen oder klinische Symptome auftreten. Die Niederländische Kommission zur Untersuchung der Mineralstoffütterung (anonym, 1973) gibt als Normalwerte für den Natrium- und Kaliumgehalt im Speichel 330 ± 30 mg % bzw. 30 ± 10 mg % an. Es besteht in der Regel eine starke negative Beziehung zwischen dem Natrium- und Kaliumgehalt im Speichel, außer wenn die Probe im Unterzungenbereich entnommen wurde oder die Tiere unmittelbar vor der Probenentnahme Wasser aufgenommen haben.

Für Imbalanzen in der Natrium- und Kaliumzufuhr, die offenbar häufig Ursache von Fertilitätsstörungen sind, konnten hinsichtlich des Befruchtungserfolges in Zusammenhang mit einer Natriumunter- bzw. Überversorgung starke Beziehungen erbracht werden.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, liegt das Optimum des Natriumgehaltes im Speichel in Hinsicht auf den Befruchtungserfolg etwa zwischen 280 und 339 mg %.

Fruchtbarkeitsstörungen können sowohl bei erniedrigten als auch bei erhöhten Natriumgehalten im Speichel auftreten. Entsprechend liegen die Kaliumwerte höher bzw. niedriger als in den Betrieben ohne Fruchtbarkeitsstörungen (Tabelle 2).

Tabelle 1. Beziehungen zwischen dem Na-Gehalt im Speichel von Rindern und dem Befruchtungserfolg (nach Ahlswede, 1972)

Na-Gehalt mg %	Zahl der besamten Rinder	Befruchtungsergebnis in %
< 200	41	51,2
200–239	69	59,4
240–259	65	60,0
260–279	107	66,4
280–299	132	68,9
300–319	130	70,7
320–339	62	71,0
> 340	40	47,5

Tabelle 2. Durchschnittlicher Na- und K-Gehalt im Speichel von Rindern aus Beständen mit normaler Fruchtbarkeit und verschiedenen Fruchtbarkeitsstörungen (Lotthammer und Ahlswede, 1973)

	N	Natrium in mg % $\bar{x}$	± s	Kalium in mg % $\bar{x}$	± s
In Beständen ohne Fruchtbarkeitsstörungen (Normalbestände)	70	308	52	53	35
In Beständen mit gehäuften Gebärmutterkatarrhen 1. Grades und unregelmäßigen Zyklen	141	253	48	83	39
t-Wert für die Differenz zu Normalbeständen		7,42		5,64	
In Beständen mit gehäuften Gebärmutterkatarrhen 2. und 3. Grades	49	332	72	32	16
t-Wert für die Differenz zu Normalbeständen		3,26		4,11	

Die Gewinnung des Speichels geschieht mittels sauberen, natriumfreien Wattebausches (Größe etwa 8 × 3 × 2 cm), eingeklemmt in eine Kornzange oder Arterienklemme, aus der seitlichen Backentasche. Die Entnahme ist vor dem Füttern am günstigsten (Lotthammer und Ahls-

* Aus dem Institut für Tierernährung der Tierärztlichen Hochschule Hannover (Direktor: Prof. Dr. H. Meyer)
** Dr. L. Ahlswede, Bischofsholer Damm 15, D-3 Hannover

wede, 1973). Auf keinen Fall darf der Speichel aus dem Unterzungenbereich gewonnen werden, weil dort andere Alkali-Ionenkonzentrationen bestehen. Nach einigen Kaubewegungen wird das vollgesaugte Schwämmchen in ein Plastikröhrchen ($\varnothing$ = 21 mm) zur weiteren Aufbewahrung gegeben.

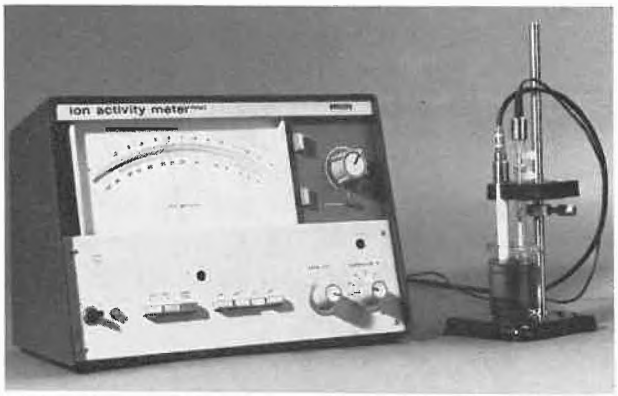


Abb. 1.* Ionenaktivitätsmeßgerät PW 9413 (Philips) mit Elektrode

Nach der bisherigen Methode wurde im Labor das Schwämmchen mit einer Zitronenpresse ausgedrückt und der Speichel über ein Schwarzbandfilter in ein Plastikröhrchen filtriert. Die eigentliche Natriumbestimmung erfolgte flammenphotometrisch bei einer Verdünnung der Proben von 1 : 51.

Die Messung nach der neuen Methode erfolgte mit dem Ionenaktivitätsmeßgerät PW 9413, Philips* (Abb. 1), das für diesen Zweck leicht modifiziert wurde. Das Gerät ist einzusetzen für Ionenaktivitäts-, *p*H- und Redoxpotentialmessungen und amperometrische Titrationen; es ist tragbar (Gewicht: 5,5 kg) und an eine normale 220-Volt-Steckdose anschließbar. Das Prinzip der Messung beruht darauf, daß ionensensitive Elektroden nach dem potentiometrischen Prinzip arbeiten, vergleichbar mit der *p*H-Messung. Es wird ein elektrisches Potential erzeugt, das eine logarithmische Abhängigkeit zur Aktivität des zu messenden Ions hat.

Die Messung ist einfach. Das Gerät wird mit einer 4,9promilligen Na Cl-Lösung im mittleren Skalenbereich (Marke 0,7 der oberen Skala) geeicht, wobei die aktive Ionenkonzentration einem Speichelnatriumwert von etwa 270 mg % entspricht. Messung erfolgt durch Eintauchen der ionensensitiven Natriumelektrode in den ausgepreßten Speichel oder – bei gut durchfeuchteten sauberen Proben – in das feuchte Schwämmchen. Anschließend wird die Elektrode mit Zellstoff vorsichtig abgetupft und neu geeicht. Nach Einarbeitung kann in der Reihenfolge Eichen – Messen – Messen – Eichen vorgegangen werden. Nach Messung von etwa 20 Proben sollte man die Eichlösung erneuern. Wichtig ist, daß das Zuleitungskabel zur Elektrode am Elektrodenhalter befestigt wird, um Potentialschwankungen zu vermeiden. Es besteht eine hochsignifikante (negative) Korrelation zwischen der flammenphotometrischen und der ionensensitiven Messung ($r = -0{,}94$, $n = 171$). Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß sich die eine Methode durch die andere ersetzen lassen kann.

Um die Aussage von mg% Natrium (flammenphotometrische Messung) in Skalenablesung Natrium (ionensensitive Messung) umbenennen zu können, sind in Tabelle 3 die entsprechenden Werte im Vergleich aufgeführt. Entsprechend den Natriumwerten in Tabelle 1 läge das Optimum für den Befruchtungserfolg bei der Skalenablesung zwischen $0{,}55 \pm 0{,}06$ bis $0{,}26 \pm 0{,}05$. Die Natriumbestimmung mittels Messung der Ionenaktivität besitzt gegenüber der flammenphotometrischen Methode viele Vorteile. Zeitraubende Arbeiten für die Probenaufbereitung und Verdünnung entfallen. Außerdem kann der Meßvorgang vom Labor in den Stall verlegt werden. Die Messung kann unter reproduzierba-

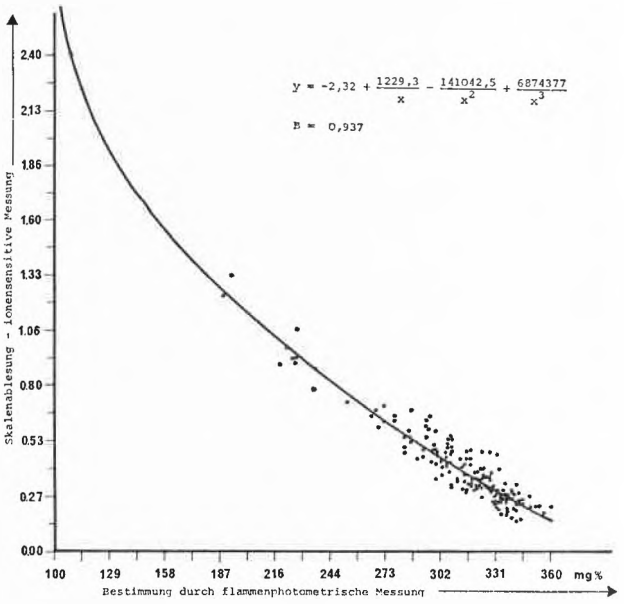


Abb. 2. Beziehungen zwischen der Natriumbestimmung mit ionensensitiver und flammenphotometrischer Methode

Tabelle 3. Mittelwerte und Streuung der ionensensitiven Messung (Skalenablesung) in Abhängigkeit von der flammenphotometrischen Messung (mg %)

mg % Na	Skalenablesung $\bar{x}$	$\pm s$	n
270–279	0,64	0,03	5
280–289	0,55	0,06	8
290–299	0,53	0,07	11
300–309	0,45	0,07	26
310–319	0,38	0,06	22
320–329	0,34	0,05	30
330–339	0,26	0,05	33
340–349	0,24	0,04	17

* Herrn Ingenieur Andreas Kühnau gilt Dank für die technische Mitarbeit.

ren Bedingungen mehrfach wiederholt werden. Nachteilig bei der ionenaktiven Bestimmung ist allerdings, daß der Kaliumgehalt nicht bestimmt wird und daß Rinder, deren Speichel durch vorausgehende Wasseraufnahme verdünnt ist, eventuell als natriumunterversorgte Tiere angesehen werden können.

Eine echte Bestandsüberwachung wäre gegeben, wenn zweimal im Jahr, etwa 4 bis 6 Wochen nach Weideaustrieb und 4 bis 6 Wochen nach dem Aufstallen, in größeren Betrieben etwa 30 %, in kleineren Betrieben etwa 50 % der Tiere untersucht würden.

Schriftum

Ahlswede L., Untersuchungen über den Nachweis der Natrium- und Kaliumversorgung bei Rindern mit Hilfe von Speichelproben unter besonderer Berücksichtigung der Fruchtbarkeit, Med. Vet. Diss. Hannover, 1972.

Anonym, Leitfaden zur Beurteilung der Mineralstoffversorgung des Rindes in der Praxis, *Übers. Tierernährg. 1* (1973) 89–146.

Kemp A. und J.H. Geurink, *Tijdschr. diergeneesk. 91* (1966) 580–613.

Lotthammer K.H. und L. Ahlswede, *Tierärztl. Umschau 28* (1973) 419–26.

Lotthammer K.H. und L. Ahlswede, *Übers. Tierernährg. 1* (1973) 323–51.

Skydsgaard J.M., *Nord. Vet. Med. 19* (1967) 346–9.

Aus *Deutsche Tierärztliche Wochenschrift 81* (1974) 53, Verlag M. & H. Schaper, Hannover, Grazer Straße 20

Gesamtkohlenwasserstoffe als Leitkomponente zur Luftüberwachung

Die ständige Zunahme der Verunreinigung unserer Atemluft mit gasförmigen Schadstoffen belastet unsere Gesundheit in immer höherem Ausmaße, und der Ruf nach Abhilfe ist längst zu einem Politikum geworden. Die exakte Erfassung der unsere Biosphäre belastenden Schadstoffe ist die Voraussetzung zur Bekämpfung ihrer Quellen. Mindestens zehn bis fünfzehn verschiedene Schadstoffe bei gleichzeitiger Erfassung der meteorologischen Beiwerte sollten gemessen werden, um wissenschaftlich verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Solch umfangreiche Stationen sind jedoch sehr kostenintensiv, zumal gleichzeitig an verschiedenen Stellen gemessen werden muß, um Aufschluß über den Ausbreitungsmechanismus zu erhalten und die Quellen der Schadstoffe zu lokalisieren. Ein Ausweg ist die Erstellung möglichst großräumig angelegter Meßnetze, die die Erfassung einer oder zweier Leitkomponenten ermöglichen. Als Leitkomponenten ist ein Schadstoff anzusehen, dessen Anwesenheit mit der Emission anderer Luftverunreinigungen Hand in Hand geht und der einfach und leicht zu messen ist.

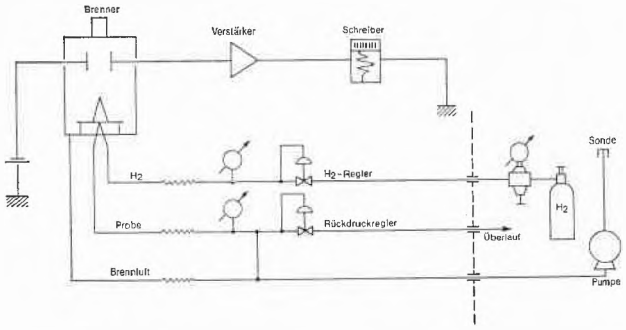
Werden die so erhaltenen Werte der Leitkomponente zentral erfaßt, ist es ein leichtes, bei Erreichen bestimmter Schwellwerte die Meßstelle mit einem voll ausgerüsteten Meßwagen anzufahren und eine Gesamtanalyse durchzuführen.

Abgesehen von Schadstoffemissionen, die bei bestimmten Prozessen auftreten, sind eine Vielzahl von Luftverunreinigungen auf unvollständige Verbrennung organischer Materialien zurückzuführen. Es ist bekannt, daß hierbei auch Kohlenwasserstoffe als Reaktionsprodukte auftreten und ausgestoßen werden. Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe in den bodennahen Schichten der Atmosphäre kann in Ballungsgebieten als Maß für die Belastung der Umluft mit Schadstoffen herangezogen werden.

Beschreibung des Meßprinzips

Der Gesamtkohlenwasserstoffanalysator 1273 ermöglicht die selektive Erfassung organischer Luftverunreinigungen im Immissionsbereich. Als Meßprinzip wurde der Flammenionisationsdektor (FID) gewählt. Er ist spezifisch für Kohlenwasserstoffe und wird nicht durch andere Komponenten wie Wasserdampf CO, CO_2 und sonstige Verbindungen gestört. Sein prinzipieller Aufbau ist aus der Schemazeichnung ersichtlich.

In einem Brennergehäuse sind symmetrisch zu einer isolierenden Düse zwei Elektroden angebracht, von denen eine an eine Polarisationsspannung angeschlossen und die andere mit einem Elektrometerverstärker verbunden ist, so daß zwischen den beiden Elektroden ein elektrisches Feld entsteht. Wird an der Düse eine kleine Wasserstoffflamme unterhalten, so tritt ein geringer Grundstrom auf, der von der thermischen Ionisation zwischen den Elektroden herrührt und im Verstärker unterdrückt wird. Setzt man nun dem Wasserstoff geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen zu, werden diese in der Flamme verbrannt. Die im Moment der Auftrennung der CH-Bindungen auftretenden Ionen werden über die Elektroden abgesaugt. Der dabei im Verstärker gemessene Ionenstrom ist direkt proportional den an Wasserstoffatome gebundenen Kohlenstoffatomen, die pro Zeiteinheit an der Düse verbrannt werden. Das erhaltene Meßsignal kann somit direkt auf die Menge organisch gebundenen Kohlenstoffes bezogen werden. Daraus folgt, daß ein C_6-Kohlenwasserstoff – bei gleicher Menge wie ein C_3-Kohlenwasserstoff – das doppelte Signal ergibt. Aus diesem Grunde wird das Meßergebnis auf CH_4 bezogen und in CH_4-Äquivalenten angegeben. Zum Betrieb des Analysators ist Wasserstoff erforderlich. Der Verbrauch ist mit 50 cm^3 pro Minute jedoch so gering, daß eine 10-Liter-Druckflasche für einen ununter-



brochenen Betrieb von 28 Tagen ausreicht. Der Analysator enthält einen im Netzpufferbetrieb ständig geladenen Batteriesatz, der auch bei Stromausfällen eine ununterbrochene Messung ermöglicht. Der geringe Stromverbrauch des Gerätes erleichtert den Einsatz in Fahrzeugen oder entlegen aufgestellten Meßwarten erheblich.
Der Gesamtkohlenwasserstoffanalysator 1273 ist in einzelne Baugruppen aufgeteilt. Er ist dadurch leicht an bestehende Meßsysteme anzupassen und erweiterungsfähig.

Die in der Legende zu Abb. 2 beschriebenen Spezifikationen zeichnen den Beckman-Gesamtkohlenwasserstoffanalysator 1273 aus.

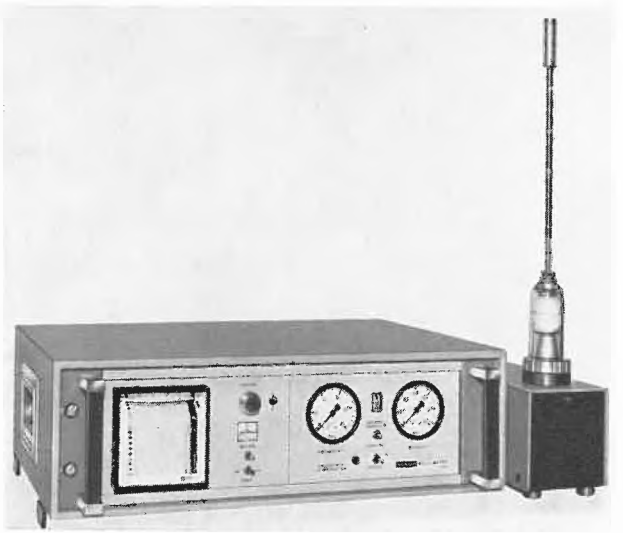


Abb. 2. Pollumeter-Modell 1273. Meßbereich umschaltbar 0 bis 20; 0 bis 200 ppm CH_4; Signalausgang 0 bis 1 V = Stabilität ± 1% vom Vollausschlag; Reproduzierbarkeit ± 1%; Temperaturbereich von 5 bis 40°C; Wasserstoffvordruck 3,5 bis 4,5 bar; Wasserstoffverbrauch 40 bis 50 cm^3/min.; Betriebsspannung 2 × 12 V = Meßgasvordruck 1,3 bar bei 2 bis 5 Liter/min. Werkbild: Kontron AG, 8048 Zürich.

Standbesprechungen

Es wurden uns zur Verfügung gestellt:

Apparate und Geräte für das Forschungs- und Industrielaboratorium

Julabo: Die neue, elektronische Thermostatenreihe ohne Kontaktthermometer.

- Exatherm U3 electronic: universell einsetzbares Gerät, insbesondere zur Temperierung des Küvettenhalters bei Photometern. Temperaturbereich 20 bis 65°C, Temperaturwerte von 25, 37 und 56°C sind als Fixpunkte einstellbar. Es stehen Plexiglaswannen in zwei Größen und 7 verschiedene Testglaseinsätze zur Verfügung.
- Paratherm U4 electronic: gleiches Gerät, jedoch geschlossene Ausführung mit Edelstahlabdeckung.
- Paratherm U5 electronic: wie Paratherm U4 electronic, Temperaturbereich bis 100°C.
- Paratherm S100: Eintauchthermostat als Grundeinheit für Präzisionswasserbäder. Dieses Aggregat kann auf Edelstahlbadgefäße von 12, 20 und 30 Litern Inhalt aufgesetzt werden. Temperaturbereich 10 bis 100°C, Temperaturwerte von 25, 37 und 56°C sind als Fixpunkte einstellbar.
- Paratherm FT20 electronic: Kühl- und Kältethermostat in geschlossener Ausführung mit Edelstahlabdeckung. Vorwiegend für die Temperierung außenstehender, geschlossener Systeme wie Refraktometer, Viskosimeter, Polarimeter, Spektral- und Filterphotometer, Destillierkolonnen und Chromatographiesäulen geeignet. Temperaturbereich − 20 bis + 80°C, Temperaturwerte von ± 0, + 25 und + 37°C sind als Fixpunkte einstellbar.
- Im weiteren Eintauchthermostate Paratherm I, II und II electronic mit Kontaktthermometersteuerung und zur Befestigung an beliebigen Badgefäßen.

Witeg: Neu: Baukasten mit Schraubverbindungen, Hähne mit Hohlküken und Kunststoffgriff sowie Meßgeräte «Diffico» und Schliffgeräte «Preciso».

Gerhardt: Heizgeräte, Schüttelgerät.

ILA: Laborrührer, Magnetrührer, Dispergiergeräte sowie Exsikkatoren, Steilbrustflaschen, Bechergläser, Erlenmeyer, Saugflaschen und verschiedene andere Laborgeräte und Hilfsmittel.

Auer & Co. AG, CH-8031 Zürich (Halle 24, Stand 561)

Überwachung und Messtechnik von AVL

Lohmeier-Meßprogramm und das Telemetriesystem für Auswertung des EKG bei Tieren mit Aufzeichnungen direkt auf dem Schreiber. Damit lassen sich vor allem Extrasystolen erfassen und sofort ausschreiben. Auch die Telemetrie im Kleinformat eignet sich für viele Anwendungen an Tieren. Die Aufteilung des Senders in HF-Teil, Modulator oder Batterie läßt sich selbst bestimmen. Bei den Meßverstärkern gibt es sehr viele Varianten. Wichtig ist, daß man jeden Meßverstärker einzeln betreiben kann (auch ohne Gehäuse), denn jeder Einschub hat ein eigenes Netzteil. Besonders hervorzuheben sind die Gleichspannungsmeßverstärker und der Baustein MBS 5204, mit dem auch Induktive-Geber betrieben werden können. Bei den kompletten Meß- bzw. Vielstellenmeßanlagen kommt es jeweils auf die Kundenspezifikation an. Dies gilt auch für die Überwachungs- oder Spitzendruckmeßeinrichtungen. Auch können sie automatisch betrieben oder computergesteuert werden.
Die Kassetten- und Linienflachschreiber sind auf einem neuen Prinzip aufgebaut und vielseitig einsetzbar.
Die PCM-Anlagen sind spezifizierte Kundenanlagen und sind in diversen Ausführungen verfügbar. Wesentlich ist die Möglichkeit, auf eine Magnetbandspur 8 Kanäle aufzuzeichnen und ein beliebiges Tonband dazu zu benützen.

AVL AG, Ingenieurbüro, CH-5430 Wettingen (Halle 22, Stand 445)

Apparate für chemische Entwicklungsarbeiten

Die Vollsichtapparate mit Glashaube erleichtern die Kontrolle der chemischen Vorgänge und der Sauberkeit.
Die Stahlemailkessel und -rührwerke entsprechen in der Robustheit und Betriebssicherheit den Betriebsapparaten. Der Untenauslauf ist so gestaltet, um Toträume und Schmutzritzen auszuschließen. Dank Blockflanschauslauföffnung entfällt der Auslaufstutzen, und die Abdichtung des Bodenventils (nach unten öffnend) erfolgt direkt am Auslauflansch.
Belatec bietet mit dem LT-Energieblock und den Zusatzgeräten Lösungen dafür, daß auf sichere und wirksame Weise über ein weites Temperaturintervall geheizt und gekühlt werden kann. So erlaubt zum Beispiel der Energieblock mit eingebauten Ölkühlern und angebautem Trockeneis-Durchflußkühler ein wirksames Kühlen bis − 50 °C und ein rasches Heizen (5 bis 54 kW) bis 220 °C, wenn das *Belatec*-Thermofluid T eingesetzt wird. Mit Thermofluid M wird der Temperaturbereich von − 10 °C bis 250 °C abgedeckt und mit Thermofluid H kann man von 20 °C bis 320 °C gehen.
Belatec baut nicht nur Serienapparate, sondern auch Gesamtanlagen mit den zugehörigen Glasaufbauten und Vorlagen nach Kundenwunsch.

Belatec, Dr. F. Schneider, CH-4465 Magden (Halle 24, Stand 451)

MLB-Programm am Kollektivstand der IKA, LEWA und NEA

IKA-Werk, Janke & Kunkel KG

Das IKA-Laborgeräteprogramm umfaßt einige Neuheiten auf dem Gebiet der Laborrührmotoren. Große Arbeitserleichterungen bereiten die IKA-Kalorimeter und Elektrolysengeräte. Der Anwendungsbereich der IKA-Ultra-Turrax-Geräte zum Dispergieren, Homogenisieren usw. wurde durch die einfache und schnelle Austauschbarkeit der einzelnen Schafttypen erheblich erweitert.

LEWA, Herbert Ott KG

Die Kleinstmengendosierpumpe wurde in der Zwischenzeit weiterentwickelt zur vielseitigen Anwendung in der Flüssigchromatographie. Mit ihr ist die Dosierung einer geringen Menge (einige ml/h) gegen einen Druck bis 500 atü möglich. Speziell für diesen Einsatzfall wurde auch das neue Pulsationsdämpfungssystem entwickelt.
Die ausgestellten Aggregate mit Kolben- und Membranpumpenköpfen vermitteln einen Einblick in das Baukastensystem. Auch die vielseitigen Ausbaumöglichkeiten in bezug auf Steuer- und Regeltechnik mit Dosierpumpen wird demonstriert.

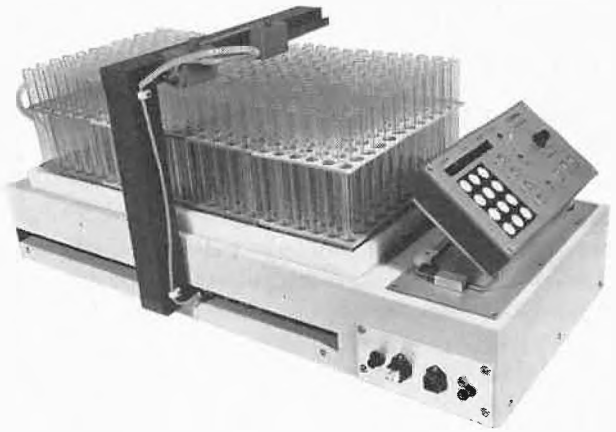
NEA, Neumann & Esser

NOVUM im MLB-Lieferprogramm: NEA-Kolbenkompressoren. Von ölfreier Druckluft bis zu den edelsten und aggressivsten Gasen können damit komprimiert werden. Eine Maschine in V-Bauart sowie ein Schnittmodell sind auf dem MLB-Stand ausgestellt.
Die Hilge-Edelstahlzentrifugalpumpen in Baukastenbauweise sowie die «Chemie-Technik» Gas- und Wasserspurenmeßgeräte wie auch Gaserzeugungs-, Trocknungs- und Reinigungsanlagen runden das MLB-Programm ab.

M. L. Blunschi, Ingenieur, CH-4056 Basel (Halle 23, Stand 355)

Neuheiten von CAMAG

CAMAG Fraktionssammler 40800: Dieser Fraktionssammler 40800 ist ein vielseitiges Gerät, mit einer Kapazität von 288 Proben, deren Auffanggläser in 4 Reagenzgestellen mit je 72 Positionen angeordnet sind. Er ist eingerichtet für Dosierung nach Zeit, Volumen oder Tropfenzahl, und es kann wahlweise Ein- oder Zweisäulenbetrieb durchgeführt werden.
Darüber hinaus übernimmt er echte Programmierfunktionen: Das Sammlerprogramm kann bis in 62 Teilprogramme mit unterschiedlich großen Fraktionen aufgeteilt und darin sogar die Säulenregeneration mit einbezogen werden. Die Programmierung und Bedienung erfolgen von einer Steuereinheit aus, die bis zu drei Meter vom Fraktionssammler entfernt aufgestellt werden kann, z. B. auf dem Tisch, wenn der Fraktionssammler am Boden steht, oder außerhalb eines Kühlraums, wenn sich der Fraktionssammler darin befindet.



Der Camag Elektrophorese-Scanner bildet in Verbindung mit dem *Camag* Digitalintegrator eine vollautomatische Auswerteeinheit, optimal angepaßt an die Bedürfnisse des klinisch-diagnostischen Labors.

- Je nach Art des Meßobjekts kann wahlweise im Durchlicht oder im Auflicht gemessen werden.
- Daher können alle im klinisch-diagnostischen Labor anfallenden Trennungen ausgewertet werden: nicht nur Protein-Elektrophoresen, sondern auch die «schwierigen» Elektrophoresetrennungen sowie Dünnschichtchromatogramme.
- Das quantitative Ergebnis wird digital ausgedruckt.
- Ist die Zahl täglich anfallender Analysen zunächst noch klein, kann das Gerät stufenweise nach dem Baukastenprinzip ausgebaut werden. Die hohe Meßgüte des *Camag* Elektrophorese-Scanners steht von Anfang an zur Verfügung; unnötige Doppelanschaffungen werden vermieden.

CAMAG Chemie-Erzeugnisse und Adsorptionstechnik AG, CH-4132 Muttenz (Halle 24, Stand 243)

Französische Spitzengeräte für Gaschromatographie und Coulometrie

GIRDEL-Gaschromatographen Serie 3000

Durch den modularen Aufbau ist es möglich, jedes Gerät an jede Aufgabe anzupassen, dies auch zu einem späteren Zeitpunkt. Neben den üblichen Detektoren können auch spezifische Detektoren geliefert werden. Katharometer, Ionisationsdetektoren mit waagrechten Brennern und seitlichen Elektroden, Thermoionisationsdetektoren, Elektronencapter sowie Querschnittsdetektoren lassen sich leicht auswechseln. Durch die Verwendung von integrierten Schaltungen ist die Digital-Temperatur-Programmierung reproduzierbar und zuverlässig. Mit einem Pyrolysator ist es möglich, schwer verdampfbare Produkte wie Plastik, Gummi, Farbe zu untersuchen.

LTT-Integratorenprogramm

Die Grundgeräte der Serie 4000 sind vollautomatisch. Sie werden vorwiegend in der Gaschromatographie eingesetzt und können an zwei oder vier Chromatographen angeschlossen werden. Ein Programmeinschub gibt die Möglichkeit, bis zu vier Integrationsprogramme vorzuwählen. Eine Spezialausführung für AAA hat einen Umformer, der das logarithmische Signal des Kolorimeters in ein lineares Signal umwandelt. Eine Zeitschaltereinrichtung steuert den Übergang vom Prolin- zum Hydroxiprolin-Kanal.
In der Serie 9000 wird für die Messung von kleinen Peakflächen auf Anstieg oder Abfall von größeren Peaks die «wahre» Tangente gezogen.
Integratoren 2000 sind vereinfachte Ausführungen der Serie 4000 für Gaschromatographen, zur Auswertung der Mikrokalorimetrie und Extensiometrie sowie zur Überwachung der Luftverschmutzung.

Coulometrische Titrierautomaten von ERALY

Diese Methode für die Bestimmung von C und S in Metallen ist auch für die Analysen von organischen Substanzen anwendbar.

Ein Gerät, das an einen coulometrischen Titrierautomaten angeschlossen ist, ermöglicht die vollautomatische Mikrobestimmung des Sauerstoffs oder C + H oder S in organischen Substanzen. Die Substanzeinwaage wird in das Probeneingabesystem eingeführt. Sämtliche nachfolgenden Vorgänge laufen nun automatisch ab. Die Genauigkeit der Resultate entspricht zumindest denjenigen, die in der elementarorganischen Mikroanalyse mit den allgemein gängigen Methoden erzielt werden.

Ch. Burkhardt, Ing., CH-8953 Dietikon (Halle 25, Stand 553)

Wissenschaftlich-analytische Instrumente

Ausstellungsprogramm der *Digitana*

Barnstead: Apparate und Meßgeräte für die Herstellung von hoch reinem Wasser.

Bausch & Lomb: Mini-spec, das kleinste Batteriespektral-Photometer, Einstrahl-, UV-, Digital- und Zweistrahl-Spektralphotometer, Refraktometer, Dust Counter, Stereozoom und Labormikroskope, Mikroprojektor.

Desaga: Spezialapparaturen für Dünnschichtchromatographie, Dünnschichtelektrophorese und Elektrophorese. UV-Lampen, Schlauch- und Dosierpumpen und Netzanschlußgeräte.

Haake: Bad- und Umwälzthermostate, Viskosimeter für Labor und Betrieb.

PMV: Ganzkörper Mikrotom.

SGE: Mikrolitерspritzen und Spezialitäten für die Gaschromatographie.

Sorvall: Labor-, Kühl- und Ultrazentrifugen, Porter Blum Plasticschnitt- und Ultra Mikrotome, Omnimixer, Coombs-Zell-Waschsystem, Gradientenmischer.

Termaks: Labor-Trockenschränke und Inkubatoren.

Vickers: Unterrichts-, Labor- und Forschungsmikroskope.

Digitana AG, CH-8810 Horgen (Halle 25, Stand 401)

Laboratoriumseinrichtungen für Forschung, Unterricht, Industrie und Spital

Neu von *Eggli & Co.* in Stäfa ist der fahrbare, gegen Strahlung isolierte Unterbau der Isotopenkapelle, der einerseits in die Kapellenfront eingeschoben – zur Aufnahme der aktiven Fest- und Flüssigstoffe – und anderseits direkt in den Abklingraum gebracht werden kann.

Verschiedene Fenstertisch-Anschlußmöglichkeiten werden praktisch jeder Fassadenkonstruktion gerecht.

Von den gebräuchlichsten Tisch- und Tiefkapellen ist die Kapelle mit dem U-förmigen Schieber bemerkenswert, die auch noch nachträglich auf einen bestehenden Standarmaturen-Wandtisch gebaut werden kann oder die Isotopenkapelle für Isotopenlabors vom Typ B. Besonders erwähnenswert ist auch die Perchlorkapelle mit sichtbarem innerem Aufbau.

Ein neuer großflächiger Belag aus Steinzeug sticht aus der Übersicht sämtlicher modernen Labortischbeläge hervor.

Eggli & Co., CH-8712 Stäfa (Halle 24, Stand 261)

Pumpen und Turbomischer der C. Ehrensperger AG

Neuerungen bei der Säure- und Laugenpumpe Typ 407K sowie bei der Faßpumpe F410 Ex; neu auch die Verdrängerpumpe Typ 550, mit der dünn- und dickflüssige Medien ebenfalls aus Transportfässern gefördert werden können. Bis 60 m^3/h gehen die Förderleistungen der Typenreihe F620, die Eintauchtiefen reichen bis 4 m.

Das vielseitige Programm der Turbomischer hat durch die Typenreihe NFL eine wichtige Bereicherung erfahren. Mit dieser Reihe sind viele Variationen möglich. Die Vorfabrikation wesentlicher Bauteile bietet Gewähr für kurze Lieferfristen.

C. Ehrensperger AG, CH-8032 Zürich (Halle 23, Stand 353)

HAMO-Reinigungsautomaten

HAMO LS 70

Laborglas- und Instrumentenreinigungsautomat, vollständig aus hochwertigem Inox gefertigt, vereint verschiedene Reinigungssysteme:

a) Massenwaschung für Weithalsflaschen, Reagenzgläser, Petrischalen usw. mittels rotierender Düsenarme
b) Intensive Innenwaschung für Hohlgläser, Pipetten, Erlenmeyerkolben, Enghalsflaschen usw. durch Hohlleiter-Düsenkörbe
c) Gleichzeitige Außenwaschung mit den Breitstrahldüsen.

Das Waschprogramm läuft nach dem Betätigen der Starttaste vollautomatisch ab. Die Programmdauer beträgt lediglich 15 Minuten. Selbstverständlich ist eine (oder mehrere) Schlußspülung mit dest. Wasser vorgesehen. Zu diesem Zweck ist eine Ansaugpumpe in der Maschine eingebaut. Für individuelle Programmgestaltung ist die Maschine mit Lochkartensteuerung lieferbar. Die Umstellung vom Hohlleiteranschluß auf das System mit den rotierenden Waschарmen erfolgt in einfachster Weise. Das Gerät kann mit reichhaltigem Zubehör wie Boiler für den Kaltwasseranschluß, Enthärter, Regenerierzähler usw. geliefert werden. Außerdem steht ein großes Angebot an Beschickungskörben für alle Arten von Waschgut zur Verfügung.



HAMO LS 73

Dieser Laborglas- und Instrumentenreiniger kann als Schwestertype zum Modell LS70 bezeichnet werden. Der Waschraum ist gleich groß mit derselben Programmdauer.

HAMO TK 1

Mit diesem Gerät kann das Waschgut problemlos und in kürzester Zeit getrocknet werden. Das Heißluftgebläse und das spezielle Belüftungssystem gewährleisten gute Resultate. Die Temperatur ist zwischen 20° und 110°C einstellbar.

HAMO DS

Durchschiebereinigungsautomat für große Kapazitäten. Bei größerem Anfall von Waschgut bewährt sich das Durchschiebemodell DS mit der Möglichkeit einer individuellen Lochkartensteuerung.

Alle *HAMO*-Aggregate sind nach den modernsten Erkenntnissen der Technik konstruiert.

HAMO AG, CH-2500 Biel (Halle 24, Stand 121)

Heraeus-Laborgeräte für die wissenschaftliche Forschung

Heraeus-Elektrowärme: Brut- und Trockenschränke, Vakuumtrockenschränke und Laboröfen.
Heraeus-Analysen- und Biotechnik: Elementaranalysengeräte, Thermoanalysengeräte.
Heraeus-Wittmann: Pilzheizhauben, Heizbäder, Heizschnüre.
Heraeus-Christ: Laborzentrifugen, Kühlzentrifugen, Ultrazentrifugen.
Vötsch: Geräte zur Umweltsimulation, Tiefkühltruhen.

Heraeus-Laborgeräte AG, CH-8040 Zürich,
und CH-1227 Carouge-Genève (Halle 25, Stand 433)

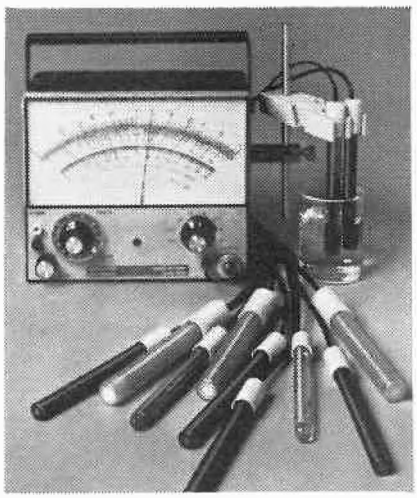
Instrumente für Labor und Betrieb

Brookfield-Torsionsviskosimeter: Verschiedene Modelle und Zubehöre gestatten die Lösung der meisten Viskositätsprobleme in Übereinstimmung mit dem derzeitigen Stand der Rheologie auf rationelle Art und Weise.
Das umfassende Programm an *Hamilton-Mikrodosierspritzen* und *-Gaschromatographiezubehör* schweizerischer und amerikanischer Provenienz ist durch Neuheiten erweitert worden und interessiert in steigendem Maße die Fachleute in den *medizinisch-chemischen* Laboratorien. Zum ersten Male wird ein Urin-Refraktometer und -Dispenser für Serienanalysen vorgeführt.

Rudolf Hunter, CH-8702 Zollikon (Halle 25, Stand 263)

Elektroden und industrielle Meßgeber

Aus eigener Fabrikation der Dr. W. Ingold AG: Elektroden und industrielle Meßgeber für die *p*H- und Redox-Messung.
Neuheiten: 1. Tiefsee-Sonde; ein absenkbarer Meßgeber mit automatischer Druckkompensation. 2. O_2-Elektrode für Fermenter-Abluftmessung und Gewässerschutz.
Alleinvertreter für die Schweiz.
Die Instrumente von *Isco* (USA) dienen vorwiegend dem Trennen und Sammeln von Stoffgemischen – zum Beispiel: Fraktionensammler, UV-VIS Durchfluß-Analyzer, HPLC-Geräte, Elektrophorese-



säulen mit Speisegeräten, Präzisionsdosierpumpen von 2 bis 140 atü u.a.m. Für den Gewässerschutz: Automatischer *Isco* Wasserproben-Sammler zur zeitlich programmierbaren Probeentnahme aus Gewässern, Abwässern und Kanälen.
Neu: Speisegerät *Isco* 492 zur Elektrophorese *bei konstanter Leistung*. Unerwünschte Erwärmung läßt sich damit wesentlich besser unter Kontrolle halten.
Über 20 verschiedene ionenselektive Elektroden umfaßt das Lieferprogramm der Firma *Orion* Research (USA). Besonders aktuell ist die gasempfindliche *Ammoniak-Elektrode* zur Bestimmung von organischem Stickstoff in Kläranlagen, Industrieabwässern, Grundwasser, Erdproben, Nährmitteln und in biologischen Proben. Dazu das neue Digital-*p*H/mV-Meter *Orion*/801 A mit automatischer Eichung.
Meßgeräte für das klinisch-chemische Labor der *Instrumentation Laboratory Inc. IL:* Flammenphotometer, Atomabsorptions-Spektrophotometer, automatische Analysengeräte und Blutgas-Analyzer.
Neu von *IL* ist das automatische Blutgasanalysengerät Mod. 413 mit simultaner Bestimmung von *p*H, PCO_2 und PO_2, mit eingebautem Rechner für CO_2-Gehalt, Basenüberschuß, aktuelles und Standard-Bicarbonat. Der Analysenablauf (Messen, Spülen und Eichen) ist programmiert.
Die Geräte von *Colora* dienen vor allem der Temperierung und Kühlung im Laborbetrieb.

Dr. W. Ingold AG, CH-8902 Urdorf (Halle 25, Stand 561)

Analytisch-wissenschaftliche Instrumente und Geräte

Micromedic: Automatische Pipetten und Pipettiersysteme, Spektrophotometer.
Paar: Digitale Dichtemeßgeräte.
Knauer: Osmometer, Chromatographen und Detektoren zur Flüssigkeitschromatographie.
Christ: Gefriertrocknungsanlagen.
Radiometer: Automatische Titration, *p*H-Meter (Medizin ABL-1), Ionenselektive Elektroden.
Shandon: Spektrophotometer.
Revco: Tiefkühltruhen- und Schränke, Lagersysteme.
Union Carbide: Flüssigstickstoff und Flüssighelium, Lager- und Transportbehälter, Einfriergeräte, automatische Füllsysteme und Zubehör wie Alarm-, Lagersysteme usw.
Pharmacia: Chromatographiekolonnen, Dextrane, Dünnschicht-Gelfiltrationsapparat, Gelfiltrationsmedien, Ionenaustauscher.
Coulter: Automatische Blutkörperzählgeräte, MCV-Computer, Haematokrit-Computer, Haemoglobinometer, Partikelzählgeräte, Korngrößenanalysatoren, Clean-Air-Monitor.
Abbott: Automatische Enzymanalysator.
Micromeritics: Sedigraph-Korngrößenanalysator, Oberflächen- und Porenvolumen-Analysator, Elektrophoretischer Massentransportanalysator.
Lauda: Eintauchkühler KF 40, Kleinkälte thermostat, Einhängethermostaten, Bad/Umwälzthermostat.
Sartorius: Elektronische Präzisionswaage 3504 mit Sharp-Rechner, Analysenwaage.
Sartorius: Membranfilter und Filterhalter, Filtrationssysteme, Ultrafilter, Fertignährböden, Staubsammelgeräte, Ausrüstungen für Sterilitätstest, Luftkeimzahlbestimmung, Elektrophorese.
Vitatron: Photometer und Enzymautomaten.
Nunc: Artikel für klinische, bakteriologische und radiologische Laboratorien.
Kernchen: Präzisionspolarimeter.

Instrumenten-Gesellschaft AG, CH-8040 Zürich, und
CH-1227 Carouge-Genève (Halle 25, Stand 323)

Analysengeräte im Schritt der Zeit

Der unaufhaltsame Drang nach Anwendung der neuen Erkenntnisse verlangt heute Geräte, die leicht auf neue Methoden umgestellt werden können. Die halbautomatischen Pipettier- und Verdünnungsgeräte der *Fisons Ltd.* (England) sind im Baukastensystem aufgebaut und ermöglichen deren Einsatz für die verschiedensten Analysenvorgänge. Die einfache Bedienung der Geräte erlaubt den Einsatz von Hilfskräften.
Neben den Standard-Wasserdestilliergeräten aus Glas mit Metallheizern sind die neuen vollautomatischen Fi-streem-Wasserdestilliergeräte mit Quarzheizern bemerkenswert. Die absolut sicheren, kompakt gebauten Geräte liefern 4 Liter/h und 8 Liter/h Einfachdestillat bzw. 4 l/h Bi-Destillat, das sämtlichen Normen in Europa und Übersee entspricht. Die Konstruktion der Automatik erspart die manuelle Reinigung.
Die Ionenaustauschgeräte der *Elga Ltd.*, England, liefern Wasser von höchster Reinheit. Sie sind erhältlich vom einfachen Wandgerät mit 36 Liter/h bis zur Großanlage mit einer Stundenleistung von 900 Liter und mit einer Wasserqualität von 10 megohm und besser.

Weitere Neuheiten unter den Fachgruppen optische Geräte von *PTI*, Trocken- und Brutschränke von *Horo*, *Corning*-Einwegpipetten, Fi-Monitoren-Überwachungsgeräte, Mikromanipulatoren, *Heto*-Wasserbäder, *Lightpath*-Präzisionsküvetten, *Pathfinder* Reinraumtechnik sowie wissenschaftliche Geräte der Firma *Townson & Mercer Ltd.*, England.

O. Kleiner AG, CH-5610 Wohlen (Halle 25, Stand 635)

Forschungsinstitut von Professor P. Willems

Entwicklungsstätte der Kinematica GmbH für Laborgeräte und Produktionsmaschinen. Die eigenen Erzeugnisse sind sogenannte kinematische Hochfrequenzgeneratoren, bekannt unter den geschützten Namen Polytron, Reactron, Microtron usw. Viele Auslandlizenzen führten zur weltweiten Verbreitung.
Zur Abrundung des Programms wurden seit 1974 auch einfache Rührmaschinen und Kneter verschiedener Bauart aufgenommen. Damit dürfte die Angebotspalette alles enthalten, was man zum Mischen, Rühren, Kneten, Dispergieren, Homogenisieren usw. braucht. Aber auch Fällungsreaktionen, Beschleunigen von chemischen Reaktionen durch Schaffung aktiver Oberflächen, sind möglich.

Kinematica GmbH, CH-6005 Luzern (Halle 23, Stand 145)

KSB-Programm von Pumpen, Kompressoren und Armaturen

Chemie-Normpumpe CPK nach ISO-Norm 16 bar

Pumpen in Prozeßbauweise für die chemische und petrochemische Industrie zur Förderung von Produkten der organischen und anorgaschen Chemie.

Wärmeträgerölpumpe Etanorm-YU

Die neue Etanorm-YU entspricht in der Leistungsstufung und den Hauptabmessungen DIN 24255. Als technische Besonderheit ist zu erwähnen: Drosselstrecke im Druckdeckel der Pumpe, ungekühlte Gleitringdichtung, fördermittelgeschmiertes Gleitlager pumpenseitig, fettgeschmiertes Wälzlager motorseitig. Förderströme Q bis 450 m³/h, Förderhöhe H bis 90 m, Temperaturen t bis 350 °C, Pumpenenddrücke p bis 16 kp/cm², Größen NW 32 bis NW 150.

Wärmeträgerpumpe CPM (Y)

mit Spaltrohrmotor ausgerüstet. Das Pumpengehäuse ist identisch mit dem der Chemienormpumpe CPK, d.h. der Austausch einer konventionellen Pumpe durch eine stopfbüchslose Pumpe mit Spaltrohrmotor ist ohne Umbau von Rohrleitungen und Fundament möglich. Die CPM-Y wird zum Fördern von organischen Wärmeträgern in allen Bereichen der Industrie eingesetzt und ohne Kühlung betrieben. Durch eine Spezialwicklung im Motor kann die Temperatur der Förderflüssigkeit ohne Kühlung maximal + 400 °C betragen.

Trockenlaufkompressor TV 8

Diese neue Maschine zeichnet sich durch folgende technische Neuheiten aus:



- schnelle Installation und Inbetriebnahme durch direkt angeflanschten E-Motor
- schwingungselastische Aufstellung ohne Fundament
- beste Laufruhe durch optimalen Ausgleich der Massenkräfte und -momente
- Betriebssicherheit dank reichlicher Dimensionierung mit erprobten Maschinenteilen.

Die Aufteilung auf 12 verschiedene Größen ergibt feine Abstufungen der Liefermengen.
Arbeitsbereich: 20 bis 2000 m³/h
Enddrücke: bis 20 atü

Chemie-Armaturen

aus dem Programm des *Armaturen-Ringes* Frankfurt sowie den Marken *Bopp & Reuther* und *AKO*. Das wartungsfreie Sisto-Membranventil ND 10 ist praktisch universell einsetzbar für nichtaggressive, aggressive und erosive Durchflußmedien, erhältlich mit Flansch- und Muffenausführung sowie mit pneumatischem Kolbenantrieb. Neu sind die Boa- und Panzer-Faltenbalgventile, bei denen zur erhöhten Sicherheit zusätzlich Stopfbüchsen vorgesehen sind.

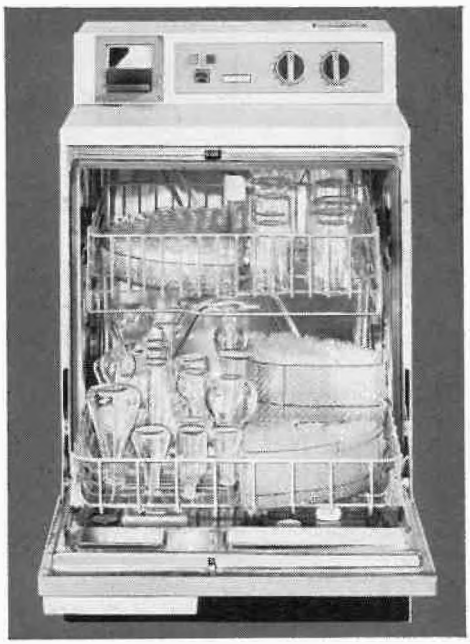
KSB Zürich AG, CH-8006 Zürich (Halle 23, Stand 425)

Lieferprogramm des Ingenieurbüros R. Jutzi

Koruma-Vielzweckmühlen: Korundscheibenmühlen als Neuentwicklung mit vollautomatischer Mahlscheibenverstelleinrichtung. Die Steuerung des Mahlspaltes erfolgt thermoelektrisch über einen Temperaturfühler im Mahlraum der Maschine, die vollautomatisch arbeitet bei einer immer gleichbleibenden Feinheit.
Koruma-Vakuumentlüfter: Kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitende Vakuumentlüfter zum völligen Entlüften und Evakuieren aller flüssigen bis pastösen Produkte wurden, dem Trend zu mehr Automation folgend, mit einer neuen vollautomatischen Niveauregelung entwickelt.
Dickstofflösemischer: Die Dickstofflösemischer sind eine moderne Baukastenkonstruktion und werden je nach Verwendungszweck variiert zu Dissomat, Pflugscharmischer oder Planetenrührer. Diese Spezialmaschinen für universellen Einsatz unterscheiden sich nur maßlich, durch spezielle Mischwerkzeuge, in den Antriebsleistungen und den Drehzahlen. Nutzinhalt 300 bis 5400 Liter.
Planetenmischer: 20 bis 1200 Liter Inhalt mit verschiedenen Rührwerkzeugen. Für größere Kesselinhalte von 300 bis 1200 Liter dienen die Typen IMH, bei denen der ganze Kopf der Maschine mit dem Rührer hydraulisch aus dem Kessel nach oben gefahren werden kann. Heizen und Kühlen sowie Arbeiten unter Vakuum sind möglich.
Dissolver: Diese Schnellmischer zum Lösen, Dispergieren, Emulgieren und Mischen werden mit Antriebsleistungen bis 165 PS in verschiedenen Regelbereichen ausgeführt. Als besonderes Merkmal gilt die eingebaute Drehzahlautomatik, die in Abhängigkeit der Viskosität des Mischgutes und der Stromaufnahme des Antriebsmotors selbsttätig die Drehzahl auf den optimalen Wert regelt.
Superdestillationsapparate: Die chemische, physische und biologische Analyse entsprechen den Vorschriften der offiziellen Pharmakopöe und den noch strengeren Vorschriften der gegenwärtigen pharmazeutischen Technik. Die solide Bauart, die Sicherheitseinrichtungen und die vollautomatische patentierte Steuerung bieten Gewähr für einen Dauerbetrieb ohne Überwachung. Stündliche Leistungen: 15 bis 3000 Liter.
Sat-Trockner: Aus Normelementen werden sechs Modelle von 1 bis 7 m³ für Temperaturen bis 650 °C als normalisierte Trockner hergestellt. R. Jutzi, Ingenieur, CH-4104 Oberwil (Halle 23, Stand 431)

Optimales Spülen in Industrie- und Spitallaboratorien

Der Miele-Spülautomat G 19 Labor ist für das Spülen von Glaswaren aller Art bestimmt. Vor allem dort, wo immer wieder gleiche oder ähnliche Glaswaren gereinigt werden müssen (z.B. Reihenuntersuchungen), bietet der Labor-Spülautomat eine wesentliche Arbeitserleichterung. Dank der Steuerung durch Programmkarten ist eine vielfältige und praxisnahe Programmgestaltung möglich. Spezielle



Programme können auf diesen Karten fixiert werden. Damit ist auch die Bedienung des Automaten so einfach geworden, daß selbst Hilfskräfte einwandfrei damit umgehen können. Der Miele-Spülautomat G19 Labor ist ebenfalls als Einbaugerät lieferbar.

Miele AG, CH-8958 Spreitenbach (Halle 24, Stand 631)

METROHM-Programm für Kompaktgeräte

mit Kombinationsmöglichkeiten im Baukastensystem. Die Basisgeräte sind *p*H-Meter (analog und digital), Kolbenbüretten, Meßgeräte für elektrochemische Methoden und Titratoren. Dazu gehören das vielfältige Elektrodenprogramm und das reichhaltige Zubehör, beides integrierender Bestandteil einer vollständigen Arbeitsplatzausrüstung.

Im Zentrum aller modernen Titriereinrichtungen steht die Präzisions-Motorkolbenbürette Dosimat E 535. Deren besondere Merkmale sind der elektronisch geregelte, vibrationsfreie Antrieb mit stufenlos verstellbarer Dosiergeschwindigkeit, die Ziffernanzeige mit automatischer Bürettenfaktoreinstellung durch die aufgesetzte Wechseleinheit mit Bürettenzylindern verschiedener Volumina und die automatische Hahnumschaltung Titrieren-Füllen. Der Hahnantrieb ist in die Bürettenmechanik und -steuerung integriert, die Wechseleinheit bleibt frei von empfindlichen Teilen.

Der Titrator E 526 ist ein Steuergerät für den Dosimat E 535, um Titrationen auf vorgewählten Endpunkt auszuführen. Der Sollwert wird an einem Ziffernschalter eingestellt. Das Herantasten an den Endpunkt erfolgt durch Geschwindigkeits- und Impulssteuerung. Die als Analysenautomaten bezeichneten Gerätekombinationen mit dem Probenwechsler E 503 haben mit den neuen, fernsteuerbaren Geräten an Bedeutung zugenommen. Als Meß- und Zusatzgeräte eignen sich: *p*H-Meter E 500 BCD, Titrator E 526, Potentiograph E 536, Titroprint E 475, Dosimat E 535, das Volumen-Vorwahlgerät Dosifix E 542 für genaueste Dosierungen und der Resultatdrucker Dosiprint E 533. Für den Anschluß an programmierbare Rechner oder Datenverarbeitungsgeräte stehen verschiedene Varianten des Interface E 492 zur Verfügung.

Meßgeräte

Der Potentiograph E 536 für Titrationen. Die automatische Aufzeichnung des ganzen Kurvenverlaufes bietet Vorteile hinsichtlich Genauigkeit und Vergleichsmöglichkeiten. Hervorzuheben ist insbesondere die direkte Differenzierung dE/dVol zur Aufnahme der 1. Ableitung der Titrationskurve unabhängig von der Titriergeschwindigkeit.

Das Konduktometer E 518 eignet sich gleichermaßen für konduktometrische Titrationen (als Zusatzgerät zum Potentiographen) wie auch für Absolutmessungen. Mit einem zusätzlichen Meßfühler ist automatische Temperaturkorrektur möglich.

Der Coulostat E 524 ist ein modernes Coulometer für potentiostatische, galvanostatische oder coulostatische Arbeiten. Konstantstrom, Konstantspannung oder kontrolliertes, konstantes Elektrodenpotential werden mittels sehr schneller elektronischer Regelkreise gesteuert, die auch hohe Genauigkeit (0,1 %) gewährleisten.

Neue Aspekte eröffnet für die Polarographie der Polarecord E 506. Er vereinigt eine ausgewogene Wahl polarographischer Methoden in einem Kompaktgerät: Gleichstrom-, Wechselstrom-, Tast- und Pulspolarographie und verschiedene Schaltungsarten nach Kalousek. Die Polarographierspannung wird durch einen Binär-Code bestimmt und durch Digital-Analog-Wandler in die entsprechende Gleichspannung umgesetzt. Die Messung basiert auf der Stromintegration innerhalb eines Tropfenlebens.

Das *Metrohm*-Programm für die Betriebs-Meßtechnik umfaßt nach wie vor Meß- und Steuerschränke, die nach individuellen Problemlösungen gebaut werden. Meßgeräte, Regler usw. werden aus dem eigens dafür entwickelten Geräteprogramm entnommen.

Metrohm AG, CH-9100 Herisau (Halle 25, Stand 431)

Moderne Laboratorien – Planung und Einrichtung

Eine optimale Flexibilität von *renggli*-Laboreinrichtungen der Serie 912 durch das einfache Austauschen der Rollelemente und den beliebigen Abbau von einzelnen Arbeitstischen sowie durch die rasche Verstellbarkeit der Arbeitshöhe.

Die Serie 100 ist ebenfalls mit einem Mittelarbeitstisch – mit in der Fliesentischplatte stirnseitig eingebauter Steinzeugspüle, Steinzeugausgüssen und einem Reagenzienaufbau mit Medienkanal – sowie einem Wandarbeitstisch ausgestattet. Die Korpuselemente sind zu selbsttragenden Einheiten mit geschlossenem Sockel zusammengebaut. Die Fronten der Elemente sind aufeinander abgestimmt und deshalb beliebig kombinierbar.

Aus dem vielfältigen Kapellen-Programm werden eine Tisch- und eine Bodenkapelle ausgestellt. Kapellenfront einschließlich Schieberführung sind aus Spezial-Alu-Profilen geschweißt und einbrennlackiert, das Kapellendach besteht aus glasfaserverstärktem Kunststoff, wobei Explosionsklappe, Beleuchtungskanal und Entlüftungsstutzen eingeformt sind. Der an zwei rostfreien Stahlkabeln aufgehängte Frontschieber ist mit automatischen Fallsicherungen ausgerüstet.

Laborapparate

Vielfältiges Lieferprogramm an apparativen Hilfsmitteln für die rationelle Arbeit im Labor.

Auf dem Gebiete der Laborglasreinigung und -trocknung werden die Laborgeschirr-Spülautomaten Labor 140 L und die Laborgeschirr-Trockenschränke *renggli* 160 L sowie die *Gilowy*-Groß-Reinigungsautomaten ausgestellt. Eine Neuheit ist der *renggli*-Pipettenreiniger im Baukastensystem. Die einzelnen Elemente (30 × 30 cm) lassen sich je nach Bedarf zu beliebigen Normkombinationen zusammenbauen.

Die neue *Ehret*-Modellreihe 2000 umfaßt betriebssichere Trocken-, Brut- und Umluft-Schränke von 48 bis 900 Liter Inhalt. Alle Geräte sind serienmäßig mit Übertemperaturschutz, roter Störlampe und 12-Stunden-Zeituhr ausgerüstet. Ein Kühlbrutschrank (Kryo-Thermostat) des Typs KT IV mit 281 Liter Inhalt und einem Temperaturbereich von −1 °C bis +80 °C ergänzt das umfangreiche *Ehret*-Angebot.

Das GFL-Laborapparateprogramm mit einer Vielzahl von Wasserbädern, Schüttelapparaten usw. ist durch einen Präzisionsthermostaten für das medizinische Laboratorium bereichert worden. Dieser «thermed 5001 electronic» ist das sichere Gerät für alle temperaturabhängigen klinisch-chemischen Untersuchungen.

Die Seradest-Ionenaustauscher/Vollentsalzungsgeräte produzieren «chemisch reines Wasser» schneller und wirtschaftlicher als das Destillationsverfahren. Die Mischbettgeräte in druckloser (S-Geräte)

und druckfester (SD-Geräte) Ausführung müssen nicht selbst regeneriert werden, nur die Patronen sind auszutauschen. Das Rohwasser wird von oben über die Mischbettharze geleitet, daher keine Wirbelungen und keine Harztrennung.

E. Renggli AG, CH-6343 Rotkreuz (Halle 24, Stand 341)

OERTLI-Programm der mechanischen Aufbereitungs- und Verfahrenstechnik

Condux-Mühlen zeigen am Messestand die verschiedensten Stufen der Zerkleinerungstechniken. Brecher für die Vorzerkleinerung grobstückiger Produkte bis Härtegrad 4, Zahnscheibenmühle zum Granulieren, Hammermühlen für universellen Einsatz, Schneidmühlen, Stift- und Gebläsemühlen als Zentrifugalmühlen für die Feinstvermahlung auch für entzündbare Stoffe mit Schutzgasabdeckung und Kreislauf.

Vielseitig einsetzbar ist die Condux-Universalmühle Typ CGM 280/F II. Durch wahlweisen Einbau unterschiedlicher Mahlelemente bietet dieser Maschinentyp viele Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Weich- bis Mittelhartzerkleinerung wie auch im Gebiet der Trocken-, Feucht- und Naßmahlung. Eine erweiterte Typenreihe von Condux-Metallabscheidegeräten trennt auf induktiver Basis elektrisch leitfähige Fremdkörper aus Schüttgütern, also auch solche, die durch Elektro- oder Permanentmagnete nicht erfaßt werden.

Anlagen und Apparate der Firma *J. Engelsmann AG*, Ludwigshafen, ergänzen die obgenannten Maschinen. Laborprüfsieb, Stampfvolumeter, Farbenausreibemaschine, Tablettenprüfgerät mit Friabilator nach «Roche» sowie Rhönradmischer bilden das vielseitige Programm in Siebmaschinen in den verschiedensten Wirkungsweisen.

Die Trennung von staubförmigen Gütern in Grob- und Feingut im Bereich unter 60 my (DIN-Sieb 100) wäre nicht gelöst, wenn das Prinzip der Windsichtung nicht zur Verfügung stünde. Der *Walther*-Wirbelsichter (Sichter ohne rotierende Teile), lieferbar in Labor- und Industriegröße, zeichnet sich durch seine einfache Konstruktion und Reinigung sowie durch die geringe Überschneidung in der Trennschärfe aus.

Henschel-Fluidmischer als Schnellmischer. Produktangepaßte Werkzeuge sowie größenmäßig unterschiedliche Typen ermöglichen eine sichere Wahl des Mischers.

Die Con-Evator-Vakuumfördergeräte zur vollautomatischen Beschickung von Verarbeitungsmaschinen, Silos usw., sowohl für Produkte in Granulat- wie auch in Pulverform.

Die K-TRON-Bandwaage ist eine volldigital gesteuerte Apparatur mit höchster Verwiegegenauigkeit. Der eingebaute Minicomputer überwacht die Bandbelastung sowie die Bandgeschwindigkeit und reguliert Abweichungen in Computergeschwindigkeit entsprechend dem eingestellten Sollwert. Verwiegefehler sind ausgeschaltet.

Eine absolut sichere, schnelle und wirtschaftliche Beseitigung von Kunststoffrückständen und anderen Verschmutzungen an Metallteilen und Werkzeugen bietet das Wirbelbett-Reinigungsbad Schwing System Procedyne. Ein Verfahren mit erhitztem fluidisierendem Aluminiumoxyd, ohne jede mechanische Beanspruchung.

Oertli AG, CH-8307 Effretikon (Halle 23, Stand 421)

Rationelle und moderne Labor-, Meß- und Regeltechnik

Neben einigen Geräten eigener Fabrikation zeigt *K. Schneider & Co. AG* das Angebot der durch sie in der Schweiz vertretenen Firmen.

BHG Laborzentrifugen

20 Modelle für Chemie, Medizin, Nahrungsmittelindustrie usw. in verschiedensten Größen als Becher-, Sieb- und Kühlzentrifugen.

Erstmals gezeigt wird die neue Serie von Tischmodellen in moderner, kubischer Form, jetzt mit Deckelverriegelung ausrüstbar. Die eingestellten Tourenzahlen bleiben dank elektronischer Drehzahlregelung auch bei Netzspannungsschwankungen und unterschiedlichen Belastungen konstant. Die ebenfalls neuen Arbeitsköpfe mit rechteckigen Bechern sind zur Aufnahme von auswechselbaren Röhrchengestellen, Arbeitsköpfen für Mikroliter, Hämatokritröhrchen usw. ausgestattet. Die Kapazitäten reichen von 4 × 15 bis 4 × 1000 ml.

Edmund Bühler, Tübingen

Erweitertes Programm an Laborschüttelmaschinen, Homogenisatoren, Dosier- und Heizgeräten sowie Thermostaten und Wasserprobeentnahmegeräten.

Foss Electric, Hilleröd

Wichtigste Eigenschaften des automatischen Stickstoff-Bestimmungsgerätes Kjelfoss: automatischer Aufschluß nach Kjeldahl, Resultat innert 15 Minuten verfügbar, einfachste Bedienung, direkte Ablesung in Stickstoff oder Eiweiß.

Für die photometrische Eiweißbestimmung zeigt *Foss* die Modelle MK II (für Milchprodukte) und Pro Meter (für Getreide).

Der erstmals gezeigte Milko-Tester MK III mit U-Photometer erlaubt jetzt auch die Fettbestimmung in homogenisierter Milch sowie in Milchprodukten. Die industrielle Version MK III-I erlaubt die automatische, kontinuierliche Fettbestimmung und Steuerung der Produktion.

Für die elektronische Auszählung von Kolonien auf Petrischalen innert Sekundenschnelle wird ebenfalls zum ersten Male in der Schweiz der Bio-Matic gezeigt.

Foss Temperatur- und Feuchtigkeitsbestimmungsgeräte im Getreide (Super Conti für kontinuerliche Feuchtigkeitsüberwachung, Super Matic und Cera Tester für Getreideannahmen usw.) sowie Silothermometeranlagen Super Therm.

WTW, Weilheim

WTW pH, Sauerstoff- und Konduktometer werden als tragbare Feldgeräte, Laborgeräte mit analoger oder digitaler Anzeige, Industriegeräte für Steuerungzwecke und als netzunabhängige Registriergeräte («Kanalspion») gezeigt.

WTW stellt ebenfalls die Meßgeräte für Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment sowie die Disk Elektrophorese Apparatur nach Dr. Strauch aus.

Feuchtigkeitsmeßgeräte Ultra X, Autoklaven Webeco, Refraktometer Kikuchi, Wasseruntersuchungs-Test-Kits Heyl, Temperaturmeßgeräte für Laboratorien usw. runden das Angebot am Stand ab.

K. Schneider & Co. AG, vorm. J. E. Gerber & Co., CH-8031 Zürich, (Halle 24, Stand 433)

MOINEAU-Pumpentypen am Socsil-Stand

Moineau Labormodelle für kleine Fördermengen, Schnellreinigungsmodelle.

Moineau Schnellreinigungsmodelle für Reinigung von Hand, ohne Werkzeuge, für speziell hygienischen Gebrauch.

Moineau Dosierpumpen für sämtliche Industriezweige.

Moineau Standardmodelle als Universalpumpen.

Moineau Hochdruckpumpen für die Beschickung von Filterpressen, bis 15 atü.

Moineau Schlammpumpen verstärkte Modelle für Kläranlagen.

Moineau offene Rachenpumpe mit Zufuhrschnecke, für nicht mehr fließbare Produkte.

Überströmventile aus V4A-Stahl, dick- und dünnflüssige Medien, robust, betriebssicher, mit großen Druckbereichen.

Socsil SA, CH-1024 Ecublens (Halle 23, Stand 237)

Automation chemischer Analysen

Technicon zeigt einige Beispiele der Laborautomation. Besonders erwähnenswert die wirkliche Automation der naßchemischen Kjeldahl-Bestimmung. Die manuelle Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ist Schritt für Schritt automatisiert worden, und auch die eingesetzten Probenmengen sind vergleichbar mit der manuellen Methode. Im weiteren umfaßt das Technicon-Programm eine Vielzahl von Bestimmungen auf den verschiedensten Gebieten, wie z. B. Lebensmittelanalytik, Gewässerschutz, pharmazeutische Qualitätskontrolle, Toxikologie, klinische Chemie, Hämatologie, Immunologie und Serologie.

Die neuesten Produkte im klinischen Sektor sind der SMAC, ein computergesteuerter 20-Kanal-Analysenautomat, und der Hemalog, zur vollautomatischen Bestimmung von 8 bzw. 10 hämatologischen Parametern.

Die vollautomatische Probenbehandlung erlaubt eine außerordentlich hohe Genauigkeit sowie ein Ausschalten menschlicher Fehler, was besonders im Routinelabor sehr wichtig ist.
Technicon leistet nebst der eigentlichen Gerätegarantie eine sogenannte Systemgarantie, die sich auf die entsprechende Methode erstreckt und auch die zugesagte Genauigkeit umfaßt.

Technicon Schweiz, CH-8048 Zürich (Halle 25, Stand 241)

British Exhibition News

ILMAC-International Exhibition of Laboratory Chemical Engineering Measurement and Automation Techniques in Chemistry in Basle.

Image Analysing Computers

Superior and accurate detection combined with speed and versatility are said to be the major advantages of a series of image analysing computers from Britain to be shown at ILMAC.

Metals Research Ltd., Melbourn, Royston, Hertfordshire, England

Dye Laser for Photochemists

A flashlamp pumped dye laser, with ultra-violet options, intended specifically for the photochemical industry, has been designed, according to its British manufacturers, with the accent on reliability and simplicity.

Electro-Photonics Ltd., 1 The Cutts, Dunmurray, Belfast N1, Northern Ireland

Chemical Analysis System with Novel Probe Washing Action

A new automatic chemical sampler with a novel probe washing action will be exhibted. With the new probe action, the company have adapted the well-established continuous flow method of automatic analysis, and have improved the instrumentation of their system with a small multi-channel colorimeter which has logrithmic output.

Chemlab Instruments Ltd.,
602 High Road, Ilford, Essex, England

Aus der Tätigkeit schweizerischer Korrosionsspezialisten im Jahre 1973

Von A. Bukowiecki*

Bei der vorliegenden Übersicht handelt es sich um eine bereits zur Tradition gewordene, seit 1970 alle Jahre regelmäßig erscheinende Berichterstattung**. Sie stellt jeweils eine erweiterte Fassung des Jahresberichtes dar, den der Verfasser als schweizerisches Mitglied des wissenschaftlichen Beirates der Europäischen Föderation Korrosion dieser Organisation periodisch zuzustellen hat.

Mitarbeit in der Europäischen Föderation Korrosion

Die Schweiz ist in den leitenden Organen der Europäischen Föderation Korrosion nach wie vor durch zwei Personen vertreten: Im Direktionskomitee seit September 1973 durch Dr. J. Weber, Gebrüder Sulzer AG, der auf diesen Zeitpunkt den altershalber zurückgetretenen Dr. A. L. Saboz, BBC, ersetzt hat. Im wissenschaftlichen Beirat ist unser Land seit 1969 durch Prof. Dr. A. Bukowiecki repräsentiert.
Für 1973 war die Schweiz verpflichtet, der Föderation einen Referenten zur Verfassung eines gesamteuropäischen Überblicks über die Entwicklung auf dem Korrosionsgebiet im vergangenen Jahr zur Verfügung zu stellen. In der Folge wurde von Professor Bukowiecki der Vollversammlung der Föderation in Paris am 24. September 1973 ein entsprechender Bericht unter dem Titel «Survey of Activities in Corrosion Science, Engineering and Education in the Member Countries of the European Federation Corrosion in 1972» vorgelegt.

In den Arbeitsgruppen der Föderation wirkten im Jahre 1973 die folgenden schweizerischen Korrosionsfachleute:

Arbeitsgruppe:
Inhibitoren:
Prof. Dr. H. Böhni (ETH-Z) und Dr. J. Weber (Sulzer)
Korrosionsschutz von Stahlkonstruktionen:
Dr. M. Hochweber (EMPA, Dübendorf)
Korrosion durch heiße Gase:
E. Erdös (Sulzer) und Dr. M. Heise (NOK)
Korrosion in Kerntechnik:
Dr. J. Weber (Sulzer) und Dr. M. Bodmer (BBC)
Prüfmethoden der Spannungsrißkorrosion:
Prof. Dr. F. Aebi (Thun) und Dr. P. Süry (Sulzer)
Ausbildung:
Prof. Dr. H. Böhni und Prof. Dr. A. Bukowiecki (beide ETH-Z)

Die Arbeitsgruppe «Physikalisch-chemische Prüfmethoden der Korrosion» wurde umorganisiert und mit ihrer Leitung PD Dr. R. Grauer (Alusuisse) betraut. Als weitere schweizerische Delegierte in diese Arbeitsgruppe wurden Prof. Dr. H. Böhni (ETH-Z) und Dr. G. Pini (Sulzer) bestimmt.

* Prof. Dr. A. Bukowiecki, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

** Der Bericht des Vorjahres wurde in den folgenden Zeitschriften veröffentlicht: *Chimia 27* (1973) 294; *Mat. u. Technik 1* (1973) 97; *Oberfläche-Surface 4* (1973) 235; *Schweiz. Bau-Ztg. 91* (1973) 541.

Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Korrosionsfragen

Die Jahresversammlung dieser nach wie vor lockeren Gruppierung schweizerischer Korrosionsfachleute fand auf Einladung der Schweizerischen Aluminium AG im Forschungsinstitut dieser Firma in Neuhausen am 22. Oktober 1973 statt. Nach einem Einführungsreferat von PD Dr. R. Grauer, welcher den wissenschaftlichen Teil der Tagung präsidierte, wurden von den Mitarbeitern der einladenden Firma die folgenden Vorträge gehalten, in welchen die hohe Bedeutung und Aktualität der Korrosions- und Korrosionsschutzfragen für die Aluminiumindustrie unterstrichen wurde:
G. Höllrigl: «Die Oberflächenbehandlung von Aluminium»; P. Schmocker: «Die Oxydation von Al-Mg-Legierungen» und E. Wiedmer: «Möglichkeiten der elektrochemischen Korrosionsprüfung von Aluminium und seinen Legierungen.»
Die Veranstaltung schloß mit einer Besichtigung der reichlich dotierten Korrosionslaboratorien der Forschungsanstalt in Neuhausen.

Vorträge, Publikationen, neue Forschungsarbeiten

Für Interessenten stellt der Verfasser eine Zusammenstellung der Vorträge und Publikationen schweizerischer Autoren im Jahre 1973 zur Verfügung.
In verschiedenen öffentlichen und Industrielaboratorien der Schweiz wurden bereits im Jahre 1972 mehrere neue Forschungsstudien auf dem Korrosionsgebiet in Angriff genommen (siehe Bericht des Vorjahres). Im Jahre 1973 kamen gemäß den dem Berichterstatter zugegangenen Informationen noch die folgenden neuen Themen dazu:

- Aktivierungs- und Repassivierungserscheinungen an passiven Metallen (Untersuchungen zur Erfassung von elektrochemischen Vorgängen der Lochfraßkorrosion);
- Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung von Passivschichten in Abhängigkeit von ihren Bildungsbedingungen, u.a. spektroskopische Untersuchungen nach Auger;
- Weitere Untersuchungen an Al-Zn-Mg-Legierungen: Studien über die Korrelation zwischen dem Gefügezustand und den Ergebnissen praktischer SRK-Prüfungen; potentiostatische Versuche an Proben verschiedener thermischer Vorbehandlung in belastetem und unbelastetem Zustand in aggressiven und passivierenden Elektrolyten;
- Atmosphärische Korrosion von wetterfesten Stählen;
- Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Beschaffenheit und Wetterbeständigkeit anodisch erzeugter Al-Oxidschichten;
- Untersuchungen über den Ersatz von Bleimennige und Zinkstaub durch andere aktive Pigmente im Schutz gegen Korrosion.

Korrosionsunterricht

Besondere Vorlesungen über die Probleme der Metallkorrosion und des Korrosionsschutzes wurden an den beiden Eidgenössischen Technischen Hochschulen gehalten. In Zürich wirkten als Dozenten: *Prof. Dr. H. Böhni* für das Fach «Korrosion der Metalle» (Phänomene und insbesondere elektrochemische Grundlagen der Metallkorrosion) und *Prof. Dr. A. Bukowiecki* für das Fach «Korrosionsschutz der Metalle» (inklusive eine Übersicht über praktisch wichtige Korrosionserscheinungen). In Lausanne hielt *Prof. Dr. D. Landolt* im Sommersemester 1973 zum ersten Male eine 4stündige Vorlesung «Corrosion et protection des métaux».

Wirtschaft

Staat und Unternehmertum vor den neuen Aufgaben der Weltwirtschaft

Die schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie hielt am 27. Juni 1974 in Genf ihre Generalversammlung ab. Wir haben über diesen Anlaß zusammenfassend berichtet *(Chimia 28* [1974] 373, Heft Nr. 7, Juli 1974). Neben der Präsidialansprache bildete das Referat von Botschafter Dr. Paul R. Jolles, Direktor der Eidgenössischen Handelsabteilung, einen zweiten Schwerpunkt.

Wir lassen hier eine Zusammenfassung folgen:

Der Referent betonte, daß die durch den Staat vertretenen Interessen der Allgemeinheit und die Wirtschaftsinteressen der multinationalen Gesellschaften in Einklang gebracht werden müssen. Es gelte, eine mißbräuchliche Ausnützung der transnationalen Beweglichkeit dieser Unternehmen auszuschließen. Der Ruf nach erhöhter Transparenz sei zweifellos berechtigt.
Die stärkere außenwirtschaftliche Abhängigkeit der Kleinstaaten hat nach Ansicht Jolles zur Folge, daß für ihre Industrien die Möglichkeit, weltweit tätig zu sein, ein existenzielles Erfordernis darstellt. Die Grenzen, die dem wirtschaftlichen Wachstum im nationalen Raum gesteckt seien, ließen eine geographische Verteilung des Produktions- und Handelsnetzes als angezeigt erscheinen. Die transnationale Tätigkeit der Exportindustrie müsse sich ohne diskriminierende Behinderung entfalten können.

Der Standort Schweiz müsse jedoch genügend attraktiv bleiben, betonte Jolles. Ein volkswirtschaftlicher Substanzverlust würde nämlich dann eintreten, wenn die schweizerischen multinationalen Gesellschaften die gesamte Produktion ins Ausland verlagern und nur noch die finanzielle Verwaltung und die Forschung im Inland beibehalten wollten. Eine erfolgsversprechende angewandte Industrieforschung könne sicher nicht getrennt von der Fabrikation betrieben werden und würde unter derartigen Umständen mit der Zeit der Schweiz ebenfalls verlorengehen.

Die Schweiz müsse in der Lage sein, ihre gewichtigen Interessen an der Außenfront möglichst wirksam zu vertreten, führte Jolles weiter aus. Auch wegen des engen Zusammenhanges zwischen Handels- und Währungspolitik seien die Beziehungen der Schweiz zum Internationalen Währungsfonds und der Weltbank unter dem Gesichtspunkt einer allfälligen angemessenen Mitsprachemöglichkeit zu überprüfen. Im Bereich der Welthandelspolitik sei ein international abgestimmtes Vorgehen erforderlich, erklärte Jolles. Die primäre Verantwortung liege jedoch bei der nationalen Wirtschaftspolitik, die das interne Gleichgewicht herzustellen habe. Nur auf diese Weise könnten die Voraussetzungen geschaffen werden, daß ein umfassendes Programm außenwirtschaftlicher Maßnahmen möglich und wirksam werde. Dies gelte vor allem für die Bekämpfung der Inflation.

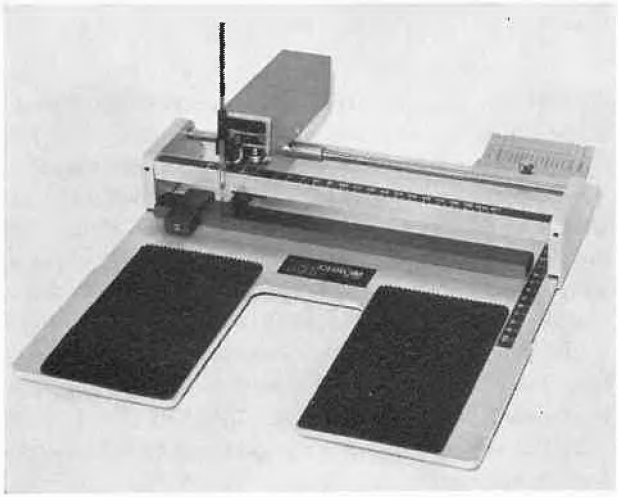
Mitteilungen aus Industrie und Handel

EVA-Chrom – Ein Gerät für Dünnschichtchromatographie und Elektrophorese

Die Firma W + W, Electronic AG, Münchenstein, hat in Zusammenarbeit mit einer großen Basler Chemischen ein neues Gerät aus der Praxis für die Praxis entwickelt.

EVA-Chrom ist ein einfacher, vielseitiger und kompakter Apparat zur punkt- und bandförmigen Auftragung von Lösungen für analytische und präparative Schichtchromatographie und Elektrophorese und eignet sich für qualitative, quantitative und präparative Schichtchromatographie und Dünnschichtelektrophorese. Es gestattet ein exaktes Plazieren der Substanzproben, verhindert eine Beschädigung der Schicht, vereinfacht das Auftragen. Die verbesserte Auftragung führt zu besseren chromatographischen Trennungen und ermöglicht eine bessere densitometrische Auswertung der Chromatogramme.

EVA-Chrom Standard wird verwendet für punktförmige und strichförmige Auftragung von Probelösungen für qualitative und quantitative analytische Arbeiten. Der Apparat arbeitet mit auswechselbaren «Microcaps» für Einmalgebrauch von 2 bis 10 μl Fassungsvermögen, die automatisch in den Kapillarhalter gesteckt werden. Der Kapillarhalter wird an der Hebelvorrichtung (mit Gewinde und Gewicht) befestigt. Die Hebelvorrichtung ermöglicht eine kontinuierliche Einstellung des Auflagegewichtes, wodurch auch die empfindlichsten Schichten unbeschädigt bleiben. Der Auftragewinkel ist ebenfalls einstellbar.



Der Apparat bietet folgende Vorteile:

- Einfachste Handhabung, sehr schnelle Auftragung von vielen verschiedenen Proben, rasches Wechseln von Kapillaren.
- Auftragungen ohne Beschädigung der Schicht, auch auf Schichten, die keine gute Haftfestigkeit aufweisen; selbsthergestellte Platten, Gele usw.; praktisch unabhängig von der manuellen Geschicklichkeit.
- Ausgezeichnete Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der aufgetragenen Volumina; besser 1%, Meßgenauigkeit der Microcaps.
- Sehr wirtschaftlich, da keine Zeit und Lösungsmittel, wie z.B. für Reinigung von Pipetten, Spritzen und anderen Systemen, nötig.
- Keine Kontaminationsgefahr.
- Ideales System für Arbeiten mit radioaktiven Materialien.
- Markierung der Startpunkte oder Startlinie auf der Dünnschicht erübrigt sich, da diese durch die Anordnung des Apparates vorgegeben ist. Die Entfernung der Startlinie vom Plattenrand ist zwischen 2 und 10 cm einstellbar.
- Einfaches Einteilen der Startpunktabstände durch 20 vorgegebene Markierungen; zusätzlich ist der gebräuchlichste Abstand für die punktförmige Auftragung: exakt 15 mm, schon programmiert, Rasterung.
- Die leichte Handhabung und hohe Auftragungsgeschwindigkeit sowie der günstige Preis ergeben eine hohe Rentabilität.

Zum präparativen Arbeiten stehen zwei verschiedene Zusätze zur Verfügung.

Kontron AG, Meßgeräte- und -systeme
für Wissenschaft und Technik, 8048 Zürich

«Tom»-Geräte, eine neue Richtung im Laboratorium

Die Firma F. Genser, D-8803 Rothenburg ob der Tauber, ist von Anfang an interessiert gewesen, einfache und doch praktische Geräte höchster Präzision herzustellen. Wir möchten Ihnen hier einige der Produkte vorstellen:

Vakuum-Rotationsverdampfer sind die bevorzugten Geräte zur Konzentrierung von Lösungen. Der «Tom»-Rotationsverdampfer hat folgende entscheidende Vorteile:

1. Intensivkühlung und Auffanggefäß für das Destillat sind eine Einheit. Direkte Destillatkühlung mittels Kühlwasser oder Umpumpung von Kühlmittel.
2. Schleifabdichtung vollkommen plan auf Basis Spezial-PTFE. Zweitausendmal abriebbeständiger.
3. Unübertroffene Vakuumwerte.
4. Verwendung von Arbeitskolben 20 Liter.
5. Drehmomentkonstanz durch elektronische Ausregelung über dem ganzen Regelbereich.

6. Vollsichtwasserbad; dadurch können Sie sämtliche Abläufe am Gerät uneingeschränkt beobachten.
7. Ergänzungsaggregate zur Dampfausfrierung; Hochtemperaturdestillate sind ohne Schwierigkeiten anschließbar.

Zur Vakuum-Erzeugung empfehlen wir Ihnen das Wasserstrahlaggregat WSA 10 mit der hohen Saugleistung von 5000 Liter/Stunde bei 760 Torr.

WSA 10 Wasserstrahlaggregat

Das umweltfreundliche Tom-Wasserstrahlaggregat WSA 10. Nur 5% Wasserverbrauch gegenüber herkömmlicher Methode. Kostengünstig!

Das Wasser gehört heute zum schützenswerten Lebensgut. Helfen Sie mit, daß es uns erhalten bleibt.
Das Wasserstrahlvakuum aus der Steckdose mit dem Tom-Wasserstrahlaggregat WSA 10 bringt viele Vorteile:

1. Große Saugleistung (5200 Liter/Stunde) aus zwei Wasserstrahlpumpen, einzeln und zusammenschaltbar, ausgezeichnetes Vakuum.
2. Konstanter und hoher Wasserdruck, rückschlagfrei.
3. Bei Kühlung des Vorratsgefäßes weitere Vakuumverbesserung.
4. Große Wasserersparnis durch Druckumwälzung.
5. Ausreichend zum gleichzeitigen Betrieb von zwei Laboratoriumsverdampfern.

Spezielle Modelle zur Dampfausfrierung und Eliminierung toxischer Dämpfe stehen Ihnen auch zur Verfügung. Weiter können die Wasserstrahlaggregate auch in Ihr Labormöbel eingebaut werden.
Mit Tom-Preß, der modernsten Labor-Natriumpresse, können jetzt Chemiker und Laboranten weit schneller und bequemer absolute Lösungsmittel herstellen.

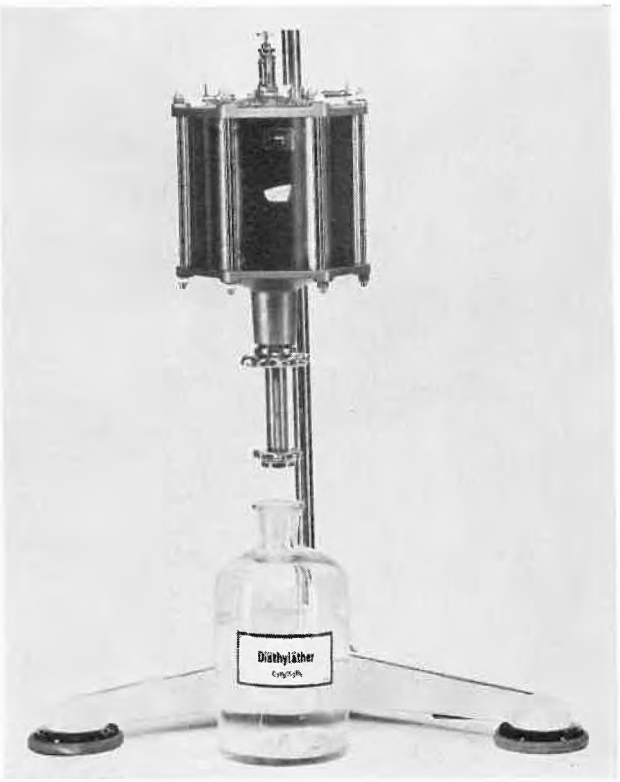
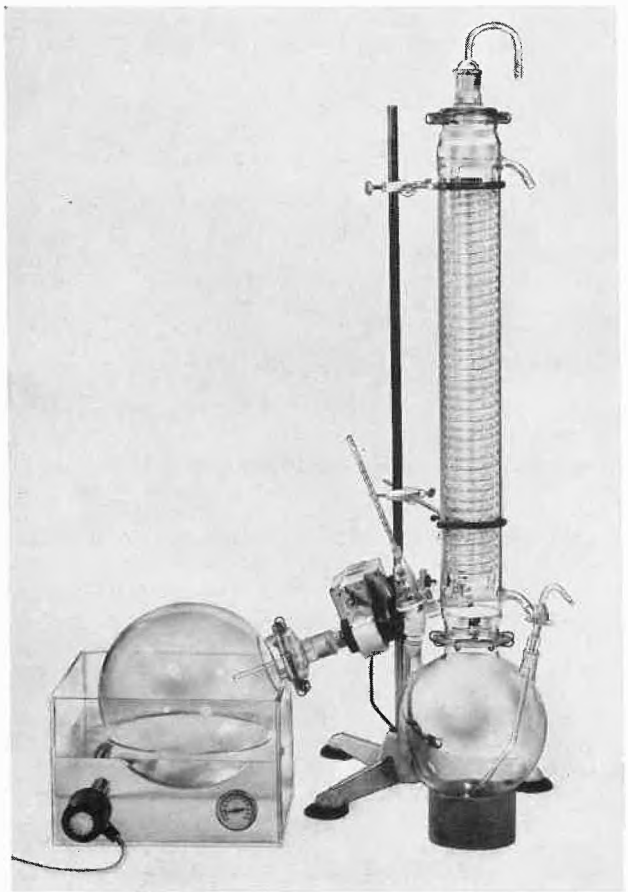


Abb. 2. *Natriumpresse Tom-Preß NPL 18*

1. Herstellung von Natriumdrähten der Durchmesser 2,0 – 1,5 – 0,8 – 0,6 und 0,4 mm.
2. Sonderdüsen nach technischen Möglichkeiten auf Wunsch.
3. Kleindüsen liefern Drähte größerer Trockenoberflächen. Bei gleicher Kammerfüllung können halbtechnische Lösungsmittelmengen getrocknet werden.
4. Erstmals erhält man Lithiumband ohne Anheizvorrichtung.
5. Mit Sonderzubehören lassen sich Mustertabletten und Analysenpreßlinge herstellen.
6. Betrieb mittels Druckpumpe oder Anschluß an komprimierten Niederdruckstickstoff.
7. Gleitteile aus Edelstahl; keine Festmontage nötig. Gesamtgewicht unter 15 kg.

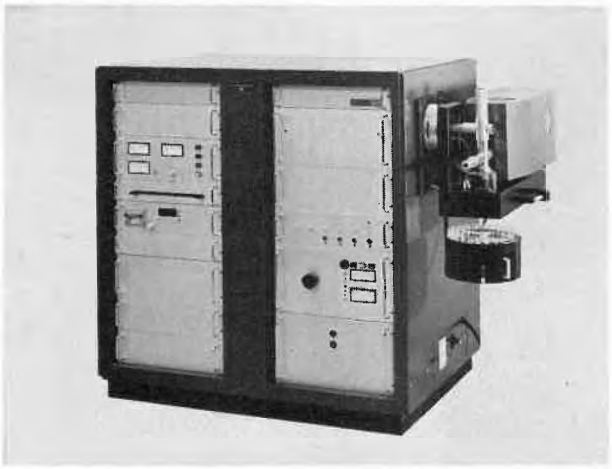
Kontron AG, Meßgeräte und -systeme für Wissenschaft und Technnik, 8048 Zürich



20-Liter-Universal-Vakuum-Rotationsverdampfer «Tom»

Der Chemical Analyser – ein echtes Routinegerät

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 festen 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.
Und doch gibt es viele Fälle, in denen die Probe von Haus aus eine Lösung ist oder in denen die Überführung in Lösung den einzigen Weg darstellt, mit unpraktischen Probeformen 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 in viele Chemielabors bringt.



Chemical Analyser Modell 33000-CA

Der Chemical Analyser benutzt eine Mikrowellen-Plasmafackel zur Anregung der gelösten Probe. Das vom Plasmabrenner emittierte Probenspektrum wird dann in einem Quantometer analysiert. Damit erscheint ein solches System zum ersten Mal auf dem Markt.
Dieses 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 anderseits auch für experimentelle Arbeit erstaunliche Vielseitigkeit bietet.
- Die Analysenzeit beträgt 5 sec pro Elementbestimmung.
- Das Gerät kann mit synthetischen Eichlösungen kalibriert werden.
- Proben beliebiger Größe und Form lassen sich analysieren, vorausgesetzt man kann sie in Lösung bringen.

Einsatzgebiete: Geologie und Mineralogie, Metallurgie, Chemische Industrie, Wasser- und Abwasseranalysen, Forschung usw.

ARL Applied Research Laboratories SA, CH-1024 Ecublens

Meßgeräte im Dienste der Unfallverhütung

Im reichhaltigen Verkaufsprogramm der Firma MAVEG AG findet sich eine ganze Reihe portabler Meßgeräte – vom kleinen Detektor mit Reagenzprüfröhrchen bis zu den größeren Gerätetypen –, die alle zur Unfallverhütung wesentlich beitragen können. Eines der meistverwendeten Geräte soll nachstehend etwas ausführlicher vorgestellt werden:



Das tragbare Explosimeter mit Alarmvorrichtung (Portable Combustible Gas Alarm), Modell 100, gehört zu den interessantesten Neuentwicklungen der Firma MSA aus Pittsburgh USA. Es dient nicht nur als Meßgerät für brennbare und explosive Gase, sondern auch als Alarmgerät, verfügt es doch über einen optischen und akustischen Alarm, den man beliebig auf der ganzen Skala einstellen kann. Das Modell 100 wird von einer aufladbaren 2,4-V-Batterie gespeist, die eine Betriebsdauer von 8 bis 10 Stunden, ohne Unterbruch, gewährleistet. Das neuzeitlich und robust konstruierte Gerät ist sehr handlich, Abmessungen nur 22 × 9,5 × 17 cm, und mit einem Eigengewicht von etwa 3 kg mühelos tragbar.

MAVEG AG, 3250 Lyss

Elektronischer Abgleichindikator Typ ND4

Dieses Gerät wurde speziell für die Verwendung mit Gleichstrom-Meßbrücken oder potentiometrischen Meßsystemen entwickelt. Dank den 10 wahlweise einstellbaren Meßbereichen läßt es sich auch als Mikrovoltmeter verwenden zur Feststellung sehr kleiner elektrischer Signale, so zum Beispiel chemisch oder thermoelektrisch erzeugter Spannungen, wie sie oft in Prüflaboratorien der Elektronik, Physik oder Chemie gemessen werden müssen. Der kleinste Meßbereich beträgt ± 0,3 Mikrovolt, der größte ± 10 Millivolt. Das Gerät hat ebenfalls einen Ausgang für den Anschluß eines Schreibers.

Digital-Temperaturmeßgerät

Das neue Digitalmeßgerät der Serie 60 ist besonders vorteilhaft in der Anwendung für Temperaturmessung mit Thermoelementen oder Widerstandsthermometern. Die Standard-Meßbereiche sind ausgelegt für die verschiedensten Typen von Thermoelementen und Pt100 Ω-Widerstandsfühlern zur Erfassung von Temperaturen im Bereich von − 120 bis + 1750 °C wie auch für die Messung von Spannungssignalen im mV-Bereich.



Die 3¾-Dezimalen umfassende Anzeige erfolgt auf 7-Segment-Sperry-Coplanar-Elementen. Ziffernhöhe 14 mm. Polaritäts- und Überbereichsanzeige sind standardmäßig eingebaut. Eine feste Kommastelle kann durch interne Drahtbrücken nach jeder beliebigen Dezimale gesetzt werden. Die flimmerfreien Ziffern von hoher Leuchtkraft sind auf eine Distanz bis zu 12 m und unter einem Winkel von über 45° zur Anzeigeebene gut lesbar.
Das Grundgerät ist als Schalttafelinstrument konzipiert. Es ist so aufgebaut, daß es als steckbarer Einschub von vorne aus dem Gehäuse herausgezogen werden kann. Ebenfalls sind die Stromkreise für Anpassung an Meßbereich und Eingang in Modultechnik ausgeführt. Bemerkenswert sind die tragbaren Ausführungen dieser Geräte, die speziell für die Verwendung im Labor und für Messungen im Betrieb, so z. B. für Schmelzen-Messungen in Gießereien, geeignet sind. Von dieser tragbaren Ausführung wird auch eine netzunabhängige Version hergestellt. Die für den Betrieb des Gerätes nötigen Akkumulatoren sind im gleichen Gehäuse eingebaut und können nach einer Betriebszeit von rund 6 Stunden über Nacht wieder voll aufgeladen werden. Pye Ether Limited, Zweigniederlassung Bern, 3012 Bern

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Marcel Bernheim, dipl. Chem. HTL, Ebenfeld 15, 4414 Füllinsdorf
Hansheiri Kellenberger, dipl. Chem. HTL, Botenausstraße 38, 9443 Widnau
Alfred Schmid, dipl. Chem. HTL, Rudolf-Wackernagel-Straße 77, 4125 Riehen
Josef Sonderegger, dipl. Chem. HTL, Dorfstraße 46, 8306 Brüttisellen
Werner Stiner, dipl. Chem. HTL, Weinbergstraße 44, 8802 Kilchberg
Hans Waltersperger, dipl. Chem. HTL, Nelkenstraße 20, 9202 Goßau SG
Hans Rudolf Widmer, dipl. Chem. HTL, In der Hueb, 8634 Hombrechtikon
Ernst Hungerbühler, dipl. Chem. HTL, Baslerstraße 13, 5200 Brugg
Urs Spring, dipl. Chem. HTL, Halten, 3703 Aeschi
Dieter Reinker, dipl. Chem. HTL, Rebhaldenstraße 5, 4411 Seltisberg

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

Chronik

Ehrungen

Welch-Preis. Die Robert A. Welch Foundation in Houston (Texas) hat ihren Preis zur Förderung der Chemie dieses Jahr an Prof. Dr. *Albert Eschenmoser*, Ordinarius für allgemeine organische Chemie an der ETH Zürich, verliehen. Professor Eschenmoser und seiner Arbeitsgruppe war in Zusammenarbeit mit einem Team um Robert Woodward von der Harvard-Universität in Cambridge (Massachusetts) die Vollsynthese des Vitamins B_{12} gelungen. Der Welch-Preis ist mit 75000 Dollar dotiert und wurde vom amerikanischen Ölmagnaten Roberto Alonzo Welch gestiftet.

Paul-Karrer-Medaille. Am 26. Juni 1974 wurde Prof. Dr. *Vlado Prelog*, Ordinarius für organische Chemie an der ETH Zürich, die goldene Paul-Karrer-Medaille durch den Rektor der Universität verliehen. Professor Prelog hielt anschließend den Festvortrag über «Die Chiralität als Grundlage der Stereochemie».

Die stark erweiterte Nummer 9/74 (September) der *Chimia* bringt die Vorträge, die am

Makromolekularen Symposium

des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 6./7. 6. 74 in Interlaken gehalten wurden.

Die Nummer kann beim Verlag Sauerländer AG, CH-5001 Aarau, zum Preis von SFr. 25.– + Porto bestellt werden.

Ernennungen

Universität Basel. Dr. *J. Seelig*, PD für biophysikalische Chemie, wurde zum außerordentlichen Professor ernannt.

Universität Fribourg. Prof. Dr. *A. von Zelewsky*, ordentlicher Professor für anorganische Chemie, wurde zum neuen Dekan der naturwissenschaftlichen Fakultät ernannt.

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Dr. *Willy Benoit*, Oberassistent, wurde vom Bundesrat zum außerordentlichen Professor für metallurgische Physik ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. PD Dr. *Hans-Christoph Siegmann*, Oberassistent am Laboratorium für Festkörperphysik, ist zum ordentlichen Professor für Physik ernannt worden.

SGCI-Präsidium. Dr. *Yves Dunant*, Vizepräsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Sandoz AG, Basel, wird auf den 1. Januar 1975 das Präsidium der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie an Dr. h. c. Dr. *Louis von Planta*, Präsident des Verwaltungsrates der Ciba-Geigy AG, Basel, übergeben. Dr. Dunant wurde an der Generalversammlung vom 27./28. Juni 1974 zum Ehrenmitglied der SGCI ernannt.

Europäische Konferenz für Molekularbiologie. Dr. *Ernest Andres*, Chef der Sektion für internationale wissenschaftliche Angelegenheiten des Eidgenössischen Politischen Departements, ist an der diesjährigen Tagung der EMBK zum Präsidenten dieser zwischenstaatlichen Organisation gewählt worden.

Rücktritt

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Der Bundesrat hat dem Rücktrittsgesuch von Professor *Robert Mercier*, Ordinarius für Physik, stattgegeben.

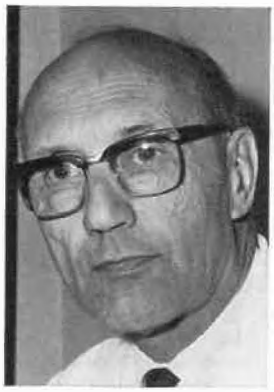
Gestorben

Professor Walter Saxer. Im Alter von 78 Jahren ist am 25. Juni 1974 Professor Walter Saxer gestorben. Er wirkte von 1927 bis 1966 als Professor für höhere Mathematik an der ETH Zürich und war von 1939 bis 1943 deren Rektor. Professor Saxer war als Mathematiker durch seine Arbeiten auf den Gebieten Analysis und Versicherungsmathematik international bekannt. Mit Tatkraft stellte er sich der Öffentlichkeit in vielen Gremien, insbesondere der Eidgenössischen AHV-Kommission, zur Verfügung.

Wie bereits in *Chimia 28* (1974) Nr. 7 mitgeteilt wurde, ist Dr. *Edwin Ziegler*, Direktor der Schweizerischen Müllereifachschule, St. Gallen, am 8. Juni 1974 in seinem 71. Altersjahr unerwartet verstorben.
Im Jahre 1903 in London geboren, besuchte er dort bis zu seinem 16. Lebensjahr die Schulen und anschließend die Gymnasien in Neuenburg und Genf, um sich nachher dem Chemiestudium zuzuwenden, welches er mit dem Doktorat als Ingenieur-Chemiker an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich abschloß. Ein ergänzender Studienaufenthalt an der Kansas State University führte ihn auf das Spezialgebiet der Getreide-Chemie, auf welchem er nach seiner Rückkehr aus den USA als Chef des getreidechemischen Laboratoriums der Firma Gebr. Bühler AG in Uzwil praktisch tätig

ilmac
6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie
4. Schweizerisches Treffen für Chemie (Vortragsreihen)
10. bis 14. September 1974 in Basel

wurde. Im Jahre 1943 übernahm er die Leitung des Forschungslaboratoriums der Firma Nestlé in Vevey, und von 1948 bis 1956 war er technischer Direktor der Firma Maggi AG in Kemptthal. Im Jahre 1957 wurde Dr. Edwin Ziegler Direktor der damals neu gegründeten Schweizerischen Müllereifachschule, deren Aufbau und Ausbau er sich bis zu seinem Ableben mit großer Hingabe gewidmet hat.
In seiner Kemptthaler Zeit wurde Dr. Edwin Ziegler Mitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. An der Generalversammlung vom 24. Juni 1950 wurde er als Mitglied des Vorstandes und an der Generalversammlung vom 22. März 1953 als Präsident des Verbandes gewählt.



Dr. Edwin Ziegler †

Seine ruhige und verbindliche Art brachte dem SChV bald wieder eine Beruhigung der inneren Wirren, in denen der Verband steckte. Neben den üblichen Aufgaben des Präsidenten lag Ziegler entsprechend seinen Neigungen die soziale Betätigung sehr am Herzen. In seine Amtszeit fällt die Betreuung der Schweizerischen Chemiker-Kammer und die Schaffung eines Berufsregisters. Beiden Institutionen war zwar kein langes Leben beschieden. Der Grund dafür lag im Lauf der Zeit und der Entwicklung des Verbandes. Daß beste Absichten die Tätigkeit des SChV in dieser Richtung bestimmten, ist unbestritten. Sie gehören zu den Verdiensten Zieglers. Dr. Ziegler (mit Dr. Rey) war in der Folge Mitautor der 1960 vom SChV herausgegebenen Schrift *Der Hochschulchemiker, eine Wegleitung für das akademische Chemiestudium.* Er trat an der Generalversammlung von 24. Juni 1956 vom Präsidium zurück und arbeitete noch bis an der Generalversammlung vom 30. Januar 1960 als Beisitzer im Vorstand mit.

Veranstaltungen

Inland

Komplexchemie – Symposium der ETH Zürich

zu Ehren von Professor G. Schwarzenbach
27. August 1974
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich, Universitätstraße 6, Hörsaal D 2

Programm

10.00 bis 10.15 Uhr: Professor L. M. Venanzi (ETH Zürich): Einführung.

10.15 bis 11.00 Uhr: Professor L. Sacconi (Universität Florenz): «Structure and Bonding in 3d-Metal Complexes with Tripod Ligands»

11.00 bis 12.30 Uhr: Allgemeine Diskussion: «Heutiger Standort und zukünftige Entwicklung der präparativen und strukturellen Komplexchemie»

14.00 bis 14.45 Uhr: Professor A. E. Martell (Texas A & M University): «Equilibrium and Kinetic Studies of Cobald-Oxygen Carriers»

14.45 bis 15.30 Uhr: Professor W. Schneider (ETH Zürich): «Eisen: vom Aquoion zum Hydroxid»

16.00 bis 17.30 Uhr: Professor S. Ahrland (Universität Lund): Allgemeine Diskussion «Heutiger Standort und zukünftige Entwicklung der Komplexchemie in Lösung»

17.30 bis 17.45 Uhr: Professor L. M. Venanzi (ETH Zürich): Schlußworte

Ausland

Bayerische Biologische Versuchsanstalt München

(Demoll-Hofer-Institut)

Abwasserbiologischer Kurs

Thema: «Abwasseruntersuchung, Abwasserbewertung und Abwasserabgabengesetz»

7. bis 11. Oktober 1974

8 München 22, Kaulbachstraße 37 (Telefon 21801, Universität München, App. 2291)

GVC/AIChE-Joint Meeting und Jahrestreffen 1974 der Verfahrens-Ingenieure

München, 17. bis 20. September 1974

Hauptveranstalter: VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

Auskünfte: Verein Deutscher Ingenieure, Abteilung Organisation, D-4 Düsseldorf 1, Postfach 1139

Berichte Informationen

Mit kernenergieveredelter Kohle aus der Krise?

Das noch visionäre, aber nicht utopische Bild einer langfristig gesicherten Energieversorgung ohne unerwünschte Nebenwirkungen durch Abwärme und Luftverschmutzung, ohne weitere «Vermastung und Verdrahtung» der Landschaft durch immer neue und größere Hochspannungsleitungen und ohne fortschreitenden Raubbau an unseren Ressourcen wurde u. a. von Fachleuten gezeichnet, die der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) am 20. und 21. Juni nach Düsseldorf eingeladen hatte. Sie sollten die Diskussion über «Nichtkonventionelle Energiesysteme» voranbringen. Unter die Lupe genommen wurden vor allem die Ersetzbarkeit von Mineralölprodukten durch die Herstellung von Sekundärenergieträgern aus Kohle, wie z. B. Methan (künstliches Erdgas), Methanol (Benzinersatz) und Synthesegas (ein Gemisch aus Kohlen- und Wasserstoff) sowie die Anwendung solcher Sekundärenergieträger.
Dabei – und das war die erklärte Absicht des Veranstalters – blieb man durchaus auf dem Boden heutiger bzw. kurzfristig anwendungsreif werdender Technologien und bemühte sich, alle Aus- und Nebenwirkungen, Randbedingungen und Querverknüpfungen des Themas Energieversorgung zu berücksichtigen, das gesamte System bis hin zu den Automobilen als Energiekonsumenten zu betrachten.
Diese Systembetrachtung schließt die jenseits der Fachkreise noch wenig verbreitete Erkenntnis ein, daß Energie in ihrer höchstwertigen Form, nämlich als elektrischer Strom, nicht mehr für Heizzwecke verwendet und damit verschwendet werden sollte. Just zu diesem Zweck aber wird Energie heute zu drei Vierteln benötigt. Doch lassen sich Wohnungsheizungen, Warmwasserversorgung, in-

dustrielle Prozesse und Verkehrsmittel weit sinnvoller (ökonomischer, rationeller) mittels geringer veredelter Energie z.B. in Form von Dampf, Heißwasser oder Gas betreiben.

Einen aussichtsreichen Weg zur Gewinnung dieser Energie eröffnet unter den deutschen Bedingungen die Kohlevergasung. Sie gestattet äußerst schonende Nutzung der Kohlevorräte vor allem bei Einkopplung von Prozeßwärme aus Hochtemperaturreaktoren in den Vergasungsprozeß. Mittels solcher «Hitzeinjektionen» von 900 bis 950 °C gelingt nämlich eine nahezu vollständige Vergasung der Kohle; in einer Versuchsanlage der Bergbauforschung in Essen, die stündlich 5 kg Kohle in Gas umwandelt, wird das Verfahren bereits erprobt. Wenn die Anzeichen nicht trügen, wird so gewonnenes Gas unter unseren deutschen Verhältnissen sogar billiger, als es Erdgas in Zukunft sein wird. Zudem wird auf Transportvorteile gasförmiger Energie hingewiesen. Durch unterirdische Rohrleitungen nämlich kann bei gleichem Raumanspruch und weit weniger landschaftsstörend ein Vielfaches von dem an Energie übertragen werden, was per Hochspannungsleitung möglich ist. Vorteilhaft wäre solches Synthesegas auch für die «Stahlkocher», da es gut zur Direktreduktion von Eisenerz taugt. Ferner läßt es sich in Methanol umwandeln, einer möglichen Alternative zu unseren heutigen Treibstoffen, oder in Methan, das weitgehend natürlichem Erdgas entspricht. Ob dies alles auch wirtschaftlich «machbar» ist, ist derzeit noch eine Frage.

Schon fast an Zauberei grenzt es für den Laien, was eine Kapazität wie der Jülicher Atomforscher Professor Rudolf Schulten einem geschlossenen Gaskreislauf an Fähigkeiten zuspricht. Der macht es nämlich möglich, die Kerntechnik – die man bisher nur zur Stromerzeugung nutzen kann – auch zur Wärmeerzeugung einzusetzen. Methan oder Erdgas wird in den geschlossenen Kreislauf eingespeist und am Reaktor erhitzt. Dabei trennen sich die Gasmoleküle, und man gewinnt chemisch gespeicherte Energie (nukleare Fernenergie). Diese gasförmige Energie ist nicht wärmer als ihre Umgebung und kann durch Rohrleitungen wirtschaftlich bis zu 100 km transportiert und dort, wo sie benötigt wird, mit Hilfe eines Katalysators wieder in Wärme mit einer Temperatur von 500 °C umgewandelt werden. Je nach Bedarf kann diese Wärme in Form von heißem Wasser oder Dampf abgegeben werden.

Am Ende dieser Entwicklung kann man sich ein Land wie die Bundesrepublik Deutschland vorstellen, das von nur 10 bis 20 Energiezentren aus mit nuklearer Fernenergie versorgt wird. Wo aus bestimmten Gründen Hochspannungsleitungen vermieden werden müssen, kann die angelieferte Wärme sogar zur Stromerzeugung genutzt werden.

Wasserstoff ist ein weiterer Sekundärenergieträger, in den die Fachwelt große Hoffnungen setzt. Ihn wie bisher durch Elektrolyse zu gewinnen, ist allerdings unter Energiegesichtspunkten unwirtschaftlich, wenn es um größere Mengen geht. Die Thermolyse, ein Verfahren zur Umwandlung von Wasser mit Hilfe von Wärmeenergie hoher Temperatur in Wasserstoff, verspricht demgegenüber weit bessere Ergebnisse. Da Wasser chemisch sehr stabil ist, ist seine Spaltung nur über mehrere Verfahrensschritte und eine Folge von Reaktionen in einem Kreisprozeß möglich. Endziel: einzig aus Reaktorwärme knapp unter 1000 °C und aus Wasser den begehrten Wasserstoff – und Sauerstoff als Nebenprodukt – zu gewinnen. Günstig anwenden läßt sich Wasserstoff als Brennstoff fast ohne schädliche Abgase zur hydrierenden Vergasung von Kohle und Ölrückständen sowie zur Direktreduktion von Eisenerzen.

Die Tagung der VDI-Fachgruppe Energietechnik ist ein Beispiel mehr, wie unzeitgemäß inzwischen die einst gehüteten Gartenzäune zwischen den Disziplinen geworden sind. Daß Wasserstoff, Methan und Methanol bei dieser Veranstaltung unter energietechnischen Aspekten auf ihre Eignung für den Antrieb von Treibfahrzeugen abgeklopft wurden, war von der Sache her notwendig und richtig. Noch ist dabei manches – z.B. aus Gründen der Sicherheit, der Giftigkeit oder der Tankgröße und -korrosion – umstritten. Das läßt sich auch für die ebenfalls behandelten Primärenergiequellen von der Sonne über den Wind bis zu den Gezeiten und der geothermischen Energie aus den Tiefen des Erdschoßes sagen. VDI

Farbstoffproduzenten koordinieren ihre Aktivitäten auf den Gebieten der Ökologie und Toxikologie

Am 21. Juni 1974 wurde in Zürich die Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry (ETAD) gegründet. Gründungsmitglieder sind die Firmen ACNA, BASF, Bayer, CIBA-GEIGY, Hoechst, Imperial Chemical Industries (ICI), Mitsubishi, Sandoz und Yorkshire Chemicals. Die neue internationale Vereinigung mit Sitz in Basel wird die großen Anstrengungen ihrer Mitglieder auf den Gebieten der Ökologie und Toxikologie koordinieren und intensivieren, um mögliche nachteilige Wirkungen einzelner Produkte der Farbstoffindustrie auf die Umwelt weiter zu verringern. Sie strebt an, Verarbeitern und Verbrauchern den in der Praxis bestmöglichen Schutz zu bieten.

Aufteilung der Aufgaben

Aufgabe des *Technischen Ausschusses* ist es, die Arbeiten in den Unterausschüssen für Toxikologie, Ökologie und Analytik zu koordinieren. Er wird auch für die Ausgabe des geplanten ETAD-Bulletins besorgt sein. Die Mitglieder des Technischen Ausschusses sind bestqualifizierte Wissenschafter mit vieljähriger Erfahrung in Farbstoff-Forschung, -Produktion und Applikation.

In den Unterausschüssen erfolgt zunächst eine gegenseitige Information über die in den einzelnen Firmen angewandten Untersuchungs- und Prüfmethoden. Es folgen die Durchführung von Ringuntersuchungen und die Auswahl oder, wenn erforderlich, die Ausarbeitung von neuen Methoden, die allen Mitgliedfirmen empfohlen werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit Angaben über ihre Aussagekraft versehen. In Anwendung der standardisierten Methoden prüfen die Mitgliedsfirmen ihre Sortimente in ihren Laboratorien in eigener Verantwortung.

Ausgewiesene Wissenschafter (Mediziner, Veterinärmediziner und Biologen) studieren im *Unterausschuß für Toxikologie* die akuten und langzeitigen Einflüsse der Farbstoffe in Tierversuchen. Sie verbessern und vereinheitlichen die toxikologischen Untersuchungsmethoden. Sie versuchen außerdem, die Wirkungen der Produkte auf den Menschen zu erfassen, und arbeiten Richtlinien aus, um die Verbraucher der Produkte vor gesundheitlichen Schäden zu bewahren. Aufgabe des *Unterausschusses für Ökologie* ist es, die Einflüsse von Farbstoffen, insbesondere auf die Biosysteme der Flüsse, Seen und Meere, zu untersuchen. Er wird geeignete Untersuchungsmethoden auswählen bzw. ausarbeiten und sich mit Fragen der Eliminierung von belastenden Stoffen in Kläranlagen befassen.

Die Unterausschüsse für Toxikologie und Ökologie bedürfen der Unterstützung durch Experten, welche den Gehalt der Verkaufsprodukte an Begleitstoffen, z.B. an nicht umgesetzten Ausgangsstoffen oder bei den Herstellungsverfahren entstehenden Nebenprodukten, analytisch erfassen. Im *Unterausschuß für Analytik* werden diese Wissenschaftler analytische Daten und Methoden austauschen und Standardmethoden bestimmen und ausarbeiten, nach denen die einzelnen Firmen ihre Sortimente überprüfen.

Ziele der neuen Institution (ETAD)

Dr. J. Benz, stellvertretendes Mitglied des Direktionskomitees der Sandoz AG und Leiter der Farben- und Chemikalienforschung, ging näher auf die Ziele und die zukünftige Tätigkeit der ETAD ein.

Die derzeit wichtigste Aufgabe der ETAD ist die Verbreiterung der wissenschaftlichen Basis für die Beurteilung und Lösung von ökologischen und toxikologischen Problemen, welche sich aus der Anwendung von Farbstoffen in den Verbraucherindustrien ergeben. In ihrem Bemühen, die Umwelt wenig belastende und für die menschliche Gesundheit risikoarme Produkte zu erzeugen, begegnen die Farbenproduzenten Schwierigkeiten. Es fehlt heute noch teilweise an einheitlichen, international anerkannten und reproduzierbaren ökologischen und toxikologischen Untersuchungsmethoden. Zusammenhänge zwischen der Konstitution einer chemischen Verbindung und ihrem physiologischen Verhalten sind kaum bekannt. Relativ geringfügige Veränderungen am chemischen Aufbau einer Substanz können deren physiologische Eigenschaften stark verändern, wie die pharmazeutische Chemie aus langer Erfahrung weiß. Beim Versuch, in

Tierexperimenten gewonnene Erkenntnisse auf den Menschen zu übertragen, ist dem Ermessen ein breiter Spielraum gegeben. Um die zur Verfügung stehende, relativ schmale wissenschaftliche Basis auszuweiten, sind eingehende und aufwendige experimentelle Arbeiten erforderlich. Ferner ist die Schaffung einer Literatur- und Gesetzessammlung notwendig. Vermehrte Bedeutung kommt künftig der Publikation der Arbeitsergebnisse zu.

Andererseits kann ETAD ihre Tätigkeit auf zahlreiche Vorarbeiten basieren. Schon seit langem haben innerhalb der einzelnen Farbenproduzenten Chemiker, Mediziner, Biologen und Analytiker sich mit aufwendigen Arbeiten um die Aufklärung der Einflüsse ihrer Produkte auf die Umwelt bemüht. So unterwerfen einige Mitgliedfirmen alle ihre Erzeugnisse einem strengen toxikologischen Testprogramm, das die Bestimmung der akuten oralen und dermalen letalen Dosis, Haut-, Schleimhaut- und Inhalationsverträglichkeiten, Sensibilisierung u.a.m. umfaßt. Für cancerogen verdächtige Produkte mußte eine neue Analytik entwickelt und stark verfeinert werden. Es ist heute möglich, gewisse Substanzen im Abwasser oder in der Luft bis zum Verhältnis 1 : 1 000 000 000 (parts per billion) nachzuweisen. Die bisherigen Bestrebungen der Farbstoffproduzenten müssen intensiviert und auf breiterer Basis weitergeführt werden. ETAD will erreichen, daß alle dieselbe wissenschaftliche Sprache sprechen und unter den Wissenschaftern in Firmen und Behörden möglichst geringe Meinungsverschiedenheiten bei der Interpretation von Untersuchungsergebnissen auftreten.

Eine wichtige Aufgabe wird es sein, die Verbindung zwischen der ETAD und der Öffentlichkeit herzustellen und auszubauen. ETAD will Richtlinien ausarbeiten, wie durch sachgemäßen Einsatz ihrer Farbstoffe Schäden an der menschlichen Gesundheit und den Biosystemen vermieden werden können. Diese Empfehlungen werden von den Mitgliedfirmen bei der Weiterleitung an Kunden und Behörden mit dem Hinweis «Nach ETAD-Methode» geprüft oder «Gemäß ETAD-Richtlinien» gekennzeichnet.

ETAD wird versuchen, das Vertrauen der staatlichen Instanzen zu gewinnen, und will ihnen Hilfe bei ihren Bestrebungen anbieten, die Gesundheit des Menschen und seine Umwelt zu schützen. Dabei glaubt sie, daß sie die staatlichen Stellen auf Grund des großen Wissens ihrer Fachleute sachkundig bei ihrer gesetzgebenden und verordnenden Tätigkeit unterstützen kann. ETAD bietet den Behörden die einzigartige Möglichkeit, vom Untersuchungsmaterial vieler führender Produzenten auf dem Gebiet der Toxikologie und Ökologie der Farbstoffe Kenntnis zu erlangen. ETAD hofft, die Gesundheits- und Umweltschutzbehörden in den verschiedenen Ländern von der Notwendigkeit überzeugen zu können, ihre Bestimmungen zu vereinheitlichen und die Approbation eines neuen Farbstoffes nicht von einer Untersuchung seiner toxikologischen und ökologischen Eigenschaften im eigenen Land abhängig zu machen, wenn die Unschädlichkeit dieses Produkts bereits in einem anderen Land glaubhaft nachgewiesen wurde. Hier drängt sich eine vertiefte Zusammenarbeit der Farbenindustrie mit nationalen und internationalen Vereinigungen und Verbänden auf.

Um alle diese anspruchsvollen Aufgaben erfüllen zu können, wird in Basel ein von einem vollamtlichen Generalsekretär geleitetes Sekretariat eröffnet. ETAD

Neuartige Stickstoffreaktion

Stickstoffmoleküle bestehen aus 2 Stickstoffatomen (N_2) und bilden rund vier Fünftel der Luft an der Erdoberfläche. Dem Chemiker sind diese Moleküle seit langem als sehr reaktionsträge bekannt. Nur unter extremen Bedingungen kann Stickstoff etwa mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff umgesetzt werden. Einige Organismen, z.B. die Knöllchenbakterien, können jedoch Stickstoff aus der Luft assimilieren, d.h. mit Hilfe von Enzymen (Fermenten) in organische Stickstoffverbindungen überführen. Auf diesem Weg bauen sich schließlich die für Leben und Ernährung von Pflanze, Tier und Mensch notwendigen Eiweißstoffe auf. In den letzten zehn Jahren konnte Stickstoff auch mit synthetischen, kompliziert aufgebauten metallorganischen Komplexen umgesetzt werden.

Kürzlich ist es im Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich im Rahmen eines Forschungsprojektes des Schweizerischen Nationalfonds gelungen, zum ersten Male nachzuweisen, daß Stickstoffmoleküle auch mit einer einfachen organischen Verbindung, dem Phenylkation ($C_6H_5^+$), reagieren. Die Versuche wurden von Dr. Robert Bergstrom in Zusammenarbeit mit Professor Heinrich Zollinger und dem amerikanischen Gastprofessor George H. Wahl durchgeführt.

Der Nachweis erfolgte dadurch, daß in Lösungen von Verbindungen, die mit schweren Stickstoffisotopen der Masse 15 (^{15}N) markiert waren, der schwere Stickstoff durch den gewöhnlichen Stickstoff (Masse 14, ^{14}N) der umgebenden Atmosphäre bei Raumtemperatur ausgetauscht wurde.

Obschon diese Reaktion selbst keine direkte technische Bedeutung hat, ist sie grundsätzlich wichtig. Sie eröffnet die Möglichkeit, Stickstoff unter einfachen Bedingungen in organischen Verbindungen einzuführen; sie ist eines der großen, grundsätzlichen Probleme des gezielten, umweltbewußten Einsatzes der Rohstoffquellen der Erde, da – vor allem auf dem Gebiete der Lebensmitteltechnologie und der Herstellung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen – bis heute sehr wenige Wege bekannt sind, Stickstoffmoleküle direkt mit organischen Partikeln umzusetzen. PKL

Umwelt: Die Mode vergeht, der Kampf geht weiter

Die Energiekrise hat plötzlich die Umweltschutzmode zu Ende gebracht. Der Kampf geht aber weiter und hat sich zum Teil in die Abfallbewirtschaftung umgewandelt.

Öffentliche Dienste sowie Industrie und Wirtschaft brauchen Spezialisten, welche die vielseitigen Probleme der Umweltsverschmutzung und Beschädigung sowie die Wieder- und Weiterverwendung von Abfällen behandeln können.

Die Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne hat sich, unter Mitwirkung der Weltgesundheitsorganisation, als Ziel gesetzt, solche Spezialisten in einem Nachdiplomkurs (also für diplomierte Akademiker) auszubilden. Dieser Kurs wird anfangs Januar 1975 beginnen und ein Jahr dauern. Er ist als intensives «Training» in interdisziplinären Arbeit gedacht und wird die Kenntnisse der Teilnehmer erweitern und verfielseitigen und ihnen die technischen, biologischen, juristischen, wirtschaftlichen und sozialen Komponenten des Umweltschutzes zu betrachten lernen.

Damit will die Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne jüngeren Akademikern und auch solchen mit mehrjähriger Erfahrung die Gelegenheit bieten, die Folgen der Technik auf den Mensch und seine natürliche Umwelt besser zu verstehen und Einsicht, in dessen, was unsere moderne Welt will sowie nicht will, zu erwerben. ETH-L

Exposition international des industries chimiques, des professions qui s'y rattachent, et de leur équipement

Paris, 6-12 juin 1974

Nous tirons du communiqué final:

Interchimie se tenait dans le cadre de la «Quinzaine Technique» avec deux autres grands salons professionnels: Europlastique et Interclima. C'est ainsi que le Parc des Expositions a accueilli près de 105 000 techniciens venus du monde entier.

Sur l'Interchimie seule tombaient 18 700 visiteurs dont près de 10% venaient de l'étranger.

Le Ier objectif du Salon était de présenter des matériels, constituants des ensembles de l'Industrie Chimique:

Sur ce point principal, l'exposition est indéniablement un succès, car elle a été le reflet total des progrès les plus récents dans l'appareillage du Génie Chimique.

Bien qu'Interchimie ne soit pas spécialement dédiée au matériel de laboratoire, quelques constructeurs avaient tenu à y présenter leurs dernières réalisations:

Il est certain que seuls les instruments de mesure – susceptibles d'être utilisés directement sur les lignes de fabrication – pouvaient attirer une large proportion de visiteurs.
En ce qui concerne l'Industrie Chimique proprement dite, il semble normal qu'elle ne trouve aucun intérêt à présenter des produits, car ceux-ci se commercialisent par des voies différentes. Néanmoins, il existe une exception: les produits qui supposent un mode d'emploi complexe adaptable à chaque client et qui exige donc une action technico-commerciale. C'est le cas, notamment, des produits pour l'industrie des Plastiques.

Conclusion: l'Interchimie 74 a remporté un bon succès de départ dans le domaine du matériel de Génie Chimique et de sa mise en œuvre, but premier de notre manifestation.
Celle-ci a d'autre part amorcé un mouvement en faveur de la présentation des procédés ainsi qu'un mouvement en faveur de la présentation de matériels physico-chimiques susceptibles d'être utilisés «on-line». P.

Mehr Sicherheit im Straßenverkehr!

Im Fischer-Taschenbuch-Verlag sind soeben die Vorträge und Gespräche des ETH-Symposiums «Sicherheit im Straßenverkehr» als Originalausgabe erschienen. Zu den Autoren gehören bekannte schweizerische und deutsche Mediziner, Psychologen und Unfallexperten; Automobiltechniker und Straßenbauingenieure; Politiker, Iuristen und Volkswirtschafter. Das 255 Seiten umfassende Taschenbuch ist instruktiv illustriert. – Die Autoren summieren das Wissen über die psychologischen und physiologischen Ursachen von Verkehrsunfällen und beleuchten zukunftsgerichtet die politischen, rechtlichen und polizeilichen Aspekte des Themas. Zum Teil sind die Artikel ergänzt mit Zahlen für die Bundesrepublik Deutschland und überarbeitet.

196 neue Doktoren der Chemie

1973 haben 196 Chemiestudenten aufgrund einer Dissertation ihren Doktortitel erlangt, wovon 154 in der deutschen und 42 in der Westschweiz.

83 Studenten haben an den eidgenössischen technischen Hochschulen promoviert (wovon 78 in Zürich und 5 in Lausanne), während 113 Doktortitel von den Universitäten verliehen wurden (Basel 27, Bern 25, Zürich 24, Lausanne 16, Genf 10, Neuenburg 6 und Freiburg 5).
Somit wäre für den Moment die «Wachablösung» der Doktoren der Chemie sichergestellt; allerdings sieht die Zukunft wegen der rückläufigen Eintrittsrate von Studenten mit Hauptfach Chemie an unseren Hochschulen nicht ganz so rosig aus. Für die kommenden zehn Jahre rechnet man in der Schweiz mit einem Ersatzbedarf von etwa 1000 Hochschulstudenten. Infochemie

Seminar über Verfahrensentwicklung

Letzthin fand erstmals ein Seminar über Verfahrensentwicklung der CIBA-GEIGY gemeinsam mit Vertretern der Kollegialfirmen Hoffmann-La Roche, Sandoz und Lonza sowie der ETH Zürich statt. Das Seminar wurde organisiert und geleitet von Prof. Dr. W. Richarz und Dr. C. Tscharner, Leiter der Verfahrensentwicklung unserer Division Kunststoffe und Additive.
Das Programm umfaßte die folgenden Themen, über die von jeder Firma ein Vertreter referierte:

- Organisation der Verfahrensentwicklung
- Methodik der Verfahrensentwicklung
- Art der Pilotierung

Von CIBA-GEIGY waren alle divisionalen Verfahrensentwicklungen sowie CIT (Chemie-Ingenieur-Technik) vertreten. Von der ETH Zürich nahmen teil: die Professoren Richarz, Bourne, Rippin, Rose sowie zwei Assistenten. Die Diskussion wurde von Prof. Dr. W. Richarz geleitet.
Diese erste Tagung dieser Art wurde von allen Teilnehmern sehr begrüßt, die Präsentationen und Diskussionen waren offen und rege. Es wurde allgemein der Wunsch geäußert, daß weitere Tagungen dieser Art folgen sollten, um spezifische Probleme der Verfahrensentwicklung zu behandeln. Die Verfahrensentwicklung wird laufend vor neue Probleme gestellt hinsichtlich Ökologie, Wirtschaftlichkeit, Sicherheit, Qualität und Rohmaterialien bestehender sowie neuer Verfahren und Produkte. *CIBA-GEIGY-Zeitung 9/74*

Bücher

Topics in Current Chemistry

Managing Editor: *F. Boschke.* Springer-Verlag, Berlin 1973. Vol. 42: *New Concepts II.* 170 pages. Bound DM 54,–. Vol. 43: *New Concepts III.* 115 pages. Bound DM 48,–.
The German title of this series is "Fortschritte der chemischen Forschung". The volume 41 entitled *New Concepts I* appeared also in 1973. There is no evidence in the present volumes of the other titles in this wellknown and excellent series. A typical example was volume 30 about nuclear quadrupole resonance, published in 1972.
Volume 42 contains three reviews. The first by Simonetta treats reaction paths using symmetry rules, based on qualitative features of the loosest bound M.O. and their continuous rearrangement. Gutman and Trinajstić discuss "Graph Theory and Molecular Orbitals". Many chemists may find it useful to read volume 1554 of the series "Que sais-je" by Sache about graph theory which is a subtle part of non-numerical topology. Scrocco and Tomasi discuss the electrostatic potential around simple molecules (such as N_2, O_3 and FNO) and around heterocyclic systems with the purpose of predicting reaction paths.
In Volume 43, Čársky and Zahradník discuss electronic spectra of radicals (i.e. non-transition group compounds in their groundstates having positive S, whereas triplet-triplet transitions are not discussed). Interesting comparisons are made with ionization energies obtained by photo-electron spectra and between visible spectra of conjugated hydrocarbons containing a differing number of electrons.
The other review by Hartmann, Lebert and Wanczek about "Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy" is of great chemical interest because this technique allows the determination of proton affinities of gaseous molecules (indicating another order of Brønsted basicity than in aqueous solution) and kinetic parameters for the reactions between a neutral atom or molecule and a positive ion. It may be noted that highly unusual species have been detected, such as the xenon (II) methyl complex $XeCH_3^+$ and SF_5^- containing sulphur (IV) whereas one cannot readily define the oxidation state of protonated molecules such as CH_5^+, N_2H^+ and ArH^+ previously detected in mass spectra.
The reader may ask what is the difference between "Topics in Current Chemistry" and "Structure and Bonding". Both are written almost exclusively in English, have Boschke as Secretary General, and have recently both acquired hard covers (which may seem slightly luxurious in view of the 115 pages of Volume 43). The main difference

seems to be that the former series appeals most to organic chemists (constituting the majority outside Scandinavia and Geneva) and the latter to inorganic and biochemists. In the present case, the title "New Concepts" is quite justified, and the two volumes can be recommended to all chemists and, in particular, those with kinetic interests. C. K. Jørgensen

Antibiotika

Von R. Reiner. XI+ 243 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1974. Flexibles Taschenbuch DM 14,80.

Dieses Taschenbuch ist für an dem Phänomen der Antibiose interessierte Chemiker, Biologen und Pharmazeuten geschrieben. Für diesen Kreis behauptet es auch seinen Platz neben anderen, schon mehr für den Spezialisten gedachten Taschenbüchern ähnlichen Zuschnitts: *Biology of Antibiotics*, Zähner-Maas, 1972; *Biochemie antimikrobieller Wirkstoffe*, Franklin-Snow, 1973; *Taschenbuch der Antibiotikatherapie*, Greuer, 1973. Besonders hervorzuheben ist die das Arbeiten mit dem Büchlein sehr erleichternde, konsequente Einhaltung des Beschreibungsschemas der einzelnen Antibiotika im «Speziellen Teil», ein Vorzug, den so manches große Standardwerk der Antibiotikaliteratur nicht besitzt. In einem «Allgemeinen Teil» werden neben Vorkommen, Nachweis und Produktion von Antibiotika vor allem die Biochemie des Wirkungsmechanismus, die diesem zugrunde liegenden Funktionen der Zelle sowie die medizinisch-pharmakologischen Grundbegriffe der Antibiotikatherapie behandelt. Im «Speziellen Teil» sind die wichtigsten chemischen, biologischen und medizinischen Daten aller zur Zeit klinisch angewandten Antibiotika besprochen. Wäre an die Stelle der veralteten Waksmanschen die moderne Definition eines Antibiotikums gesetzt worden: «Antibiotika sind Stoffe biologischen Ursprungs, die, ohne Enzymcharakter zu besitzen, in geringen Konzentrationen Wachstumsvorgänge hemmen», so hätte man die in diesem Buch etwas künstlich wirkende Gruppe der Cytostatica zwanglos in die übrigen, chemisch definierten Gruppen einbauen können. Dies tut jedoch für den obgenannten Benutzerkreis dem Wert des Büchleins, das auf knappstem Raum eine Fülle wesentlicher Daten und übersichtlicher Schemata sowie ein umfangreiches Literaturverzeichnis bringt, keinen Abbruch. J. Gruner

Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography

Von *I. Wichterle, J. Linek* und *E. Hala*. 1053 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1973. Gebunden Dfl. 125.00 (etwa US $ 45.50).

Das Buch enthält alle erreichbaren Informationen über Flüssig-Dampf-Gleichgewichte von Mehrkomponentensystemen aus der Zeit von 1900 bis Dezember 1972. Es besteht aus einem Tabellenteil, in welchem die Summenformeln der Komponenten nach dem in den *Chemical Abstracts* verwendeten Hillschen System geordnet sind: für kohlenstoffhaltige Verbindungen in der Reihenfolge C, H und übrige Elemente alphabetisch und für Verbindungen ohne Kohlenstoff alphabetische Reihenfolge der Elemente. Um ein bestimmtes System zu finden, wird die Summenformel einer beliebigen Komponente des Systems gesucht. Die übrigen Komponenten des Systems sind in der Tabelle unter der gesuchten Komponente angeführt. In einer weiteren Kolonne befinden sich Referenznummern für die Literaturangaben, welche im zweiten Teil des Buches zu finden sind (4863 Zitate). – Das Werk enthält keine Meßdaten, sondern führt lediglich zur Originalliteratur. Es wurde mit Hilfe des Computers zusammengestellt und ausgedruckt – einerseits, um es rasch auf den neuesten Stand zu bringen, und anderseits, um die Herausgabe von Nachträgen zu erleichtern. Es stellt ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für alle diejenigen dar, die sich mit Flüssig-Dampf-Gleichgewichten von Mehrkomponentensystemen und insbesondere mit Problemen der Destillation und Rektifikation zu befassen haben. H. Arm

Grundbegriffe der Biochemie

Von *H. J. Flechtner*. 2., neubearbeitete Auflage. 380 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1973. Kartoniert DM 20,–.

Dem Verfasser geht es darum, die Grundphänomene der Lebenstätigkeit und deren Zusammenhänge zu veranschaulichen. Weil die Biochemie, die nach den Stoffumwandlungen fragt, hiezu nur einen – wenn auch wichtigen – Teilaspekt liefern kann, zieht er auch die Physiologie bei. In diesem Sinn ist das Werk mehr, als der Titel vorgibt. In didaktisch geschickter Reihenfolge beginnt der Inhalt mit den Beziehungen zwischen Organismus und Umwelt. In diesem Zusammenhang werden das Wasser und die wässerigen Lösungen, die das Medium aller Lebensvorgänge darstellen, beschrieben. Unter dem Stichwort Ernährung werden im zweiten Abschnitt die biologisch wichtigen Stoffklassen vorgestellt. Ferner werden die Resorptions- und Ausscheidungsvorgänge – der Gasaustausch inbegriffen – behandelt. Der dritte Abschnitt handelt von der Energie und deren Produktion durch Abbaureaktionen. Hier werden auch Natur und Funktion der Enzyme als Biokatalysatoren besprochen. Im vierten Abschnitt wird der Stoffaufbau an den Beispielen der Proteinsynthese und der Photosynthese beschrieben. Der letzte Abschnitt schließlich stellt den Organismus als dynamisches System, das Zusammenspiel der Funktionen und die hiefür notwendigen Steuermechanismen dar. – Der Versuch, den Schwerpunkt von der Vielzahl der einzelnen Zwischenprodukte und Reaktionen abzurücken und dafür die Vorgänge in der normalen, fließenden Sprache zu beschreiben, ist geglückt. Das Buch ist daher mehr ein erzählendes als ein Nachschlagewerk. Die bildhafte Ausdrucksweise und die anschaulichen Vergleiche aus der makroskopischen Welt geben dem Ganzen eine frische Lebendigkeit, die dem Gebietsfremden ein Minimum an Vorkenntnissen abfordert, dem Eingeweihten aber manche Zusammenhänge in neuem Licht erscheinen läßt. Da manche Zeichnungen etwas altertümlich anmuten und überdies nicht immer mit dem Text harmonieren, wären einige graphische Verbesserungen zu wünschen. W. Eichenberger

Chemical Applications of Molecular Beam Scattering

Von *M. A. D. Fluendy* und *K. P. Lawley*. XII + 400 Seiten. Chapman and Hall, London 1973. Gebunden £ 8.00.

Zwei Drittel des Bandes sind unter den Titeln «Klassische Mechanik molekularer Streuung», «Molekularstrahl-Quellen», «Energie- und Zustandsselektion», «Nachweis und Messung» und «-Quantenmechanik der Streuung» einer Übersicht über die physikalischen Grundlagen von Streuphänomenen und Molekularstrahlentechnik sowie experimentellen und konstruktiven Aspekten der komplexen Meßeinrichtungen gewidmet. Die restlichen drei Kapitel «Elastische Streuung», «Reaktive Streuung» und «Inelastische Streuung» fassen die chemischen Anwendungen der Methode zusammen. Literatur-, Autoren- und Sachregister vervollständigen das sauber gedruckte und mäßig gebundene Werk. – In Summe resultiert eine überzeugende Darstellung des Entwicklungsstandes 1973 auf einem außerordentlich komplexen und anspruchsvollen, aber auch äußerst vielversprechenden Forschungsgebiet. Durch Analyse des Streuverhaltens und Messung von Reaktionsquerschnitten kollidierender Molekularstrahlen ist bereits jetzt eine überraschende Fülle von Informationen über molekulare Wechselwirkungen zugänglich; Wesentliches darf noch in Zukunft erwartet werden. Die Autoren führen durch das vielschichtige Gebiet mit bemerkenswerter sachlicher Kompetenz, sprachlicher Eleganz und durchgehend kluger Beschränkung auf das, was im Zusammenhang mit dem Thema wesentlich ist. – Die Lektüre ist sehr zu empfehlen fortgeschrittenen Studenten mit solidem physikalischen Grundwissen, die sich für chemische Grundlagenforschung interessieren, und Forschern in Physik und Chemie, die an intermolekularen Prozessen arbeiten. J. Seibl

Propagators in Quantum Chemistry

Von *J. Linderberg* und *Y. Öhrn*. 151 Seiten. Academic Press, New York/London 1973. Gebunden £ 3.50.

Der dritte Band in der Monographienreihe «Theoretical Chemistry» setzt sich zum Ziel, aufzuzeigen, wie das vor allem in der Festkörperphysik so erfolgreiche Konzept der Greenschen Funktionen auch auf das Vielteilchenproblem in der Quantenchemie angewandt werden kann. Aufbauend auf einer kurzen Einführung in die Methode der zweiten Quantisierung, werden zunächst die (zeitgeordneten) Greenschen Funktionen als Erwartungswerte von Feldoperatoren vorgestellt und deren wesentlichste Eigenschaften erläutert. Von den diskutierten Beispielen ist für den Chemiker wohl besonders auch das Hückel-Modell in dieser Propagatoren-Formulierung von Interesse. Den Abschluß der allgemeinen Theorie bildet eine sehr ansprechende und elegante Herleitung der Hartree-Fock-Näherung aus der Momentenentwicklung der Spektraldichtefunktion. Die restlichen zwei Drittel des Buches sind spezifischen Anwendungen des Propagatoren-Formalismus gewidmet: Es wird gezeigt, wie die Verallgemeinerung des Hartree-Fock-Verfahrens auf gemischte Zustände eine neuartige Behandlung der offenen Schalen bei Atomen erlaubt. Weitere Kapitel diskutieren verschiedene gebräuchliche Approximationsmethoden (CNDO u.ä.) bei nicht-orthogonalen Basisfunktionen, das Pariser-Parr-Pople-Modell sowie die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischem Feld und molekularen Systemen. Dabei macht der Abschnitt über die Diagrammethoden (Feynman-Graphen) in Anbetracht der spärlichen Anwendungen einen etwas aufwendigen Eindruck. – Der Stil des Buches ist recht knapp gehalten, so daß auch für den einführenden Teil eine gute Vertrautheit im Umgang mit dem quantenmechanischen Formalismus vorausgesetzt wird; demgegenüber richten sich die Anwendungen wohl ausschließlich an den Spezialisten. Ob die hier propagierten feldtheoretischen Methoden für die Quantenchemie wirklich das Ei des Kolumbus darstellen, wird sich allerdings (wie auch die Autoren zugeben) erst noch erweisen müssen. P. Pfeifer

Methoden der enzymatischen Analyse

Herausgegeben von *H. U. Bergmeyer*. 3., neubearbeitete und erweiterte Auflage. 2 Bände mit insgesamt 2513 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Gebunden beide Bände zusammen DM 460,– (Subskriptionspreis DM 395,–).

Vor vier Jahren erst erschien die stark erweiterte zweibändige Auflage des umfassenden Werkes über *Methoden der enzymatischen Analyse* von Bergmeyer. Als Methodensammlung konzipiert und für den Praktiker geschrieben, hat dieses Werk viele dankbare Benützer in biochemisch orientierten Instituten, Lehranstalten, Laboratorien und Betrieben gefunden. Die Vorzüge des «Bergmeyers» sind allen Eingeweihten bekannt; Inhaltskatalog und Stoffgliederung bedürfen keines weiteren Kommentars. Die Tatsache aber mag erstaunen, daß die dritte Auflage nicht nur in relativ kurzem Abstand auf die zweite folgte, sondern daß diese jüngste Ausgabe auch durch neue Kapitel der raschen Entwicklung auf dem Gebiet der Enzymologie und der klinischen Chemie Rechnung trägt. Insgesamt trugen 240 international anerkannte Wissenschafter zum guten Gelingen dieses neusten Werkes bei, doch wiederum liegt die größte Leistung beim Autor und seinen engsten Mitarbeitern, die es verstanden haben, den an Umfang erweiterten Stoff ebenso übersichtlich und konzis darzustellen, wie dies bereits in der zweiten Auflage geschehen ist. Folgende Neuerungen seien hier hervorgehoben: Die Nomenklatur und Numerierung der Enzyme wurde den Empfehlungen der «Enzyme Commission» der IUB, 1972, angepaßt. Neu sind 25 Methoden-Kapitel und weitere 30 wurden neu überarbeitet. Insbesondere wurde der Abschnitt über die allgemeine Einführung um mehr als 60 Seiten erweitert. Hier darf erwähnt werden, daß die Grundlagen der Reaktionskinetik und die Bestimmung der Michaelis- und Inhibitor-Konstanten in knapper, doch leicht verständlicher Form in die dritte Auflage aufgenommen wurden. Den neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Enzymologie wurde durch Abschnitte über Calorimetrie, Messen der Aktivitäten Träger-gebundener Enzyme und über gekoppelte Enzym-Reaktionen Rechnung getragen. Ebenso wird der Praktiker die übersichtlichen Darstellungen der in der Biochemie häufig verwendeten Tetrazoliumsalze zur Visualisierung von NAD(P)-abhängigen Reaktionen zu schätzen wissen. Ferner sei erwähnt, daß die dritte Auflage auch in bezug auf die Literaturzitate der Originalarbeiten dem neusten Stand (zum Teil bis Beginn 1973) entsprechen. Mit Sicherheit darf angenommen werden, daß der vom Autor im Vorwort zur jüngsten Auflage geäußerte Wunsch in Erfüllung gehen wird: die dritte Auflage *ist* ein echtes Laboratoriumsbuch und wird in Zukunft überall dort angetroffen werden, wo mit Enzymen gearbeitet wird. U. Brodbeck

Serumproteine

Herausgegeben von *A. Engelhardt* und *H. Lommel*. *Methodische Fortschritte im medizinischen Laboratorium*, Band I. / VIII + 230 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Gebunden DM 52,–.

Der 223 Seiten umfassende Band ist in die folgenden Kapitel unterteilt: 1. Albumine und Globuline, 2. Spezielle Proteine, 3. Paraproteine, 4. Lipoproteine, 5. Enzyme und Isoenzyme, 6. Antikörper. – Das erste Kapitel befaßt sich mit der elektrophoretischen Auftrennung humanen Serums auf Celluloseacetatfolien. Die Methode wird detailliert beschrieben, wobei auch Normwerte und Methodenstreuung diskutiert werden. Hinweise auf die klinische Bedeutung der verschiedenen Eiweißbilder werden nicht gegeben. – Das zweite Kapitel enthält Abschnitte über die quantitative Bestimmung einzelner Proteine. Das Hauptgewicht wird auf die radiale Immundiffusion gelegt (Mancini-Technik). Ein Abschnitt behandelt auch die eindimensionale Immundiffusion (Oudin), die wegen zu großer Ungenauigkeit heute praktisch nicht mehr verwendet wird; dafür fehlt die Erörterung der Laurell-Methode für die Bestimmung einzelner Proteine, welche heute als die beste gilt. Die zweidimensionale Immunelektrophorese (Modifikation der Laurell-Technik), welcher ein Aufsatz gewidmet wird, gibt zwar spektakuläre Bilder, hat sich aber in der Praxis nicht bewährt, da gerade bei quantitativen Verschiebungen eine Identifikation der einzelnen Proteine auf Schwierigkeiten stößt. Die biologische Funktion und die Eigenschaften von Präalbumin, α_1-Antitrypsin, Coeruloplasmin, α_2-Makroglobulin, Haptoglobin, Hämopexin und Transferrin werden kurz beschrieben; von einigen davon wird der klinische Wert einer quantitativen Bestimmung diskutiert. – Zwei weitere Abschnitte befassen sich mit den Möglichkeiten der Elektrophorese in Polyacrylamid. – Kapitel 3 ist den Paraproteinen gewidmet, wobei besonders auf die Diagnostik mit immunchemischen Methoden und deren Probleme eingegangen wird. – Das nächste Kapitel beinhaltet die Lipoproteinanalytik. In mehreren Abschnitten werden die Methoden zur Analyse der verschiedenen Lipoproteinämiemuster dargelegt. Agarosegel- und Celluloseacetatfolienelektrophorese werden ausführlich beschrieben. Die klinische Bedeutung der fünf wichtigsten Lipoproteinmuster wird kurz erwähnt. Eine Arbeit ist dem Nachweis von LP-X gewidmet, das in jüngerer Zeit für die Differentialdiagnose ikterischer Erkrankungen an Bedeutung gewonnen hat. – Das fünfte Kapitel behandelt die Diagnostik der Isoenzyme mit Schwergewicht auf den Untersuchungsmethoden und der klinischen Bedeutung der Lactathydrogenase. – Das letzte und umfangreichste Kapitel enthält Arbeiten über verschiedenste Antikörper, die in der serologischen Diagnostik eine Rolle spielen können. Antikörper gegen Erythrozyten, Leucozyten, Thrombozyten, gegen Zellkerne und Gewebsantigene werden beschrieben und ihre Diagnostik dargelegt. Auch eine Arbeit über den Nachweis von Au/SH-Antigen (heute als Hepatitis-B-Antigen bezeichnet) und -Antikörper findet Aufnahme in diesem Kapitel. – Der Band enthält eine Fülle von Information, die zum Teil in einem Buch mit dem Titel *Serumproteine* nicht erwartet wird. Anstelle der Kapitel über Isoenzymanalytik und Antikörper, die man eigentlich in der einschlägigen Spezialliteratur findet, wären Kapitel über Proteinchemie und Proteinbiochemie sowie über präparative Methoden vorzuziehen. Im weitern wäre eine ausführlichere Darlegung der klinischen Bedeutung der Serumproteinanalytik wünschenswert. Trotz der Einschränkungen kann der Band allen, die sich mit Proteinanalytik befassen, empfohlen werden. R. Pflugshaupt

General Heterocyclic Chemistry Series

herausgegeben von *E. C. Taylor* und *A. Weißberger*

NMR Spectra of Simple Heterocycles, von *T. J. Batterham*. 540 Seiten. Wiley Interscience, New York/London 1973. Gebunden.

Der Autor, T. J. Batterham, gebürtiger Australier, war Dozent am Department of Medicinal Chemistry der «National Australian University, Canberra». Er starb 39jährig, kurz vor der Vollendung des vorliegenden Werkes, das von seiner Frau unter Mithilfe von D. J. Brown von der gleichen Fakultät herausgegeben wurde. – Mit der Serie «General Heterocyclic Chemistry» gedenken Taylor und Weißberger ihre bekannte Buchfolge «The Chemistry of Heterocyclic Compounds», die sich mit Verbindungs*klassen* beschäftigt, durch einige mehr physikalisch oder physikalisch-chemisch orientierte Werke abzurunden. Das vorliegende Werk tut dies auf dem Gebiet des NMR über den Zeitraum von 1960 bis 1970. Das Buch ist wertvoll; stellt sich doch sehr oft das Problem, von bestimmten heterozyklischen Derivaten zu Vergleichszwecken die Spektren verwandter Verbindungen zu kennen. Diese Grundkörper sind alle vorhanden, und zwar die aromatischen wie die ganz oder teilweise reduzierten, sowie eine große Auswahl von Derivaten (Halogen, Alkyl, insbesondere Methyl, Phenyl, Carboxyl). – Es muß eine Riesenarbeit gewesen sein, diese Daten zusammenzutragen und natürlich auch auf ihren Gehalt soweit als möglich zu prüfen. Schade, von uns aus gesehen (Europa–USA), daß die Werte alle in $\tau = \ldots$ ppm angegeben sind, doch ist die Umrechnung so leicht möglich, daß dies keine Einschränkung bedeutet. – Der Aufbau des Werkes ist der folgende: N-Heterozyklen: monozyklische Systeme, geordnet nach steigender N-Zahl, erst die 6- dann die 3–7-Ringe; bizyklische Systeme (Anordnung wie im Ring-Index: 3,3–4,3–5,3–5,4–5,5-Systeme); es folgen die O-Heterozyklen mit gleichem Aufbau, die S-Heterozyklen, dann kleine Kapitel über P, As, Se, Te, B, Si-Heterozyklen und schließlich die Systeme mit 2 oder mehr verschiedenen Heteroatomen. Sehr wertvoll ist das kleine Kapitel über Korrelationen und Additivitätsregeln. Letztere umfassen die Verschiebungen einiger Grundtypen nach höherem oder tieferem Feld durch die Methyl-, die Cyan-, die Carbonyl-, die Amino-, die Nitro-, die Hydroxyl- und Methoxyl- sowie die Halogen-Gruppe. Einige Kapitel sind nicht tabellarisch, sondern nur mit den Referenzangaben zusammengestellt, so die 7-Ring-S-Heterozyklen, die Silicon-Heterozyklen und die Heterozyklen mit 2 verschiedenen Heteroatomen. Möglicherweise war das so beabsichtigt, möglicherweise ist aber auch der frühe Tod des Autors daran schuld. – Wir haben das Buch seit Januar 1974 systematisch verwendet; auch unsere Spektroskopiker verwenden es. Es sind keine Mängel zutage zu fördern. Wir freuen uns, dies melden zu können und zu konstatieren, daß der auch bei uns bekannte und als sympathischer Mensch geschätzte T. J. Batterham sich über seinen Tod hinaus ein großartiges Monument geschaffen hat.

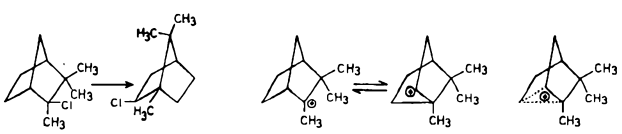
A. Marxer

Carbokationen und elektrophile Reaktionen

Von *G. A. Olah*. 160 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Broschiert DM 26,–.

1939 formulierten C. L. Wilson und Mitarbeiter (*J. Chem. Soc. 1939*, 1188) die beim Übergang von Camphenhydrochlorid *1* in Isobornylchlorid *2* in einem raschen Gleichgewicht sich befindenden entsprechenden Carbonium-ionen *3* und *4* als mesomere Spezies *5*, d.h. es wurden einer C—C-Einfachbindung Elektronen-spendende Eigenschaften zuerkannt. Die Annahme einer derartigen Stabilisierung durch Mesomerie («unclassical»; «non classical», «bridged ion») ist auf eine große Zahl von Carboniumionen (Phenoniumionen, Tricyclobutoniumionen usw.) ausgedehnt worden. Zur Frage, ob *5* in der Umlagerung *1* zu *2* ein energiereicher Übergangszustand, oder ein durch Resonanz stabilisiertes Zwischenprodukt darstellt, sind während der letzten zehn Jahre unterschiedliche Ansichten vertreten worden, die zu interessanten Diskussionen zwischen H. C. Brown und S. Winstein und deren Schulen geführt haben. Mit einem neuen Konzept über Carbokationen (dies ist ein neu eingeführter Begriff für Kationen, deren positives Zentrum ein C-Atom darstellt) hat G. A. Olah unter anderem auch diese Diskrepanzen auszugleichen vermocht. Spektroskopische Methoden und der Einsatz von sogenannten «Supersäuren» (Verbindungen, die stärker sauer sind als 100prozentige Schwefelsäure) haben zur Differenzierung der bisher unter dem Sammelbegriff Carboniumionen in der Literatur beschriebenen Spezies geführt. Nach diesen Untersuchungen können definiert werden die dreibindigen «Carbeniumionen», die durch ein sp^2-hybridisiertes, an einem Elektron defizitäres C-Atom charakterisiert sind. Daneben lassen sich Carbokationen nachweisen, die fünffach koordinierte C-Atome enthalten. Zu dieser Art von Carboaktionen gehört auch das «nichtklassische Carboniumion» des Norbornyls. Neben dieser Deutung von Umlagerungsreaktionen bringt das neue Konzept aber auch Fortschritte in den mechanistischen Erklärungen für Alkylierungen von Alkenen durch Alkane und elektrophile Reaktionen, wie Nitrierungen und Chlorierungen. – Das Buch von G. A. Olah, dem ein Übersichtsartikel in der *Angew. Chem. 85* (1973) 183 zugrunde liegt, bringt eine klar verständliche Einführung in die Differenzierung des bisher verwendeten Sammelbegriffes Carboniumionen und eine umfassende Darstellung der damit erreichten theoretischen Fortschritte.

O. Schindler



The Ionisation of Carbon Acids

Von *J. R. Jones*. VIII + 236 Seiten. Academic Press, London/New York 1973. Gebunden £ 4.80.

Die Messung des Dissoziationsgleichgewichtes zwischen Proton und Anion war in einem relativ eng begrenzten *p*K-Bereich seit Beginn dieses Jahrhunderts eine der wichtigen physikalisch-chemischen Grundlagen der theoretischen Chemie (z. B. beruht die Hammett-Beziehung ursprünglich auf solchen Werten). Die Einführung neuer Reagentien und Lösungsmittel haben den Bereich solcher Säuremessungen in den letzten Jahren wesentlich erweitert und auf solche «Säuren» ausgedehnt, in denen das dissoziierende Proton einer Bindung an ein C-Atom entstammt. Das vorliegende Buch vermittelt einen Überblick über dieses Gebiet in bezug auf experimentelle Technik, Meßmethodik und theoretische Erkenntnisse. Mit diesen Problemstellungen ist die Chemie der Carbanionen (dem nach der Dissoziation des Protones entstandenen Aniones) eng verknüpft. Auf die damit zusammenhängenden Probleme wird mit Rücksicht auf die neuesten erschienenen diesbezüglichen Monographien verzichtet. Das Buch richtet sich vor allem an den in organischer physikalischer Chemie tätigen Chemiker; aber auch für den organischen Synthetiker bedeutet das Studium einen Gewinn, wenn auch diese Aufgabe für den an mathematischen Formulierungen weniger geübten keine leichte ist.

O. Schindler

Handbook of Process Stream Analysis

Von *K. J. Clevett*. XVI + 470 Seiten. Verlag Ellis Horwood, Chichester 1974. Gebunden £15.00.

Dieses Buch beschreibt mehr als 400 verschiedene gegenwärtig im Handel erhältliche Instrumente zur Messung von Zusammensetzungen, Viskosität, Dichte, Flammpunkt, *p*H-Gehalt und verschiedenen anderen Eigenschaften von Flüssigkeitsströmen in einer Prozeßanlage. Jedes Instrument ist ausreichend detailliert beschrieben, um Vergleiche anstellen und eine Auswahl treffen zu können. Es enthält einige Kapitel von allgemeinem Interesse, z. B. Chromatographie, UV und IR, *p*H und Redox, obwohl die Ölraffinerie das Buch bestimmt (Destillationsanalyse oder Oktanzahlen z. B.), was ganz

einfach den Markt widerspiegelt. Jedes Kapitel enthält eine allgemeine Einführung in die Theorie der Methoden, gefolgt von einer detaillierten Beschreibung jedes dafür zur Verfügung stehenden Instrumentes. Ein sehr nützliches Kapitel ist dem Entwurf des Probeentnahmesystems gewidmet. – Es ist schade, daß der Autor, der sicherlich auf eine langjährige Erfahrung auf diesem Gebiet zurückblicken kann, kein einziges Wort zur Beratung des Lesers bei der Instrumente-Auswahl sagt. Natürlich ist eine Empfehlung wie «bester Kauf» unmöglich, aber einen Hinweis in der Art wie «gut, aber teuer», oder «billig, aber manchmal angemessen» hätte den Wert des Buches erhöht. – Das Buch wäre ein sehr nützlicher Bestandteil eines jeden Ingenieurbüros. Selbst das beste Büro ist kaum imstande, solch komplette technische Daten über die im Handel erhältlichen Instrumente zusammenzustellen und, obwohl es bald veraltet sein wird, wird es bei der Vorbereitung des Kaufs von Instrumenten immer noch sehr wertvoll sein. – Das Buch wäre sehr nützlich auf den Regalen der Bibliothek der Technischen Hochschule. Wenn auch die Eingangsbeschreibung der Theorie hinter jeder Methode viel zu kurz ist, um jemals für Lehrzwecke in Betracht zu kommen, so würde es dennoch den Studenten in die Lage versetzen, ein passendes Instrument als Teil seines Entwurfprojektes auszuwählen. Es ist viel zu lernen zwischen dem Vorschlag, einen bestimmten Strom zu analysieren, und der Spezifikation des Instrumentes.

L. M. Rose

Anorganische Chemie

Von *A. Cotton* und *G. Wilkinson*. Übersetzt von *H. P. Fritz*. 3., völlig überarbeitete Auflage. XVI + 1235 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Gebunden DM 88,–.

Seit dem Erscheinen der ersten englischen Fassung (1962) hat das Buch eine Spitzenstellung in der Liste der zahlreichen Chemielehrtexte behauptet. Dies gilt in hervorragendem Maße auch für die neueste Auflage, die in der wahren Bedeutung des Wortes komplett überarbeitet ist und die großen Fortschritte und neueren Entwicklungen vor allem auf dem Gebiete der metall-organischen Chemie bis 1971 berücksichtigt. Nebst vielen einzelnen Texteinfügungen enthält sie ganz neue Kapitel und verschiedene Abschnitte über grundlegende Themen wie Stereochemie und Bindung sind neu gestaltet und erweitert worden. Neu gegenüber der ersten deutschen Auflage (1967) sind ferner die Kapitel über homogene Katalyse mittels Übergangsmetallorganylen und über die Biochemie des Eisens, Kupfers, Zinks und Molybdäns. Gleichsam symbolisch für die Bedeutung dieses mathematischen Instruments beginnt das Buch heute mit einem 44 Seiten umfassenden Kapitel über Symmetrie und Struktur chemischer Verbindungen, das den früheren kürzeren Abschnitt über Elektronenstruktur der Atome ersetzt. Daß das heutige Lehrbuch noch weniger als in seiner ersten Auflage als einführender Lehrtext Verwendung finden kann, erhellt sich aus der Tatsache, daß trotz dem gewaltigen Zuwachs an Information der Umfang nur unwesentlich größer geworden ist. Das war nur unter Verzicht auf Elementares möglich. Zu bedauern bleibt, daß das ungeheuer umfangreiche Tatsachenmaterial leider oft unscheinbar im meist knappen Text versteckt ist, so daß der Informationsreichtum für denjenigen, der das Buch als Nachschlagewerk benützen möchte, in vielen Fällen nur schwer zugänglich wird. Glücklicherweise hat der Übersetzer das Inhaltsverzeichnis gegenüber der englischen Originalfassung verdoppelt.

S. Fallab

General Chemistry

Readings from *Scientific American*. 434 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1974. Broschiert US $ 6.50.

Kürzlich wurde hier eine andere, ebenfalls 1973 herausgegebene Sammlung von *Scientific-American*-Artikeln besprochen, die den Titel trägt: Organic Chemistry of Life *(Chimia 28* [1974] 375). Unser Enthusiasmus für jene Sammlung gilt auch für diese. Umfang und Aufmachung sind ganz analog. Aus dem Vorwort von J. B. Ifft und J. E. Hearst geht hervor, daß die vorliegende Sammlung vor allem als ergänzende und stimulierende Lektüre für Hörer von Vorlesungen über «General Chemistry» gedacht ist und speziell für die unter ihnen, deren Ausbildung in Chemie damit endet. Es sei gleich gesagt, daß nicht nur Studenten die Artikel mit Gewinn und Genuß lesen werden, sondern alle Naturwissenschafter, die sich für neue Entwicklungen und Möglichkeiten in der Chemie interessieren, nicht zuletzt Chemiker, welche die beruflichen Anforderungen auf ein sehr enges Teilgebiet verwiesen haben. Die ausgewählten 36 Artikel aus den Jahren 1950 bis 1973 sind wieder thematisch gruppiert:

I Chemistry: A perspective in time (2 Artikel)
II Atoms and the chemical bond (3 Artikel)
III Molecular Structure and biological specificity (4 Artikel)
IV Gases, liquids and solids (3 Artikel)
V Dynamics of chemical systems (7 Artikel)
VI Instrumental methods of analysis (4 Artikel)
VII Organic Chemistry (4 Artikel)
VIII The Chemistry of Life (9 Artikel)

10 der hier aufgenommenen Artikel finden sich auch in der Sammlung *Organic Chemistry of Life*. – Der Schlußsatz der Besprechung jener Sammlung kann für diese wiederholt werden: Jeder Freund des *Scientific American* wird auch diesen Thema-Sammelband freudig begrüßen.

Hs. Nitschmann

Metal Ions in Biological Systems

Vol. 2: Mixed-Ligand Complexes. Herausgegeben von *H. Sigel*. XII + 294 Seiten. Verlag Dekker, New York 1973. Gebunden US $ 25.25.

Die Geschichte der Entdeckung, daß Metallionen in biochemischen Systemen, sei es als wichtige Strukturelemente oder als reaktive Zentren, häufig Schlüsselfunktionen ausüben, reicht wohl weit zurück. Erst die vergangenen Jahrzehnte jedoch verzeichnen eine Art Durchbruch dieser Erkenntnis und die Entstehung einer neuen Disziplin: Bioanorganische Chemie. In der kurzen Zeit ist aber bereits ein ungeheures Tatsachenmaterial zusammengetragen worden, das der weiteren Forschung nur nutzbar werden kann, wenn es in verarbeiteter und übersichtlicher Form dargeboten wird. Dies ist in dem von H. Sigel in sechs Bänden geplanten Werk in bewunderungswürdiger Weise geschehen. Es kann sich in der jetzigen Phase allerdings nicht darum handeln, im hohen Gedankenflug die vielen Daten und Beobachtungen zu einer intuitiven Schau der wahren Zusammenhänge zu vereinen. Detailliertes Verständnis für biochemische Vorgänge, soweit dies heute schon möglich ist, erfordert eine minutiöse Erforschung aller Aspekte der an einem System beteiligten reaktiven und strukturellen Komponenten. In diesem Sinn sind die ersten vier Beiträge des vorliegenden Bandes aufzufassen: Mixed-Ligand Metal Ion Complexes of Amino Acids and Peptides von R. P. Martin, M. M. Petit-Ramel und J. P. Scharff, Structural Aspects of Mixed-Ligand Complex Formation in Solution von Helmut Sigel, Kinetic Study of the Formation of Mixed-Ligand Complexes of Biological Interest von V. S. Sharma und D. L. Leussing, Multimetal-Multiligand Equilibria: A Model for Biological Systems von D. D. Perrin und R. P. Agarwal. Es unterliegt ihnen ein wichtiges gemeinsames Problem: Die Erfassung der subtilen strukturellen und thermodynamischen Einflüsse, die für die bevorzugte Lösungsstabilität gewisser – vielleicht biochemisch relevanter – Komplexe mit gemischten Liganden verantwortlich sind. – Etwas mehr Zurückhaltung scheint dem Rezensenten beim 5. Kapitel: «Artificial Enzymes» (A. E. Martell) geboten. Derartige Bezeichnungen für niedermolekulare Metallchelate, von deren Reaktionen man sich Einblicke in den Mechanismus der Wirkungsweise von Metallenzymen erhofft, entsprechen oft nur einem Wunschdenken, denn biochemische Funktionen und Mechanismen sind meist so komplex und differenziert, daß sie durch derart einfache Modelle nicht wirklich simuliert werden können. Außerdem eilen erstaunlicherweise auch häufig die dem komplizierten macromolekularen System abgewonnenen Forschungsresultate den manchmal nicht weniger mühsamen Modellstudien weit voraus.

S. Fallab

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. 12, 86. Jahrgang, Zweites Juni-Heft 1974: Die Chemie der Hydroxamsäuren und N-Hydroximide, L. Bauer und O. Exner. – Materietransport in Festkörpern, G. H. Frischat.

Nr. 13, 86. Jahrgang, Erstes Juli-Heft 1974: Übergang zu nichtmetallischem Verhalten in expandierten flüssigen und gasförmigen Metallen, F. Hensel. – Gleichgewichts- und Transporteigenschaften niedrigschmelzender Salze, J. Richter.

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, 46. Jahrgang, Juni 1974: Aufbau und Anwendung der elektrischen Begleitheizung, F. Botthof. – Korrosion an Schweißnähten nichtrostender austenitischer Stähle, K. Risch. – Erfahrungen mit geschweißten Titan-Rohren, K. Rüdiger und J. Lindemann. – Experimentelle Untersuchung der Kennwerte des Systems Isobuten/Schwefelsäure im Blasensäulenreaktor, H.-P. Wirges und H.-J. Warnecke. – Synopse: Begleitheizungen für Rohrleitungen, H. Wetz. – Gestaltung von Dampf- und Kondensatnetzen, E.-O. Jochmann. – Explosionsschutz und Temperaturverhalten von elektrisch beheizten Rohrleitungen, G. Meier. – Konstruktion, Fertigung und Systembauweise von Mangelrohrleitungen, F. Jasper.

Nr. 13, 46. Jahrgang, Juli 1974: Technik der Planung, Konstruktion, Beschaffung und des Baues chemischer Anlagen, H. Bender. – Wechselspiel zwischen Hersteller und Auftraggeber bei der Abwicklung schwerer Apparatekomponenten, L. Zwingenberger. – Abwicklung von Großanlagen im Ausland am Beispiel des «Gujarat Aromatics Project», C. Coupette. – Wechselbeziehungen zwischen Anlagetechnik und Apparatekonstruktion, H. Schwind. – Anpassung der Energieversorgung an die Erfordernisse chemischer Großanlagen, B. Frank. – Für die Berufspraxis: Teilchengrößenanalyse, B. Koglin, K. Leschonski und W. Alex. – *Synopse:* Das Schwingungsverhalten von Erdgas-Diffusionsflammen, R. Hatami. – Zur Dekontaminierung von Stählen, H. Sorantin und E. Huber. – Zur Auswertung von Merkmalverteilungen mit Hilfe von Computern am Beispiel der Korngrößenverteilung von Braunkohlenhaufwerken, H.-G. Schäfer und U. Wesemann. – Modell zur Extraktion von Kunststoffgranulat mit Flüssigkeiten, S. Sridhar und H. Hartig. – Impuls-, Stoff- und Wärmeaustausch in turbulenten Gasstrahlen stark veränderlicher Dichte, H. Eickhoff.

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, 98. Jahrgang, Juni 1974: Wie elementar sind eigentlich Elementarteilchen? W. Dittrich. – Materie im Raum zwischen den Sternen, M. Grewing. – Chemische Aspekte von meteoritischer und lunarer Materie, O. Müller. – Zerfallprodukte ausgestorbener Radionuklide und ihre Bedeutung für die Kosmochemie, T. Kirsten. Die Entstehung der Edelsteine – im Rahmen der Gesteinsbildung in der Natur, H. Bank und G. Ch. Amstutz. – Anreicherungen von Elementen zu Rohstoffen im marinen Bereich, H. Bäcker und M. Schoell. – Geologie und Geochemie von Kalksteinen und deren Einsatz in der Steine- und Erden-Industrie, H. Bottke. – Zur Geochemie des Erdöls, H.-J. Neumann und I. Rahimian.

CZ – Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredaktuer: 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, 3. Jahrgang, Juni 1974: Abwasserreinigung durch das *Katox*-Fällungsverfahren, G. Wysocki und B. Höcke. – Mechanische und biologische Aufbereitung von Abwässern der Kartoffelverarbeitenden Industrie, J. Bernard und P. Kanow. – Eine verschleißarme elastische Stoffbüchsenpackung, K. Wisseroth. – Einige Techniken und Anwendungen der holographischen Durchlichtinterferometrie, W. Panknin. – IR-Spektroskopie – apparative Methoden für die chemische Forschung, E. Knözinger. – Ein neues 200/1200-nm-Fluoreszenz-Spektrophotometer mit Quantenkorrektur, H.-D. Schulze.

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, 61. Jahrgang, Juni 1974: Windbeobachtungen in der Mesosphäre und der unteren Jonosphäre, W. Diminger, G. Rose und H. U. Widdel. – Neurobiologische Aspekte der Morphin-Abhängigkeit, A. Herz und J. Bläsig. – Towards Three-dimensional «Electron Microscopy» at Atomic Resolution, W. Hoppe. – Die diffuse kosmische Gamma-Strahlung, V. Schönfelder. – Zur Frage der Uran-Anreicherung mit Lasern, F. P. Schäfer. – Die elektrische Volumenmessung von Blutzellen bei der Erythropoese, bei Rauchern, Herzinfarkt- und Leukämiepatienten sowie von Leberzellkernen, G. Ruhenstroth-Bauer und Mitarbeiter. – Zellfreie Bildung eines Replikationsenzyms, H. Jockusch.

verfahrens-technik. Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußgold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 6, 8. Jahrgang, Juni 1974: Simultane Methoden zur Anlagebilanzierung, G. Emig, F.-R. Kappler, M. Köppner. – Schadenverhütung in chemisch-technischen Industrien, F. Hearfield, T. A. Kantyka. – Leistungsvergleich zwischen Schlitz- und Lochdüsen bei der Trocknung von flächigen Gütern, Chun Sik Lee. – Verwendbarkeit von stahldrahtverstärkten Leichtmetallen für Druckbehälter. Teil II: Wirtschaftliche Voraussetzungen, K. Stade. – Sicherheitstechnik und Nachbarschutz an Abgasfackeln, R. Schwanecke. – Modifiziertes, mehrstufiges Entspannungsverdampfungsverfahren mit flüssigem Wärmeträger zur Volumenreduktion wäßriger Abfälle, R. Rautenbach und H. Hoeck. – Mehrparametrische Optimierung von Chemieanlagen, R. G. Ketchum.

Präparative Makromolekulare Chemie

Am 6. und 7. Juni 1974 hielt der Schweizerische Chemiker-Verband in Interlaken, dem herrlich zwischen zwei Seen im Berner Oberland gelegenen Kurort, sein

5. Internationales Makromolekulares Symposium

ab.* 20 geladene Referenten sprachen zum obengenannten Thema. Die Vorträge waren nach ihrem Inhalt in fünf Gruppen aufgeteilt und folgenden Teilgebieten gewidmet:

Allgemeines	(4 Vorträge)
Biosynthese	(3 Vorträge)
Fasern	(4 Vorträge)
Elastomere	(4 Vorträge)
Kunststoffe	(5 Vorträge)

Fachlich war das Symposium durch ein Wissenschaftliches Komitee vorbereitet worden, dem folgende Herren angehörten: Prof. Dr. H. Batzer, Basel (Vorsitzender); Prof. Dr. F. Held, Pfäffikon; Prof. Dr. H. Hopff, Küsnacht; Prof. Dr. P. Pino, Zürich, und Dr. J. Druey, Basel.
Die Redaktion der *Chimia* freut sich, den Lesern der Zeitschrift in diesem Heft sechzehn der gehaltenen Vorträge in ungekürzter Fassung und vier wenigstens als Kurzreferate vorlegen zu können.

* Siehe auch den «Tagungsbericht» auf S. 589 dieses Heftes.



I Allgemeines

Einige Entwicklungslinien in der Polymerchemie

Von R. C. Schulz*

Summary

Some topical problems from the field of preparative polymer chemistry are described as a result of preceding development stages and their reciprocal relations are discussed.
Polycondensation and polymerization products are developing towards a higher order of the macromolecules. This may refer to more regular arrangements of the basic units (i.e. sequences of linkage) or of the comonomers. It is shown which fundamental possibilities exist today. A more regular structure as to number and length of side chains, network, pore size, and pore distribution is intended also with crosslinked polymers. Concerning polyadditions it is attempted to obtain new polymers with specific properties by varying the basic materials and experimental technique. The application of other addition reactions results in new types of polymers. Apart from these classical polyreactions there are, however, numerous new polyreactions leading to the formation of macromolecules by completely different mechanisms. The following examples are

* Prof. Dr. Rolf C. Schulz
Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
Alexanderstraße 24
D-61 Darmstadt

discussed: Polymers by photocyclo-addition, metathese-reaction, oxydative coupling, N-alkylation, and Wittig reaction.
The second paragraph is to show how different polymers with specific functional groups are evolving from the basic conception of ion-exchange resins. These polymers may be classified under the notions: "Polymer reagents", "polymer catalysts", "polymer complexing agents", "enzyme resins", and "affinity resins". The reactivity of certain polymers opens them new applications out of which only the medical/pharmaceutical sector is mentioned here. This may roughly be classified into polymers as surgical or orthopaedic materials, pharmaceutical agents, and galenics.

Einleitung

Die folgenden Ausführungen stellen einen Versuch dar, anhand einiger ausgewählter Beispiele den derzeitigen Stand der Polymerchemie skizzenhaft zu umreißen. Um deutlich zu machen, wie sich im Laufe der letzten Jahre die Problemstellungen verschoben, neue Gesichtspunkte auftauchten oder allgemeinere Prinzipien erkennbar wurden, sollen augenblicklich im Vordergrund stehende Schwerpunkte als Ergebnis vorausgegangener Entwicklungsstufen dargestellt werden. Es erscheint daher zweckmäßig, an altbekannte Vorstellungen, Begriffe und Methoden anzuknüpfen, jedoch ohne einen historischen Rückblick zu versuchen. Entsprechend dem Generalthema des vom Schweizerischen Chemiker-Verband organisierten 5. Internationalen Makromolekularen Symposiums beschränkt sich die Darstellung auf die Aspekte der präparativen Makromolekularen Chemie*. Die Einzelthemen sind so ausgewählt, daß sie einerseits Bezug zu den anderen Vorträgen des Programms haben und möglichst deren inneren Zusammenhang verdeutlichen, andererseits aber inhaltlich nicht zu Überschneidungen führen. Im 1. Teil des Vortrags sollen alte und neue Methoden zum Aufbau von Makromolekülen behandelt werden, der 2. Teil ist solchen Polymeren gewidmet, die infolge besonderer Reaktionsfähigkeit neue Anwendungsgebiete erschlossen haben. Wegen der besonderen Bedeutung soll schließlich noch kurz auf die Einsatzmöglichkeiten von Polymeren im medizinisch-pharmakologischen Bereich eingegangen werden.

1 Polyreaktionen

Nach dem derzeitigen Sprachgebrauch bezeichnet man die Gesamtheit aller Reaktionen, die zur Bildung von Polymeren führen, als «*Polyreaktionen*», und zwar ganz unabhängig vom *Reaktionsmechanismus*. Bezüglich des Mechanismus unterscheidet man zwischen Stufenreaktionen und Kettenreaktionen. Im folgenden sollen der üblichen Einteilung folgend der Reihe nach die Polykondensationen, Polymerisationen und Polyadditionen besprochen werden; diese drei Aufbaureaktionen könnte man als die *klassischen Polyreaktionen* bezeichnen. Anschließend sollen einige *neue* Polyreaktionen geschildert werden, die auf anderen chemischen Reaktionen beruhen als die klassischen Polyreaktionen; dem Mechanismus nach sind sie fast alle den Stufenreaktionen zuzuzählen.

* Auf eine andere Betrachtung von Flory[1] über den Stand der makromolekularen Wissenschaft sei hingewiesen.

a) *Polykondensationen*

Die Polykondensationen gehören zu den ältesten Darstellungsmethoden für Makromoleküle und spielen auch heute noch eine überragende Rolle in der Technik; dem Mechanismus nach handelt es sich um Stufenreaktionen. Nach dem Bau der Makromoleküle kann man zwei große Gruppen unterscheiden, nämlich die linearen Polykondensate (wichtigste Beispiele: Polyester und Polyamide) und die vernetzten Polykondensate (wichtigste Beispiele: Phenol-Formaldehyd-, Phenol-Melamin-Harze, Epoxidharze).

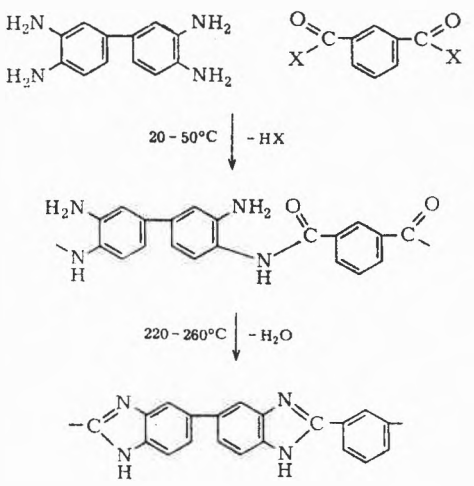
Im Bereich der Polyester, Polyamide und Epoxidharze lag der Schwerpunkt der Entwicklung auf der Synthese neuer Ausgangsstoffe, auf der Verbesserung bekannter Synthesen, in der Anpassung der Syntheseverfahren an die sich laufend verändernde Rohstofflage und schließlich auch in der Optimierung der technischen Verfahrensschritte. Gerade durch Variation in den Komponenten sind erhebliche Fortschritte bezüglich der Anpassung der Eigenschaftskombinationen an gezielte Einsatzgebiete erreicht worden. In der Entwicklung zeichnen sich deutlich zwei Trends ab, nämlich die Herstellung

1. mehrsträngiger Polymerketten und
2. sequenzierter Polykondensate.

a1 *Makromoleküle mit mehrsträngigen Polymerketten* stehen ihrem Molekülaufbau nach etwa zwischen den linearen und den verzweigten Polymeren. Wie leicht einzusehen, ist bei band- oder leiterartigen Molekülstrukturen die Kettenbeweglichkeit erheblich eingeschränkt, was sich selbstverständlich auf die physikalischen Eigenschaften wie Löslichkeit, Erweichungsbereiche, Glastemperaturen usw. auswirkt. Außerdem müssen bei Leitern mindestens zwei Bindungen gespalten werden, um einen Kettenabbau zu bewirken[2]. Daher ließen solche Polymere gute thermische Beständigkeit erwarten. Allerdings stießen die Versuche zur Herstellung derartiger Molekülstrukturen zunächst auf große Schwierigkeiten.

Lange Zeit galt als uneingeschränktes Prinzip der Polymerchemie, daß bifunktionelle Ausgangsstoffe zu linearen Makromolekülen, tri- oder tetrafunktionelle zwangsläufig zur Vernetzung führen. Durch Arbeiten von Marvel[3] wurde erstmals gezeigt, daß dieser Grundsatz nicht allgemein gilt und man bei geeigneter Wahl auch mehrfunktionelle Komponenten zu linearen aber versteiften Polykondensaten umsetzen kann und dadurch temperaturbeständige Polymere erhält.

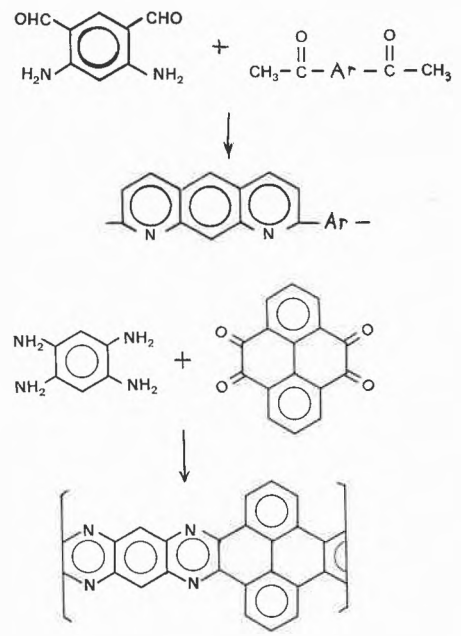
Nachdem dieses Prinzip erkannt war, setzte eine lebhafte Forschungstätigkeit in dieser Richtung ein und führte zu einer Vielzahl neuer Polykondensate mit annellierten Ringsystemen oder Heteroaromaten als Bestandteile der Hauptkette.



(1)

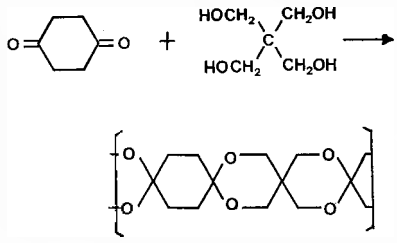
Viele dieser Polymeren haben sehr gute Temperaturbeständigkeit. Es ist nicht möglich, auf die große Zahl von Polymeren einzugehen, die nach diesem Schema aufgebaut wurden[4]. Zur Erläuterung des Prinzips sei auf neueste Arbeiten von Stille[5] hingewiesen, in denen die Polyfunktionalität der Ausgangsstoffe und die bandartige Struktur der Polymeren besonders deutlich wird.
Ein ganz anderer Typ von bandartigen Polykondensaten, nämlich die von Bailey[6] studierten Spiropolymeren, sollen hier nur kurz erwähnt werden.

a 2 *Sequenzierte Polykondensate.* Das übliche Verfahren, um Copolykondensate herzustellen, besteht, ähnlich wie bei den Copolymerisationen, darin, mit entsprechenden Mischungen der verschiedenen Ausgangskomponenten in üblicher Weise die Polykondensation durchzuführen.
Dem molekularen Aufbau nach sind die entstehenden Produkte als statistische Copolymere zu bezeichnen. Es ist selbstverständlich, daß regelmäßig gebaute Copolykondensate, in denen die verschiedenen Grundbausteine in regelmäßiger Folge aneinandergeknüpft sind, wesentlich andere Eigenschaften haben können. Die überzeugendsten Beispiele liefert uns die Natur in der Mannigfaltigkeit der Proteine mit ihren wohldefinierten Aminosäuresequenzen. Von dieser Seite kam wohl auch der Anstoß zur Suche nach effektiven Methoden, um derartige sequenzierte Polymere aufzubauen. Einen Durchbruch in dieser Richtung stellte die von Merrifield[7] eingeführte schrittweise Verknüpfung von Aminosäuren an festen polymeren Trägern dar. Dieses Prinzip hat sich innerhalb bestimmter Grenzen hervorragend bewährt und wurde bald mit einigen Varianten auch zum Aufbau anderer Polykondensate mit definierter Folge von verschiedenen Grundbausteinen eingesetzt (z. B. bei Polynukleotidsynthesen).



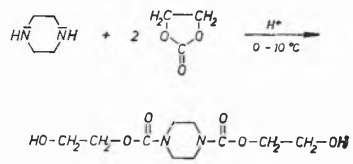
(2)

(3)



(4)

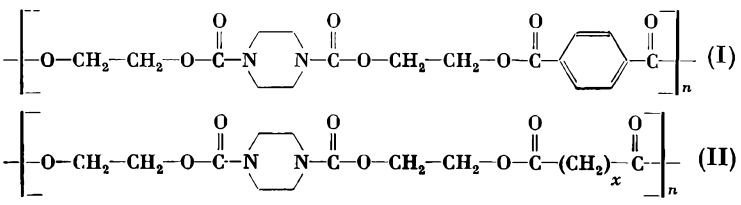
In allen diesen Fällen handelt es sich aber um eine Sequenzierung der Grundbausteine; d. h. verschiedene Monomerbausteine sind in bestimmter Reihenfolge über gleichartige Bindungen verknüpft. Bei Polykondensaten, wie bei allen Heterokettenpolymeren, ist aber (im Gegensatz zu den Isokettenpolymeren, deren Hauptketten nur C–C-Bindungen enthalten) auch eine Sequenzierung nach den Bindungsarten der Grundbausteine möglich, d. h. also ein regelmäßiger Wechsel zwischen z. B. Ester- und Amidbindungen. In neuerer Zeit widmet man solchen Polykondensaten wachsende Aufmerksamkeit. Prinzipiell geht man dabei immer so vor, daß die eine der beiden Bindungsarten schon in den Ausgangsstoffen vorgegeben ist und durch die Polykondensation die andere Kettenbindung geknüpft wird. Auf diese Weise kann man grundsätzlich beliebige Folgen von Amid-, Ester-, Äther- usw. -gruppen herstellen. Eine wichtige Bedingung ist allerdings, daß durch die Polyreaktion die in den Monomeren vorgegebenen Bindungen nicht verändert werden und z. B. keine Umesterungen, Umamidierungen, allgemein keine sogenannten Transreaktionen eintreten. Da im Rahmen dieses Symposiums von anderen Autoren[8] über sequenzierte Polykondensate berichtet wird, soll hier nur ein Beispiel aus dem eigenen Arbeitskreis erwähnt werden[9]. Durch Umsetzung von Pi-



(5)

perazin mit Äthylencarbonat unter sehr milden Bedingungen erhält man ein Diol, das zwei Urethangruppen enthält.

Dieses kann nun nach den üblichen Verfahren in der Schmelze in Lösung oder auch an Grenzflächen mit Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäuredichloriden umgesetzt werden. Man erhält Polyester-Urethane folgenden Typs:



(I)

(II)

Dieses Beispiel sollte nur das Prinzip veranschaulichen, das in vieler Hinsicht Variationen erlaubt.

b) *Polymerisationen*

Bei dieser Polyreaktion, die nach einem Kettenmechanismus verläuft, ist die Entwicklung über viele Jahrzehnte hindurch im wesentlichen gekennzeichnet durch die Suche nach neuen Monomeren oder der Verbesserung bekannter Syntheseverfahren sowie durch das Studium der Initiatoren und der Elementarschritte. Ausgehend von den Erkenntnissen über radikalische Initiatoren, wurden die Redoxsysteme[10] entwickelt, die methodisch einen großen Fortschritt brachten. Parallel dazu wurden die kationischen[11] und anionischen Katalysatoren erforscht.

Als besonderer Markstein ist hier zu nennen die von Szwarc[12] entdeckte anionische Polymerisation, die zu sogenannten «lebenden Polymeren» führt. Diese Initiatoren sind nicht nur Gegenstand intensiver Grundlagenforschung, sondern haben auch sehr schnell Eingang in die Technik gefunden. Interessante neue Varianten in der Anwendungsform der Alkalimetallinitiatoren sind der Einsatz von z.B. Kalium-Graphit oder Alkali-Kronenäther-Cryptate[13]. Die dritte sehr wichtige Gruppe von Initiatoren sind die Mischkatalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ[14]. Hier sind viele Kombinationen mit teilweise sehr spezifischen Wirkungen möglich. Da anderenorts detaillierte Übersichts- und Fortschrittsberichte zu diesem Thema existieren, kann hier auf eine weitere Behandlung verzichtet werden.

Drei Problemstellungen im Zusammenhang mit Polymerisationsreaktionen verdienen besondere Erwähnung: geordnete Copolymerisation, regelmäßige Netzwerkstrukturen und Polymerisationen orientierter Monomerer.

b1 *Geordnete Copolymere.* Copolymere spielen seit jeher eine ganz hervorragende Rolle bei der praktischen Verwendung der Polymeren. Lange Zeit hat man sich bei der Herstellung an die Möglichkeiten gehalten, die durch die spezifischen Reaktivitäten, ausgedrückt durch die Copolymerisationsparameter der jeweiligen Monomerpaare, gegeben waren; d.h. man bewegte sich im Rahmen des Q-e-Schemas. Als man erkannte, daß die Eigenschaften der Copolymeren aber nicht nur von der Bruttozusammensetzung, sondern u.U. auch sehr wesentlich von der Aufeinanderfolge der Grundbausteine abhängen, setzte eine systematische Suche ein, nach Wegen, um unter Umgehung der Reaktivitätsparameter Copolymere mit geordneter Struktur, d.h. mit bestimmten regelmäßigen Sequenzen, Cerzustellen; z.B. alternierende 1:1- oder 2:1-hopolymere, oder allgemeiner Copolymere, in denen die Grundbausteine nach einem bestimmten Verteilungsmuster angeordnet sind. Nach dem derzeitigen Stand des Wissens lassen sich drei grundsätzliche Möglichkeiten erkennen.

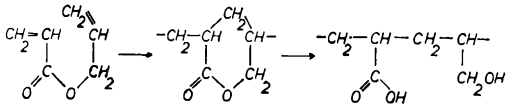
(i) In einem zunächst statistischen Copolymeren werden durch nachfolgende Reaktionen die Grundbausteine durch Platzwechselvorgänge so umgeordnet, daß es zu einer gleichmäßigeren Verteilung kommt; selbstverständlich ist dieses Verfahren nicht auf Polyvinylverbindungen anwendbar, sondern nur auf Heterokettenpolymere, wie z.B. Polyacetale[15] oder Polyester.

(ii) Durch Verwendung besonderer Initiatoren, die offenbar an das wachsende Kettenende in bestimmter Weise komplexiert sind, gelingt es, aus einem vorgelegten Monomergemisch die einzelnen Monomeren in regelmäßigem Wechsel anzulagern. Das gilt u.U. auch für die Herstellung alternierender Stereocopolymerer[16].

(iii) Die beteiligten Monomeren werden vor Eintritt in die Polymerisationsreaktion in einen bestimmten stöchiometrischen und/oder räumlichen Kontakt gebracht, so daß beide Monomere als Ganzes in die Wachstumsreaktion eintreten und damit zwangsläufig in einem bestimmten Monomerverhältnis und einer definierten Anordnung in das Makromolekül eingebaut werden. Die Verknüpfung der beiden Monomeren vor der Polyreaktion kann auf verschiedene Weise erfolgen:

1. Durch eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung. Sind die betreffenden Monomeren von sich aus nicht befähigt zur Komplexbildung, so kann man durch Zusatz von Verbindungen, die selbst nicht polymerisieren und auch nicht Initiatoren sind, die Komplexierung des Monomerenpaares begünstigen. Nach dem Wachstumschritt wird dieser Hilfsstoff wieder freigesetzt. Ausgehend von diesem Gedanken, hat Gaylord[17] eine große Zahl von neuartigen Copolymerisationen studiert.

2. Die beiden Monomere werden zunächst kovalent verknüpft, und nach der Polymerisation wird diese Verknüpfung gegebenenfalls wieder gelöst.



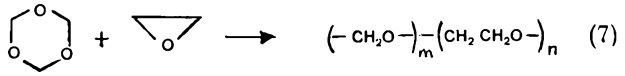
(6)

Da die erstgenannten Möglichkeiten an anderer Stelle behandelt werden, soll im folgenden das letztgenannte Prinzip, nämlich die hauptvalenzmäßige Verknüpfung der beteiligten Monomeren, an je einem Beispiel aus dem Bereich der Vinylpolymerisation und der ringöffnenden Polymerisation geschildert werden.

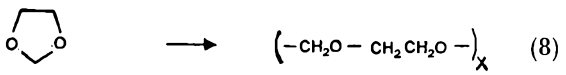
Wie die Copolymerisationsparameter zeigen, bilden Acrylsäure und Allylalkohol statistische Copolymere. Verknüpft man beide Komponenten durch Veresterung, so bildet dieses Vinylmonomere durch Cyclopolymerisation[18] ein Polymerisat, das nach Verseifung ein 1:1-Acrylsäure-Allylalkohol-Copolymeres ergibt [siehe Gleichung (6)].

Sicher ist diese Arbeitsweise nur auf ausgewählte Fälle beschränkt; sie kann aber u.U. ein brauchbarer Weg sein, um die durch die Copolymerisationsparameter gegebenen Grenzen zu überschreiten.

Der gleiche Grundgedanke läßt sich auch auf ringöffnende Polymerisationen übertragen. Copolymerisiert man CH_2O in Form von Trioxan mit Äthylenglykol in Form von Äthylenoxid, so erhält man statistische Copolymere aus Methylen- und Äthylenoxid-Grundbausteinen. Stellt man aber zunächst eine monomere Verbindung her, die diese beiden Grundbausteine im Verhältnis 1:1 enthält, wie in Dioxolan, so ergibt die ringöffnende Polymerisation ein streng alternierendes 1:1-Copolymerisat [siehe Gleichungen (7) und (8)].



(7)

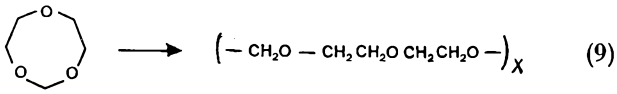


(8)

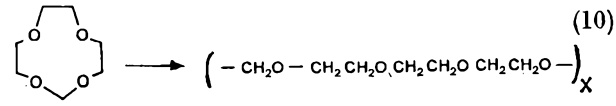
In Fortführung dieses Gedankens haben wir die Polymerisation von Trioxocan studiert, einem Monomeren, das 1 Molekül CH_2O und 2 Moleküle Äthylenoxid enthält[19]. In der Tat erhält man ein Copolymeres mit der Sequenz 1 Methylenoxid – 2 Äthylenoxid – Grundbausteine.

Auch die nächsthöheren Ringhomologen mit 11 und 14 Ringgliedern sind darstellbar und bilden bei der ringöffnenden Polymerisation die entsprechenden 1:3- bzw. 1:4-Copolymeren[19] [siehe Gleichungen (9) und (10)].*

b2 *Vernetzung.* Vernetzte Polymere erhält man entweder durch chemische oder physikalische Behandlung linearer Polymerer oder durch statistische Copolymerisation in Gegenwart einer Divinylverbindung. Hierbei entstehen immer inhomogene Netzwerke. Diese genügen für bestimmte Verwendungen nicht den Anforderungen, und man entwickelte daher Verfahren zur Gewinnung sogenannter «makroporöser Netzwerke».[20] Die neueren Forschungen zielen darauf ab, definiert vernetzte Gelstrukturen herzustellen, d.h. makromolekulare Netzwerke mit möglichst einheitlichen Abständen der Vernetzungspunkte, der Länge der Netzbögen, der Größe und Verteilung der Poren, usw.



(9)



(10)

Eine Möglichkeit besteht z.B. darin, zunächst durch radikalische[21] oder anionische[22] Polymerisation einer Divinylverbindung hochvernetzte Mikrogele mit einer hohen lokalen Konzentration von Doppelbindungen bzw. lebenden Kettenenden herzustellen. Diese reaktiven Kolloidteilchen werden bei einer anschließenden Polymerisation einer Monovinylverbindung einpolymerisiert und stellen die Knotenpunkte des Netzwerkes dar. In diesem Zusammenhang sei auch auf Untersuchungen über definiert verzweigte Polymere, die sogenannten Kamm- und Stern-Polymeren, hingewiesen.

b3 *Polymerisation orientierter Monomerer.* Obwohl die weitaus meisten radikalischen und ionischen Polymerisationen in flüssiger Phase durchgeführt werden, hat man schon seit langem versucht, die Monomeren zunächst räumlich zu fixieren und erst dann die Wachstumsreaktionen auszulösen.

Der experimentell einfachste Fall ist die Polymerisation kristalliner Monomerer[23, 24], mit dem Ziel, das Kettenwachstum in dem durch das Kristallgitter gegebenen Richtungen ablaufen zu lassen. Obwohl hierüber sehr viele Untersuchungen ausgeführt wurden, ist das angestrebte Ziel, nämlich auf diese Weise kristalline Polymere zu erhalten, nur in Ausnahmefällen erreicht worden.

Eine andere Möglichkeit zur Vororientierung der Monomeren besteht darin, sie als Gastmoleküle in Fremdgitter einzuschließen, z.B. in Harnstoff, Thioharnstoff[25] oder Perhydrotriphenylen[26]. Tatsächlich erhält man dabei Polymere mit besonderer Taktizität oder sogar optisch aktive Polymere[27], ein überzeugendes Beispiel dafür, daß die räumlich geordnete Umgebung der Monomeren die entstehende Polymerstruktur prägen kann. Auch in das Schichtgitter anorganischer Verbindungen, wie z.B. Montmorrillonit, eingeschlossene Monomere wurden polymerisiert[28]. Diese Art der Polymerisation hat zwar zur Zeit noch keine praktische Bedeutung, aber anknüpfend an solche Versuche entwickelte

* Das gleiche Prinzip wurde auch von Calderon[43] zur Herstellung von geordneten Copolymeren durch Metathese angewandt.

Katchalski[29] sehr bemerkenswerte Vorstellungen über präbiotische Synthesen von Biopolymeren.

Es gibt auch Versuche, Monomere zunächst an gelöste Polymere chemisch zu binden[30] oder zu assoziieren[31,32] und erst, nachdem sie sich in dieser Weise in fixierten Lagen befinden, zu polymerisieren. Man konnte zeigen, daß tatsächlich in einigen Fällen Merkmale der polymeren Matrize sich auf die entstehenden Makromoleküle abbilden ließen. Man bezeichnet daher diese Art der Polymerisation als Matrizen-, Replica-[33] oder Template-Polymerisation[34]. Schließlich sei noch auf Versuche hingewiesen, Monomere in Form von mizellaren Aggregaten, als nematische Phasen oder als gespreitete Filme, zu polymerisieren[35,36].

c) *Polyadditionen*

Die große Bedeutung der Polyadditionsreaktionen auf der Basis von Diisocyanaten und Diolen oder Diaminen ist wohlbekannt und braucht hier nicht betont zu werden. Diese Reaktion bietet eine ungeheure Vielfalt von seiten der Ausgangsstoffe und der Ausführungsformen. Im wesentlichen ist hier die Entwicklung auf die Erzielung neuer Eigenschaftskombinationen gerichtet sowie auf die Erschließung weiterer Einsatzgebiete.

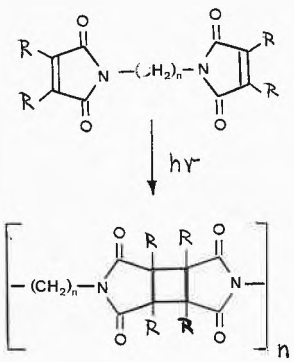
Diese Polyadditionsreaktion regte zu Überlegungen an, ob auch andere aus der organischen Chemie bekannte Additionsreaktionen zum Aufbau von Polymeren geeignet sind. Es gibt viele Untersuchungen hierüber; obwohl einige davon zu sehr interessanten Polymeren führten, haben die meisten noch keine besondere Bedeutung erlangt. Es müssen nämlich eine ganze Reihe von Bedingungen erfüllt sein, damit der stufenweise Aufbau ungestört von Nebenreaktionen ablaufen kann; anderenfalls entstehen wegen Abbruchsreaktionen nur Oligomere. Es soll nur auf zwei Reaktionstypen hingewiesen werden.

1. die dipolaren (2 + 3)-Cycloadditionen, die bei Verwendung entsprechender bifunktioneller Ausgangsverbindungen zu Polyadditionsprodukten mit 5gliedrigen Heterozyklen in der Hauptkette führten[37];
2. die Anwendung der Diels-Alder-Reaktion zum Aufbau von starren stäbchenförmigen Polyphenylenen[38].

d) *Nichtklassische Polyreaktionen*

Im Laufe der letzten Jahre sind zahlreiche zum Teil völlig andersartige Polyreaktionen beschrieben worden. Sie unterscheiden sich nach Ausgangsstoffen, Wachstumsmechanismen und Struktur der entstehenden Polymeren wesentlich von den obengenannten. Inwieweit diese Polyreaktionen breitere Anwendung erlangen und welche davon Eingang in technische Prozesse finden werden, ist im Einzelfall noch nicht zu übersehen. Trotzdem sollen einige dieser Polyreaktionen im Rahmen dieses Übersichtsberichtes erwähnt werden.

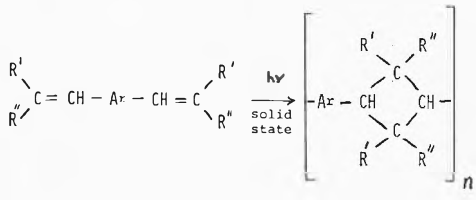
d1 *Photocycloadditionspolymerisation.* Im Gegensatz zu den obenerwähnten (2 + 4)- und (2 + 3)-Cycloadditionen, die durch Wärme oder Säure-Base-Katalyse ausgelöst werden, handelt es sich bei den (2 + 2)-Cycloadditionen um photochemische Dimerisierungen, die zu 4gliedrigen Ringen führen. Die den Untersuchungen von De Schryver und Smets[39] zugrunde liegende niedermolekulare Modellreaktion ist die Cyclodimerisierung von Maleinimid. Geht man von Verbindungen aus, die diese Gruppierung 2mal im Molekül enthalten, so kann die fortlaufende Dimerisierung zu Makromolekülen mit 4gliedrigen Ringen als Kettenglieder führen.



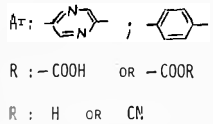
(11)

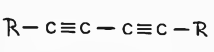
Hasegawa und Mitarbeiter[40] gingen von der bekannten Cyclodimerisierung von Zimtsäure aus und synthetisierten Verbindungen, die bezüglich dieser Gruppierung bifunktionell sind. Bei der Bestrahlung erhielten sie durch schrittweise (2 + 2)-Addition Polymere folgender Struktur [Gleichung (12)].

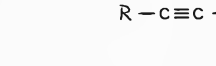
Diese Photoaddition verläuft wie die Zimtsäure-Dimerisierung nur in kristallinem Zustand, weil nur im Kristall-



(12)









(13)

gitter die sterischen Voraussetzungen zu einem solchen Ringschluß gegeben sind*.

Eine ganz neuartige topochemische Polyreaktion, die ebenfalls nur innerhalb eines Kristalles ablaufen kann, ist die von Wegner[42] entdeckte Bildung von Polyeninen aus bestimmten Bisacetylenen.

d2 *Metathese-Polymerisation.* Eine weitere neue Polyreaktion, die zwar auch von ungesättigten Verbindungen ausgeht, sich aber prinzipiell von der Vinylpolymerisation unterscheidet, beruht auf der Metathesereaktion.



(14a)



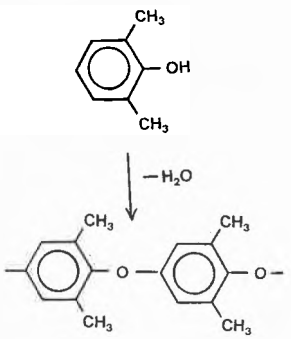
(14b)

Diese Reaktion besteht in einer Art Doppelbindungsdisproportionierung unter dem Einfluß bestimmter Mischkatalysatoren, die dem Ziegler-Natta-Typ nahe verwandt sind, Gl. (4a).

Wendet man die Metathese-Reaktion auf Cycloolefine an, so kommt es, wie Calderon et al.[43] und Dall'Asta[44] fanden, durch schrittweise Ringerweiterung zum Aufbau von Polymeren. Diese Reaktion hat schnell technische Bedeutung erlangt zur Herstellung eines neuen Synthesekautschuks[45], Gl. (4b).

d3 *Polymere durch oxydative Kupplung.* Obwohl oxydative Kupplungen in der organischen Chemie lange bekannt sind, hat diese Reaktion erst spät Eingang in die Polymerchemie gefunden. Das bekannteste Beispiel für die Synthese eines Polymeren durch oxydative Kupplung ist die Herstellung von Polyphenylenoxid[46].

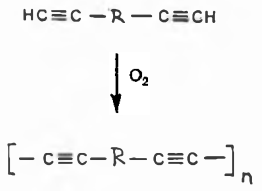
Prinzipiell könnte ein Polymeres dieser Struktur auch durch Polykondensation hergestellt werden. Es zeigt



(15)

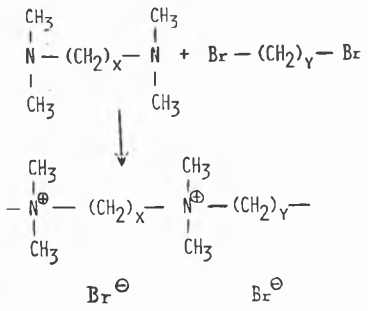
* Einige weitere Photocycloadditionen, die zu Polymeren führen, siehe[41].

sich aber, daß auf diese Weise nur geringe Polymerisationsgrade erreichbar sind. Erst durch Verwendung von basischen Cu-Komplexen als Katalysatoren und Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor unter Bildung von H_2O gelang der Aufbau hochmolekularer Phenyläther. Diese Reaktion ist bezüglich der Phenole nicht sehr variabel, weil dann Nebenreaktionen in den Vordergrund treten, die Ausbeuten und Eigenschaften der Polymeren verschlechtern. Es ließ sich aber zeigen, daß die oxydative Kupplung auch bei anderen Verbindungsklassen zur Gewinnung von Polymeren dienen kann, wie z.B. bei Diacetylen oder Diaminen[47].



(16)

d4 *Polymere durch N-Alkylierungen.* Auch N-Alkylierungen wurden schon früh als Aufbaureaktionen für Polymere untersucht[48,49]; allerdings wurden erst durch die systematischen Untersuchungen von Rembaum[50] Polymere nach diesem Prinzip zugänglich.

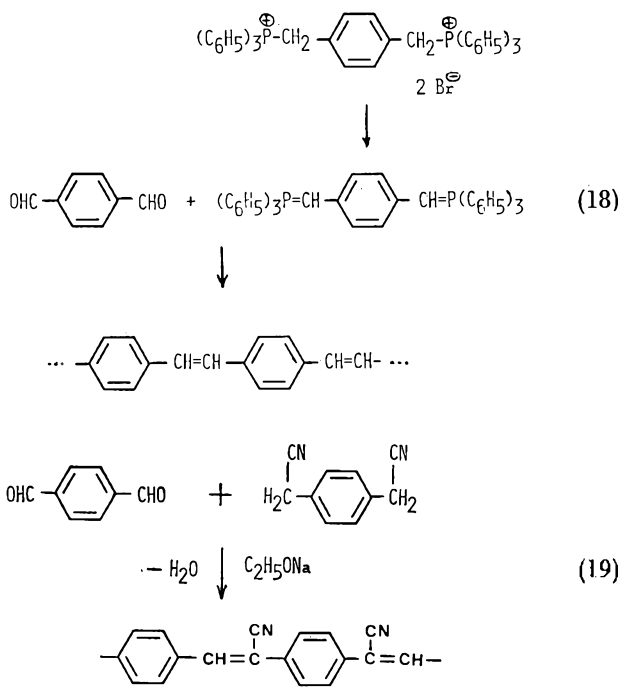


(17)

Es entstehen starke Polyelektrolyte mit interessanten Eigenschaften und vielerlei Einsatzmöglichkeiten. Kürzlich wurde über einen ausgeprägten Anti-Heparin-Effekt dieser «Jonene» berichtet, der in der Agglutination von roten Blutkörperchen besteht[51]. Tsuchida et al.[52] konnten zeigen, daß die Reaktion auch auf *p*-Xylylendichlorid und aliphatische α,ω-tert. Diamine anwendbar ist.

d5 *Polymere durch Wittig-Reaktion.* Schließlich sei noch die Anwendung der Wittig-Reaktion zum Aufbau von Polymeren erwähnt, die von Manecke und Mitarbeitern[53] sowie von Hörhold und Mitarbeitern[54] studiert wurde mit dem Ziel, Polymere mit einem konjugierten Doppelbindungssystem darzustellen. Die Polymeren wurden wegen ihrer Eigenschaft als Photohalbleiter untersucht. Die Synthese ist in Gleichung 18 beschrieben.

Ähnlich gebaute Polymere kann man auch durch eine Knoevenagel-Polykondensation erhalten.



(18)

(19)

e) *Polymerabbau*

Neuerdings hat die Umkehr der Polyreaktionen, nämlich der Polymerabbau, einen neuen Akzent bekommen. Der thermische Abbau von Polymeren ist schon von Staudinger[55] am Beispiel des Polystyrols studiert worden mit dem Ziel der Strukturaufklärung. Diese Methode der Polymeranalyse war lange Zeit in den Hintergrund getreten, ist aber neuerdings in Verbindung mit der Thermogravimetrie, der Gaschromatographie und der Massenspektroskopie wieder zu einem sehr wirkungsvollen Hilfsmittel geworden. Außerdem wurden die Vorgänge beim thermischen, photolytischen oder mechanischen Abbau intensiv untersucht, um aus der Kenntnis der Mechanismen und Teilprozesse Maßnahmen zur Verhinderung derartiger unerwünschter Prozesse herzuleiten; diese Problemstellung läßt sich am besten umreißen mit dem Stichwort «Polymerstabilisierung». Seit kurzem ist nun ein anderer Gesichtspunkt in den Vordergrund getreten, ausgelöst durch die Probleme des Umweltschutzes; nämlich die Frage: Wie kann man Polymere gezielt abbauen, um die Spaltprodukte wieder in den Produktionsprozeß zurückzuführen oder an anderer Stelle einer sinnvollen Weiterverwendung, gegebenenfalls zur Energiegewinnung zuzuführen. Sicher steht hier die Entwicklung noch ganz am Anfang; aber das Problem dürfte unausweichlich sein, sowohl aus ökologischen wie aus ökonomischen Gründen.

2 Polymere mit funktionellen Gruppen

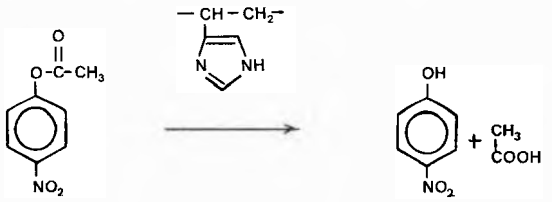
Lange Zeit standen Polymere im Mittelpunkt der Forschung, die möglichst *keine* funktionelle Gruppen oder nur geringe Reaktivitäten hatten, weil sie als Werkstoffe verwendet werden sollten und daher inert gegen atmosphärische Einflüsse, Säuren, Laugen, Lösungsmittel, Licht usw. zu sein hatten. Nur sehr zögernd setzte sich der Gedanke durch, daß auch Polymere mit reaktiven Gruppen interessante Eigenschaften und Einsatzgebiete haben können. Man benutzte zwar schon früher chemische Umsetzungen an Polymeren, um neue Polymere zu gewinnen, z.B. Acetylierung von Cellulose oder Verseifung von Polyvinylacetat. Aber erst mit der systematischen Erforschung und dem Einsatz der Ionenaustauscherharze waren funktionelle Gruppen an Polymeren bestimmendes Merkmal für ihren Einsatz.

Eine nähere Behandlung der Ionenaustauscher dürfte sich hier erübrigen; sie wurden erwähnt, weil sie nach Ansicht des Referenten den Ausgangspunkt für eine neue Entwicklungslinie in der Polymerchemie darstellten. Aus ihnen entsprang nämlich der Gedanke der Redoxharze[56]. Bei diesen werden nicht Ionen mit dem umgebenden Medium ausgetauscht, sondern Elektronen; d.h. niedermolekulare gelöste Substrate können im Kontakt mit den funktionellen Gruppen der Polymeren oxydiert oder reduziert werden; abgesehen von der prinzipiellen Bedeutung einer solchen heterogenen Reaktion an Grenzflächen ergeben sich meist methodische Vorteile, wie z.B. kontinuierliche Reaktionsführung, leichte Trennbarkeit zwischen Substraten und Reagenzien, Regenerierbarkeit usw.

In konsequenter Fortführung dieses Prinzips wurden im Laufe der letzten Jahre verschiedene andere Reaktionen mit Hilfe reaktiver Polymerer ausgeführt, und man kann daher heute schon mit Recht von «polymeren Reagenzien» sprechen[57]. Es gibt z.B. polymere Reagenzien für Metallierungen, Chlorierungen, Bromierungen, Oxydationen, Wittig-Reaktionen usw.[58] Allerdings hat sich herausgestellt, daß in manchen Fällen die Reaktionen mit einem polymeren Reagens auch anders verlaufen können als die analoge Reaktion zwischen den entsprechenden niedermolekularen Reaktionspartnern[59]. Die Ursachen für diese sogenannten Polymereffekte können verschiedener Art sein; gegebenenfalls kann man sie sogar gezielt ausnutzen, um auf diese Weise Reaktionsprodukte zu erhalten, die mit niedermolekularen Reagenzien nicht oder nur auf andere Weise erhältlich sind[60]. Es sei aber ausdrücklich vermerkt, daß es für den praktischen Einsatz von polymeren Reagenzien nicht ausreicht, ein Polymeres mit genügend reaktiven Gruppen herzustellen. Dieses Polymere muß auch in eine für die Verwendung in Säulen brauchbare Form gebracht werden; d.h. die funktionellen Gruppen müssen zugänglich sein, die Polymeren müssen mechanisch stabil sein, usw. In diesen Fragen berührt sich diese Entwicklung aufs engste mit den oben angedeuteten Fragen über definierte Vernetzung, poröse Gelstrukturen, geordneten Aufbau von Polymeren, Membranen mit funktionellen Gruppen, usw.

Polymere mit funktionellen Gruppen wurden aber nicht nur als polymere Reagenzien eingesetzt, sondern neuer-

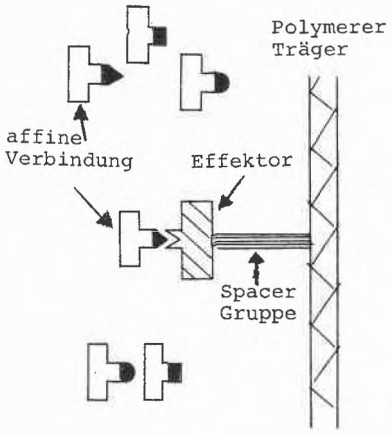
dings auch als polymere Katalysatoren. Auch hier kann man den Ausgangspunkt in den Austauschharzen sehen, die eine große Zahl saurer oder basischer Gruppen an inneren und äußeren Oberflächen von unlöslichen Polymerpartikeln tragen. Sie sind in der sauren bzw. basischen Form tatsächlich sehr wirkungsvolle Katalysatoren für Säure-Base-katalysierte Reaktionen sowohl im wäßrigen als auch teilweise im organischen Medium[61]. Im Laufe der letzten Jahre wurden auch einige Polymere beschrieben, die andere katalytisch wirksame Gruppen enthalten, z.B. Te, Mn, Rh, Ti in komplexer Bindung. Sie sind als spezifische polymere Katalysatoren verwendbar, z.B. als Katalysatoren für Hydrierungen, Hydroformylierungen, Cyclotrimerisierungen u.a.[62]. Besonders bemerkenswert ist, daß in einigen Fällen diese Katalysatoren bezüglich Geschwindigkeit und Stoffbilanz wie bei einer homogenen Katalyse fungieren, obwohl sie makroskopisch heterogene Katalysatoren sind. Sehr ausführliche Untersuchungen über polymerkatalysierte Reaktionen wurden von Overberger[57,63] am Beispiel des Polyvinylimidazols durchgeführt, dessen Aktivität zur Esterspaltung tatsächlich in die Größenordnung von enzymatischen Prozessen reicht.



(20)

Das nächste Glied in dieser Gedankenkette sind dann die reaktiven Polymeren, deren funktionelle Gruppe ein ganzes Enzym ist und somit polymere Katalysatoren mit der bestmöglichen Aktivität und Selektivität darstellen. Diese Entwicklung ist umrissen durch die Bezeichnungen polymergebundene Enzyme oder kurz «Enzymharze».[64] Sie haben innerhalb kürzester Zeit größtes Interesse und weite Anwendung gefunden und sind als solche oder in Form von Vorstufen im Handel. In engem Zusammenhang mit Enzymharzen stehen solche synthetische Polymere, die als funktionelle Gruppen wiederum biologische Makromoleküle tragen, die infolge spezifischer Wechselwirkungen eine höchst selektive Affinität zu anderen biologischen Partnern aufweisen. Solche Polymere bilden die Grundlage zu den sogenannten Affinitätsharzen[65], die als Säulenfüllungen eingesetzt werden und eine höchst spezifische chromatographische Trennung bzw. Reinigung biologischer Substanzen ermöglichen. Das Prinzip ist im Schema 1 veranschaulicht.

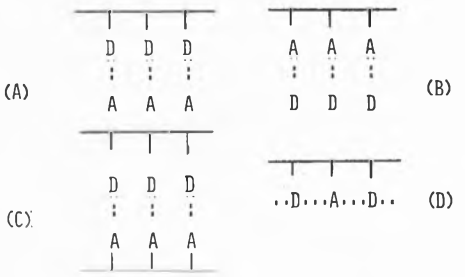
An einem unlöslichen polymeren Träger ist über einen Abstandshalter (Spacer) covalent ein Effektor (z.B. Antigen) gebunden. Mit seinen affinen Gruppierungen bindet er aus einem Gemisch von Makromolekülen nur die-



Schema 1. Affinitätschromatographie

jenigen, die zu diesem Effektor passen (z.B. den betreffenden Antikörper).

Wechselwirkungen ganz anderer Art spielen eine Rolle bei den sogenannten polymeren EDA-Komplexen[66]. Komplexe zwischen niedermolekularen Elektronendonatoren und -akzeptoren sind lange bekannt, werden aber seit einigen Jahren auch bei Polymeren untersucht, weil diese bezüglich Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit Anwendungsmöglichkeiten in der elektrophotographischen Reproduktionstechnik erwarten lassen. Man kann vier Typen von polymeren EDA-Komplexen unterscheiden[67].

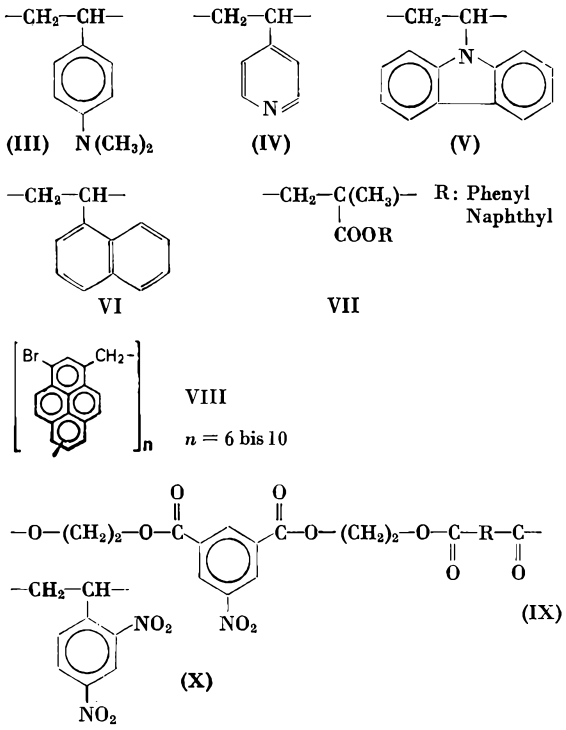


Schema 2

Nämlich Polymere, die Donatorgruppen gebunden enthalten und niedermolekulare Akzeptoren komplexieren, hat man in Fall A. Beispiele sind die Polymeren III bis VII sowie das kürzlich beschriebene Kondensat aus Brompyren und Formaldehyd VIII. Polymere mit Akzeptorgruppen (Fall B) sind z.B. IX und X; sie bilden mit niedermolekularen Donatoren EDA-Komplexe. Fall C beschreibt die intermolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen zwei polymeren Reaktionspartnern und Fall D die intramolekulare Komplexierung.

Wie die Beschreibung der polymeren Reagenzien, polymeren Katalysatoren und der polymeren EDA-Komplexe zeigte, haben sich für reaktive polymere Stoffe ganz neuartige Einsatzgebiete erschlossen.

Zum Schluß soll noch kurz auf ein sehr aktuelles Thema eingegangen werden, nämlich auf den Einsatz von



Polymeren in der Medizin, Pharmakotherapie und Galenik[68,75]. Am längsten bekannt ist die Verwendung von Polymeren als Blutersatz (Plasma-Expander) oder Zahnersatz. Später kamen hinzu Polymere als Knochenersatz und schließlich der Organersatz in Form des künstlichen Herzens. Erste Voraussetzung für diese Einsatzgebiete ist selbstverständlich die Ungiftigkeit der Polymeren selbst sowie aller darin befindlichen Zusatz- und Begleitstoffe, wie z.B. Monomer- und Katalysatorreste, Weichmacher, Stabilisatoren usw. Während diese Forderungen relativ leicht zu erfüllen sind, ist eines der schwierigsten Problem, die bis heute trotz intensiver Bearbeitung noch nicht gelöst ist, die Blutverträglichkeit, d.h. die Verhinderung der Blutgerinnung an der Grenzfläche Blut – Polymeres. Hier spielt offensichtlich nicht nur die chemische Struktur der Polymeren eine Rolle, sondern vor allem die Oberflächenbeschaffenheit. Man versucht auf verschiedene Weise, diese Schwierigkeiten zu beseitigen, z.B. durch Belegung der Polymeroberflächen mit spezifischen oder unspezifischen gerinnungshemmenden Stoffen wie Heparin oder Proteine, wobei die Haftung entweder über chemische Bindung oder physikalische Adsorption erreicht wird. Offensichtlich ist hier noch keine befriedigende Lösung gefunden worden. Diesem Einsatz von Polymeren, deren Funktion vorwiegend als «Werkstoff» zu bezeichnen ist, stehen neuerdings Polymere mit der Funktion eines therapeutischen «Wirkstoffes» gegenüber. Gemeint sind hiermit Polymere, die entweder als solche eine pharmakologische Wirkung haben wie z.B. das obenerwähnte Ionen[51] oder Divinyläther - Maleinsäureanhydrid - Cyclocopolymere, die als Interferon-Induktoren wirken[69], oder polymere Schwefelsäureester mit Heparin-Wirkung[74] oder Polymere, die bestimmte pharmakologisch wirksame Gruppen gebunden enthalten[70]. Polymere der letztgenannten Art sind z.B. die SH-gruppenhaltigen Polymeren, die ähnlich wie Cystein als Schutzsubstanzen gegen energiereiche Strahlungen wie Röntgen- oder γ-Strahlung dienen sollten[71]. Diese Versuche stellten den Ausgangspunkt dar für eine Entwicklung, die zur Zeit wieder größte Aufmerksamkeit verdient[73].

Einige wichtige Gesichtspunkte zum Thema polymergebundener Pharmaka seien kurz angedeutet; die hohe lokale Konzentration der Wirkstoffe am Polymergerüst; die gehemmte oder verzögerte Diffusion der Wirkstoffe durch biologische Membranen infolge der Molekülgröße; steuerbare Freisetzung der gebundenen Wirkstoffe. Die Chemie der Polymeren bietet zwar viele Möglichkeiten zur Bindung verschiedenster Pharmaka an Makromoleküle, aber die Brauchbarkeit und Zweckmäßigkeit dieser Kombinationen dürfte von Faktoren abhängen, die heute noch nicht voll zu überblicken sind.

Synthetische Polymere haben aber noch auf andere Weise Bedeutung in der Arzneimittelzubereitung erlangt. Da die Darreichungsform eines Medikamentes dessen therapeutische Wirkung unter Umständen sehr wesentlich beeinflussen kann, richtet sich zur Zeit das Augenmerk sehr stark auf die Entwicklung neuer Arzneiformen[72]. Wichtige Probleme sind die gezielte Verfügbarkeit der Pharmaka innerhalb des Organismus und die Steuerung der Wirkstofffreisetzung. Für die Einhüllung fester oder flüssiger Arzneistoffteilchen, für die Einbettung der Arzneistoffe in abbaubare Träger oder in Poren einer unverdaulichen Matrix benötigt man Polymere mit sehr differenzierten Eigenschaften bezüglich Hydrophilie, Quellvermögen, Löslichkeit bei bestimmten *p*H-Werten, usw. Sie müssen also genau abgestimmte basische oder saure Gruppen, definierte Verzweigungen oder Vernetzungen, bestimmte Molekulargewichtsbereiche, usw. haben, damit sie zur Herstellung von Mikrokapseln, Mikro-Pellets oder Mehrkompartimentspräparaten geeignet sind. Obwohl die Polymeren hierbei eigentlich nur Hilfsstoffe darstellen, kommt ihnen doch eine große Bedeutung zu, und die mit den angedeuteten Problemen zusammenhängenden Detailfragen haben eine intensive Forschung auf diesem Gebiet ausgelöst. Auch hier bedient man sich wiederum der Erfahrungen über geordnete Copolymere, definierte Vernetzungen, reaktive Polymere, die oben schon in anderem Zusammenhang behandelt wurden.

Literatur

1 P.J.Flory, *Angew. Chem. 86* (1974) 103.
2 Übersichtsberichte über Leiterpolymere: C.G.Overberger und J.A.Moore, *Hochpolym. Forsch. 7* (1970) 113; W.J.Bailey, *Encyclopedia Polymer Sci. Techn. 8*, S. 97.
3 H.Vogel und C.S.Marvel, *J. Polymer Sci. 50* (1961) 511, *J. Polymer Sci. A 1* (1963) 1531; R.T.Foster und C.S.Marvel, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 417; A.Banihashemi, D.Fabbro und C.S.Marvel, *J. Polymer Sci. A 1, 7* (1969) 2293.

4 Übersichtsberichte über temperaturbeständige Polymere: C.S.Marvel, *Pure Appl. Chem. 16* (1968) 351; E.Behr, *Hochtemperaturbeständige Kunststoffe*, Verlag Hanser, München 1969; P.M.Hergenrother, *J. Macromol. Sci. Rev. Chem. C 6* (1971) 1.

5 J.Stille, IUPAC-Symposium, Helsinki 1972, *Pure Appl. Chem. Suppl. 8* (1973) 373; A.J.Sicree, F.E.Arnold und R.L.Van Deusen, *J. Polymer Sci. Chem. Ed. 12* (1974) 265; R.F.Kovar und F.E.Arnold, *J. Polymer Sci. Chem. Ed. 12* (1974) 401; K.Imai, M.Kurihara, L.Mathias, J.Wittmann, W.B.Alston und J.K. Stille, *Macromolecules 6* (1973) 158.

6 J.Heller, J.H.Hodgkin und F.J.Martinelli, *J. Polymer Sci. B 6* (1968) 153; W.J.Bailey und A.A.Volpe, *J. Polymer Sci. A1* (1970) 2109.

7 R.B.Merrifield, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 304, *91* (1969) 501.

8 Siehe z.B. die Vorträge von H.Herlinger et al., G.K.Hoeschele und J.B.Rose auf diesem Symposium.

9 M.El-Giamal und R.C.Schulz, unveröffentlichte Versuche.

10 W.Kern, *Makromol. Chem. 1* (1948) 209, 229, 249, *2* (1948) 48; J.H.Baxendale, M.H.Evans und G.S.Park, *Trans. Faraday Soc. 42* (1946) 155.

11 H.Meerwein, DRP 741478 (1939), I.G.Farbenindustrie; H.Meerwein, *J. prakt. Chem.* (2) *147* (1937) 257, *154* (1939) 83; H.Meerwein, D.Delfs und H.Morschel, *Angew. Chem. 72* (1960) 927; P.Plesch (Editor), *Chemistry of Cationic Polymerization*, Pergamon Press, Oxford 1963; J.P.Kennedy und A.W.Langer, *Fortschr. Hochpolym. Forsch. 3* (1964) 508; siehe die Vorträge anläßlich des I.Internationalen Symposiums über kationische Polymerisation in Rouen, September 1973, *Makromol. Chem. 175* (1974) Heft 4.

12 M.Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience Publishers, New York 1968; L.L.Böhm, M.Chmelir, G.Löhr, B.J.Schmidt und G.V.Schulz, *Fortschr. Hochpolym. Forsch. 9* (1972) 1.

13 I.M.Panayotov und I.B.Rashkov, *J. Polymer Sci. A1 10* (1972) 1267, *11* (1973) 2615; T.Noguchi, M.Ichikawa und K.Tamaru, *J. Polymer Sci. B 10* (1972) 615; S.Boileau, B.Kaempf, J.M. Lehr und F.Sche, *J. Polymer Sci. Letters Ed. 12* (1974) 203, 211, 217.

14 K.Ziegler, E.Holzkamp, H.Breil und H.Martin, *Angew. Chem. 67* (1955) 426, 541; G.Natta, *J. Polymer Sci. 16* (1955) 143; G.Natta und F.Danusso (Editors), *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*, Pergamon Press, Oxford 1967; siehe auch Symposium in Memory of K.Ziegler, Polymer Division Meeting, Los Angeles, April 1974, *Polymer Preprints 15* (1974) 359–73.

15 Siehe hierzu den Vortrag von H.Cherdron auf diesem Symposium; R.W.Lenz und S.Go, *J. Polymer Sci. Chem. Ed. 12* (1974) 1.

16 J.Furukawa, IUPAC-Symposium, Helsinki 1972, *Pure Appl. Chem. Suppl. 8* (1973) 17.

17 N.G.Gaylord und A.Takahashi, *J. Polymer Sci. B7* (1969) 443; N.G.Gaylord, *Polymer Preprints 11* (1970) 27, *Main lecture IUPAC, Budapest 1969*, S.343; B.K.Patnaik und N.G.Gaylord, *J. Macromol. Sci. Chem. A7* (1973) 1247; J.Rybicki, J.Tanner und B.L.Funt, *J. Macromol. Sci. Chem. A6* (1972) 223, 241, *J. Polymer Sci. A1, 10* (1972) 2565; R.V.Kutscher und Y.S. Saitsev, *Makromol. Chem. 175* (1974) 881; siehe auch die Vorträge anläßlich des Symposiums «Highly Alternating Copolymers», Detroit, 1973, *Polymer Preprints 14* (1973) 1–46.

18 Übersichtsberichte über Cyclopolymerisation: G.B.Butler, *Encyclopedia Polymer Sci. Techn. 4*, S.568, *Pure Appl. Chem. 23* (1970) 255; M.L.Cormick und G.B.Butler, *J. Macromol. Sci. Chem. C8* (1972) 201.

91 D.Fleischer und R.C.Schulz, unveröffentlichte Versuche.

20 J.Seidl, J.Malinsky, K.Dusek und W.Heitz, *Fortschr. Hochpolym. Forsch. 5* (1967) 113.

21 W.Beer, D.Kühnle und W.Funke, *Angew. Makromol. Chem. 23* (1972) 205; *Makromolekulares Kolloquium, Darmstadt 1974*; *W. Funke* et al., *Kolloid-Z.*, im Druck.

22 H.Eschwey, M.L.Hallensleben und W.Burchard, *Makromol. Chem. 173* (1973) 235, Makromolekulares Kolloquium, Freiburg 1974.

23 A.Henglein und R.C.Schulz, *Z. Naturforsch. 9b* (1954) 617; R.C.Schulz, A.Henglein, H.E.v.Steinwehr und H.U.Bambauer, *Angew. Chem. 67* (1955) 232.

24 H.Morawetz, *J. Polymer Sci. C12* (1966) 79, *A1, 4* (1966) 2487; Y.Tabata, *Advances Macromol. Chem. 1* (1968) 283; G.Hardy et al., *Europ. Polymer J. 9* (1973) 399; J.H.O'Donnell und R.D.Sothman, *Makromol. Chem. 175* (1974) 833.

25 H.Clasen, *Z. Elektrochem. 60* (1956) 982; D.Braun und R.C. Schulz, *Chimia 13* (1959) 165; F.J.Brown und D.M.White, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 5671, 5678; M.Kawasaki, T.Maekawa und K.Hayashi, *J. Macromol. Chem. 1* (1966) 489, 507; Y.Chatani und H.Tadokoro, *J. Macromol. Sci. Phys. B8* (1973) 203, siehe insbesondere S.216ff.

26 G.Allegra, M.Farina, A.Immirzi, A.Colombo, U.Rossi, R.Broggi und G.Natta, *J. Chem. Soc. (B)* (1967) 1020, (1967) 1028.

27 M.Farina und G.Audisio, *Tetrahedron Letters 14* (1967) 1285; M.Farina, G.Audisio und G.Natta, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 5071; M.Löffelholz, M.Farina und U.Rossi, *Makromol. Chem. 113* (1968) 230.

28 A.Blumstein, K.R.Parikh, S.L.Malhotra und R.Blumstein, *J. Polymer Sci. A2, 9* (1971) 1681; A.Blumstein, S.L.Malhotra und A.C.Watterson, *J. Polymer Sci. A2, 8* (1970) 1599; H.Z. Friedlander und Ch.R.Frink, *Polymer Letters 2* (1964) 475; H.B.Wagner, *J. Polymer Sci. 36* (1959) 461; J.Rychly und M.Lazar, *Europ. Polymer J. 8* (1972) 711.

29 A.Katchalski, *Naturwissensch. 60* (1973) 215.

30 H.Kämmerer, J.S.Shukla und G.Scheuermann, *Makromol. Chem. 116* (1968) 72; V.Böhmer und H.Kämmerer, *Makromol. Chem. 138* (1970) 137; H.Kämmerer und G.Hegemann, *Makromol. Chem. 139* (1970) 17.

31 R.Buter, Y.Y.Tan und G.Challa, *J. Polymer Sci. A1, 10* (1972) 1031; O.V.Kargina, V.A.Kabanov und V.A.Kargin, *J. Polymer Sci. C 22* (1968) 339; J.Ferguson und S.A.O.Shah, *Europ. Polymer J. 4* (1968) 611; A.Blumstein, S.R.Kakivaya, K.B. Shah und D.J.Wilkins *Polymer Preprints 14* (1973) 784.

32 R.Buter, Y.Y.Tan und G.Challa, *J. Polymer Sci. Chem. Ed. 11* (1973) 1003, 989, 1013, 2975; T.Miyamoto, S.Tomoshige und H.Inagaki, *Makromolekulares Kolloquium, Freiburg 1974*; *Angew. Chem. 86* (1974) 452; A.Chapiro, *Polymer Preprints 13* (1972) 493.

33 M.Szwarc, *J. Polymer Sci. 13* (1954) 69.

34 Übersichtsberichte: W.Kern und H.Kämmerer, *Pure Appl. Chem. 15* (1966) 421; V.A.Kabanov, *Pure Appl. Chem. 15* (1966) 401; I.Pascon, *Encyclopedia Polymer Sci. Techn. 13* S.75; A.Blumstein, *Advances Macromol. Chem. 2* (1970) 123.

35 E.Perplies, H.Ringsdorf und J.H.Wendorf, *Makromol. Chem. 175* (1974) 553.

36 N.Beredhik und W.J.Burlant, *J. Polymer Sci. A1, 8* (1970) 2807; A.Cemel, T.Fort und J.B.Lando, *J. Polymer Sci. A1, 10* (1972) 2061; R.Ackermann, D.Naegele und H.Ringsdorf, *Makromol. Chem. 175* (1974) 699.

37 G.Manecke und J.Klawitter, *Makromol. Chem. 108* (1967) 292, *142* (1971) 253; J.K.Stille und F.W.Harris, *J. Polymer Sci. A1, 6*, (1968) 2317; Y.Gilliams und G.Smets, *Makromol. Chem. 128* (1969) 263.

38 J.K.Stille, *Makromol. Chem. 154* (1972) 49, *Fortschr. Hochpolymere Forsch. 3* (1961) 48; H.Mukamal, F.W.Harris und J.K. Stille, *J. Polymer Sci. A1, 5* (1967) 2721; G.K.Noren und J.K.Stille, *J. Polymer Sci. D, Macromol. Rev. 5* (1971) 385; F.W.Harris und B.A.Reinhardt, *Polymer Preprints 15* (1974) 691.

39 De Schryver und G.Smets, *J. Polymer Sci. A1, 8* (1970) 1939; De Schryver, IUPAC-Symposium, Leuven 1973, *Pure Appl. Chem. 34* (1973).

40 M.Hasegawa et al., *J. Polymer Sci. A1, 7* (1969) 2319; 743, 753, *8* (1970) 2151.

41 De Schryver und G. Smets, *J. Polymer Sci. B9* (1971) 777; M. P. Stevens und Y. Musa, *Polymer Preprints 12* (1971) 615; Y. Musa und M. P. Stevens, *J. Polymer Sci. A1, 10* (1972) 319; N. Kardush und M. P. Stevens, *J. Polymer Sci. A1, 10* (1972) 1093.

42 G. Wegner, *Z. Naturforsch. 24* (1969) 824, *Makromol. Chem. 134* (1970) 219; G. Wegner und W. Scheuermann, *Makromol. Chem. 175* (1974) 667; siehe auch Vortrag von G. Wegner auf diesem Symposium.

43 N. Calderon, E. A. Ofstead und W. A. Judy, *J. Polymer Sci. A1, 5* (1967) 2209; E. A. Ofstead und N. Calderon, *Makromol. Chem. 154* (1972) 21; N. Calderon, *J. Macromol. Sci. C7* (1972) 105; siehe besonders S. 136; H. Höcker und F. R. Jones, *Makromol. Chem. 161* (1972) 251.

44 G. Dall'Asta, *Makromol. Chem. 154* (1972) 1.

45 G. Dall'Asta und G. Motroni, *Angew. Makromol. Chem. 16/17* (1971) 51; P. Günther et al., *Angew. Makromol. Chem. 16/17*, (1971) 27.

46 A. S. Hay, *Fortschr. Hochpolym. Forsch. 4* (1967) 496, *Encyclopedia Polymer Sci.* Techn. *10*, S. 92; E. Tsuchida, M. Kaneko und H. Nishide, *Makromol. Chem. 151* (1972) 221, 253; B. Vollmert und D. Saatweber, *Angew. Makromol. Chem. 2* (1968) 114; G. D. Cooper, J. G. Bennet und A. Factor, *Polymer Preprints 13* (1972) 551.

47 H. C. Bach, *Polymer Preprints 7* (1966) 576; A. S. Hay, *J. Polymer Sci. A1, 7* (1969) 1625; D. W. White, *Polymer Preprints 12* (1971) 155.

48 W. Kern, D. Jerchel und R. Hank, unveröffentlichte Versuche.

49 A. A. Berlin und E. F. Razvodovskii, *J. Polymer Sci. C16* (1967) 369.

50 H. Noguchi und A. Rembaum, *J. Polymer Sci. B7* (1969) 383; A. Rembaum, H. Rile und R. Somoana, *J. Polymer Sci. B8* (1970) 457; R. Somoano, S. P. S. Yen und A. Rembaum, *J. Polymer Sci. B8* (1970) 467; A. Rembaum, *J. Macromol. Sci. Chem. A3* (1969) 87.

51 A. Rembaum, S. P. S. Yen und R. F. Landel, *J. Macromol. Sci. Chem. A4* (1970) 715; Aldrich, Technical Information Polybrene, Produkt Nr. 10-768-9 (März 1973).

52 E. Tsuchida, K. Sanada und K. Moribe, *Makromol. Chem. 151* (1972) 207, *155* (1972) 35.

53 G. Koßmehl, M. Härtel und G. Manecke, *Makromol. Chem. 131* (1970) 15, 37.

54 H. H. Hörhold, *Z. Chem. 12* (1972) 41; hier weitere Literatur.

55 H. Staudinger und A. Steinhofer; siehe hierzu H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Verlag Springer, 1932, 1960, S. 163.

56 H. G. Cassidy und K. A. Hun, *Oxidation-Reduction Polymers*, Interscience, New York 1965; H. G. Cassidy, *Macromol. Rev. J. Polymer Sci. D6* (1972) 1; G. Manecke et al., *Makromol. Chem. 52* (1962) 147, *70* (1964) 112, *80* (1964) 22, *105* (1967) 73; Vortrag anläßlich des 13. Prager Microsymposiums, August 1973.

57 C. G. Overberger und K. N. Sannes, *Angew. Chem. 86* (1974) 139.

58 M. Okawara, Y. Kurusu und E. Imoto, *Kogyo Kagaku Zasshi 65* (1962) 1647; M. L. Hallensleben, *Angew. Makromol. Chem. 27* (1972) 223; C. Yaroslavska, A. Patchornik und E. Katchalski, *Tetrahedron Letters* (1970) 3629; M. Akiyama, Y. Yanagisawa und M. Okawara, *J. Polymer Sci. A1, 7* (1969) 1299; W. Heitz und R. Michels, *Angew. Chem. 84* (1972) 296; D. Braun und E. Seelig, *Angew. Chem. 74* (1962) 694; M. L. Hallensleben, *Z. Naturforsch. 28b* (1973) 534, *Angew. Makromol. Chem. 31* (1973) 143, 147; D. Braun und E. Seelig, *Chem. Ber. 97* (1964) 3098; H. Schuttenberg und R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem. 18* (1971) 175; Y. Sato, N. Kunieda und M. Kinoshita, *Chemistry Letters 1972*, 1023; M. Wayman et al., *Canadian J. Chem. Eng. 46* (1968) 282, *48* (1970) 677, *49* (1971) 758.

59 C. Yaroslawsky, Y. Patchornik und E. Katchalski, *Tetrahedron Letters 1970*, 3629; C. Yaroslavsky und E. Katchalski, *Tetrahedron Letters 1972*, 5173.

60 A. Patchornik und M. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 7587; F. Camps, J. Castells, M. F. Ferrando und J. Font, *Tetrahedron Letters 1971*, 1713; M. A. Kraus und A. Patchornik, *J. Amer. Chem. Soc. 93* (1971) 7325.

61 Lewatit/Lewasorb, Firmenschrift der Bayer AG, Nr. OC/I 20333 (Januar 1974); Firmenschrift Fluka-AG, Buchs/Schweiz.

62 H. Morawetz, *Advances in Catalysis 20* (1969) 341; R. H. Grubbs und L. C. Kroll, *J. Amer. Chem. Soc. 93* (1971) 3062; R. H. Grubbs, C. Gibbons, L. C. Kroll, W. D. Bonds und C. H. Brubaker, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 2373; J. P. Collmann, L. S. Hegedus, P. M. Cooke, J. R. Norton, G. Dolceti und D. N. Marquardt, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 1789; J. P. Collmann und C. A. Reed, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 2048; M. Capka, P. Svoboda, M. Cerny und J. Hetfleje, *Tetrahedron Letters 50* (1971) 4787; C. U. Pittmann, O. E. Ayers und S. P. McManus, *J. Macromol. Sci. Chem. A7* (1973) 1563.

63 Zusammenfassung siehe C. G. Overberger und J. C. Salamone, *Macromolecules 2* (1969) 553 C. G. Overberger und M. Morimoto, *J. Amer. Chem. Soc. 93* (1971) 3222.

64 G. Manecke, *Naturwiss. 51* (1964) 25 siehe auch Vortrag von G. Manecke dieses Symposium; R. D. Falb et al., *Polymer Preprints* 15 (1974) 375; J. F. Friedhoff et al., *ibid.* 377; T. M. S. Chang, *ibid* 381.

65 Übersichtsbericht: W. Brümmer, *Kontakte* (Merck) *1/74*, 23, *2/74*, 3; H. F. Hixson Jr., *Polymer Preprints 15* (1974) 298; N. O. Kaplan, F. E. Stolzenbach und K. Mosbach, *Polymer Preprints 15* (1974) 301; S. E. Charm, *Polymer Preprints 15* (1974) 302; R. L. Vandlen, J. Schmidt und M. A. Raftery, *Polymer Preprints 15* (1974) 307; B. H. J. Hofstee, *Polymer Preprints 15* (1974) 311; A. H. Nishi-kawa, P. Bailon und A. H. Ramel, *Polymer Preprints 15* (1974) 317.

66 W. Klöpffer und W. Willicks, *Makromol. Chem. 115* (1968) 156, *126* (1969) 147; A. M. Braun, H. G. Cassidy, R. C. Schulz und H. Tanaka, *Makromol. Chem. 146* (1971) 195.

67 Übersichtsbericht: R. C. Schulz, 13. Microsymposium Prag, August 1973, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.

68 H. F. Mark, *Pure Appl. Chem. 16* (1968) 201; Übersichtsberichte: W. Appel und E. Biekert, *Angew. Chem. 80* (1968) 719; G. W. Hastings, *Angew. Chem. 82* (1970) 367; Anm. 75; D. J. Lyman, *Angew. Chem. 86* (1974) 103.

69 G. B. Butler, *J. Macromol. Sci. Chem. A5* (1971) 219; T. C. Merigam, *Nature 214* (1967) 416; *Nachr. Chem. Techn. 16* (1968) 57; siehe hierzu auch z. B. G. Bodo, *Naturwissenschaften 38* (1971) 425 und die dort zitierte Literatur; Y. K. S. Murthy und H. P. Anders, *Angew. Chem. 82* (1970) 489, insbesondere 496; N. Schramm-Thiel et al., *Arzneimittel-Forsch. 21* (1971) 1389; D. S. Breslow et al., *Nature 246* (1973) 160.

70 C. G. Overberger et al., *J. Polymer Sci. 27* (1958) 381; H. Ringsdorf und C. G. Overberger, *Makromol. Chem. 44/46* (1961) 418; C. G. Overberger, H. Ringsdorf und B. Avchen, *J. Med. Chem. 8* (1965) 862; H. Ringsdorf, *Strahlentherapie 132* (1967) 637; H. Mönig und H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. 127* (1969) 204.

71 C. G. Overberger, K. H. Burg und W. H. Daly, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 4125.

72 P. Speiser, *Schweiz. Apotheker-Ztg. 111* (1973) 20, 629; siehe auch *Dtsch. Apotheker-Ztg. 113* (1973) 1407.

73 H. Ringsdorf, Vortrag am Makromolekularen Kolloquium, Freiburg 1974; J. Bartulin, M. Przybylski, H. Ringsdorf und H. Ritter, *Makromol. Chem. 175* (1964) 1007; C. Bonsall und P. Holt, *Makromol. Chem. 175* (1974) 749; T. Matsuda und M. H. Litt, *J. Polymer Sci. Chem. Ed. 12* (1974) 489; P. Ferruti, A. Fere und G. Cottica, *J. Polymer Sci. Chem. Ed. 12* (1974) 553.

74 E. Husemann et al., *Z. Naturforsch. 1* (1946) 584; F. Patat und K. Vogler, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 128.

75 *Biomedical Applications of Polymers Symposium, ACS-Meeting, Chicago, August 1973.*



Immobilisierte Enzyme

Von G. Manecke*

Summary

Waterinsoluble active enzyme derivatives can be prepared by covalent binding of enzymes to reactive polymers. An introduction is given into the development of these reactive polymer carriers. In particular own results are dealt with: Papain and other enzymes were immobilized with hydrophilic neutral resp. polyanionic carriers. The starting material for the neutral matrices was poly vinyl alcohol or poly acrolein. In the case of the polyanionic matrices macroreticular copolymers were used synthesized by copolymerization of 3- or 4-isothiocyanatostyrene, acrylic acid, and divinylbenzene as crosslinking agent in different ratios. The binding ability of the reactive carriers for enzymes was investigated in dependance of some properties of the carrier as surface, content of reactive groups, and swellability. Some of the immobilized enzymes show shifted *p*H-optima, reduced K_M-values, and increased thermostability. Their enzymatic activity was constant for a prolonged period. Besides, an overview of some applications of immobilized enzymes is given.

Seitdem man weiß, daß die Natur das Prinzip der örtlichen Anordnung zusammenwirkender Enzyme nutzt, um biochemische Prozesse folgerichtig ablaufen zu lassen, besteht ein Interesse für Systeme, bei denen Enzyme auf Oberflächen fixiert sind. Immobilisierte Enzyme stellen solche Systeme dar. Sie werden als Modelle studiert. Sie ergeben jedoch auch neue Möglichkeiten für die präparative Reaktionsführung und industrielle Verfahrenstechnik. Die Enzyme können jetzt in kontinuierlichen Prozessen, z.B. in Säulen eingesetzt, angewendet werden. Dadurch, daß sie mehrmals wiederverwendet werden können, wird in vielen Fällen die industrielle Nutzung der Enzyme wirtschaftlich interessant.

Enzyme können auf folgende Weise immobilisiert werden:

a) durch Adsorption auf Oberflächen,
b) durch Einschluß in vernetzte Gele,
c) durch Einkapselung in Mikrokapseln,
d) durch kovalente Bindung an polymere Träger.

* Prof. Dr. G. Manecke
Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin
Thielallee 63–67
D-1 Berlin 33 Dahlem

Das augenblickliche, große Interesse für immobilisierte Enzyme ist aus der großen Anzahl von Veröffentlichungen auf diesem Gebiet zu erkennen. Allein in den letzten zwei Jahren sind weit über hundert Publikationen über immobilisierte Enzyme erschienen, darunter ausgezeichnete Zusammenfassungen[1–5]. Auch ist es bekannt, daß außer den rein wissenschaftlichen Institutionen viele industrielle Laboratorien auf diesem Gebiet tätig sind und deren Ergebnisse noch nicht bekanntgeworden sind.

Die Immobilisierung durch kovalente Bindung an polymere Träger ist Gegenstand dieser kurzen Übersicht, die in diesem Rahmen natürlich nur exemplarisch sein kann.

Reaktionsfähige polymere Träger

Enzyme können, da sie Proteine sind, z.B. folgende reaktive Gruppen enthalten: Carboxylgruppen (saure Aminosäuren oder endständige Carboxylgruppen von Aminosäuren), freie Aminogruppen (basische Aminosäuren oder endständige Aminogruppen von Aminosäuren), die phenolische Gruppe des Tyrosins (Umsetzungsmöglichkeit mit Diazoniumsalzen), die Imidazolgruppe des Histidins, die freie SH-Gruppe des Cysteins, SS-Brücken des Cystins u.a. mehr.

Nur Trägersubstanzen mit reaktionsfähigen Gruppen, die befähigt sind, mit einer der oben genannten Gruppen der Proteine zu reagieren, haben Aussicht, diese chemisch zu binden. Die Reaktion mit dem Eiweißmolekül darf nur über solche reaktive Gruppen gehen, die für die biologische Aktivität des Enzyms nicht essentiell sind.

Für die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen unlöslichen makromolekularen Trägersubstanzen und physiologisch wirksamen Proteinen können nur sehr milde Reaktionsbedingungen in Betracht gezogen werden. Nur dann besteht die Aussicht, daß die Enzyme nicht denaturieren und ihre Wirksamkeit erhalten bleibt. Die Reaktionen müssen daher bei niedrigen

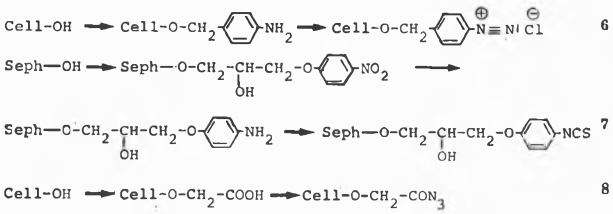
Temperaturen und meist in *p*H-Bereichen, die möglichst nahe am Neutralpunkt liegen, durchgeführt werden. Daher können nur Trägersubstanzen für diese Zwecke verwendet werden, die reaktionsfähige Gruppen enthalten, die bei solchen Reaktionsbedingungen reagieren. Die Umsetzungsfähigkeit der reaktionsfähige Gruppen tragenden polymeren Träger ist ebenfalls abhängig von den physikalischen Eigenschaften der Träger. Hydrophile Trägersubstanzen ergeben bessere Bedingungen für die Reaktion der reaktionsfähigen Träger mit wäßrigen Enzymlösungen als hydrophobe Substanzen. Aus diesem Grunde müssen die Träger außer den reaktionsfähigen Gruppen noch hydrophile Gruppen aufweisen. Die Träger müssen unlöslich, jedoch möglichst quellbar sein. Auch müssen sie mechanisch und chemisch stabil sein.

Polymere Trägersubstanzen mit reaktionsfähigen Gruppen werden nach folgenden prinzipiellen Methoden aufgebaut:

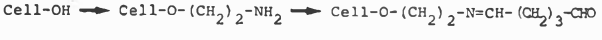
a) Durch Aufbau reaktionsfähiger Gruppen auf ursprünglich inerten Polymeren durch nachträgliche analogpolymere Umsetzungen an diesen,
b) durch Copolymerisation von Monomeren, die bereits reaktionsfähige Gruppen aufweisen.

Zu den Gruppen, die eine Überführung in den reaktiven Zustand ermöglichen, zählen insbesondere Hydroxyl-, Amino- und Carboxylgruppen. Während die Hydroxylgruppen z. B. bei Cellulose und Polydextrangelen (Sephadex) bereits im Ausgangspolymeren vorliegen, müssen hier Amino- und Carboxylgruppen erst über einen mehr oder weniger langen «spacer» in die Polysaccharide eingeführt werden. Die Aktivierung führt anschließend bei der Aminogruppe entweder zum Diazoniumsalz, Isocyanat oder Isothiocyanat und bei der Carboxylgruppe zum Säureazid.

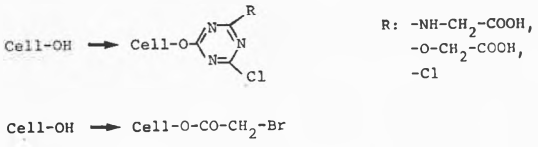
Nachfolgend sind nur einige der für Polysaccharid-Derivate angewandten Methoden aufgezeigt[6–8].



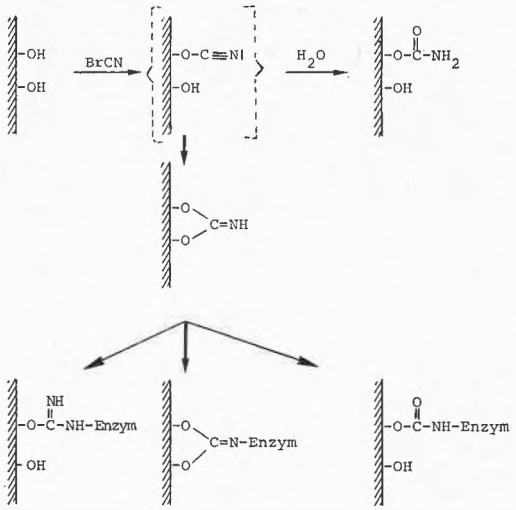
Die Umsetzung von Aminoäthylcellulose mit Glutardialdehyd ergibt ein reaktives Carbonylderivat[9].



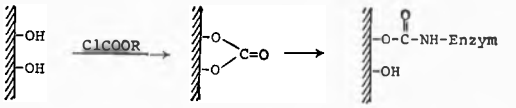
Reaktive Halogenderivate können durch Umsetzung von Cellulose mit Chlor-*s*-triazinen[10] oder Bromacetylbromid[11] erhalten werden.



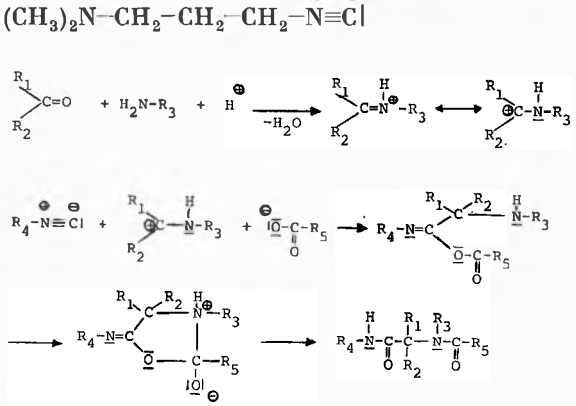
Eine ausgezeichnete Möglichkeit der Bindung von Enzymen an Polysaccharide ist durch die Bromcyan-Aktivierung gegeben[12].



Als geeignet für die Enzymimmobilisierung haben sich auch zyklische Cellulosecarbonate erwiesen[13].



Neue interessante Möglichkeiten ergeben sich durch die Anwendung der UGI-Reaktion[14]. An dieser Reaktion sind vier verschiedene Gruppen beteiligt: Amino- und Carboxylgruppen (aus dem Träger bzw. Enzym stammend), Carbonylgruppen aus dem Träger oder zugesetztem Aldehyd und ein Isonitril, z. B.

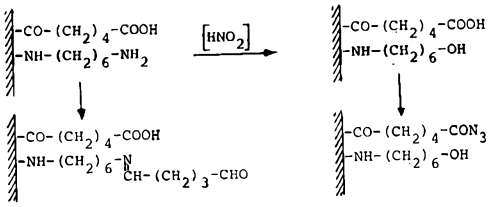


Werden statt natürlicher Polymerer synthetische Polymere verwendet, so gelten hinsichtlich der Aktivierung von Amino- und Carboxylgruppen die bereits gemachten Ausführungen.

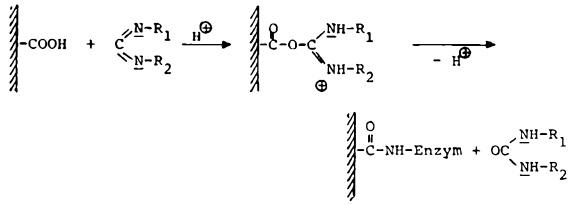
Ein durch Copolymerisation von *p*-Amino-DL-phenylalanin und L-Leucin erhaltener peptidähnlicher Träger kann durch Diazotierung aktiviert werden[15].

Die Umsetzung von Poly(aminostyrol) zu den entsprechenden Diazonium-[16,17] bzw. Isocyanat-Derivaten[18,19] führte mit zu den ersten Trägern für Proteine überhaupt.

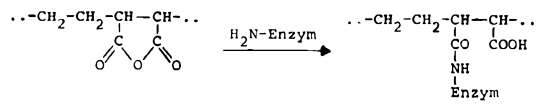
Partiell hydrolysiertes Nylon läßt eine Umsetzung sowohl an der Amino- wie auch an der Carboxylgruppe zu[20].



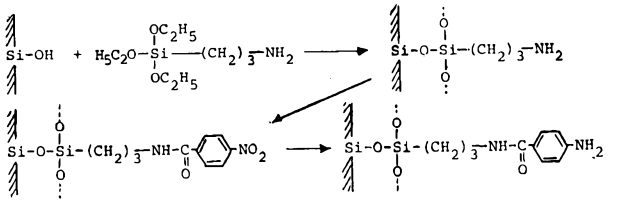
Polymere mit Carboxylgruppen können auch mit Hilfe von Carbodiimiden aktiviert werden, wobei das Enzym anschließend über eine Amidgruppierung gebunden wird[21].



Die Immobilisierung von Enzymen mit einem durch Hexamethylendiamin vernetzten Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Äthylen erfolgt ebenfalls über eine Amidbrücke unter gleichzeitiger Ausbildung einer polyanionischen Matrix[22].



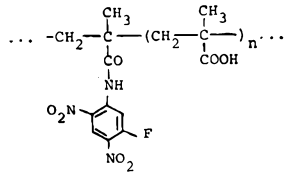
Neben der Anwendung der bisher beschriebenen organischen Träger haben auch polymere Träger auf anorganischer Basis ihren festen Platz bei der Immobilisierung von Enzymen gefunden. So kann z.B. poröses Glas nach der Umsetzung mit Triäthoxyaminopropylsilan direkt in das Isothiocyanat oder nach zusätzlichem Einbau eines aromatischen Amins in die Diazoniumverbindung übergeführt werden[23].



Unser Arbeitskreis untersuchte eine größere Anzahl reaktiver Polymerer, die sowohl durch Copolymerisation reaktiver Monomerer als auch durch Umsetzung am Polymeren erhalten wurden. Nicht alle zeigten die zur erfolgreichen Enzymbindung notwendigen Trägereigenschaften.

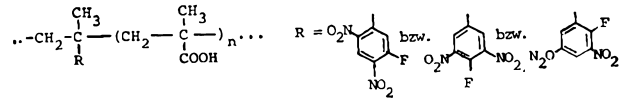
Die verwendeten Enzyme waren Hydrolasen, Isomerasen, Dehydrogenasen u.a. Als hydrophile Komponente bei den Copolymerisaten dienten in der Hauptsache Acrylsäure und Methacrylsäure, die den Polymeren gleichzeitig polyanionischen Charakter gaben. Die Vernetzung erfolgte mit unterschiedlichen Mengen Divinylbenzol (DVB).

Gute Ergebnisse erhielten wir mit einigen nitrierten Copolymeren von Methacrylsäure-3-fluoranilid und Methacrylsäure in unterschiedlicher Zusammensetzung[24–26].

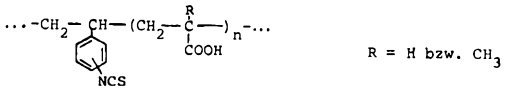


Das durch die Nitrogruppen aktivierte Fluoratom wurde nukleophil durch die reaktive Gruppe des Enzyms substituiert.

Ersetzten wir Methacrylsäure-3-fluoranilid durch die Isomeren von Fluorstyrol, so ließ sich von den anschließend nitrierten Copolymeren vor allem das *meta*-Derivat für die Immobilisierungsreaktion verwenden. Das *para*-Isomere war, bedingt durch die beiden dem Fluor benachbarten Nitrogruppen, in wäßrigem Medium weitaus hydrolyseanfälliger[27].

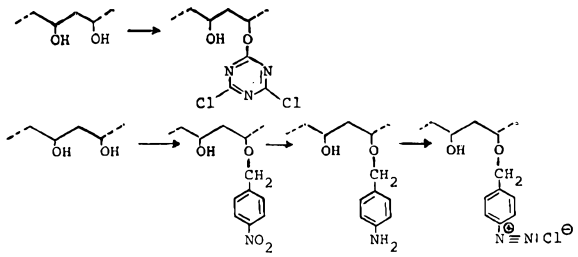


Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten verwendeten wir die Isothiocyanatgruppe als reaktive Gruppe. Sie konnte bei Umsetzungen am Polymeren durch Reaktion von primären Aminogruppen mit Thiophosgen erhalten werden. Bei der Darstellung von Copolymerisaten setzten wir monomeres 3- bzw. 4-Isothiocyanatostyrol in unterschiedlichen Mengen ein[28–30].

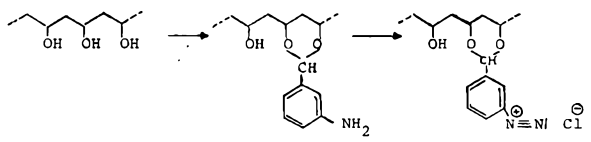


Die auf beiden Wegen dargestellten Träger mit Isothiocyanatgruppen besaßen ein gutes Bindungsvermögen für Enzyme, und auch die Aktivität derselben nach der Immobilisierungsreaktion war in den meisten Fällen recht gut.

Um Vergleiche mit immobilisierten Enzymen mit nichtionogener Matrix zu haben, wurden reaktive Träger auf Basis von Polyalkoholen hergestellt. Sie sollten auf Grund der Hydroxylgruppen zwar auch quellfähig, aber in ihrer Quellbarkeit nicht *p*H-abhängig sein. Als Ausgangspolymere dienten Poly(vinylalkohol) (PVA) und Polyacrolein. Mit Terephthalaldehyd vernetzter PVA ergab ein mechanisch sehr stabiles Gel. Die weiteren Umsetzungen erfolgten analog der Cellulose mit Trichlor-*s*-triazin und 4-Nitrobenzylchlorid[31].

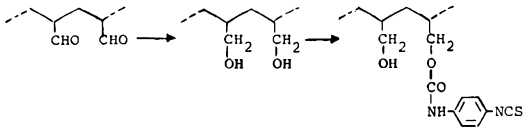


Effektiver jedoch als diese beiden reaktiven Polymeren war ein Träger, der durch Umsetzung von vernetztem PVA mit 2-(*m*-Aminophenyl)-1,3-dioxolan erhalten wurde[31].

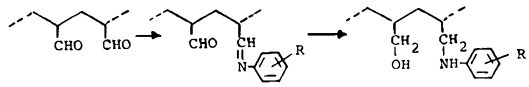


Deshalb wurde auch besonders dieser Träger für weitere Untersuchungen herangezogen.

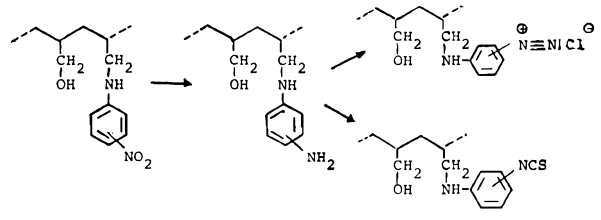
Poly(allylalkohol) fand bereits durch andere Autoren[32] in der Form eines zyklischen Polycarbonates Anwendung als Trägermaterial. Wir erhielten reaktive Träger auf der Basis von Poly(allylalkohol) einerseits durch Reduktion von Polyacrolein und anschließende Reaktion mit 4-Isothiocyanatophenylisocyanat[33].



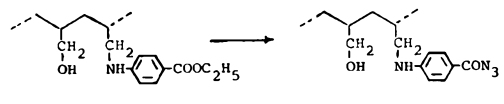
Andererseits konnte Polyacrolein mit *p*-Phenylendiamin vernetzt und mit 3- bzw. 4-Nitranilin oder mit 4-Aminobenzoesäureäthylester umgesetzt werden. Die Reduktion der Aldehydgruppen und gleichzeitige Hydrierung der Azomethinbrücken erfolgte mit Natriumborhydrid[33].



Die Reduktion der Nitrogruppen mit Dithionit führte zum Amin, das sich dann in der bereits geschilderten Weise in das Diazonium-Derivat bzw. in das Isothiocyanat umwandeln ließ.



Das polymere Esterderivat ließ sich in das Säureazid überführen[33].



Die Träger auf Basis von Poly(allylalkohol) zeigten ein etwas geringeres Bindungsvermögen als die aus Poly(vinylalkohol) dargestellten Träger.

Darstellung und Eigenschaften immobilisierter Enzyme

Im folgenden Abschnitt sollen die Faktoren diskutiert werden, die Einfluß nehmen auf die Bindungsfähigkeit der reaktiven Träger und auf die Eigenschaften der immobilisierten Enzyme.

Bei der Verwendung der polymeren Träger ist die Korngröße so zu wählen, daß eine gute Abtrennbarkeit von Enzym- und Substratlösungen gewährleistet sowie eine Anwendung in Säulenprozessen möglich ist. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, nimmt die gebundene Enzymmenge pro Gramm Träger mit zunehmender Korngröße des Trägers ab[26].

Tabelle 1. Bindungsvermögen des Trägers für Diastase und Pepsin in Abhängigkeit von seiner Korngröße (Träger: nitriertes Copolymerisat aus Methacrylsäure-3-fluoranilid und Methacrylsäure, vernetzt mit 1% DVB)

Korngröße mm	Gebundene Diastase mg/g Träger	Gebundenes Pepsin mg/g Träger
< 0,1	39,8	324
0,1 bis 0,2	13,2	272

Bei unseren Untersuchungen fanden hauptsächlich Korngrößen mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,2 mm Verwendung.

Da Größe und Beschaffenheit der Oberfläche der Trägerkörner das Bindungsvermögen des Trägers beeinflussen, müßte bei Polymeren von gleicher Zusammensetzung und gleicher Korngröße, jedoch mit gelartiger bzw. makroporöser Struktur die Enzymaufnahme unterschiedlich sein. Tabelle 2 zeigt, daß von makroporösen Polymeren, die die größere Oberfläche besitzen, wie erwartet, mehr Enzym gebunden wird[29].

Tabelle 2. Proteingehalt und enzymatische Aktivität von immobilisiertem Papain bei unterschiedlicher Zusammensetzung und Makrostruktur der polymeren Träger

Polymerer Träger (vernetzt mit DVB)	Hydrophile/hydrophobe Komponente mol/mol	Makrostruktur	Gebundenes Papain mg/g Träger
Nitriertes Copolymeres aus Methacrylsäure und 4-Fluorstyrol	2:1	Gel	820
	3:1	Gel	1460
	2:1	makroporös	1720
Nitriertes Copolymeres aus Methacrylsäure und Methacrylsäure-3-fluoranilid	2:1	Gel	1100
	2:1	makroporös	3500

Wesentlichen Einfluß auf das Bindungsvermögen der Träger hat selbstverständlich die Anzahl der reaktiven Gruppen im polymeren Träger.

Tabelle 3. Proteingehalt und Aktivität von immobilisiertem Papain in Abhängigkeit vom Gehalt an reaktiven Gruppen im polymeren Träger [Träger: diazotiertes 3-Aminobenzaldehydacetal von Poly (vinylalkohol), vernetzt mit 5% Terephthalaldehyd]

Reaktive Gruppen mmol/g Träger	Gebundenes Papain mg/g Träger	Relative Aktivität* %
0,33	300	18,4
0,62	305	15,7
1,08	335	17,7
1,39	660	12,4
1,62	650	9,6

* Die Aktivitätsbestimmungen erfolgten hier wie auch in den weiteren Untersuchungen an Papain mit BAEE (α-N-Benzoylargininäthylester) als Substrat bei 30 °C, *p*H 6.

Tabelle 3 läßt erkennen, daß bei den Trägern auf der Basis von Poly (vinylalkohol) die Menge des gebundenen Enzyms zunächst mit zunehmendem Gehalt an Diazoniumgruppen ansteigt. Wird schließlich bei den polymeren Trägern eine maximale räumliche Belegung an immobilisiertem Enzym erreicht – im vorliegenden Fall scheinbar mit etwa 650 bis 660 mg/g Träger –, so kann eine weitere Steigerung der Anzahl reaktiver Gruppen an dem Träger zu keiner höheren Enzymaufnahme führen[31].

In bezug auf die relative Aktivität (verbleibende Aktivität des Enzyms nach der Immobilisierung, bezogen auf die ursprüngliche Aktivität der gleichen Menge Enzym in gelöstem Zustand) wirkt sich ein hoher Gehalt an gebundenem Enzym scheinbar nachteilig aus. Wie Tabelle 3 zeigt, sinkt die relative Aktivität bei großen Mengen an gebundenem Papain ab. Eine Erklärung hierfür kann u.a. damit gegeben werden, daß die Enzymmoleküle bei zu dichter Oberflächenbesetzung infolge sterischer Hinderung nicht mehr ihre volle enzymatische Wirksamkeit entfalten können, oder daß Diffusionsvorgänge hierbei eine beeinflussende Rolle spielen. Außerdem kann eine zu große Anzahl reaktiver Gruppen zu einer mehrfachen Verknüpfung eines einzigen Enzymmoleküls mit der Trägermatrix führen. Das wiederum könnte eine gewisse Veränderung der Struktur des Enzyms zur Folge haben, die eventuell zu einer geringeren Aktivität führen würde. Wie die letzten Beispiele der Tabelle 3 zeigen, sind etwa gleiche Mengen Enzym, jedoch durch eine verschiedene Anzahl von Bindungen an den Träger gebunden. Das mit dem Träger mit mehr reaktiven Gruppen immobilisierte Enzympräparat zeigt die geringere relative Aktivität[31].

Nicht unbeträchtlich ist der Einfluß des Quellvermögens der polymeren Träger auf die Zugänglichkeit der reaktiven Gruppe für das zu bindende Enzym bzw. des immobilisierten Enzyms für das umzusetzende Substrat. Aus Tabelle 4 ist zu ersehen, daß trotz Abnahme des Gehaltes an reaktiven NCS-Gruppen in der angegebenen Reihenfolge sich zunächst die Menge an gebundenem

Enzym erhöht. Der Grund hierfür ist das Anwachsen der Zahl der Carboxylgruppen im Träger, die eine zunehmende Quellbarkeit des Polymeren bedingen. Diese bessere Quellbarkeit ermöglicht eine bessere Zugänglichkeit zu den reaktiven Gruppen. Bei einem weiteren Anwachsen des Gehaltes an Carboxylgruppen im Träger wird, wie Tabelle 4 zeigt, weniger Enzym gebunden. Dieses ist sicherlich auf die jetzt zu große Verdünnung der reaktiven Gruppen im Polymeren zurückzuführen[30]. Auch hier nimmt die relative Aktivität mit zunehmender Menge an immobilisiertem Papain ab. Bei der Immobilisierung mit dem Träger mit dem höchsten Gehalt an Carboxylgruppen, also höchster Quellbarkeit, ist die relative Aktivität jedoch am größten, was auf eine bessere Diffusionsmöglichkeit des Substrates und vielleicht auf eine geringere gegenseitige Behinderung der fixierten Enzymmoleküle zurückzuführen wäre.

Tabelle 4. Proteingehalt und Aktivität von immobilisiertem Papain in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und damit auch der Quellbarkeit des reaktiven Trägers (Träger: Copolymerisat aus 4-Isothiocyanatostyrol und Acrylsäure, vernetzt mit 10 Mol% DVB, makroporös)

Molare Zusammensetzung NCS:COOH	Gebundenes Papain mg/g Träger	Relative Aktivität %
1:2	45	36
1:3	139	36
1:6	347	23
1:9	294	44

Das Quellungsvermögen eines reaktiven Trägers mit einer polyanionischen Matrix ist natürlich auch vom *p*H der äußeren Lösung abhängig. Da die Quellbarkeit dieser Träger mit höherem *p*H-Wert steigt, sollte auch die Menge des gebundenen Enzyms zunehmen. Für ein Copolymerisat aus 3-Isothiocyanatostyrol und Acrylsäure (Molverhältnis 1:10, vernetzt mit 4 Mol% DVB, makroporös) ergaben sich folgende Zahlenwerte[30]:

*p*H der Reaktionslösung	mg gebundenes Papain/g Träger
4,5	etwa 110
5 bis 7	etwa 460 bis 530
8,2	etwa 1000

Mögen hierbei auch noch andere Faktoren, wie z.B. Abhängigkeit der Reaktivität der NCS-Gruppe und des Ionenladungszustandes von Enzym und Matrix vom *p*H-Wert der Reaktionslösung, eine Rolle spielen, so dürfte doch die bessere Zugänglichkeit der Matrix infolge erhöhter Quellung bei höheren *p*H-Werten mitentscheidend für die Bindung größerer Mengen Papain sein.

Starken Einfluß auf die Quellbarkeit und damit auf das Bindungsvermögen des Trägers hat der Vernetzungsgrad. Mit steigendem Vernetzergehalt wird die Quellung geringer. Wie Tabelle 5 zeigt, sinkt dann das Bindungsvermögen für Proteine[27].

Auch die Molekülgröße der Proteine beeinflußt das Ausmaß der Immobilisierungsreaktion. Allgemein hat sich gezeigt, daß das Bindungsvermögen für Enzyme mit steigendem Molekulargewicht derselben abnimmt. Andererseits deuten höhere Mengen an immobilisiertem Papain (MG etwa 22000) im Vergleich zu Lactalbumin (MG etwa 17900) darauf hin, daß auch der chemische Aufbau und die Struktur der Proteine Einfluß nimmt auf die Mengen, die gebunden werden[27].

Tabelle 5. Bindungsvermögen für Lactalbumin in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad des reaktiven Trägers (Träger: nitriertes Copolymerisat aus Methacrylsäure und 4-Fluorstyrol, Molverhältnis 2:1, makroporös)

Vernetzergehalt (DVB) %	Gebundenes Lactalbumin mg/g Träger
1	311
3	182
5	164
10	100

Die Menge des gebundenen Enzyms ist ebenfalls abhängig von der Konzentration der Enzymlösung, die mit dem Träger zur Umsetzung gebracht wird. Das ist aus Tabelle 6 zu ersehen.

Tabelle 6. Aktivität von immobilisierter Glucose-Oxydase in Abhängigkeit von der bei der Kupplungsreaktion angebotenen Enzymmenge [Träger: diazotiertes 3-5-Aminobenzaldehydacetal von Poly(vinylalkohol), vernetzt mit 5% Terephthalaldehyd]

Eingesetzte Menge Enzym in 3 ml Lösung pro 100 mg Träger		Aktivität im Eluat	Aktivität des immobilisierten Enzyms	Ausbeute an eingesetzter Aktivität
mg	U	U	U/100 mg Träger	%
5	1100	75	34,0	3
20	4400	910	45,7	1
100	22000	13000	47,9	0,2

Je mehr Enzym angeboten wird, um so größer ist die Aktivität des immobilisierten Enzympräparates. Die effektive Ausbeute der Aktivität des eingesetzten Enzyms wird aber kleiner[31].

Eine Aussage über den Einfluß der Mikro-Umgebung auf die Wirksamkeit des immobilisierten Enzyms kann die Michaelis-Menten-Kinetik geben. Ein Maß für die Wirksamkeit des Enzyms ist die Michaelis-Konstante

K_M, die als Substratkonzentration c_S bei der halben maximalen Geschwindigkeit v_{max} der Substratumsetzung definiert ist. Für immobilisierte Enzyme kann nur eine scheinbare Konstante $K_{M(app)}$ angegeben werden, da sich der normalen Enzym/Substrat-Reaktion noch andere Vorgänge wie Diffusion usw. überlagern.
Für die in Tabelle 4 genannten unlöslichen Papain-Derivate ergab sich ein annähernd gleicher $K_{M(app)}$-Wert von $1{,}45 \cdot 10^{-2}$ mol·dm^{-3} (BAEE als Substrat, 30 °C, *p*H 6)[30]. Das lösliche Enzym besaß unter den gleichen Bedingungen einen K_M-Wert von $4 \cdot 10^{-2}$ mol·dm^{-3}. Eine Erklärung für die kleineren $K_{M(app)}$-Werte der immobilisierten Enzyme könnte die anziehende Wirkung der polyanionischen Matrix auf das kationisch vorliegende Substrat BAEE sein, wodurch eine höhere Substratkonzentration in der Mikro-Umgebung des Enzyms herbeigeführt wird.

pH-Abhängigkeit der Aktivität von löslichem und immobilisiertem Papain (BAEE als Substrat)

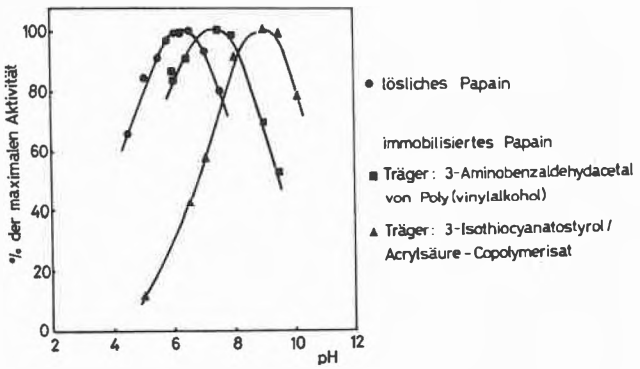


Abb. 1. *p*H-Abhängigkeit der Aktivität von löslichem und immobilisiertem Papain (BAEE als Substrat)

Die Aktivität eines Enzyms ist gewöhnlich *p*H-abhängig. So wurde für das lösliche Papain die optimale Aktivität bei *p*H 6,1 gefunden. Für die immobilisierten Papain-Derivate ergaben sich zum Teil beträchtliche Verschiebungen des *p*H-Optimums in den alkalischen Bereich. Abb. 1 gibt die *p*H-Aktivitätskurven für lösliches Papain sowie für die immobilisierten Derivate an Trägern auf Basis von Poly(vinylalkohol) bzw. eines 3-Isothiocyanatostyrol/Acrylsäure-Copolymerisates wieder. Das Derivat mit der polyanionischen Matrix zeigte eine größere Verschiebung in den alkalischen Bereich als das Derivat mit der Matrix auf Basis von Poly(vinylalkohol). Durch erhöhte Ionenstärken konnte wieder eine leicht rückwärtige Verschiebung gegen *p*H 6 erreicht werden[30, 31]. Für Enzyme mit einem neutralen Substrat fanden wir diese Effekte nicht oder nicht in diesem Maße.
Goldstein hat über entsprechende Ergebnisse, die bei anderen polyionischen Matrices erhalten wurden, ausführliche Überlegungen angestellt[34].

Die Stabilität der immobilisierten Papain-Derivate war zum Teil ausgezeichnet, sowohl bei Lagerung als auch bei wiederholter Verwendung. Die Immobilisierung verhindert bei Proteasen die Selbstverdauung. Andere Enzyme waren zum Teil weniger stabil.
Auch die Thermostabilität von immobilisiertem Papain war gegenüber dem löslichen Enzym besser, besonders im Bereich 40 bis 70 °C[30]. Andere Arbeitskreise fanden ebenfalls verbesserte Thermostabilitäten[2].
Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Immobilisierung der Enzyme sowie die Eigenschaften der immobilisierten Enzyme durch die polymeren Träger stark beeinflußt werden. Für jedes Enzym und für jeden speziellen Anwendungszweck des betreffenden immobilisierten Enzyms muß ein Träger und der Immobilisierungsvorgang optimiert werden. Einen universell anwendbaren reaktiven Träger wird es wohl nicht geben. Es ist daher für den makromolekularen Chemiker eine reizvolle Aufgabe, die Kooperation von Enzym und Träger für den speziellen Einsatz zu entwickeln.

Anwendung immobilisierter Enzyme

Wie schon in der Einführung hervorgehoben wurde, ergeben die immobilisierten Enzyme interessante Möglichkeiten für die präparative Reaktionsführung sowie für die industrielle Verfahrenstechnik.
Folgende interessante Möglichkeiten für die Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie bieten sich an:
Die Nahrungsmittelindustrie verwendet vielfach Proteine bzw. Proteinhydrolysate. Oft werden die Proteine vor der Verwendung hydrolysiert, um eine Geschmacksverbesserung bzw. eine bessere Löslichkeit oder Verdaulichkeit der Proteine zu erzielen.
Für die Hydrolyse der Proteine lassen sich immobilisierte Enzyme besonders gut verwenden, da sie gegenüber löslichen Enzymen besondere Vorteile bieten. So können hier kontinuierliche Verfahren angewendet werden, die eine bessere Steuerung des Hydrolyseprozesses ermöglichen. Durch die Wiederverwendungsmöglichkeit der immobilisierten Enzympräparate lassen sich die Kosten wesentlich erniedrigen. Auch arbeiten die Verfahren außerordentlich umweltfreundlich.
Immobilisiertes Pepsin kann verwendet werden, um in einem kontinuierlichen Verfahren Quark aus Magermilch herzustellen[35].
Trägergebundene Pektinasen bieten sich an, um Obstsäfte, Wein und Bier zu klären[2, 5].
Für die enzymatische Gewinnung von Traubenzucker aus Maisstärke – der heutigen wichtigsten industriellen Anwendung von Enzymen – hat Corning ein vollautomatisch arbeitendes Verfahren unter Verwendung von immobilisierter Glucoamylase fertig entwickelt[36].
Mit immobilisierter Hexose-Isomerase kann die kommerziell sehr interessante Umwandlung von Glucose in

Fructose bewerkstelligt werden. Viele weitere Beispiele lassen sich aus der Nahrungsmittelchemie noch anführen[2].

In Japan wird auf Sephadex immobilisierte L-Aminosäureacylase für kontinuierliche Racematspaltungen von DL-Aminosäuren industriell verwendet[37]. Auch immobilisierte Penicillinamidase wird in England, den USA und in Schweden bei der Herstellung von 6-Aminopenicillinsäure zur Penicillinsynthese industriell genutzt[36].

Es wurden analytische Methoden entwickelt, die es ermöglichen, unter Verwendung von immobilisierten Enzymen Harnstoff, Harnsäure, Glucose, Aminosäuren und Acetylcholin quantitativ zu bestimmen. Bei diesen analytischen Methoden verbraucht das Enzym ein Reagens oder erzeugt ein Produkt, das analytisch gemessen werden kann. Dies wird entweder mit Elektroden vorgenommen, oder der Vorgang wird mit anderen analytischen Möglichkeiten verfolgt, wobei dann oft kontinuierlich arbeitende Säulen, die das immobilisierte Enzym enthalten, verwendet werden[38].

Das gesamte Gebiet der immobilisierten Enzyme befindet sich augenblicklich im Stadium rascher Entwicklung. Besonderes Interesse kommt jetzt den immobilisierten Multienzymsystemen zu; dabei werden gleichzeitig oder getrennt mehrere zusammenwirkende Enzyme immobilisiert. Dadurch wird es möglich, metabolische Teilprozesse nachzuvollziehen[39, 40]. Auch die Kombination von immobilisierter Dehydrogenase, die als Coferment NAD benötigt, mit einem entsprechenden Redoxharz, das zur Regeneration des bei der Enzymreaktion entstehenden $NADH^+$ verwendet wird, ergibt eine interessante Möglichkeit[41].

Trotz der vielen interessanten Erfolge befindet sich die industrielle und anderweitige Nutzung der immobilisierten Enzyme im Anfangsstadium der Entwicklung. Mit Sicherheit kann jedoch schon jetzt vorausgesagt werden, daß immobilisierte Enzyme in der Industrie eine wichtige Rolle spielen und viele heute gängige Prozesse durch sie ersetzt werden.

Für die Hilfe bei der Zusammenstellung dieser Übersicht danke ich besonders Herrn Dipl.-Chem. J. Schlünsen und Herrn Dipl.-Chem. E. Ehrenthal.

Literatur

1 O. Zaborsky, *Immobilized Enzymes*, CRC Press, Cleveland (Ohio) 1973.
2 H. H. Weetall, *Chemiker-Ztg. 97* (1973) 611.
3 G. P. Royer, J. P. Andrews und R. Uy, *Enzyme Technol. Digest 1* (1973) 99.
4 H. D. Orth und W. Brümmer, *Angew. Chem. 84* (1972) 319.
5 W. R. Vieth und K. Venkatasubramanian, Enzyme Engineering, Vorabdruck aus *Chemtech* (ACS), cf. Part I, ibid. *1973*, 677; Part II, III, IV ibid., im Druck.
6 D. H. Campbell, E. Luescher und L. S. Lerman, *Proc. Nat. Acad. Sci. US. 37* (1951) 575.
7 R. Axen und J. Porath, *Nature 210* (1966) 367.
8 M. A. Mitz und L. J. Summaria, *Nature 189* (1961) 576.
9 C. G. Glassmeyer und J. D. Ogle, *Biochemistry 10* (1971) 786.
10 G. Kay und E. M. Crook, *Nature 216* (1967) 514.
11 T. Sato, M. Mori, T. Tosa und I. Chibata, *Arch. Biochem. Biophys. 147* (1971) 788.
12 R. Axen, J. Porath und S. Ernback, *Nature 214* (1967) 1302.
13 a) S. A. Barker, H. Cho Tun, S. H. Doss, C. J. Gray und J. F. Kennedy, *Carbohyd. Res. 17* (1971) 471.
b) S. A. Barker, S. H. Doss, C. J. Gray, J. F. Kennedy, M. Stacey und T. H. Yeo, *Carbohyd. Res. 20* (1971) 1.
14 R. Axen, P. Vretblad und J. Porath, *Acta Chem. Scand. 25* (1971) 1129.
15 A. Bar-Eli und E. Katchalski, *Nature 188* (1960) 856.
16 N. Grubhofer und L. Schleith, *Naturwiss. 40* (1953) 508.
17 G. Manecke und K. E. Gillert, *Naturwiss. 42* (1955) 212.
18 H. Brandenberger, *Angew. Chem. 67* (1955) 661.
19 a) G. Manecke, S. Singer und K. E. Gillert, *Naturwiss. 45* (1958) 440.
b) G. Manecke und S. Singer, *Makromol. Chem. 37* (1960) 119.
20 a) W. E. Hornby und H. Filippusson, *Biochim. Biophys. Acta 220* (1970) 343.
b) P. V. Sundaram und W. E. Hornby, *FEBS Letters 10* (1970) 325.
21 K. Mosbach, *Acta Chem. Scand. 24* (1970) 2084.
22 Y. Levin, M. Pecht, L. Goldstein und E. Katchalski, *Biochemistry 3* (1964) 1905.
23 H. H. Weetall und L. S. Hersh, *Biochim. Biophys. Acta 185* (1969) 464.
24 G. Manecke, S. Singer und K. E. Gillert, *Naturwiss. 47* (1960) 63.
25 G. Manecke und S. Singer, *Makromol. Chem. 39* (1960) 13.
26 G. Manecke und G. Günzel, *Makromol. Chem. 51* (1962) 199.
27 G. Manecke und H. J. Förster, *Makromol. Chem. 91* (1966) 136.
28 G. Manecke und G. Günzel, *Naturwiss. 54* (1967) 531.
29 G. Manecke, G. Günzel und H. J. Förster, *J. Polymer Sci. C 30* (1970) 607.
30 G. Manecke und J. Schlünsen, Veröffentlichung in Vorbereitung.
31 G. Manecke und H.-G. Vogt, Veröffentlichung in Vorbereitung.
32 S. A. Barker, J. F. Kennedy und A. Rosevear, *J. Chem. Soc. C 1971*, 2726.
33 G. Manecke und R. Pohl, Veröffentlichung in Vorbereitung.
34 a) L. Goldstein, Y. Levin und E. Katchalski, *Biochemistry 3*, (1964) 1913.
b) L. Goldstein, in *Methods in Enzymology 19* (1970) 935, (Editors: G. E. Perlman und L. Lorand), Academic Press, New York 1970.
35 L. K. Ferrier, T. Richardson und N. F. Olson, *J. Dairy Sci. 54* (1971) 762.
36 H. H. Weetall, *Food Prod. Develop. 1* (1973) 46.
37 J. Chibata, T. Tosa, T. Sato, T. Mori und Y. Matsuo, in *Fermentation Technology Today* (Editor: G. Terui), Society of Fermentation Technology, Japan 1972.
38 G. G. Guilbault, *Biotechnol. Bioeng. Symp. 3* (1972) 361.
39 B. Mattiasson und K. Mosbach, *Biochim. Biophys. Acta 235* (1971) 253.
40 H. U. Bergmeyer und D. Jaworek (Böhringer Mannheim GmbH), Ger. Offen. 2214442 (24. März 1972), cf. *Chem. Abstr. 80* (1974) 37430 t.
41 G. Manecke und B. Carl, unveröffentlicht.



Polymerisation im festen Zustand

Von G. Wegner*

Summary

By careful investigation of the principles of organic solid-state chemistry some new preparative methods have been developed which allow the synthesis of quite regular and unusual polymers. These methods are based on the proper understanding and use of the packing properties of organic molecules within their crystals. Typical examples are the synthesis of sterically uniform polymers of extremely high molecular weight with cyclobutane rings in the base unit starting from diolefins as reported by Hasegawa and coworkers and the synthesis of macroscopic single-crystals of high-polymers which exhibit a backbone of conjugated triple- and doublebonds starting from di- or triacetylenes as reported by Wegner and his coworkers. The synthetic aspects and the scope of these reactions will be discussed. As it turns out, some new routes to direct synthesis of chiral polymers from achiral monomers lie within the scope of these reactions. Considering general packing properties the failure of vinyl monomers to polymerize into ordered polymers by solid-state polymerization becomes well understood. Some of these monomers are, however, well suited to show polymerizability inside monolayers or inclusion compounds. Examples for such reactions are discussed in relation to the forementioned topochemical polymerizations.

1 Einleitung und Grundlagen

In lebenden Systemen finden sehr spezifische Reaktionen wie beispielsweise die Synthese von Polypeptiden in geordneten Aggregaten von Molekülen oder an deren Oberfläche statt. Die hohe Spezifität biochemischer Reaktionen wird durch den Ordnungszustand der reagierenden Moleküle gedeutet. Es wird angenommen, daß in Enzymkomplexen oder Membranen durch die Packung, d. h. durch die räumliche Anordnung der Moleküle relativ zueinander, der Übergangszustand einer bestimmten Reaktion bereits fixiert oder wenigstens so vorgebildet ist, daß nur diese eine Reaktion aus einer Anzahl von möglichen Reaktionsweisen ausgewählt wird.

Nichts scheint daher näher zu liegen, als die Packung organischer Moleküle in ihren Kristallen ebenfalls für spezifische Reaktionen auszunützen. Es ist das Verdienst des früh verstorbenen G. M. J. Schmidt, auf den Zusammenhang von molekularer Packung und Reaktionsfähigkeit in organischen Kristallen hingewiesen zu haben[1,2]. Mit seinen richtungsweisenden Arbeiten über den Einfluß der Kristallstruktur auf die Dimerisierung der Zimtsäure und ihrer Derivate im festen Zustand hat er das Grundgesetz topochemischer, d.h. gitterkontrollierter Reaktionen formuliert. Es besagt, daß Reaktionen in Kristallen mit einem Minimum an Bewegung der Moleküle im Ausgangskristall kontrolliert werden. Nun sind Kristalle aber räumliche Gebilde, die aus Gitterbausteinen dreidimensional regelmäßig aufgebaut sind. Die Gitterbausteine, z.B. einzelne Moleküle, sind jedoch durch Van-der-Waals-Abstände voneinander getrennt und daher in der Regel zu weit entfernt, um miteinander reagieren zu können. Die Reaktivität fester Stoffe ist daher auch prinzipiell an die Bewegungsmöglichkeiten der einzelnen Gitterbausteine gebunden.

Organische Moleküle lassen sich ebenfalls als räumlich ausgedehnte Gebilde verstehen, bei denen einzelne Molekülteile im Kristallgitter Rotations- oder Schwingungsbewegungen ausführen können, ohne daß sich die Schwerpunktslagen der Moleküle auf ihren Gitterplätzen ändern. Die Ausnutzung dieser Beweglichkeiten für chemische Reaktionen bildet die Grundlage der Reaktionen, die im eigentlichen Sinn als Polymerisationen im festen, d.h. kristallinen Zustand bezeichnet werden.

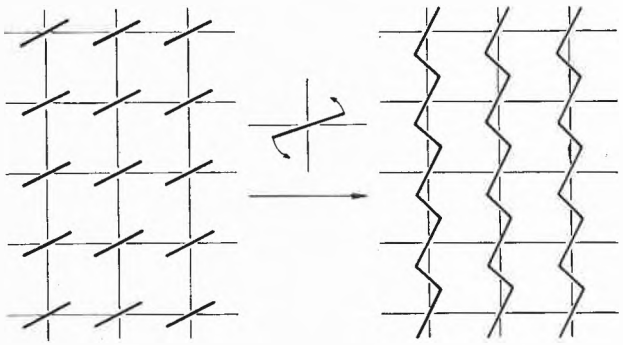


Abb. 1. Schematische Darstellung einer topochemischen Polymerisation

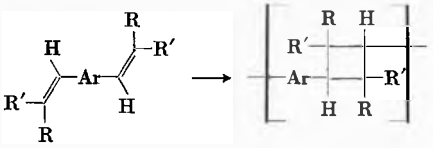
* Prof. Dr. G. Wegner
Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz
Jakob-Welder-Weg 15
D-65 Mainz

Abb. 1 zeigt ein auf dieser Grundlage aufgebautes Reaktionsprinzip. Stäbchenförmige Moleküle mit je einer reaktionsfähigen funktionellen Gruppe an beiden Enden sind so in Stapeln angeordnet, daß sich je zwei reaktionsfähige Gruppen benachbarter Moleküle im Abstand von etwa 3 Å befinden. Durch sukzessive Drehung aufeinanderfolgender Moleküle oder durch Scherung eines gesamten Stapels tritt Polymerisation ein, ohne daß die Schwerpunkte der Monomermoleküle ihren Gitterplatz verlassen. Reaktionen, die in dieser Weise ablaufen, werden im engeren Sinn als «topochemische Reaktionen» bezeichnet[1,3].

Topochemische Reaktionen haben als präparative Methode zur Synthese sterisch einheitlicher Polymerer mit zum Teil kompliziertem Aufbau Bedeutung erlangt. In einigen Fällen gelingt es sogar, direkt makroskopische Polymereinkristalle zu erzeugen. Solche Kristalle lassen sich bekanntlich auf konventionellem Weg durch Kristallisation bereits fertiger Makromoleküle nicht herstellen. Im folgenden sollen daher insbesondere präparative Aspekte dieser nach neuen Prinzipien ablaufenden Polyreaktionen behandelt werden.

2 Vier-Zentren-Photopolymerisation

Die von Hasegawa, Nakanishi und Mitarbeitern bearbeitete sogenannte Vier-Zentren-Photopolymerisation von Diolefinen, die auf Arbeiten von G.M.J. Schmidt[2] über die Dimerisierung der Zimtsäuren beruht, ist eine nach dem in Abb. 1 geschilderten Prinzip ablaufende Photopolymerisation im kristallinen Zustand. Aus Molekülen vom Typ des Distyrylpyrazins (**1**) oder Derivaten der *p*-Phenylenbisacrylsäure (**2**), die im Kristall in einer Kopf-Schwanz-Anordnung gepackt sind, wie in Abb. 2 angedeutet ist, erhält man nach Gleichung 1 Polymere mit dem Cyclobutanring im Grundbaustein und einer völlig regelmäßigen Anordnung der Substituenten. In Tabelle 1 sind einige repräsentative Beispiele für reaktive Monomere und Angaben zur präparativen Durchführung der Polymerisation zusammengestellt. Die Daten sind den Arbeiten von Hasegawa und Mitarbeitern entnommen[4–7]. Die Photopolymerisation erfolgt durch Bestrahlung einer Suspension der gepulverten Monomerkristalle in einem Gemisch von Wasser und Äthanol mit ultraviolettem Licht. Meist wird eine Quecksilber-Hochdrucklampe benutzt. Da die effektiven Wellenlängen, bei denen das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet wird, im Bereich der langwelligen Absorptionskante der Monomeren liegen, d.h. im Bereich von 350 bis 450 nm, können auch andere Lichtquellen Verwendung finden.

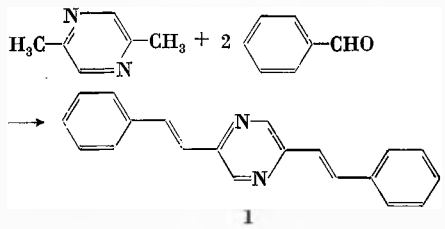


(1)

Ar, R, R': vgl. Tabelle 1

Quantitativer Umsatz ist meist nach wenigen Stunden Bestrahlungsdauer erreicht. Die Reaktion verläuft nur im kristallinen Zustand in einheitlicher Weise unter 1,2-Cycloaddition, wie es in Abb. 2 angegeben ist. In flüssiger Phase oder Lösung tritt dagegen radikalische Polymerisation der olefinischen Doppelbindungen unter Bildung vernetzter Produkte ein[4–6]. Die Photopolymerisation ist insofern als reversibel zu bezeichnen, als die rekristallisierten festen Polymeren oder ihre Lösungen bei Bestrahlung mit kurzwelligem ultraviolettem Licht ($\lambda < 340$ nm) unter Rückbildung der Monomeren oder Dimeren depolymerisieren[4,8]. Auch bei niedermolekularen Cyclobutanderivaten wird eine photochemische Retrodimerisierung beobachtet[9].

Die Synthese der Monomeren ist unkompliziert und verläuft in der Regel nach einem der folgenden drei Verfahren mit ausgezeichneter Ausbeute. Nach Gleichung (2) erhält man durch direkte Kondensation von 2,5-Dimethylpyrazin mit Benzaldehyd in Gegenwart von Benzoesäureanhydrid als Kondensationsmittel Distyrylpyrazin (DSP) (**1**).



(2)

1

Eine andere Methode zur Herstellung der gewünschten Diolefine ist die Wittig-Reaktion. So erhält man z.B durch Reaktion von *p*-Xylylen-bis-(triphenylphospho-

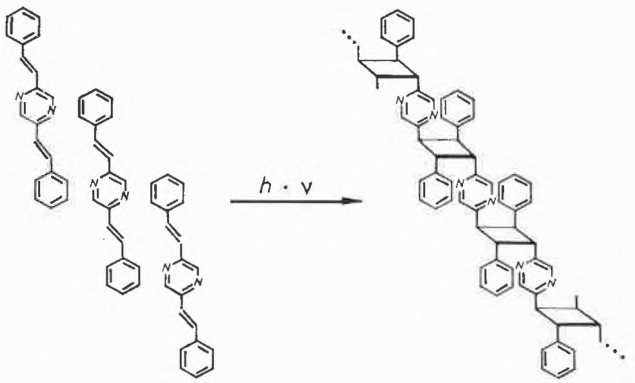
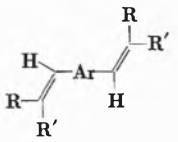
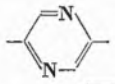
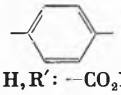
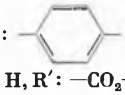


Abb. 2. Vier-Zentren-Photopolymerisation von Diolefinen am Beispiel der Polymerisation von Distyrylpyrazin

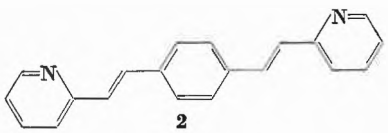
Tabelle 1. Beispiele für die Vier-Zentren-Photopolymerisation von Diolefinen nach Gl. (1) (Daten nach Hasegawa und Mitarbeitern[4–7])

Allgemeine Struktur der Monomeren: 

	Monomeres	Lichtquelle [a]	Reaktionszeit [b] (Stunden)	Ausbeute (%)	Viskosität [c] (dl/g)	Schmp. der Polymeren (°C)
1	Ar:  R: H, R′: 	A	2	100	1,0–10	339–343
2	Ar:  R: H, R′: 	C	9	100	0,3–2,0	340
3	Ar:  R: H, R′: $-CO_2H$	B	27	100	0,12	290
4	Ar:  R: H, R′: $-CO_2CH_3$	B	1,5	100	25	415
5	Ar:  R: H, R′: $-CO_2-i\text{-}C_3H_7$	A	49	65	0,45	320
6	Ar:  R: H, R′: $-CO_2NH_2$	B	10	100	1,50	405
7	Ar:  R: CN, R′: CO_2CH_3	A	7	100	0,3	290
8	Ar:  R: CN, R′: $CO_2C_2H_5$	A	144	66	2,6	340

a) Hg-Hochdrucklampe, A: 100 W, B: 450 W, C: 500 W.
b) Alle Reaktionen bei Raumtemperatur; Monomerkristalle dispergiert in Wasser oder Wasser/Äthanol-Mischung.
c) Alle Messungen in konz. Schwefelsäure mit Ausnahme der Polymeren aus **1** und **2**; diese Polymeren wurden in Trifluoressigsäure vermessen.

niumchlorid) mit Pyridin-2-aldehyd das gewünschte Monomere 1,4-Bis(β-pyridyl)-2-vinylbenzol (P2VB) (**2**). Ein bequemes Ausgangsprodukt ist auch Terephthalaldehyd. Kondensation mit Malonsäure oder ihren Derivaten, Cyanessigsäure, Acetophenon, Cyanacetophenon oder Benzylcyanid ergibt nach Hydrolyse, Decarboxylierung oder Amidierung die gewünschten Reaktionsprodukte; so erfolgt z. B. die Herstellung von *p*-Phenylenbis(acrylsäure) (**3**) am besten durch Kondensation von Terephthalaldehyd mit Malonsäure und anschließende Decarboxylierung[5].



2

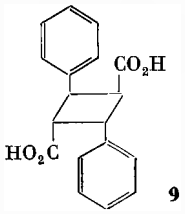


3

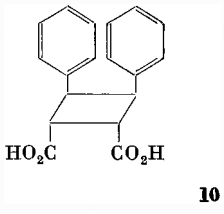
Die Polymeren weisen nach Angaben von Hasegawa und Mitarbeitern[4] hohe Schmelzpunkte auf, können jedoch nicht ohne Zersetzung aufgeschmolzen werden. In der Nähe des Schmelzpunktes erfolgt thermische Depolymerisation[12]. Die Polymeren sind kristallin und besitzen

in dem Zustand, in dem sie unmittelbar nach der Polymerisation erhalten werden, keine amorphen Anteile. Sie sind daher nur sehr schwer löslich. Viskositätsmessungen können in konzentrierter Schwefelsäure, Trifluoressigsäure oder ähnlichen polaren Lösungsmitteln vorgenommen werden. Je nach Polymerisationsbedingungen werden außergewöhnlich hohe Molekulargewichte erreicht[4,6].

Die Kristallstrukturanalyse einiger Monomerer und kristallographische Untersuchungen zum Verlauf der Polymerisation in fester Phase[4,6] beweisen eindeutig, daß die Polymeren ausschließlich die in Abb. 2 angegebene Struktur besitzen, d.h. eine zentrosymmetrische Anordnung der Substituenten am Cyclobutanring nach Art der α-Truxillsäure (**9**).



9



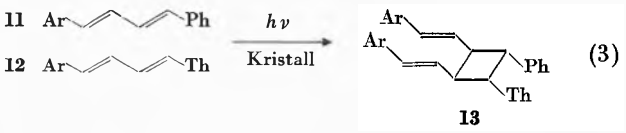
10

Da die Einkristalle der Monomeren während der Polymerisation in polykristalline Aggregate von untereinander leicht mißorientierten, sehr kleinen Blöcken zerfallen, konnte bisher leider keine Strukturanalyse der Polymeren erhalten werden. Die zentrosymmetrische Struktur der Polymeren wird jedoch auch durch die kernmagnetichen Resonanzspektren der löslichen Oligomeren erhärtet[4,5].

Bei der Dimerisierung von Derivaten der Zimtsäure tritt häufig, je nach eingesetzter Modifikation des Ausgangsproduktes, auch ein Reaktionsprodukt mit spiegelsymmetrischer Anordnung der Substituenten nach Art der β-Truxinsäure (**10**) auf[2]. Polymere mit dieser Anordnung der Substituenten im Grundbaustein wurden bisher nicht aufgefunden, obgleich nicht einzusehen ist, warum sie sich nicht bilden sollten, vorausgesetzt, es läßt sich die geeignete Modifikation eines Monomeren herstellen.

Von prinzipiellem Interesse ist ferner die Möglichkeit zur Erzeugung von chiralen Polymeren aus unsymmetrisch substituierten Diolefinen nach Abb. 3. Die Photopolymerisation der unsymmetrischen Diolefine muß zu Polymeren ohne Symmetrieelement im Cyclobutanring führen. Im Bereich der niedermolekularen organischen Festkörperchemie wurden nach diesem Prinzip bereits erfolgreich asymmetrische Synthesen durchgeführt[14]. So erhielten B.S. Green und Mitarbeiter durch Bestrahlen von chiralen Mischkristallen aus 2,6-Dichlordiphenylbutadien (**11**) und seinem Thiophenanalogen (**12**) das optisch aktive Heterodimere **13**.

Es gibt bisher keine Berichte darüber, ob das in Abb. 3 skizzierte Prinzip zur Synthese von chiralen Polymeren in die Praxis umsetzbar ist.



(3)

13

Bei der Vier-Zentren-Photopolymerisation handelt es sich übrigens nicht um eine Kettenreaktion, sondern die Polyreaktion verläuft unter schrittweiser Addition von Monomereinheiten. Jede Addition ist ein photochemischer Elementarschritt. Daher entstehen zunächst Dimere und über das Stadium von Oligomeren werden erst bei sehr hohen Umsätzen wirklich hochmolekulare Produkte erhalten[4,7].

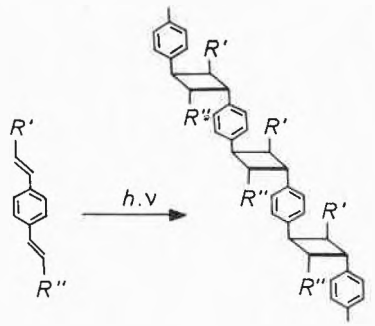


Abb. 3. Bildung eines chiralen Polymeren aus einem achiralen Monomeren durch Vier-Zentren-Photopolymerisation

3 Topochemische Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen

Die von Wegner im Jahr 1968 aufgedeckte topochemische Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen[14–16] verläuft ebenfalls nach dem in Abschnitt 1 geschilderten Prinzip. Im Monomerkristall sind die Moleküle so angeordnet, daß die konjugierten Dreifachbindungen wie die Sprossen einer Leiter mit etwa 3 Å Abstand voneinander liegen. Durch sukzessive Drehung jeder Sprosse oder durch Scherung der gesamten Leiter kommt die Polymerisation unter 1,4-Verknüpfung benachbarter Dreifachbindungssysteme zustande. Dieser Vorgang ist in Abb. 4 skizziert. Nach Gleichung 4 entstehen Polymere, die eine Hauptkette aus aufeinander folgenden Dreifach-, Einfach- und Doppel-

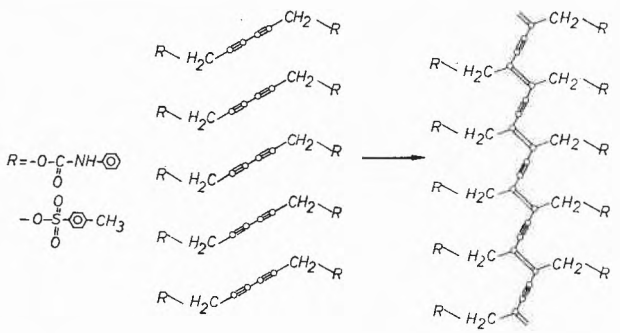
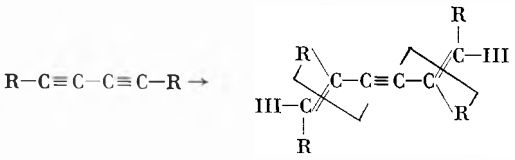


Abb. 4. Schema der topochemischen Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen

bindungen besitzen und damit über eine völlig konjugierte, planare Hauptkette verfügen. Die Substituenten sind in all-*trans*-Stellung bezogen auf die Doppelbindungen angeordnet[17, 18].



(4)

Tabelle 2. Beispiele für die topochemische Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen nach Gl. (4)
Allgemeine Struktur der Monomeren: R–C≡C–C≡C–R′

Monomeres	Schmp. der Monomeren (°C)	Ausbeute und Reaktionsbedingungen a) photochemisch[a]	b) thermisch[b]
14 R = R′: $-CH_2OH$	112	nicht bestimmt	2 (80 °C, 10 Stunden)
15 R = R′: $-CH_2-O-CO-NH-$	172	53 (2 Stunden)	100 (110 °C, 20 Stunden)
16 R = R′: $-CH_2-O-CO-NH-$	205	nicht bestimmt	100 (163 °C, 30 Stunden)
17 R = R′: $-CH_2-O-CO-$ (CO_2H)	153	30 (2 Stunden)	nicht bestimmt
18 R = R′: $-CH_2-O-CO-$	71	nicht reaktiv	
19 R = R′: $-CH_2-O-SO_2-$ (CH^c)	96	50 (2 Stunden)	100 (65 °C, 50 Stunden)
20 R: $-CH_2-OH$, R′: CH_3	44	25 (0,1 Stunde)	nicht bestimmt
21 R = R′: ($NH-COCH_3$)	235	19 (1 Stunde)	36 (172 °C, 24 Stunden)
22 R = R′: ($NH-COCH_3$)	252	25 (1 Stunde)	89 (120 °C, 48 Stunden)
23 R = R′: $-NH-COCH_3$	345 (Zers.)	nicht reaktiv	
24 R: $-CH_2OH$, R′: $-C\equiv C-CH_2OH$	140	20 (3 Stunden)	87 (60 °C, 52 Stunden)
25 R: $-CH_2-OCO-NH-$ R′: $-C\equiv C-CH_2-OCO-NH-$	c)	20 (3 Stunden)	71 (100 °C, 22 Stunden)

a) Photochemische Polymerisation erfolgte durch Bestrahlen einer Suspension der Monomeren in Wasser bei 25 °C mit einer Hg-Hochdrucklampe (200 W). Ausbeute in Prozent, Reaktionszeit in ( ).
b) Thermische Polymerisation bei der in ( ) angegebenen Tempertemperatur und Temperzeit. Ausbeute in Prozent.
c) Polymerisiert spontan, bevor der Schmp. erreicht ist.

Die Polymerisation der farblosen Monomerkristalle wird durch energiereiche Strahlung, ultraviolettes Licht oder durch Tempern unterhalb des Schmelzpunktes der Monomeren ausgelöst. In Schmelze oder Lösung tritt keine Polymerisation ein[14].

Die topochemische Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen stellt ein breit anwendbares Syntheseprinzip zur Darstellung von Polymeren mit konjugierter Hauptkette dar. Die Struktur der Polymeren wird durch Röntgenstrukturanalyse[16–18] und Raman-Spektroskopie[19] belegt. In vielen Fällen gelingt es, aus Einkristallen der Monomeren ebensolche Einkristalle der Polymeren zu erzeugen. Durch thermische Polymerisation des Monomeren **19** (Tabelle 2) können z.B. mühelos perfekte Polymereinkristalle mit mehr als 1 g Gewicht hergestellt werden. Damit sind erstmals makroskopische Einkristalle aus Makromolekülen zugänglich, die insbesondere in Hinblick auf ihre elektrischen und spektralen Eigenschaften von außerordentlichem Interesse sind. Bei den bisher bekannten Festkörperpolymerisationen wie z.B. bei der Polymerisation von Trioxan[20] oder Tetroxan[21] oder bei der oben behandelten Vier-Zentren-Photopolymerisation werden nur mikrokristalline oder fehlgeordnete, fibrilläre Aggregate des jeweiligen Polymeren erhalten. In diesen Fällen verläuft die Polymerisation unter Zerfall der Ausgangskristalle. Dies hängt mit dem Mechanismus dieser Polymerisationen zusammen, die sich als Phasenumwandlungen beschreiben lassen, welche durch Keimbildung und Wachstum individueller Keime in der Matrix des Ausgangskristalls charakterisiert sind. Die Polymerisation der Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen läßt sich dagegen als eine Homogenreaktion verstehen. Die Polymerketten wachsen unabhängig voneinander und bilden eine feste Lösung von Makromolekülen in der Matrix des Monomeren[22].

In Tabelle 2 sind repräsentative Beispiele für polymerisierbare Monomere und Polymerisationsbedingungen zusammengestellt. Nicht alle Di- oder Triacetylene sind polymerisierbar. Die Reaktionsfähigkeit der Monomeren wird im wesentlichen durch ihr Packungsverhalten und nicht durch die üblicherweise diskutierten mesomeren oder induktiven Effekte bestimmt. In der Regel gelingt es, von einzelnen Monomeren verschiedene Modifikationen zu erzeugen, die unterschiedliche Reaktivität aufweisen. In vielen Fällen ist nur eine Modifikation reaktiv, während die anderen nicht polymerisierbar sind. Über den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur, Packungsverhalten und Reaktivität lassen sich jedoch anhand der bisher gesammelten Daten gewisse Regeln aufstellen.

In einer reaktionsfähigen Anordnung befinden sich die Monomeren dann, wenn benachbarte Moleküle die in Abb. 5 angedeutete Relation besitzen. Ausgehend vom ersten Molekül, muß das zweite senkrecht zu den konjugierten Bindungen translatiert und so verschoben werden, daß sich ein Winkel von etwa 40° zwischen Translationsachse und Verbindungslinie der Molekülschwerpunkte einstellt. Der Abstand zwischen benachbarten Molekülschwerpunkten muß zwischen 4,7 und 5,2 Å betragen. Bei einem Abstand von 4,9 Å verläuft die Polymerisation am besten, d.h. die Änderung der Gitterdimensionen während der Polymerisation ist minimal. Die Einstellung der geometrisch wünschenswerten Relation zwischen benachbarten Monomeren wird durch das Packungsverhalten der Seitengruppen an den Dreifachbindungen bewirkt. Reaktive Modifikationen werden insbesondere von solchen Diacetylenen gebildet, deren Substituenten polare Gruppen enthalten, die zur Ausbildung gerichteter Wechselwirkungen fähig sind, wie z.B. Hydroxyl, Carboxyl-, Amid- oder Urethangruppen. Das Vorhandensein solcher Gruppen ist jedoch nicht unbedingt Voraussetzung für Reaktionsfähigkeit. So besitzt z.B. das rein aliphatisch substituierte Octacosadiin eine Tieftemperaturmodifikation, die photochemisch außerordentlich leicht polymerisiert werden kann, während die oberhalb von 15 °C bis zum Schmelzpunkt bei 36 °C stabile Hochtemperaturmodifikation inaktiv ist[23].

Verzweigungen in α-Stellung zu den konjugierten Dreifachbindungen oder voluminöse Seitengruppen verhindern die Polymerisation. Verbindungen mit annelierten Ringen (vgl. **16**, Tabelle 2) sind jedoch gut polymerisierbar[14], da sich die in Abb. 5 skizzierte Anordnung mit ihnen leicht verifizieren läßt.

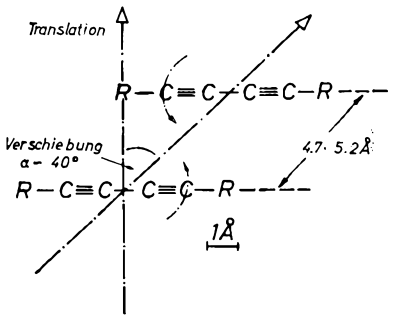


Abb. 5. Packungsrelation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen, wie sie für die topochemische Polymerisation benötigt wird

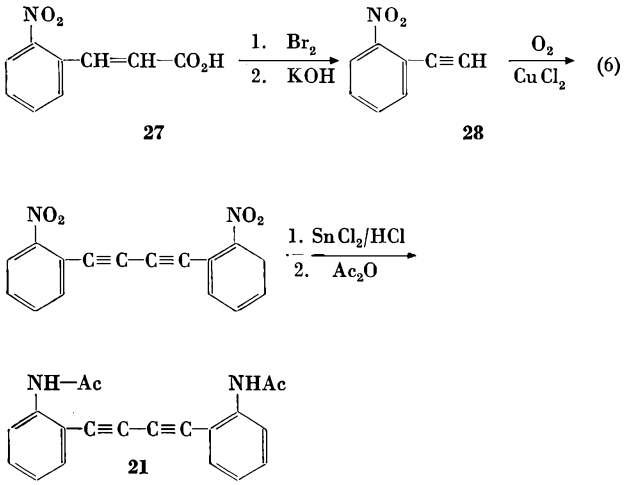
Die Synthese der Monomeren erfolgt durch oxidative Kupplung von terminalen Acetylenen. Als Beispiel sei die Synthese von Hexadiindiol (**14**) aus Propargylalkohol mit Kupferchlorid und Sauerstoff in Gleichung (5) angeführt[24].

$$2\ HO{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[O_2]{CuCl} \underset{\mathbf{14}}{HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}OH} \quad (5)$$

Die Ausbeuten bei der oxidativen Kupplung von Acetylenen sind im allgemeinen gut, insbesondere wenn die

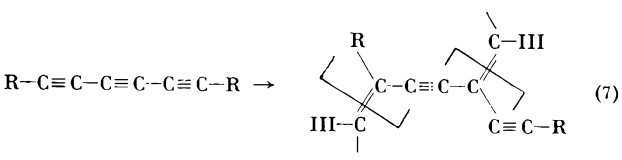
Reaktion in der Variante nach Hay[25] mit tertiären Aminen katalysiert wird.

Die Synthese von Monomeren mit aromatischen Substituenten in α-Stellung zur Dreifachbindung wird durch die Synthese von N,N'-Diacetyl-*o,o'*-diaminodiphenyldiacetylen (**21**) beschrieben[26]. Ausgehend von dem *o*-Nitrozimtsäureester **27** erhält man nach Bromierung und alkalischer Dehydrobromierung unter Hydrolyse und Decarboxylierung das *o*-Nitrophenylacetylen **28**. Nach oxidativer Kupplung, Reduktion der Nitrogruppen und Acetylierung, erhält man das sehr reaktive Monomere **21**. Nur *ortho-* und *meta*-disubstituierte Derivate des Diphenyldiacetylens sind reaktiv. Die entsprechenden *p*-disubstituierten Diphenyldiacetylene können nicht



polymerisiert werden. Dieses Reaktionsverhalten läßt sich aufgrund packungstheoretischer Überlegungen völlig erklären[26].

Triacetylene werden nach den Vorschriften von Armitage und Mitarbeitern[27] synthetisiert. In der Literatur wird ihre Reaktionsfähigkeit im festen Zustand, die an der spontanen Verfärbung der kristallinen Stoffe leicht kenntlich ist, häufig beschrieben. Unsere Untersuchungen[16] ergaben, daß die Triine nach Gleichung (7) polymerisieren. Wie bei den Diacetylenen verläuft die Polymerisation unter Verknüpfung der Monomeren in 1,4-Stellung, wobei ein Grundbaustein mit seitenständiger Acetylengruppe gebildet wird.



Ein interessanter Fall von Isomerie muß dann diskutiert werden, wenn man zyklische Diacetylene polymerisiert. Sind die Monomeren im Ausgangskristall in Polymerisationsrichtung durch einfache Translationssymmetrie verknüpft, so entsteht das in Abb. 6a skizzierte chirale Polymere. Sind jedoch benachbarte Monomere in Polymerisationsrichtung im Sinn einer Gleitspiegelebene symmetrieverknüpft, so muß das in Abb. 6b skizzierte achirale Polymere entstehen, in dem sich die Schlaufen abwechselnd oberhalb und unterhalb der Ebene befinden, die durch die konjugierte Hauptkette definiert ist. Wir haben entsprechende Polymerisationsversuche mit dem zyklischen Ester **29** angestellt[28]. Die Kristalle dieser Verbindung lassen sich photochemisch sehr gut polymerisieren, während die thermische Polymerisation nur langsam verläuft. Unsere röntgenographischen Untersuchungen an diesem System bestätigen das bereits von Baughman[29] gefundene Ergebnis, daß nämlich ein Polymeres mit der in Abb. 6b dargestellten Symmetrie gebildet wird. Bisher ist es leider noch nicht gelungen, eine reaktive Modifikation dieses Monomeren zu finden, in der die Moleküle in Polymerisationsrichtung nur Translationssymmetrie aufweisen. Da in der Literatur jedoch

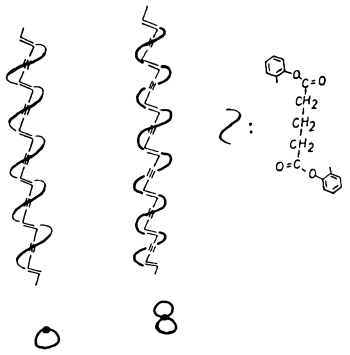
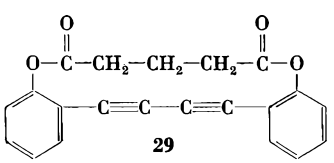


Abb. 6. Zwei mögliche Isomere, die durch topochemische Polymerisation des Monomeren **29** entstehen können. a) links: chirales Makromolekül; b) rechts: achirales Makromolekül (aufeinanderfolgende Grundbausteine sind im Sinn einer Gleitspiegelung symmetrieverknüpft)

reaktive Modifikationen von zahlreichen zyklischen Diacetylenen beschrieben worden sind[30], sollte man bei einer systematischen Suche bald auf einen Fall stoßen, bei dem die in Abb. 6a angedeutete Polymerstruktur gebildet wird.



Die auffälligste Eigenschaft aller polymeren Di- oder Triacetylene ist ihre tiefe Eigenfarbe, die der konjugierten Hauptkette der Polymeren zugeschrieben werden muß. Je nach Art der Substituenten liegen die Absorptionsmaxima der kristallinen Polymeren im sichtbaren Bereich zwischen 480 und 600 nm[16, 31–33]. Der Zusammenhang zwischen Lage des Absorptionsmaximums und der Natur der Substituenten ist noch ungeklärt.

Die Polymeren zersetzen sich bei Temperaturen oberhalb von 200 °C ohne zu schmelzen. Sie sind in der Regel in polaren Lösungsmitteln wie Hexamethylphosphorsäuretrisamid, Dimethylformamid oder Tetramethylharnstoff löslich. Polymere mit längeren aliphatischen Seitenketten sind auch in höher siedenden Äthern oder Kohlenwasserstoffen löslich. Während die kristallinen Verbindungen sehr stabil sind, zersetzen sich die Lösungen der Polymeren leicht, insbesondere in Gegenwart von tertiären Aminen oder anderen alkalischen Zusätzen. Viskositätsmessungen deuten darauf hin, daß die Polymeren sehr hohe Molekulargewichte besitzen.

Die kristallinen Polymeren zeigen elektrische Dunkel- und Photoleitfähigkeit[32, 33]. Die beobachteten spez. Leitfähigkeiten sind überraschend gering (etwa 10^{-11} $Ohm^{-1}cm^{-1}$ bei 25 °C), wenn man gängige Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Struktur zugrunde legt.

Über chemische Umsetzungen an den Polymeren liegen bisher nur geringe Erfahrungen vor. Von Interesse ist die von Kiji[34] berichtete heterogene Umsetzung der reaktiven Tosyl-Seitengruppen des Polymeren **19** mit Lithiumdiphenylphosphin zu einem polymeren Phosphin, das nach anschließender Umsetzung mit dimerem Chloro-bis(cycloocten)rhodium einen ausgezeichneten Katalysator für die Hydrierung von konjugierten Olefinen unter Normalbedingungen abgibt. Von Interesse wäre die selektive Hydrierung der Dreifachbindungen der Polymeren zu Doppelbindungen oder die vollständige Hydrierung der konjugierten Hauptkette. Alle Versuche zur homogenen oder heterogenen Hydrierung verliefen jedoch bisher erfolglos; denn es konnten keine einheitlichen Reaktionsprodukte erhalten werden und in den meisten Fällen trat Abbau der Polymeren ein[31].

4 Polymerisation von Vinyl- und Acrylverbindungen

Nach den bisher erläuterten Prinzipien der Festkörperpolymerisation ist es unmittelbar einleuchtend, daß Vinyl- und Acrylverbindungen nicht für solche Verfahren geeignet sind. Im Kristall können sich benachbarte Doppelbindungen nur auf den Packungsabstand von etwa 4 Å nahekommen[36], wenn eine Kopf-Schwanz-Anordnung benachbarter Einheiten vorliegen soll, wie es für die Zwecke der Polymerisation benötigt wird. Die Polymerisation erfordert daher eine echte Diffusion der Monomeren und nicht nur eine Rotation, wie bei den oben besprochenen Fällen. Denn benachbarte Einheiten müßen von dem Van-der-Waals-Kontakt auf den Bindungsabstand von etwa 1,5 Å gebracht werden. Dies muß nach einigen wenigen Reaktionsschritten notwendigerweise zum Zusammenbruch des Monomerkristalls führen.

Die häufig beschriebene Bildung von amorphen, sterisch uneinheitlichen Polymeren als Ergebnis von sogenannten Festkörperpolymerisationen[37, 38] ist also nicht darauf zurückzuführen, daß die Reaktion in einer «lokalen Schmelze» abläuft, weil die Reaktionswärme nicht schnell genug abgeführt werden kann, sondern darauf, daß keine geometrische Übereinstimmung zwischen Monomer- und Polymergitter besteht. Im übrigen läßt sich leicht zeigen, daß die Wärmeleitfähigkeit organischer Substanzen ausreicht, um die entstehende Polymerisationswärme über einen Temperaturgradienten von etwa 10 °C abführen zu können, vorausgesetzt, es handelt sich um Kristalle mit einem Durchmesser von nicht mehr als einige Millimeter und die Polymerisation läßt sich zeitlich kontrollieren.

Es gibt zwei bedeutsame Ausnahmen von der Regel, daß topochemische Polymerisationen bei Vinyl- oder Acrylverbindungen nicht stattfinden. Die Polymerisation von Vinylstearat oder anderen langkettigen Vinyl- oder Acrylverbindungen[39–41], die bevorzugt in monomolekularen Schichten oder daraus hergestellten Aufbauschichten durchgeführt wird, sowie die Polymerisation von Dienen in Form ihrer Kanaleinschlußverbindungen[42–44] sind Reaktionen, die unter Erhalt gewisser struktureller Ordnungen verlaufen. Auf beide Methoden, die sich zur Zeit in der Entwicklung befinden, kann in diesem Zusammenhang nur kurz hingewiesen werden.

Die Polymerisation im quasikristallinen Zustand ist dann möglich, wenn die Acryl- oder Vinylverbindungen über Substituenten verfügen, die eine feste Packung aufrechterhalten, auch wenn sich die olefinischen Gruppen oder Segmente der Hauptkette in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand hoher Beweglichkeit befinden. Dieses Phänomen wird in anderem Zusammenhang auch als «Seitenketten-Kristallinität» bezeichnet[45, 46]. Typische Fälle sind die Polymerisation von *p*-Benzamidostyrol[47] oder von Vinylstearat, bei denen die Packung der Seitenketten während der Polymerisation weitgehend erhalten bleibt, während die Verknüpfung der Doppelbindungen unspezifisch verläuft, d.h. es entstehen ataktische Polymere.

Die Festkörperpolymerisation von langkettigen, ungesättigten Verbindungen hat in letzter Zeit besonderes Interesse erlangt, weil sie auch in monomolekularen Schichten oder den daraus herstellbaren Aufbau- oder Multischichten vorgenommen werden kann, die man nach der Langmuir-Technik erzeugt. Bei der Spreitung und anschließenden Kompression langkettiger Acryl- oder Vinylverbindungen auf der Wasseroberfläche entstehen monomolekulare Filme, in denen die Moleküle in ähnlicher Weise dicht gepackt sind wie in einem Kristall. In diesem Zusammenhang sind besonders die Arbeiten von Lando und Mitarbeitern[40] und von Ringsdorf und

seinen Mitarbeitern[41] zu nennen. Lando und Cemel haben beispielsweise mit der in Abb. 7 angedeuteten Technik bis zu 850 monomolekulare Schichten aufeinandergepackt und anschließend strahlenchemisch polymerisiert. Der Umsatz verläuft nach Angaben der Autoren quantitativ, und es entstehen hochkristalline Filme, die zum Teil ausgezeichnete Eigenschaften als Membranen bei der Revers-Osmose besitzen. Ringsdorf und Mitarbeiter haben u.a. erfolgreich das Polymerisationsverhalten der gespreiteten monomolekularen Filme von Methacrylsäureoctadecylester und von Octadecylacrylsäureamid auf der Wasseroberfläche untersucht. Ziel ist auch hier u.a. die Erzeugung von Membranen mit genau einstellbaren Eigenschaften. Schwierigkeiten bereitet bei diesen Polymerisationen die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs mit molekularen Schichten. Bei der von Ringsdorf verwendeten Technik entstehen stets auch Polyperoxide in Konkurrenz zur eigentlichen Polymerisation.

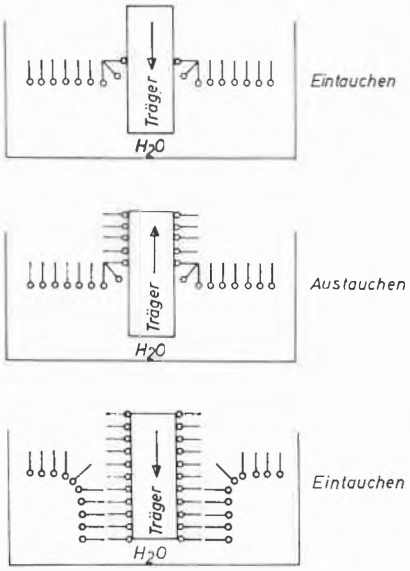
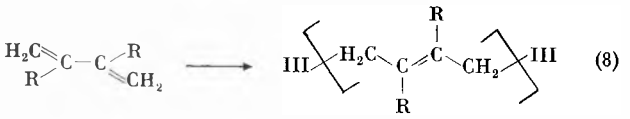


Abb. 7. Schema der Darstellung von Multischichten aus polymerisierbaren Verbindungen, die sich in Form monomolekularer Schichten spreiten lassen

Die zweite Ausnahme bildet die Möglichkeit zur Polymerisation einiger Olefine in sogenannten Kanaleinschlußverbindungen. In den Kanaleinschlußverbindungen bilden die Wirtsmoleküle, wie z.B. Harnstoff oder Thioharnstoff, ein wabenförmiges Wirtsgitter, in dessen Kanäle sich die geeigneten Monomeren einlagern können.

Basierend auf den grundlegenden Untersuchungen von W. Schlenk[48] haben Brown und White[42] bereits 1960 über das Polymerisationsverhalten von Olefinen in den Einschlußverbindungen des Harnstoffs und Thioharnstoffs berichtet. Genaue kristallographische Untersuchungen zur Polymerisation von Butadien und 2,3-disubstituierten Butadienen im Wirtsgitter des Perhydrotriphenylens oder des Harnstoffs wurden jedoch erst neuerdings vorgenommen. Zu nennen sind die Arbeiten von Colombo, Allegra und Farina[44, 49] sowie von Chatani und Tadokoro[43]. Die genaue kristallographische Analyse des Polymerisationsverlaufs ergibt, daß sich die 2,3-disubstituierten Butadiene in den Kanälen der Einschlußverbindungen in einer Art von Kopf-Schwanz-Anordnung dicht packen. Bei der Polymerisation, die unter der Einwirkung energiereicher Strahlung verläuft, findet die Polymerisation im Sinne von Gleichung 8 ausschließlich unter 1,4-Verknüpfung der Monomeren statt. Es entstehen die *trans*-1,4-Polybutadiene. Von entscheidender Wichtigkeit für die Einheitlichkeit der Reaktion ist, daß das Wirtsgitter bei der Polymerisation nicht zerstört wird. Jeder Kanal stellt sozusagen ein «eindimensionales Reagensglas» dar, das nach Ablauf der Polymerisation ein isoliertes, gestrecktes Makromolekül enthält. Vorsichtiges Weglösen des Wirtsgitters ergibt nach Chatani und Tadokoro[43] ein hochkristallines faserförmiges Präparat, das aus gestreckten Ketten aufgebaut ist.



R: Cl, CH_3

Die Spezifität der Reaktion ist also auf die Isolierung der einzelnen Kanäle voneinander und auf die eingeschränkte Beweglichkeit der Monomeren in diesen Kanälen zurückzuführen. Die Monomeren besitzen dort nicht die Möglichkeit zu einer Rotation um die Längsachse, während einfache Translationsdiffusion leicht möglich ist. Daher spielt das oben dargelegte Prinzip, das eine geordnete Polymerisation von Vinylverbindungen im festen Zustand nicht erlaubt, hier keine Rolle.

Literatur

1 M.D. Cohen und G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc. 1964* 1996.
2 G.M.J. Schmidt, The Photochemistry of the Solid State, in *Reactivity of the Photoexited Molecule*, Interscience Publ., London 1967, S. 227 f.
3 G. Wegner, A. Munoz-Escalona und E.W. Fischer, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74* (1970) 909.
4 M. Hasegawa, Y. Suzuki, H. Nakanishi und F. Nakanishi, *Progress in Polymer Science* (Japan) *5* (1973) 143.
5 H. Nakanishi, F. Nakanishi, Y. Suzuki und M. Hasegawa, *J. Polymer Sci. A-1 11* (1973) 2501.
6 H. Nakanishi, M. Hasegawa und Y. Sasada, *J. Polymer Sci. A-2 10* (1972) 1537.
7 M. Hasegawa und Mitarbeiter, *J. Polymer Sci. A-1 7* (1969) 743, 753, 2319.
8 M. Hasegawa, H. Nakanishi, T. Yurugi und K. Ishida, *J. Polymer Sci. B, 12* (1974) 57.
9 Y. Suzuki, M. Hasegawa und N. Nishikawa, *J. Polymer Sci. B 11* (1973) 173.
10 M. Hasegawa und Y. Suzuki, *J. Polymer Sci. B 5* (1967) 813.
11 G. Drefahl, G. Plötner und G. Buchner, *Chem. Ber. 94* (1961) 1824.

12 M. Hasegawa, Y. Suzuki und T. Tamaki, *Bull Chem. Soc. Japan 43* (1970) 3020.
13 A. Elgavi, B. S. Green und G. M. J. Schmidt, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 2058.
14 G. Wegner, *Z. Naturforsch. 24b* (1969) 824.
15 G. Wegner, *Makromol. Chem. 154* (1972) 35.
16 J. Kiji, J. Kaiser, R. C. Schulz und G. Wegner, *Polymer* (London) *14* (1973) 433.
17 E. Hädicke, E. C. Mez, C. H. Krauch, G. Wegner und J. Kaiser, *Angew. Chem. 83* (1971) 253.
18 D. Kobelt und H. Paulus, *Acta Crystallogr. B 30* (1974) 232.
19 A. J. Melveger und R. H. Baughman, *J. Polymer Sci. A-2 11* (1973) 603.
20 T. Amano, E. W. Fischer und G. Hinrichsen, *J. Macromolecular Sci.-Phys. B 3* (1969) 209.
21 A. Munoz-Escalona, E. W. Fischer und G. Wegner. *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest 1969, Akademiai Kiado, Vol. 4, S. 103.
22 J. Kaiser, G. Wegner und E. W. Fischer, *Israel J. Chem. 10* (1972) 157.
23 G. Arndt und G. Wegner, unveröffentlicht.
24 W. Reppe und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem. 596* (1955) 55.
25 A. S. Hay, *J. Org. Chem. 27* (1962) 3320.
26 G. Wegner, *J. Polymer Sci. B 9* (1971) 133.
27 J. B. Armitage und Mitarbeitern, *J. Chem. Soc. 1952*, 2010.
28 H.-J. Graf, Diplomarbeit, Mainz 1974.
29 R. H. Baughman, *J. Polymer Sci.*, im Druck.
30 T. F. Rutledge, *Acetylenes and Allenes*, Reinhold Book Corp., New York 1969.
31 K. Takeda und G. Wegner, *Makromol. Chem. 160* (1972) 349.
32 W. Schermann und G. Wegner, *Makromol. Chem. 175* (1974) 667.
33 G. Wegner und W. Schermann, *Kolloid Z. Z. Polymere* (1974), im Druck.
34 J. Kiji, S. Kadoi und J. Furukawa, Privatmitteilung.
35 H. Wacker, Diplomarbeit, Darmstadt 1974.
36 A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
37 A. Chapiro, *Israel J. Chem. 10* (1972) 129.
38 C. H. Bamford und G. C. Eastmond, *Quart. Rev. 23* (1969) 271.
39 N. Morosoff, H. Morawetz und B. Post, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 3035.
40 A. Cemel, T. Fort und J. B. Lando, *J. Polymer Sci. A-1 10* (1972) 2061.
41 R. Ackermann, D. Naegele und H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. 175* (1974) 699.
42 J. F. Brown und D. M. White, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 5671, 5678.
43 Y. Chatani und H. Tadokoro, *J. Macromolecular Sci.-Phys. B 8* (1973) 203.
44 A. Colombo und G. Allegra, *Macromolecules 4* (1971) 579.
45 D. A. Lutz und L. P. Witnauer, *J. Polymer Sci. B 2* (1964) 31.
46 E. F. Jordan, *J. Polymer Sci. A-1 10* (1972) 3347.
47 S. Z. Jakabhazy, H. Morawetz und N. Morosoff, *J. Polymer Sci. C 4* (1964) 805.
48 W. Schlenk, *Liebigs Ann. Chem. 573* (1951) 142.
49 M. Farina, G. Natta, G. Allegra und M. Löffelholz, *J. Polymer Sci. C 16* (1967) 2517.

Herstellung von Polyestern durch ringöffnende, ionische Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden und Ringäthern*

Von K.-H. Reichert**

Neben der klassischen Polykondensationsreaktion kann für die Herstellung von Polyestern auch die ionisch initiierte, ringöffnende Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Ringäthern herangezogen werden. Vorteil der Copolymerisationsreaktion ist u. a. die Erzielung höherer Molekulargewichte (bis $\bar{M}_n$ etwa 100000) gegenüber der Polykondensation. Durch anionische Copolymerisation lassen sich z. B. mit Carboxylaten als Initiatoren Polyester aus drei- und viergliedrigen Ringäthern mit zyklischen Anhydriden gewinnen, während mit kationischen Initiatoren, z. B. mit PF_5 oder mit Triäthyloxoniumfluoborat, Ringäther mit beliebiger Ringgröße mit Dicarbonsäureanhydriden copolymerisiert werden können. Bei der anionischen Copolymerisation wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen ein alternierender Einbau der Monomeren nachgewiesen, während durch kationische Copolymerisation auch oberhalb der Ceiling-Temperatur der Ringäther Polyester mit Äthergruppen in der Kette entstehen. Durch Abbauversuche und aus spektroskopischen Untersuchungen wurde das Äther/Ester-Verhältnis dieser Produkte, das ein Maß für die relative Reaktivität der Monomeren darstellt, ermittelt und mit spektroskopischen Strukturdaten der Monomeren verglichen. Ferner wurden Untersuchungen über Verlauf und Mechanismus der ringöffnenden Copolymerisation durchgeführt. Bei der kationischen Reaktion konnten lebende Polymere erhalten werden.

* Autoreferat. Der volle Text des Vortrages wird in einer späteren Nummer der *Chimia* erscheinen.

** Dr. Karl-Heinz Reichert
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke
Wiederholdstraße 10/1
D-7 Stuttgart N

II Biosynthese

Une étape de l'évolution chimique: la formation de polypeptides et de polynucléotides dans des conditions prébiotiques*

Par C. Sadron**, A. Brack et G. Spach

Centre de Biophysique Moléculaire du CNRS, 45045 Orléans Cedex, France



C. Sadron



A. Brack

Summary

Owing to a suitable enzymatic equipment the living cell synthesizes macromolecular chains (proteins, nucleic acids, polysaccharides) which can be considered as condensation products of the corresponding difunctionnal monomers (amino acids, nucleotides, sugars).

If one looks at the different steps of the chemical evolution which has led to living cells, one has logically to look to the possibilities of building these chains without the enzymatic material and in aqueous solution.

We will only consider here the synthesis of polypeptides and polynucleotides and examine the results obtained in the following way:

1. polycondensation of monomers (amino acids or nucleotides) dispersed in an homogeneous aqueous solution in presence of a dehydrating agent (carbodiimide, dicyanamide, etc.). Some simple polycondensation in organic mechanism will be evoqued,
2. the same reaction with additionnal presence of a preformed long chain;
3. in the presence of a macroscopic heterogeneity either organic (coacervates, proteinoids, ...) or mineral (clays).

In conclusion, special attention is devoted to the possibility of nucleotides polycondensation catalyzed by synthetic polypeptides.

* En cours de rédaction les auteurs ont eu connaissance d'un article de M. Calvin (*Angew. Chem. Intern. Ed. 13* [1974] 121) traitant du même sujet mais dans un cadre plus général. Le présent exposé, pensent-ils, conserve cependant son originalité et du moins l'espèrent-ils – son utilité dans le cadre de ce symposium.

** Professeur Charles Sadron
Centre de Biophysique Moléculaire
Avenue de la Recherche Scientifique
F-45045 Orléans-Cédex

1. Introduction

Le métabolisme de la cellule vivante met en jeu trois types de chaînes macromoléculaires: les polysaccharides, les polynucléotides et les polypeptides. A cause de l'importance fonctionnelle des deux derniers de ces biopolymères c'est à eux seulement que nous nous intéresserons ici.

On sait:

- que la formation de ces chaînes se fait dans la cellule par condensation des monomères correspondants, acides aminés ou nucléotides selon le cas, l'énergie mise en jeu, quand la réaction est endergonique, étant fournie par la rupture de liaisons phosphoriques riches en énergie;
- que la polymérisation se fait nécessairement par l'intervention d'une enzyme dont l'activité est intégrée, selon divers mécanismes de régulation, au déroulement du programme cellulaire;
- et enfin que l'ordre selon lequel les divers monomères s'enchaînent dans le polymère est rigoureusement commandé par l'action d'une matrice porteuse de l'information requise.

Dans le cas de la synthèse des acides désoxyribo- ou ribonucléiques (replication ou transcription) les monomères sont directement associés à la matrice nucléique

et cela dans un ordre correspondant à la séquence présentée par celle-ci. Dans le cas de la synthèse des protéines, les acides aminés sont liés chacun à un acide nucléique de transfert et c'est par l'intermédiaire de celui-ci que la matrice – constituée par le RNA messager porté par les ribosomes – impose leur ordre de succession.

En résumé l'on voit donc que, dans la cellule, les polymérisations nucléiques ou peptidiques mettent en jeu, avec les conditions énergétiques nécessaires:

- des monomères
- des catalyseurs enzymatiques déclanchant les polymérisations et, éventuellement, capables d'en assurer la régularisation
- une matrice imposant l'ordre de succession des monomères dans la chaîne

Un fait d'une importance considérable, tant pratique que théorique, est que ces diverses réactions peuvent se dérouler dans le tube à essai où les constituants – loin de leurs structures organisées au sein du milieu cellulaire – sont dispersés dans une banale solution de force ionique et de *p*H convenables.

En dépit de sa simplicité apparente cette polycondensation *in vitro* des acides aminés et des nucléotides met en jeu des mécanismes physicochimiques très complexes qui sont encore loin d'être élucidés. Tout particulièrement on connaît encore mal le comportement des catalyseurs enzymatiques, édifices macromoléculaires dont la séquence et la conformation tridimensionnelle restent encore dans la presque totalité des cas à élucider et dont, *a fortiori*, l'on ne peut encore effectuer la synthèse.

Une donnée cependant vient encourager le physicochimiste: en effet, il peut préciser raisonnablement que les constituants des systèmes vivants et les systèmes vivants eux-mêmes sont apparus dans des conditions relativement simples et conformément aux lois de la physique et de la chimie, au début de l'existence de notre Planète.

On estime en effet que la Terre qui s'est formée presque en même temps que tout le système solaire a pris naissance voilà 4 milliards et demi à cinq milliards d'années. Les divers atomes élémentaires, nés de la condensation du nuage d'hydrogène primordial ont engendré une atmosphère contenant avec de l'hydrogène en excès, les premières molécules simples telles que l'ammoniac, le méthane et surtout l'eau. Comme les premières traces d'organismes vivants datent de près de 3 milliards ½ d'années, on pense que les premiers biopolymères qui se sont organisés progressivement pour leur donner naissance se sont sans doute formés au cours d'une période qui a duré quelques centaines de millions d'années, et peut-être moins.

On sait que, depuis quelque vingt ans, s'est développée l'étude de «l'évolution chimique», qui consiste à rechercher – par des considérations théoriques et expérimentales – comment sont apparues progressivement, dans les conditions du milieu naturel, et au cours de cette période initiale, les réactions chimiques qui ont conduit à l'apparition, à partir des simples molécules primordiales, des systèmes chimiques de plus en plus compliqués qui ont abouti finalement aux premiers systèmes vivants.

Rappelons brièvement que cette chimie prébiotique est habituellement divisée, peut-être artificiellement, en deux étapes se succédant logiquement et au cours desquelles:

1. on a montré expérimentalement – par de très nombreux travaux qui ont foisonné depuis Miller[1] – que, dans les conditions dites «naturelles», c'est-à-dire supposées exister sur la Terre primitive, et reproduites schématiquement au laboratoire, les molécules simples fondamentales donnaient – avec l'apport d'énergie d'origines diverses (rayonnement u.v., effluve électrique, bombardement électronique etc...) – des quantités de molécules variées dont, fait essentiel, certaines ne sont autres que les monomères entrant en jeu dans la formation des polymères biologiques.
2. on a étudié comment – toujours dans les conditions supposées naturelles – les polycondensations ont pu se réaliser.

C'est de cette seconde étape dont nous nous occuperons ici. Nous ne devons pas oublier qu'elle constitue le préliminaire indispensable à l'étude des associations entre biopolymères précédant elle même celle des systèmes biologiques élémentaires.

Avec elle on quitte donc progressivement le domaine de l'évolution chimique pour pénétrer dans celui de l'évolution biologique, c'est-à-dire au cœur de la biologie proprement dite.

2. Exemples de polycondensations prébiotiques

A partir de ce que nous venons d'exposer nous considérons les problèmes relatifs à la polycondensation respective des acides aminés et des nucléotides dans des conditions générales que l'on admettera compatibles avec les conditions «naturelles» du milieu. Nous avons déjà dit combien peut être imprécis ou même arbitraire le choix de ces conditions.

Cependant, le plus souvent, il est admis que celles-ci sont les suivantes:

1. Le milieu réactionnel est aqueux, soit qu'il constitue une véritable solution, soit que celle-ci ait fourni par évaporation des masses de matériaux à l'état solide.
2. La température est «modérée», inférieure à 100 °C et les *p*H extrêmes sont peu probables.
3. Le milieu contient – outre les monomères – diverses substances actives dont l'existence est supposée plausible dans les conditions «naturelles» ci-dessus énumérées.

Cela dit, remarquons que nous avons d'entrée de jeu admis que les monomères se trouvaient tout formés au sein du milieu réactionnel et cela préalablement aux opérations de polycondensation. Bien qu'il soit apparemment conforme à la logique ce point de vue a pu être contesté[2,3]. On a signalé, en effet, que quand HCN est mélangé à l'ammoniac et exposé à la décharge électrique, des polypeptides sont obtenus directement. Ce n'est qu'ensuite que ceux-ci, par hydrolyse, donnent des acides aminés. Sur le diagramme de la figure 1 nous considérerons néanmoins le trajet ABC comme généralement valable.

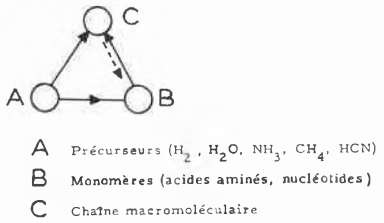


Figure 1. Etapes de la synthèse prébiotique des biopolymères

Insistons enfin sur le fait que l'exclusion des milieux organiques comme milieux réactionnels, et cela au profit de l'eau, comporte – tout en étant intuitivement vraisemblable – une certaine part d'arbitraire surtout quand se trouvent exclues, par exemple, des réactions aussi simples et aussi directes que celles qui ont été étudiées par G. Spach et A. Brack[4] à Orléans.

Mais toutes ces considérations générales étant faites, nous allons donner quelques exemples caractéristiques qui, tout en satisfaisant les conditions de vraisemblance invoquées, s'inspireront, au moins dans la mesure du possible, de certains caractères des polycondensations enzymatiques modernes, en particulier, en essayant de discerner dans quelle mesure des hauts polymères peuvent être obtenus d'une part, et d'autre part s'il est possible d'obtenir la formation spontanée de séquences préférentielles et cela en présence ou non de matrices apportant une information extérieure.

Nous ne pouvons évidemment rendre compte ici des dizaines de travaux qui, depuis quelques années, sont l'objet de l'activité de nombreux laboratoires. On trouvera, en annexe, un recueil d'informations collectées par A. Brack.

Nous résumerons seulement quatre exemples de complexité croissante appartenant aux quatre catégories de conditions suivantes.

A. Exemple de polycondensation homogène en solution aqueuse
   I. sans apport d'information de l'extérieur
   II. avec apport d'information
B. Exemple de polycondensation sur matrice minérale
C. Exemple de polycondensation sur matrice organique informative
D. Cas général: matrice et catalyseur organique

A. *Polycondensation homogène en solution aqueuse*

I. L'emploi d'agents de condensation sans apport d'information

a) *Mécanismes de réaction.* Les monomères se trouvant en solution aqueuse, donc à température modérée, il paraît évident que la condensation des acides aminés ou des nucléotides – qui se fait avec libération d'eau – ne peut s'effectuer avec un rendement appréciable, sauf à des *p*H extrêmes où le polycondensat peut précipiter. Nous envisagerons plus loin le cas où l'eau formée peut être élininée par évaporation à température élevée.

On peut cependant surmonter la difficulté en utilisant des agents de condensation susceptibles d'accepter les molécules d'eau produites par la réaction. Ces agents, bien entendu, doivent être conformes à nos conventions, c'est-à-dire susceptibles d'être produits «naturellement».

On a, dans ce domaine, employé extensivement certains dérivés de l'acide cyanhydrique tels que les divers cyanamides et plus particulièrement les carbodiimides solubles R–N=C=N–R′. Ces dérivés peuvent en effet, et dans des circonstances convenables, fixer l'eau libérée par la condensation en donnant un composé stable qui est une urée substituée

$$R''-N=C=N-R' + H_2O \rightarrow R''NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHR'$$

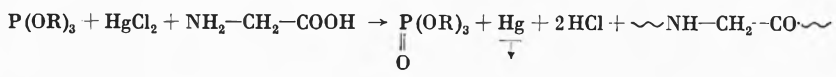
Cette opération s'effectue selon une série de réactions qui présente deux voies différentes. L'une (Figure 3) est la polycondensation en présence de carbodiimide soluble des acides aminés à partir d'un initiateur qui est un N-acyl acide aminé. La réaction conduit à une chaîne polypeptidique croissant par son extrémité carboxyle. On a ainsi obtenu[5] des masses moléculaires de 2500. L'autre (Figure 4) passe par une étape supplémentaire, la formation d'un anhydride mixte. Les molécules de ce composé réagissent successivement les unes sur les autres pour donner une chaîne polypeptidique pouvant croître par ses deux extrémités et libérer un acide.

La Figure 5 donne le cas explicite de l'adénylate d'alanyle[6]. La réaction de condensation produit une chaîne polypeptidique selon le schéma réactionnel (I).

En principe l'anhydride mixte devrait pouvoir donner naissance à des chaînes polynucléotidiques selon le schéma réactionnel (II). Malheureusement il n'en est rien[6], du moins dans les conditions de milieu utilisées; nous y reviendrons plus loin.

b) *La question de l'ordre séquentiel.* Pour des raisons d'intérêt biologique, il est intéressant de savoir si, parmi

1) Polycondensation par oxydo-réduction (milieu: pyridine)



2) Polycondensation en présence d'ions cuivriques (milieu: éthanol, chloroforme...)

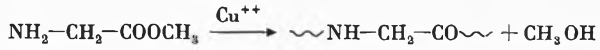
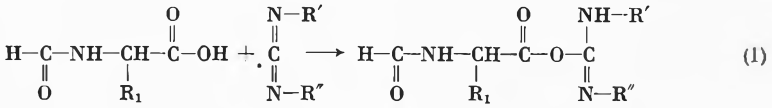


Figure 2. Systèmes simples de polycondensation conduisant à la polyglycine en milieu organique

Acide aminé N-protégé + carbodiimide en solution acqueuse: addition



(1)

Le produit d'addition (I) peut être attaqué par la fonction amine d'une 2e molécule

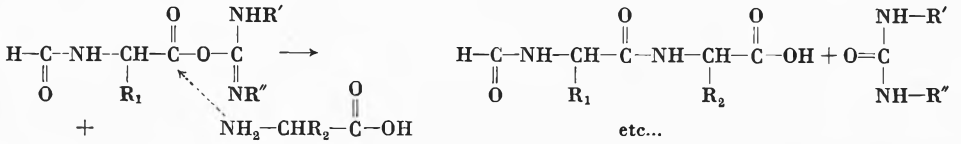
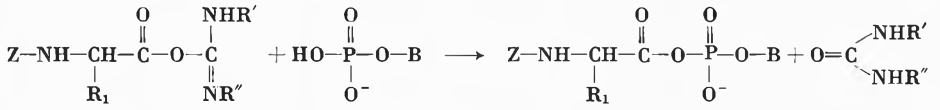


Figure 3. Formation directe de polypeptide à l'aide de carbodiimide

Le produit d'addition (I) de la figure 3 peut donner un autre type de composé actif



Après coupure de Z:

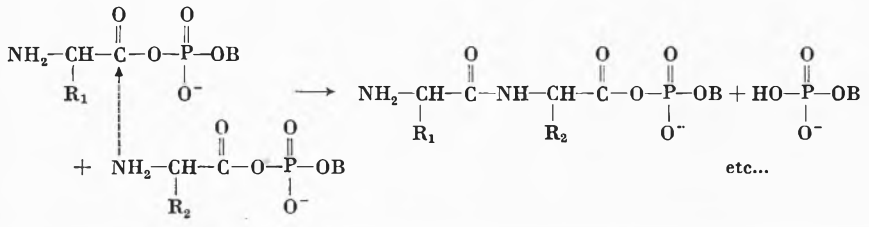


Figure 4. Formation de polypeptides par l'intermédiaire d'un anhydride mixte (Z est un groupe protecteur et B un nucléotide par exemple)

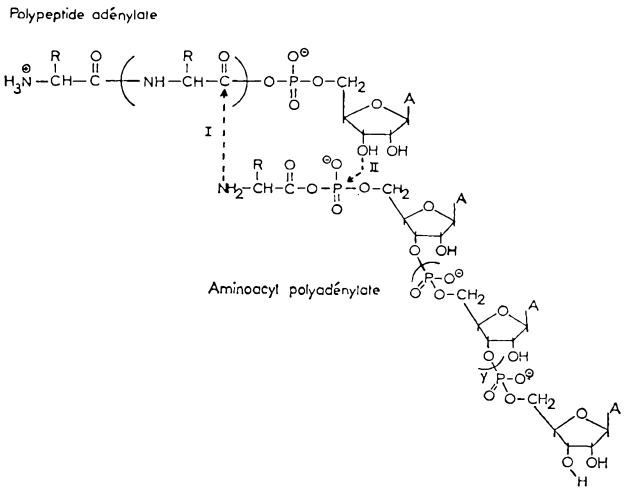


Figure 5. Polycondensation d'amino acide adénylate (A = Adénine)

toutes les chaînes polypeptidiques que l'on peut constituer avec un nombre donné d'aminoacides différents, certaines séquences ne peuvent pas se présenter avec un maximum de probabilités et cela, bien sûr, dans le cas qui nous occupe ici où il n'y a pas de matrice informative. On a tenté de résoudre ce problème[5] en utilisant des voies de réaction signalées ci-dessus. Et cela selon deux méthodes:

1. On traite un N-acyl amino acide déterminé et un mélange équimoléculaire de divers amino acides par une carbodiimide soluble dans l'eau. Si le rapport des concentrations N-acyl-aa/aa est supérieur à 10 on obtient seulement des dipeptides. On détermine alors la concentration des divers dipeptides obtenus ce qui permet de comparer l'affinité des acides aminés vis-à-vis d'un acide aminé particulier.
2. L'autre méthode consiste à utiliser des rapports de concentration inférieurs à 10 ce qui conduit à la formation de chaînes polypeptidiques plus longues, dont on cherche à déterminer la composition et, autant que l'on peut, les séquences. On trouve alors – ainsi que le résument les auteurs[5] – que la composition en acides aminés des fractions de haut poids moléculaire dépend de la nature de l'acyl acide aminé initiateur, de la nature des acides aminés du mélange du rapport entre les concentrations des divers acides aminés du mélange, et l'on conclut à une sélectivité des interactions entre acides aminés. Il se trouve donc que la nature du $(n+1)^e$ acide aminé incorporé dépend de la nature du n^e motif de la chaîne, et, de proche en proche, de la nature du N-acyl acide aminé initiateur.

Ces considérations sont certes très intéressantes et méritent d'être développées. Mais cela pose la question d'analyse séquentielle d'un mélange d'oligopeptides, ce qui est une opération particulièrement difficile.

Remarquons que par d'autres méthodes, Steinman[7,8,9] arrive à des conclusions analogues sur la spécificité des interactions séquentielles, l'encombrement des groupes latéraux semblant jouer un rôle primordial.

Il reste cependant encore un doute pour savoir comment les informations portées par les acides aminés déterminent la structure primaire des protéines. Il serait par exemple intéressant de voir dans quelle mesure une conformation ordonnée particulière peut jouer un rôle dans la sélection des acides aminés au cours de la polycondensation. Un segment en hélice α acceptera-t-il plus facilement un acide aminé à tendance hélicoïdale?

II. Apport extérieur d'information

Dans les polycondensations biologiques, nous avons vu que en général les opérations ne se développaient pas sans qu'il existe dans la solution une chaîne préformée jouant le rôle de matrice, c'est-à-dire facilitant la formation du polymère d'une part et d'autre part déterminant l'ordre séquentel des motifs qui se succèdent dans la chaîne.

L'exemple le plus clair est – dans la cellule vivante – celui de la replication ou encore de la transcription où la nouvelle chaîne formée est complémentaire de la chaîne jouant le rôle de matrice.

Il est donc intéressant de voir comment, dans la solution aqueuse prébiotique contenant comme ci-dessus les monomères et les agents de condensation, la présence d'une chaîne préformée peut influencer le processus de polycondensation soit éventuellement en augmentant les degrés de polymérisation obtenus, soit surtout en imposant une séquence privilégiée.

Nous avons, dans l'Annexe, donné une liste assez importante de références relatives aux très nombreux travaux qui ont été effectués dans ce domaine et nous ne donnerons ici que quelques commentaires.

a) *Influence d'une chaîne nucléotidique préformée sur la polycondensation des nucléotides.* C'est, comme nous venons de le dire, le cas correspondant à la replication ou à la transcription dans le cas des systèmes biologiques.

On peut imaginer un schéma très simple: les nucléotides monomères libres dans la solution viennent se fixer sur la chaîne polynucléotidique préformée en obéissant aux règles d'appariement (A-T, G-C) ou (A-U, G-C) puis ils sont enchaînés les uns aux autres par l'effet de l'agent de condensation (par exemple une carbodiimide).

Il est indéniable que quelques expériences ont donné des résultats que l'on peut considérer comme positifs. Par exemple Naylor et col.[10] ont obtenu de cette manière un acide polythymidilique T_{12} en condensant 2 hexamères T_6 en présence de poly A préformé et de carbodiimide. La réaction se fait 10 fois plus vite que lorsque le poly A est absent.

D'autres cas positifs ont été obtenus par Sulston et col. qui ont pu observer la condensation en 3'–5' de pG en présence de poly C[11] ou de pA en présence de poly U[12], le tout dans des solutions contenant de la carbodiimide. Mais, malgré ces résultats positifs, et d'ailleurs médiocres, les expériences (voir Annexe) n'ont pas apporté de conclusions enthousiasmantes. Très souvent les très petites chaînes obligonucléotidiques obtenues (dimères, trimères) contiennent des liaisons phosphodiesters de différents types (par exemple 2'–5') et non pas les liaisons 3'–5' qui sont celles observées dans les polymérisations biologiques.

b) *Influence d'une chaîne nucléotidique sur la condensation des aminoacides.* Bien que, dans la formation *in situ* des protéines l'ordre selon lequel les acides aminés sont disposés dans la chaîne n'est pas obtenu par un effet direct de la séquence nucléotidique mais bien par l'intermédiaire de complexes acide aminé – *t*RNA se fixant spécifiquement par des triplets nucléotidiques (anticodons) sur les triplets complémentaires (codons) portés par le RNA messager lié au ribosome, certains auteurs se sont demandés si, dans les systèmes primitifs, les acides aminés ne pouvaient se trouver directement fixés sur le DNA en observant une loi de correspondance acide aminé-triplet nucléotidique qui ne serait autre qu'une esquisse du code génétique. Comme on pouvait peut-être s'y attendre, les résultats obtenus sont négatifs on en tout cas peu concluants. Par exemple Steinman et col.[7] n'obtiennent aucun effet de la présence d'une chaîne de poly U sur la condensation de la phénylalanine bien que UUU code pour Phe.

III. Conclusion

D'après ce que nous venons de dire il apparaît qu'en solution *homogène* et en présence d'agents de condensation ci-dessus mentionnés

1. il est possible d'observer des polycondensations d'acides aminés founissant des chaînes de masse moléculaire élevée 2500[5] même 100000[13];
2. que l'enchaînement des motifs, même en l'absence de chaîne préformée, ne se fait pas au hasard: il existe certainement des séquences préférentielles tant par leur composition que par leur ordre.
3. que l'introduction dans la solution d'une chaîne préformée de nature polynucléotidique n'a pas de valeur informative nette.
4. que la polycondensation de nucléotides ne conduit qu'à des oligomères très courts et l'ordre des liaisons phosphodiesters correspondantes n'est pas constant. Cependant la présence d'une chaîne polynucléotidique préformée facilite la condensation des nucléotides de nature complémentaire sans toutefois améliorer sensiblement la longueur des oligonucléotides et la qualité de l'enchaînement des monomères.

B. *Polycondensation hétérogène: présence d'une matrice minérale*

Nous consacrerons ce paragraphe aux études qui ont été menées par notre infortuné collègue A. Katchalsky[6] avec ses collaborateurs, puis après sa disparition, par sa collaboratrice M. Paecht-Horowitz[14].

Les recherches relatives à l'existence possible d'effets d'adsorption sur la surface de certains solides (comme par exemple les argiles) sur la formation prébiotique des polymères biologiques, ont semble-t-il été envisagées à partir des conditions générales qui étaient celles de la surface terrestre au début de l'évolution chimique[15].

Après un grand nombre d'expériences négatives ou peu concluantes où tout une série de particules solides de différentes espèces étaient introduites dans des solutions d'amino acides activés, Katchalsky et ses collaborateurs[6] obtinrent des résultats particulièrement intéressants en utilisant des matrices constituées par des suspensions d'argiles à haute capacité de gonflement dans l'eau, telles que sont par exemple les Montmorillonites ou les Illites.

La matière première non minérale était constituée par l'amino acide adénylate déjà décrit (Figure 5) que nous représenterons par le schéma $A \sim P$, A représentant l'amino acide, P le phosphoester et $\sim$ la liaison active entre ces deux résidus.

Quand l'adénylate est dissous dans l'eau, dans les conditions normales de *p*H l'hydrolyse de $A \sim P$ est intense et la solution ne contient finalement qu'une grande quantité d'amino acides et seulement quelques molécules de petits oligopeptides[16].

Par contre les choses sont différentes quand l'hydrolyse peut être empêchée ce qui semble être le cas quand l'adénylate est fortement adsorbé sur les feuillets de montmorillonite (*p*H neutre ou environ) qui sont eux-mêmes susceptibles d'adsorber l'eau alors que ni l'amino acide ni l'acide adénylique ne sont adsorbés.

Katchalsky suppose alors que, dans ces conditions, on a, comme nous l'avons vu plus haut (Figure 5), la série suivante de réactions:

$$A \sim P + A \sim P \rightarrow A_2 \sim P + P$$
$$A_2 \sim P + A \sim P \rightarrow A_3 \sim P + P$$
$$A_i \sim P + A \sim P \rightarrow A_{i+1} \sim P + P$$

De fait, en présence d'argile et à *p*H 8,5, une forte polycondensation est observée, qui donne des peptides de haut degré de polymérisation et qui restent actifs à une extrémité de la chaîne. En dehors de l'intérêt de ce résultat qui montre clairement l'effet d'une matrice minérale sur la polycondensation d'amino acides, l'expérience montre un résultat a priori déroutant et inattendu. Au lieu d'obtenir des polypeptides de masses distribuées statistiquement, on observe une répartition discrète des poids moléculaires bien que les plaquettes de montmorillonite soient de dimensions pratiquement

homogènes (de l'ordre de 5 μ). Par exemple, dans l'une des expériences, les degrés de polymérisation obtenus étaient 9, 16, 27, 32, 42, 56 compatibles, dans les limites des erreurs expérimentales, à la série des 6 premiers multiples de 9.

Puisque des résultats analogues ont été obtenus en changeant la dimension des plaquettes, et même avec un autre type d'argile (illite) l'influence d'un paramètre périodique dans la structure de l'argile semble devoir être écartée. Les auteurs proposent alors une explication intéressante: l'existence d'une structure dissipative dont l'origine est le couplage entre les flux de diffusion et les vitesses de réaction. Pendant la polycondensation l'acide adénylique se forme, le *p*H décroit localement et la réaction s'arrête. Quand l'acide adénylique a diffusé, la polycondensation recommence, le *p*H diminue et ainsi de suite.

D'autre part une autre éventualité peut se produire: la polycondensation de l'acide adénylique en polynucléotide (Figure 5). Malheureusement l'expérience n'a pas permis de mettre en évidence une réaction produisant simultanément les polypeptides et les polynucléotides. Enfin, plus récemment[17] on a pu montrer que l'on pouvait, dans la même expérience, se passer de la préparation préalable de l'amino acide adénylate et obtenir directement la polycondensation des acides aminés en utilisant l'ATP comme matière première. En effet, les zéolites qui sont des alumino-silicates minéraux peuvent catalyser à *p*H neutre, par leurs groupes $\geqslant$ Si OH, la réaction des acides aminés et de l'ATP pour donner l'anhydride mixte qui, mis alors en présence de montmorillonite, polycondense en donnant des polypeptides. Ces expériences sont, évidemment, d'un intérêt remarquable. M. Paecht-Horowitz les poursuit en ce moment en employant – au lieu d'un seul amino acide – un mélange de divers amino acides de façon à rechercher si certaines séquences polypeptidiques ne sont pas favorisées[18].

Il serait à souhaiter que dans d'autres laboratoires on cherche à reproduire ces résultats de façon à ce que, en les confirmant, on puisse les varier et les exploiter comme ils le méritent. Une tentative a été faite par A. Brack à Orléans (résultats non publiés) pour reproduire la polymérisation de l'adénylate d'alanine en présence de montmorillonite. Les résultats obtenus ont été négatifs, car l'introduction de l'argile n'a pas permis d'améliorer les résultats obtenus en son absence.

C. *Polycondensation hétérogène: emploi d'une matrice organique informative*

Nous avons fait remarquer, dans le paragraphe précédent, que lorsqu'une chaîne polynucléotidique était introduite dans le milieu aqueux au sein duquel la polycondensation polypeptidique pouvait se produire, aucun effet catalytique sélectif important n'était observé qui puisse suggérer l'existence d'un code.

Il convient maintenant de rapporter une série d'expériences[19] qui, dans l'opinion des auteurs, montre qu'une telle sélectivité existe, mais à condition que les chaînes polynucléotidiques – au lieu d'être dispersées dans la solution – soient incluses au sein d'une matrice convenable.

Cette matrice est une suspension de microsphères (diamètre de l'ordre du micron) dans un milieu aqueux tamponné à *p*H neutre. Les microsphères elles mêmes, appelées protéinoïdes, sont formées par un agrégat complexe d'un mélange de polycondensats polypeptidiques.

Ces protéinoïdes sont – au moins schématiquement – préparés en fondant à près de 200 °C une poudre contenant principalement de la Lysine (50 %), de l'acide Glutamique (4 %), de l'acide aspartique (4 %) et un mélange équimoléculaire de divers amino acides (42 %). Dans ces conditions le mélange ne se carbonise pas et, l'eau s'évaporant, une polycondensation complexe se produit.

Après la fusion le matériau ainsi obtenu est plongé dans l'eau et, dans les conditions d'expérimentation convenable, on obtient une suspension de microsphères riches en lysine formées par des condensats d'amino acides.

Cela fait, on introduit dans la suspension de protéinoïdes une solution d'un polyribonucléotide donné (2 mg/ml) préparé par ailleurs par voie enzymatique. On obtient ainsi une suspension de «nucléoprotéinoïdes» contenant une proportion donnée de polynucléotide.

Quatre types de «nucléoprotéinoïdes» ont été préparés de cette manière et contenant respectivement polyG, polyA, polyU et polyC. On prépare maintenant des solutions d'adénylates radioactifs des amino acides suivants: Gly, Lys, Pro, Phe. Une fraction aliquote de chacun de ces adénylates est ajoutée, chacune respectivement, à une suspension fraîchement préparée de particules d'un protéinoïde donné. Après cinq minutes à la température ambiante la suspension est centrifugée et le précipité lavé et on observe qu'il contient une certaine quantité d'adénylate mesurée par radioactivité.

La présence de radioactivité dans le précipité montre que l'adénylate a été adsorbé dans les particules de protéinoïdes et l'on admet qu'il est incorporé sous forme de polycondensat à l'intérieur de la matrice.

Enfin on compare les quantités d'adénylate incorporé pour les différents couples: nature de l'amino acide (les 4 espèces ci-dessus mentionnées) nature du polynucléotide (les 4 espèces mentionnées) de manière à déceler l'existence possible d'un effet sélectif.

Bien que les résultats soient irréguliers et difficilement reproductibles, les auteurs pensent que si des conditions convenables sont observées (spécialement en ce qui concerne les concentrations des solutions employées) un effet sélectif peut apparaître.

Par exemple il semble qu'une série particulière d'expériences ait montré que l'adsorption de l'adénylate de Glycine est la plus importante dans le nucléoprotéinoïde contenant le poly G; l'adénylate de Lysine dans le poly A; l'adénylate de Proline dans le poly C et l'adénylate de Phenylalanine dans le poly U, ce qui est – constatent les auteurs – en parfait accord avec le code génétique.

De telles observations, est-il utile de le souligner, sont spectaculairement remarquables. Cependant la complexité des expériences ainsi que la difficulté de les reproduire exactement, de même que le fait que leurs résultats montrent qu'une chaîne de polynucléotide doit être incorporée dans un protéinoïde, de structure jusqu'ici peu connue, pour provoquer un effet directionnel ne peut que conduire à demander que ces expériences soient systématiquement reprises avant de conclure définitivement.

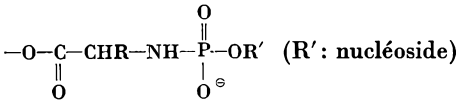
Il semble en particulier que beaucoup de travail soit nécessaire avant de pouvoir affirmer, comme le font audacieusement les auteurs que «les microsystèmes étudiés peuvent être regardés comme les précurseurs des ribosomes».

D. *Possibilité de catalyse organique*

Nous voudrions ici examiner un récent travail[20] qui aboutit à la possibilité – en partant de réactions à l'état solide dans des conditions prébiotiques plausibles – de provoquer l'activation des acides aminés et des nucléotides et ainsi d'aboutir à la polycondensation de ces monomères. Ces opérations se font grâce à l'action de catalyseurs organiques, tels l'urée ou l'imidazole (ou ses dérivés substitués), en présence d'un grand excès d'ions Mg^{2+}.

On suppose tout d'abord qu'il existe, sur la Terre primitive, des phosphates inorganiques. Or, on a pu montrer au laboratoire que ceux-ci, en présence d'urée et d'ammoniac et à l'état solide, se transforment en polyphosphates à des températures qui ne dépassent pas 65 °C[21]. Il est donc parfaitement plausible d'admettre que dans les conditions naturelles on a pu avoir la formation de ATP ou de GTP comme cela avait déjà été montré, mais, en plus, de toute une série de polyphosphates organiques riches en énergie.

La deuxième étape a été la découverte d'une série nouvelle et générale de réactions à l'état solide. En effet, Lohrmann[20] a montré que les amines, y compris l'ammoniac, la glycine et l'éthylène diamine, peuvent réagir sur ATP ou AppA – à condition qu'il y ait un excès de Mg^{2+} – pour donner des phosphoramidates

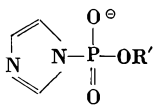


(R': nucléoside)

$R{-}NH_2 + ATP \rightleftarrows RNHpA + PP$

$R{-}NH_2 + App\,A \rightleftarrows RNHpA + pA$

L'imidazole réagit de la même façon en donnant ImpA



Plus particulièrement, quand la «soupe prébiotique» a pu se solidifier par évaporation de l'eau, les acides aminés, en présence de Mg^{2+} ont pu attaquer les polyphosphates en donnant des dérivés du type phosphoramidates (R' = H dans ce cas).

Or, il a été montré[22] que ces phosphoramidates, dans le cas où R est le résidu phénylalanine et R' une désoxyriboadénosine, peuvent se condenser sur une chaîne d'acide polyuridylique (UUU correspondant à Phe dans le code génétique) pour donner un oligodésoxyriboadénylate. Ce type de réaction peut donc conduire à la formation de polynucléotides à condition (voir chapitre précédent) qu'il y ait présente une chaîne informative polynucléotidique.

Mais si l'on peut imaginer que la synthèse de phosphoramidates puisse conduire à la formation de polynucléotides, il n'en reste pas moins que ces substances ne conduisent pas, telles quelles, à la formation de polypeptides. On peut pour cela passer par l'intermédiaire des anhydrides mixtes phosphoriques. Cela semble possible. En effet, si l'on chauffe le phosphoramidate précédent (R = H ou CH_3) à 65 ou 100 °C en présence d'un excès d'imidazole des di- ou tri-oligopeptides sont formés[20]. Ainsi à partir du phosphoramidate on peut donc former en principe des oligonucléotides et des oligopeptides. Bien sûr, cela n'est qu'un schéma. Bien d'autres sont sans doute possibles.

3. Conclusions

Les travaux dont nous venons de donner un aperçu et qui se trouvent répertoriés dans l'Annexe à cet article, forment un ensemble complexe difficile à analyser.

On peut cependant proposer les conclusions suivantes:

1. En particulier, il apparaît de façon nette que les diverses méthodes de polycondensation utilisées conduisent beaucoup plus aisément à la formation de polypeptides qu'à celle de polynucléotides.

Il semble que l'on n'ait pas trouvé – dans les conditions primitives imaginées – le bon mélange initiateur et surtout le bon catalyseur conduisant à la formation des acides nucléiques.

Il n'est donc pas absurde d'imaginer que, dans ces conditions de même que dans les conditions qui existent au sein de la cellule vivante moderne, ce catalyseur soit un polypeptide ancestral.

D'où, à notre avis, l'intérêt considérable qu'il y a à pousser activement les recherches dans la synthèse de polypeptides qui pourraient être doués de certaines propriétés catalytiques dans la formation des polynucléotides.

2. D'une façon générale, et même si les résultats obtenus ne sont pas encore très encourageants, la chimie prébiotique présente un grand intérêt au moins de deux points de vue.

D'abord, indépendamment de toute considération biologique, elle traite du comportement de systèmes chimiques nouveaux, pouvant conduire à des résultats d'intérêt pratique considérable: un exemple pourrait en être la synthèse de systèmes catalytiques nouveaux inspirés des systèmes catalytiques enzymatiques.

Mais, surtout, son intérêt biologique est particulièrement grand puisqu'elle constitue le préambule nécessaire à la compréhension du fonctionnement physicochimique de la cellule moderne et, par suite, de la modification contrôlée de celui-ci par l'action d'agents extérieurs, ce qui ouvre des perspectives encore à peine devinées.

Enfin c'est par elle que l'on peut espérer obtenir une réponse à cette question qui a toujours inquiété la curiosité humaine, à savoir quelle est l'origine des êtres vivants.

Certes, avant de réaliser ceux-ci, la Nature a sans doute vu s'écouler des centaines de milliers d'années. Mais l'apparition de l'Homme, encore si récente, a tout changé et l'on peut espérer que la chimie prébiotique a, de ce point de vue, inauguré une nouvelle ère.

Annexe: Polycondensation prébiotique d'acides α-aminés et de nucléotides dans l'eau et à l'état solide

Par A. Brack, Centre de Biophysique Moléculaire, 45045 Orléans-Cédex, France

1 *Polycondensation dans l'eau*

1.1 Cas d'un seul acide aminé

Activation	Produit de départ	Matrice	Produits obtenus	Références
Irradiation γ	N-acétyl glycine	–	Peptides	23
Cyanure d'ammonium	Acides aminés libres	–	Peptide (n = 8)	24
Décharges électriques CH_4, NH_3, H_2O	Glycine	–	0,2% di- et triglycine	25
Cyanamide + orthophosphate	Glycine *p*H 6,5	–	1% di-glycine	26
Dicyanamide	Glycine *p*H 1	–	22% Gly_2, 15% Gly_3 et 6% Gly_4	27
	Alanine	–	x% Ala_2	
		polyglycine	x + 38% Ala_2	7
Dicyandiamide	Alanine *p*H 2	–	1,2% Ala_2 (traces Ala_3)	28
Diaminomaléonitrile	Glycine *p*H 6,1, 94°C	–	3,1% Gly_2	29
	Glycine	–	Gly_8	3
Carbodiimide	Glycine + traces de N-For-Gly	–	Gly_6	5
	Lysine	–	0,8% Gly_2	31
		poly A	2,5% Gly_2	
Trimétaphosphate	Leucine *p*H 11	–	4% dipeptide	32
	Glycine *p*H 12	–	28% Gly_2 traces Gly_3	33
Trimétaphosphate ou polyphosphate	Glycine *p*H 11	–	40% Gly_2	34
Polyphosphate	Glycine *p*H 7–8	–	13% Gly_2	35
Groupe amide	Glycinamide 100°C	–	Polyglycine n = 18	36
	Asparagine	–	Peptides	37
Groupe N-carboxyanhydride (NCA)	Leucine NCA	ADN	Peptides	38
Groupe phosphoanhydride	Leucylphosphate	–	Leu_{20}	39
	Alanyladénylate	–	Ala_7	16
		montmorillonite	$Ala_{9,18,27,56}$	6
	Adénylates de Gly, Lys, Phe, Pro	nucléoprotéinoïde (polypeptide + polynucléotide)	incorporation des acides aminés	19

1.2 Polycondensation d'un mélange d'acides aminés. Recherche d'une sélectivité

Activation	Produit de départ	Matrice	Produits obtenus	Références
Cyanamide et irradiation u.v.	Gly + Leu *p*H 5	–	les 4 dipeptides + Gly_3	40
Dicyanamide	Acides aminés pris deux à deux	–	Dipeptides avec des rendements variables	7
		–	x% Asp-Ser	
	Asp + Ser	DMF	4x% Asp-Ser	7
	(Leu, Gly) fixés sur une résine + (Ala, Gly, Leu)	–	Dipeptide (% dépend de la chaîne latérale)	8
Carbodiimide	20 acides aminés + traces N-For-aa	–	Polycondensat M : 2500 enchaînement non aléatoire	5
	des – glycinamide – vasopressine + aa. aliphatique	–	Rendement couplage croît avec la taille de la chaîne latérale	9
Carbodiimide + pA	18 acides aminés	–	Polypeptide de composition comparable à celle de certaines protéines	41
	18 acides aminés + traces de N-For-Met	–	Polypeptide + polynucléotide	13, 42
Groupe phospho-anhydride	16 aminoacyl-adénylates	–	Polymère (composition différente de celle du départ)	43
	aminoacyl adénylate pris deux à deux Ex: Asp, Ser	Montmorillonite	Asp-Asp 59 Ser-Ser 22 Asp-Ser 10 Ser-Asp 9	18

1.3 Polycondensation de nucléotides

Activation	Produit de départ	Matrice	Produits obtenus	Références
Cyanamide	d-pA	Polyarginine	Polymère ?	44
	pT	Montmorillonite	$(pT)_5$	46
Imidazole	pT	–	0,2% dinucléotide 0,1% trinucléotide	45
Carbodiimide	pA	–	25% $A^{5'}$ ppA 1% pApA + $A^{5'}$ppApA	
		poly U	14% $pA^{2'}$ pA 2,5% $pA^{3'}$pA 25% $A^{5'}$ppA 6% $A^{5'}$ppApA 3,7% $G^{5'}$ppG	12
	pG	–	0,2% pGpG 0,1% $G^{5'}$ppGpG	
		poly C	18% $G^{5'}$ppG 3% $pG^{3'}$pG 3% $pG^{2'}$pG 2,8% $G^{5'}$ppGpG	11
	$(pT)_6$	poly A	5% $(pT)_{12}$	10
	pA	–	8,6% A5'ppA	
		Polylysine	15% $A^{5'}$ppA	31
Groupe phosphor-imidazolide	Adénosine 5'-phosphor-imidazolide	–	1,7% ApA	
		poly U	41% ApA (dont 0,8% en 3'→5')	47
Groupe phosphate cyclique	Adénosine cyclique 2'3' phosphate + éthylène diamine	–	12% $A^{2'}$pAp 37% Ap	
		poly U	23% $A^{2'}$pAp 23% Ap	48
	Adénosine cyclique 2',3' phosphate	–	2% $A^{2'}$pAp	
		poly U	9% $A^{2'}$pAp	49
		poly (1-vinyluracile)	15% $A^{2'}$pAp	
Groupe phosphor-amidate	Amidate d'oligo-désoxynucléotide	poly U	10% (poly dA + oligo dA)	22

2 *Polycondensation à l'état solide*

Activation	Produit de départ	Matrice	Produits obtenus	Références
Chauffage 100°	33% Asp, 17% Glu 30% autre aa Acide polyphosphorique	–	Polycondensat (protéinoïde)	50
Phosphate inorganique	Uridine NaH_2PO_4 160°	–	UpU et UpUp	51
Acide polyphosphorique	Cp 65°		poly C (n = 6)	52
Polymétaphosphate d'éthyle	pU 55°	– poly A	poly U (M: 50000) Consommation plus rapide de pU	53
Groupe phosphate cyclique	Adénosine cyclique 2′ 3′ phosphate + diamine aliphatique 85 °C	–	$(pA)_6(3'\rightarrow5')$ $(pA)_{15}$	54 55
Groupe phosphoramidate	Phosphoramidate de Gly, Ala + imidazole	–	10% petits peptides	20
	Spermine-N(5′)-phospho adénosine 100 °C	– Montmorillonite	16% AppA 22% AppA	56

Abréviations: pA, adénosine-5′-phosphate
pA$^{2'}$pA, 5-phosphoadénylyl-(2′→5′) adénosine
pApA, 5′-phosphoadénylyl-[2′(3′)→5′]adénosine
A$^{5'}$ppA, P_1P_2-diadénosine-5′-pyrophosphate
Cp, cytidine[2′(3′)]phosphate etc...

Références

1 S.L.Miller, *Science 117* (1953) 528.
2 S.Akabori, *The Origin of Life on the Earth* (édit. A.I.Oparin), p.189, Pergamon Press, London 1959.
3 C.N.Mathews et R.E.Moser, *Nature 215* (1967) 1230.
4 G.Spach et A.Brack, résultats non publiés.
5 J.C.Cavadore et A.Previero, *Bull. Soc. Chim. Biol. 51* (1969) 1245.
6 M.Paecht-Horowitz, J.Berger et A.Katchalsky, *Nature 228* (1970) 636.
7 G.Steinman et M.N.Cole, *Proc. Nat. Acad. Sci. 58* (1967) 735.
8 G.Steinman, *Arch. Biochem. Biophys. 121* (1967) 533.
9 M.E.Addy, G.Steinman et M.F.Mallette, *Biochim. Biophys. Acta 295* (1973) 385.
10 R.Naylor et P.H.Gilham, *Biochemistry 8* (1966) 2722.
11 J.Sulston, R.Lohrmann, L.E.Orgel, H.Schneider-Bernloehr, B.J.Weimann et H.T.Miles, *J. Mol. Biol. 40* (1969) 227.
12 J.Sulston, R.Lohrmann, L.E.Orgel et H.T.Miles, *Proc. Nat. Acad. Sci. 59* (1968) 726.
13 G.Krampitz, S.Baars, W.Haas et M.Kempfle, *Naturwiss. 56* (1969) 416.
14 M.Paecht-Horowitz, *Angew. Chem.* (Intern. Ed.) *12* (1973) 349.
15 J.D.Bernal, *The Physical Basis of Life* (Routledge and Kegan Paul), London 1951.
16 R.Lewinsohn, M.Paecht-Horowitz et A.Katchalsky, *Biochim. Biophys. Acta 140* (1967) 24.
17 M.Paecht-Horowitz et A.Katchalsky, *J. Molec. Evol. 2* (1973) 91.
18 M.Paecht-Horowitz, *Isr. J. Chem. 11* (1973) 369.
19 T.Nakashima et S.W.Fox, *Proc. Nat. Acad. Sci. 69* (1972) 106.
20 R.Lohrmann et L.E.Orgel, *Nature 244* (1973) 418.
21 G.J.Handschuh, R.Lohrmann et L.E.Orgel, *J. Molec. Evol. 2* (1973) 251.
22 Z.Shabarova et M.Prokofiev, *FEBS Letters 11* (1970) 237.
23 K.Dose et C.Ponnamperuma, *Rad. Res. 31* (1967) 650.
24 C.U.Lowe, M.W.Rees et R.Markham, *Nature 199* (1963) 219.
25 J.J.Flores et C.Ponnamperuma, *J. Molec. Evol. 2* (1972) 1.
26 M.Halmann, *Arch. Biochem. Biophys. 128* (1968) 803.
27 G.Steinman, D.H.Kenyon et M.Calvin, *Biochim. Biophys. Acta 124* (1966) 339.
28 G.Steinman, R.M.Lemmon et M.Calvin, *Science 147* (1965) 1574.
29 S.Chang, J.Flores et C.Ponnamperuma, *Proc. Nat. Acad. Sci. 64* (1969) 1011
30 J.H.Bradbury et D.C.Shaw, *Aust. J. Chem. 12* (1959) 300.
31 L.K.Bjornson, Thèse, Université de Californie, 1970.
32 K.P.Polzhofer et K.H.Ney, *Z. Lebens. Unters. Forsch. 145* (1971) 288.
33 N.M.Chung, R.Lohrmann, L.E.Orgel et J.Rabinowitz, *Tetrahedron 27* (1971) 1205.
34 J.Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 1350.
35 J.Rabinowitz, J.Flores, R.Kresbach et G.Rogers, *Nature 224* (1969) 795.
36 J.Oro et C.L.Guidry, *Nature 186* (1960) 156.
37 J.Kovacs et H.Nagy, *Nature 190* (1961) 531.
38 T.K.Miwa et M.A.Stahmann, *Polyaminoacids, polypeptides and proteins* (M.A.Stahmann, Ed.), University of Wisconsin Press, Madison 1962, p. 81.
39 A.Katchalsky et M.Paecht-Horowitz, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 6042.
40 C.Ponnamperuma et E.Peterson, *Science 147* (1965) 1572.
41 G.Krampitz et S.W.Fox, *Proc. Nat. Acad. Sci. 62* (1969) 399.
42 T.Nakashima, J.C.Lacey, J.Jungck et S.W.Fox, *Naturwiss. 57* (1970) 237.
43 C.Ponnamperuma, *Quart. Rev. Biophys. 4* (1971) 77.
44 J.D.Ibanez, A.P.Kimball et J.Oro, *Chemical Evolution and the Origin of Life* (édit. R.Buvet et C.Ponnamperuma), North Holland, Amsterdam 1971, p.171.
45 J.D.Ibanez, A.P.Kimball et J.Oro, *J. Molec. Evol. 1* (1971) 112.
46 J.D.Ibanez, A.P.Kimball et J.Oro, *Science 173* (1971) 444.
47 B.J.Weimann, R.Lohrmann, L.E.Orgel, H.Schneider-Bernloehr et J.Sulston, *Science 161* (1968) 387.
48 M.Renz, R.Lohrmann et L.E.Orgel, *Biochim. Biophys. Acta 240* (1971) 463.
49 P.M.Pitha et J.Pitha, *Nature*, New Biol. *240* (1972) 78.
50 S.Fox et K.Dose, *Molecular Evolution and the Origin of Life*, Freeman, San Francisco 1972.
51 C.Ponnamperuma et R.Mack, *Science 148* (1965) 1221.
52 A.Schwartz et S.Fox, *Biochim. Biophys. Acta 134* (1967) 9.
53 G.Schramm, H.Grötsch et W.Pollmann, *Angew. Chem.* (-Intern. Ed.) *1* (1962) 1.
54 M.S.Verlander, R.Lohrmann et L.E.Orgel, *J. Molec. Evol. 2* (1973) 303.
55 M.S.Verlander et L.E.Orgel, *J. Molec. Evol. 3* (1974) 115.
56 F.G.Burton, R.Lohrmann et L.E.Orgel, *J. Molec. Evol. 3* (1974) 141.



Polypeptidsynthese an Matrizen

Von T. Wieland*

Summary

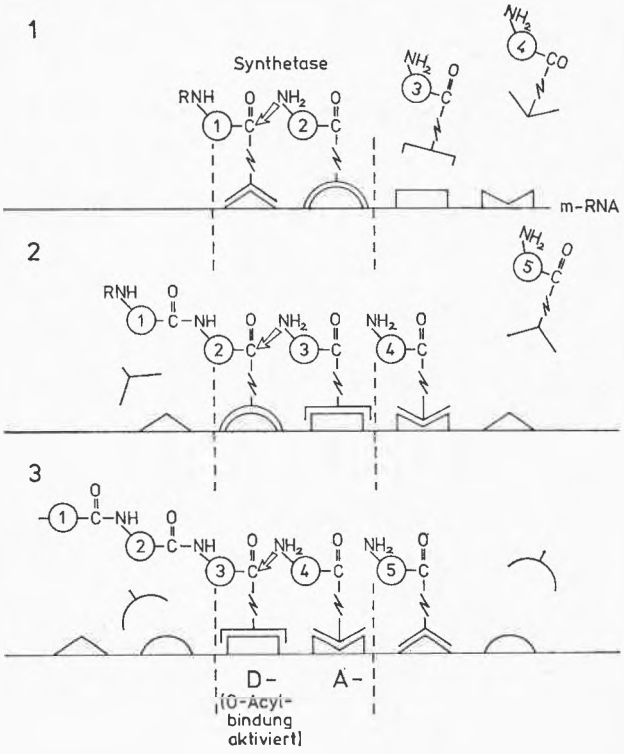
Inspite of many progress in preparative peptide chemistry and also after introduction of the solid phase technique by Merrifield and after numerous attempts to improve the purity of products the synthesis of homogenous polypeptides remains still a difficult problem. In the ribosomal protein synthesis chain elongation occurs by insertion at the carboxyl end. Chains can only grow if the A site is occupied by the (correct) amino acid, therefore the formation of trunk sequences is prevented. Amino acids activated on a second phase (like in nature) were formerly used for peptide synthesis by aminolysis with amino acid esters.

By contrast to preparative peptide chemistry the naturally activated amino acids need no N-protection. Free aminoacyl mercaptanes have been synthesized and used for peptide synthesis many years ago in the authors laboratory. The same principle has now been discovered essentially by F. Lipmanns group to serve for the synthesis of certain polypeptides in microorganisms (gramicidines, tyrocidine, bacitracin). In these processes the amino acids are bound to SH groups of a multienzyme template and brought together by the help of 4′-phosphopantheteine as a transporting swinging arm. – α-Amanitin, a cyclic peptide of fungal origin is an inhibitor of microsomal protein synthesis. Its point of attack is the DNA dependent RNA polymerase II (B), which is responsible for the synthesis of precursors of messenger-RNA's.

Wenn auf einer Tagung über Makromoleküle von Biopolymeren und ihrer Synthese die Rede ist, so deutet das auf die Erwartungen hin, die der Chemiker von einer Klarstellung dieser Vorgänge für seine synthetischen Labormethoden hegt. Neben dem riesigen Gebiet der künstlichen homogenen oder ungeordnet heterogenen Makromoleküle gibt es ein sich immer mehr verstärkendes Interesse an planvoll aus verschiedenen Monomeren aufgebauten Polymeren, wie sie die Natur in verschiedenen Polysacchariden, aber viel reichlicher in den Polynukleotiden und den Polypeptiden vorweist. Schon zu Beginn dieses Jahrhunderts hat man sich Gedanken über Synthesen von einheitlichen Eiweißstoffen gemacht. Über bloße Gedanken und über eine allerdings fast perfekte Methodik der Synthese von einheitlichen Polypeptiden bis zu 20 bis 30 Aminosäuren ist man jedoch noch nicht sehr weit hinausgekommen. Daß man hier überhaupt Licht am Horizont sieht, ist, vielleicht indirekt, dem Vorbild der Natur, zu verdanken. Dort verläuft die Synthese der Proteine an einer zweiten Phase. Die Einbeziehung zweiphasiger Systeme in die Synthese von Polypeptiden durch Merrifield hat hier ohne Zweifel einen großen Impuls gegeben.

Im Gegensatz zur Eiweißsynthese im Ribosom, die ich sogleich kurz skizzieren will, wird bei der Solidphase-Synthese die Peptidkette stufenweise am Ende, hier

Schema I: Eiweißsynthese an der *m*-RNA

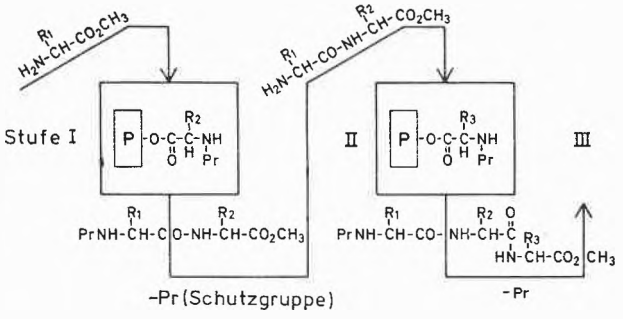


* Prof. Dr. Theodor Wieland
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Abteilung Chemie
Jahnstraße 29
D-69 Heidelberg 1

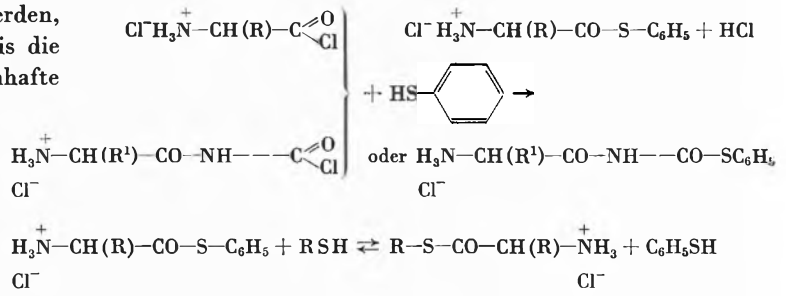
am Aminoende, verlängert. Der nächste Schritt findet statt, gleichgültig, ob die vorhergehende Ankupplung zu 100 % verlaufen ist oder ob nicht-verlängerte Ketten erst beim übernächsten Schritt oder gar nicht weiter wuchsen. Dies führt zu den gefürchteten Fehlsequenzen. Bei der Biosynthese am Ribosom ist eine Sicherung eingebaut, die darin besteht, daß die wachsende Kette nur, und zwar am Carboxylende, durch Einschub verlängert werden kann, wenn die «Akzeptorseite» (mit der durch den Trinukleotidcode der *t*-RNS ausgewählten richtigen Aminoacyl-*t*-RNS) besetzt ist. Polypeptidketten, die nicht auf die A-Seite übertragen werden, müssen mit der Verlängerung solange warten, bis die A-Seite besetzt ist; Fehlsequenzen oder lückenhafte Popypeptide sind ausgeschlossen (Schema I).

Unter dem Eindruck der Unvollkommenheit der Synthesetechnik wurde mit Chr. Birr[1] (gleichzeitig mit dem Weizmann-Institut in Rehovot[2]) die Festphase beizubehalten, aber eine quantitative Umsetzung zu erreichen versucht. Wir haben die Aminosäuren an einem Harz in aktivierter Form gebunden, indem stark saure phenolische OH-Gruppen als Ansatzstellen benutzt wurden. Mit Formaldehyd vernetztes *p,p'*-Dihydroxydiphenylsulfon diente als Festphase für aktivierte Aminosäuren (Abb. 1). Diese konnten mit einer Aminokomponente in Lösung unter Peptidbildung zur Reaktion gebracht werden. Solange ein Überschuß an fester aktivierter Aminosäure vorhanden ist, geht nur das gebildete Peptid in Lösung. Nach Abspaltung seiner Schutzgruppe kann es durch die nächste Reaktivsäule geleitet werden, wie im Schema II gezeigt wird.

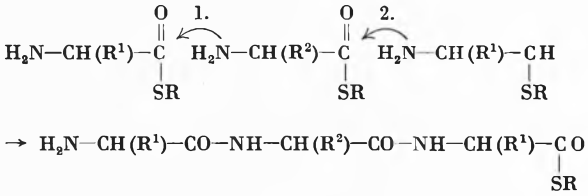
Schema II



Unter den zahlreichen Möglichkeiten zur Aktivierung von Aminosäuren verdient die Bindung an Mercaptane besondere Beachtung. Nach der Erkenntnis der «aktivierten Essigsäure» als S-Acetyl-Coenzym A durch F. Lynen Anfang der fünfziger Jahre hat sich unser Verdacht auf S-Aminoacylverbindungen als Elemente einer Biosynthese von Peptiden gerichtet. Gemäß den Verhältnissen in der Natur, die ohne Aminoschutzgruppen arbeitet, wurden freie Aminoacylmercaptane in Form ihrer Hydrochloride synthetisiert, und zwar durch trockenes Erwärmen der altbekannten Aminosäurechloridhydrochloride mit Thiophenol[3]. Dieselbe Reaktion ließ sich auch auf freie Peptide anwenden[4]. Die Aminoacylthiophenol-hydrochloride übertragen ihren aktivierten Acylrest in einer Gleichgewichtsreaktion auf die SH-Gruppen anderer Mercaptane, z.B. von Cystein; S-Aminoacylverbindungen des Glutathions sind so u.a. erhalten worden[5].

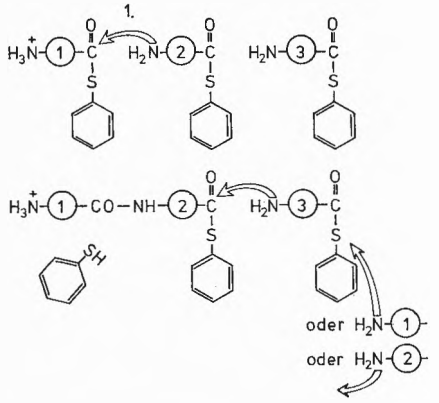


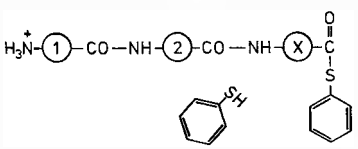
Beim Aufbewahren von solchen Aminoacylverbindungen in schwach basischer wäßriger Lösung bilden sich Polypeptide nach



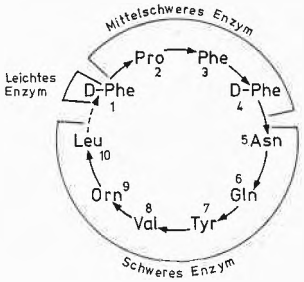
Die Reihenfolge der Aminosäuren unterliegt hierbei im wesentlichen dem Zufall, da in Lösung keine Vorordnung möglich ist.

Ohne Anordnung an zweiter Phase keine gezielte Sequenz





Nach dem Prinzip der S-Aminoacyl-Aktivierung, aber mit Vorordnung an Enzymmatrizen, arbeitet die Natur nach Untersuchungen, die hauptsächlich im Laboratorium von F. Lipmann ausgeführt wurden, bei der Synthese von Polypeptiden durch Bakterien[6], z.B. der Gramicidine oder des Tyrocidins durch *B. brevis* oder des Bacitracins durch *B. lichenformis*. Im Schema aus Lit.[6] ist zu sehen, wie die Aminosäurebausteine des Tyrocidins in der vorbestimmten Reihenfolge in einem Komplex aus 3 Enzymen angeordnet sind (Schema III).

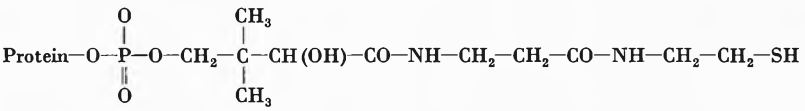


Schema III: Aminosäuresequenz des Tyrocidins. Die Klammern umfassen die an den drei komplementären Enzymen aktiviert gebundenen Aminosäuren: das Leichte Enzym hat 100000, das Mittelschwere Enzym 230000 und das Schwere Enzym 440000 dalton Molekulargewicht (nach Lit.[6])

Sie sind als Aminoacylreste an SH-Gruppen von Cysteinseitenketten der Proteine gebunden. Die «energiereiche» Bindung ist durch Reaktion der freien Aminosäuren mit Adenosintriphosphat erzielt worden, das Pyrophosphat abgespalten hat, so daß wahrscheinlich ein Aminoacyladenylat (wie bei der Aminosäureaktivierung der höheren Organismen) den aktivierten Zustand besorgt.

$$AS + Ad{-}P{-}P{-}P \rightarrow Ad{-}P \sim AS + PP$$
$$Ad{-}P \sim AS + RSH \rightarrow R{-}S \sim AS + Ad{-}P$$

Die S-gebundenen Aminosäuren kondensieren sich nicht spontan unter Aminolyse zum Polypeptid, sondern brauchen hierzu einen *Überträger*, der in Form eines Protein-gebundenen 4'-Phosphopantetheins aufgefunden wurde[6]. Der gleiche «Schwenkarm» ist vom Komplex der Fettsäuresynthetasen her bekannt.

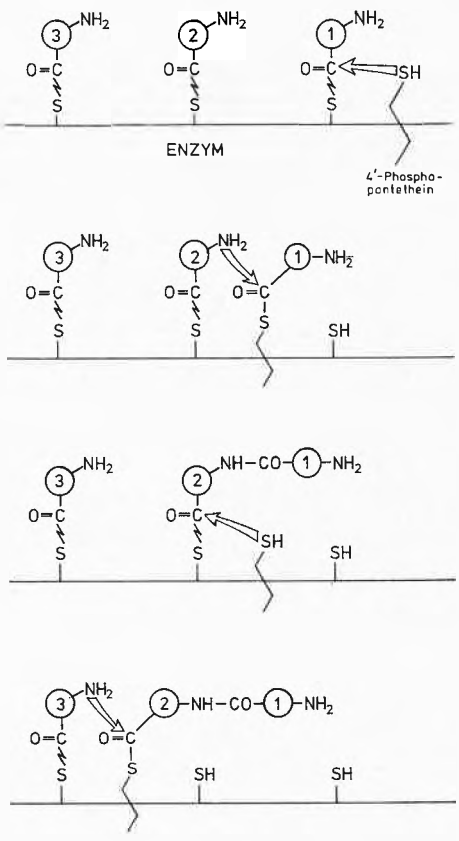


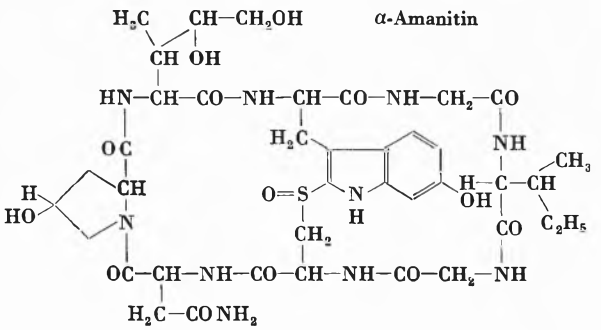
Im Schema IV ist dargestellt, wie der Überträger zunächst die erste Aminosäure von ihrer Bindung auf seine SH-Gruppe übernimmt, wobei die Aktivierung erhalten bleibt. Er bringt den Aminoacylrest dann zur Aminogruppe der zweiten Aminosäure, die unter Aminolyse den Dipeptidrest bildet. Dieser, ebenfalls energiereich gebunden, muß jetzt wieder auf den Überträger übergehen, der – nun mit dem Dipeptidrest beladen – diesen durch Aminolyse an den nächsten Aminoacylrest abgibt. Dieses Spiel wiederholt sich, bis das fertige Peptid durch Autoaminolyse zyklisch oder durch ein anderes Amin, z.B. Aminoäthanol, aminolytisch abgelöst wird.

Die Garantie für richtige und vollständige Sequenz liegt in der Spezifität der Lokalisation (jede Aminosäure am richtigen Platz) und darin, daß beim Fehlen eines Bausteins die ganze Synthese blockiert ist. Diese Erkenntnisse sind durch Experimente mit den isolierten Enzymen gewonnen worden.

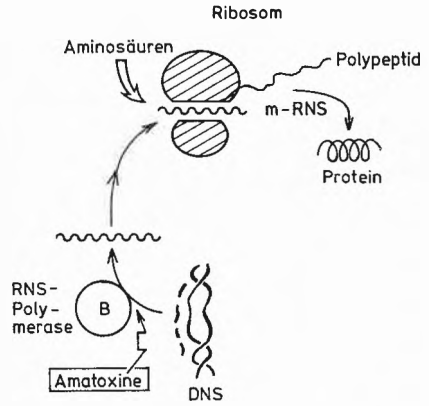
Weil wahrscheinlich auch ihre Synthese nach dem geschilderten Matrizenmechanismus verläuft, soll das Augenmerk noch auf die zyklischen Peptide des grünen Knollenblätterpilzes, *Amanita phalloides*, gerichtet werden[7]. Dieser Pilz erzeugt Dutzende von Cyclopeptiden, die giftigen Phallotoxine, die die Leber in wenigen Stunden zerstören, das zyklische Dekapeptid Antamanid, das die Wirkung des Phalloidins antagonisiert, wenn es rechtzeitig verabreicht wird, und die eigentlich für die Pilzvergiftung verantwortlichen Amatoxine mit ihrem Hauptvertreter, dem α-Amanitin.

Schema IV: Biosynthese von Polypeptiden ohne Ribosomen





Hier soll nur von diesem die Rede sein, weil es mit dem Thema Biosynthese von Proteinen viel zu tun hat. Die Erklärung seiner Giftwirkung konnte vor wenigen Jahren gefunden werden[8]. Nach Beobachtungen und Experimenten von L. Fiume et al. in Bologna, C. E. Sekeris und K. M. Seifart in Marburg, R. G. Roeder, W. J. Rutter, Th. J. Lindell, S. T. Jacob und andern amerikanischen Forschern und P. Chambon et al. in Strasbourg sind die Amatoxine außerordentlich starke Hemmstoffe eines Schlüsselenzyms, von dessen Funktion jede Proteinsynthese abhängt. Es ist die DNS-abhängige RNS-Polymerase II (oder B), die im Plasma des Zellkerns für die Synthese der *m*-RNS verantwortlich ist. Das Enzym ist aus 2 großen und wahrscheinlich mehreren kleinen Untereinheiten zusammengesetzt und hat ein Molekulargewicht von 3 bis 4 × 10^5 dalton. Mit Hilfe von



Amatoxime hemmen die Synthese von m-RNS

^{14}C-markiertem γ-Amanitin konnte gemeinsam mit dem Straßburger Laboratorium festgestellt werden, daß ein Polymerasemolekül ein Amatoxinmolekül sehr fest bindet. Die Bindung erfolgt nicht an der Wirkstelle des Enzyms, da sie auch durch einen großen Überschuß an Substrat, Ribonukleotidtriphosphat, nicht beeinflußt wird; sie muß daher an einer anderen Stelle eingreifen und nach Art einer allosterischen Wirkung das Riesenmolekül so verändern, daß es seine Funktion nicht mehr erfüllen kann.

Die Hemmung dieser Polymerase wirkt sich im Fehlen aller *m*-RNS-Arten und im Gefolge davon im Ausbleiben des Nachschubs aller in der Leber gebildeten Proteine aus. Durch seine spezifische Hemmwirkung ist α-Amanitin heute ein häufig benutztes Werkzeug der Molekularbiologie geworden.

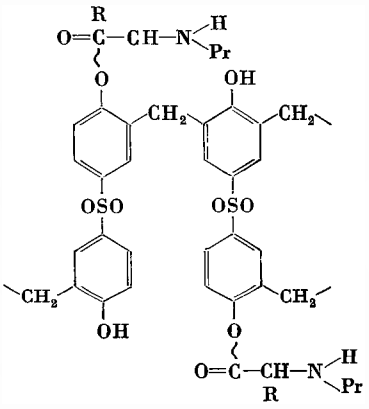


Abb. 1. N-geschützte Aminosäuren in aktivierter Esterbindung am vernetzten *p,p'*-Dihydroxydiphenylsulfon

Literatur

1 Th. Wieland und Chr. Birr, *Peptides*, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967, S. 103.
2 A. Patchornik, M. Fridkin und E. Katchalski, ebenda, S. 91.
3 Th. Wieland und W. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem. 576* (1952) 104.
4 Th. Wieland und H. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem. 582* (1953) 218.
5 Th. Wieland und H. Köppe, *Liebigs Ann. Chem. 588* (1954) 15.
6 Siehe F. Lipmann, *Accounts Chem. Res. 6* (1973) 361.
7 Zusammenfassung: Th. Wieland und O. Wieland, *Microbial Toxins*, Band 8, S. 249, Academic Press, 1972.
8 Siehe bei Th. Wieland, *Naturwiss. 59* (1972) 225.



Polymérisation des énantiomères d'un acide α-aminé Stéréosélection et amplification de l'asymétrie*

Par G. Spach**

Summary

Proteins of higher living systems are built only with amino acids the configuration of which is L. However the synthesis of these building blocks in abiotic conditions leads to the formation of a racemic mixture.

Two questions then arise. Is the L configuration due to a random event or to interaction with an asymmetric forces field? At which state of the evolution became one configuration prevalent?

Due to their ordered structures poly-DL-peptides, a probable intermediairy step of the evolution, appear as an intersting system for amplification of asymmetry and enrichment of the medium in one of the enantiomer (supposing a slight initial dissymmetry in the chemical composition).

Two kinds of experiments are reported, carried out with polymers of benzylglutamate and derivatives of the same aminoacid as monomers. First an unsuccessfull attempt was made to use the asymmetric right-handed helical backbone to induce a reversal of the configuration od D-residues introduced in it. Second, initiation of polymerisation of L- or D-amino acid derivatives by preformed helical poly-DL-peptides with a favourite helical sense but with residues of different configuration at the active end. The qualitative results show that the configuration of the last residue is not the most important factor for the initial rate of polymerisation.

Finally, the role of the different structures, extended-β or α-helix and the newly described π_{OL}-helix is evoked in correspondance with the structure of natural peptides as gramicidin A.

Introduction

Si l'on peut aujourd'hui se faire une image de la façon dont les acides aminés sont apparus dans les temps géologiques et comment ensuite ils ont pu s'associer pour engendrer les premières chaînes polypeptidiques, il n'en demeure pas moins un aspect assez mystérieux de l'évolution, celui de l'activité optique. A quel stade et de quelle façon est-elle apparue?

En effet, si les premiers acides aminés n'ont pu être formés que comme mélange racémique, l'une des caractéristiques fondamentales de la matière vivante actuelle est la présence dans les macromolécules biologiques de constituants asymétriques d'un seul genre: en particulier dans les protéines, on ne trouve, à quelques exceptions près, que des acides α-aminés de configuration L (Fig. 1).

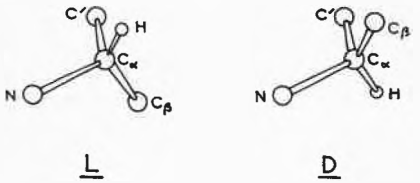


Fig. 1. Configuration absolue des acides α-aminés L et D

Pour essayer de retracer cette évolution, on ne dispose essentiellement que de considérations théoriques et de données fournies par l'examen de la situation actuelle. Selon la plupart des théories, l'activité optique s'est manifestée à un stade précis. Les uns pensent que cela n'a pu avoir lieu qu'avant l'apparition d'une forme même primitive de vie, et que le phénomène est le résultat soit du hasard soit d'un champ de forces asymétrique. D'autres théoriciens émettent au contraire l'opinion que c'est la vie qui a engendré l'asymétrie.

Quoiqu'il en soit, les expériences dans ce domaine sont rares et aucune réponse définitive ni même précise ne peut être actuellement donnée. A nos yeux, cependant, la formation et la modification des polymères et surtout des polypeptides représentent une étape intermédiaire privilégiée et importante de l'évolution chimique, située entre l'apparition des «briques» constitutives et l'association des polymères en protocellules. Cette importance nous paraît justifiée aussi par le fait que les polypeptides manifestent des effets coopératifs qui peuvent se traduire, entre autres choses, par la formation d'une structure ordonnée, hélicoïdale par exemple, elle-même douée d'asymétrie.

L'examen des mécanismes de polymérisation des acides α-aminés et des structures que peuvent prendre les polypeptides de synthèse qui contiennent à la fois des résidus de configuration D et L nous ont suggéré quel-

* Cette communication est basée sur un exposé présenté au Symposium International "Generation and Amplification of Asymmetry in Chemical Systems", Jülich (Federal Republique of Germany), 24–26 Septembre 1973, et intitulé "Amplification of Asymmetry and Enrichment in Enantiomers through a Polymeric System" par G. Spach, A. Brack et F. Heitz.

** Dr. G. Spach
Centre de Biophysique Moléculaire
Avenue de la Recherche Scientifique
F-45045 Orléans-Cédex

ques expériences tendant à mettre en évidence des phénomènes d'amplification de l'asymétrie. Elles sont de deux sortes:

a) une tentative pour utiliser le squelette comme une matrice asymétrique pour provoquer l'enrichissement du polymère en l'un des énantiomères,
b) l'emploi d'un polymère préformé pour amorcer la stéréopolymérisation de dérivés d'acides aminés gauches ou droits.

L'acide aminé utilisé est le glutamate de benzyle:

NH_2–CH($CH_2CH_2CO_2C_7H_7$)–CO_2H

aussi bien comme monomère que sous forme de polymère.
Comme dans ces expériences la nature de la structure secondaire du squelette joue un role important, nous donnerons d'abord un rappel des conformations des poly-DL-glutamates de benzyle.

Structures hélicoïdales des poly-DL-glutamates de benzyle

La conformation hélicoïdale des molécules de poly-DL-glutamate de benzyle, à l'état solide ou en solution, dépend de leur composition (c'est-à-dire du rapport L/L + D) et de la séquence des résidus D et L.
Si le rapport L/L + D est exactement de ½, on peut se trouver en présence de plusieurs situations. Dans le cas de polymères dits «statistiques», préparés à partir d'énantiomères N-carboxyanhydrides, on peut avoir affaire à un mélange d'hélices α droites et gauches relativement longues et rigides (forme B) ou à des molécules formées de segments hélicoïdaux assez courts et articulés ayant alternativement des sens d'enroulement droits et gauches (fig. 2, forme A)[1,2].

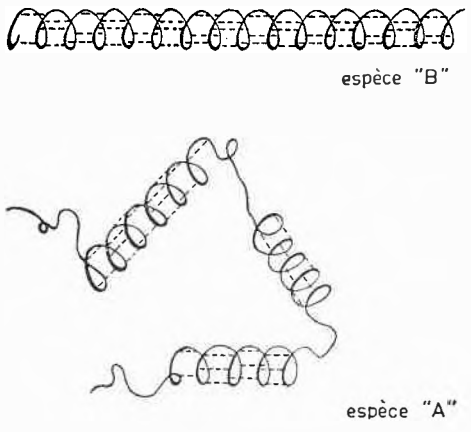


Fig. 2. Formes A et B de poly-DL-glutamate de benzyle «statistique»[1,2] (L/L + D = ½). La stéréosélection au cours de la polymérisation conduit à des molécules hélicoïdales entières (forme B) ou segmentées (forme A) selon le solvant de polymérisation. Cependant la stéréosélection n'est pas parfaite et les séquences hélicoïdales ne sont pas composés d'un seul énantiomère

Lorsque la séquence est parfaitement alternée, on observe un phénomène remarquable, la possibilité d'une transconformation réversible induite par la température entre une hélice α et un nouveau type d'hélice[3], tout à fait particulier et dont l'existence est limitée aux poly-DL-peptides alternés, l'hélice π^4_{DL} (fig. 3).

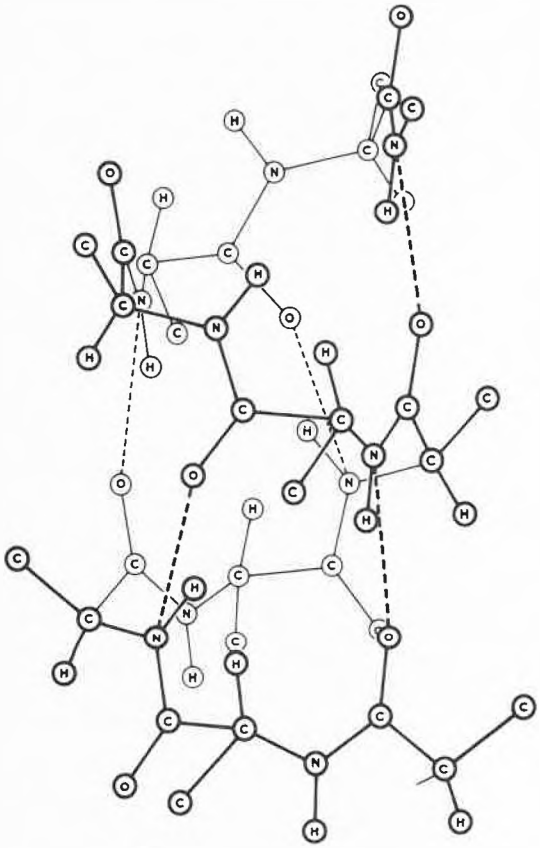


Fig. 3. Hélice π^4_{DL}[3]. Les résidus L et D alternent. De même les groupes CO (et NH) pointent successivement dans une direction opposée

Si le rapport L/L + D est compris entre ½ et 1, on n'obtient plus l'hélice π_{DL} mais uniquement des structures hélicoïdales de type α.

La structure hélicoïdale comme matrice asymétrique

Lorsque le rapport L/L + D est différent de ½, on constate un fait intéressant: la dissymétrie dans la composition se traduit au niveau de la structure secondaire par une asymétrie plus importante. En d'autres termes, le rapport hélice droite à hélicité totale ($H_d/H_d + H_g$) est toujours plus grand que le rapport L/L + D (fig. 4). Cette observation nous a suggéré l'idée d'utiliser le squelette asymétrique comme une matrice pour modifier et faire tendre vers 1 le rapport L/L + D d'un polymère donné (L > D). Cette amplification pourrait à son tour se répercuter sur le taux d'hélicité droite, etc. Nous avons cherché à réaliser cette expérience en provoquant dans le diméthylformamide l'arrachement réversible par la

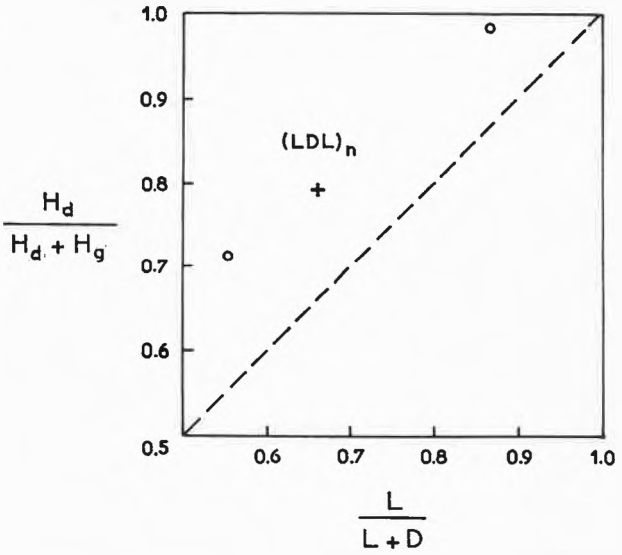


Fig. 4. Accroissement de l'asymétrie de la structure hélicoïdale ($H_d/H_d + H_g$) comparée à la dissymétrie de la composition (L/L + D). Le rapport $H_d/H_d + H_g$ est calculé à partir du paramètre b_0 (cf. table 1)

+ : copolymère périodique $(LDL)_n$ (préparé selon la réf. 11)
○ : copolymère «statistique»[10]

triéthylamine du proton porté par l'atome de carbone α. Les chaînes latérales des résidus D minoritaires, engagés dans des hélices ayant de préférence un sens d'enroulement droit, combinaison qui ne correspond pas au minimum d'énergie, devaient, pensions-nous, adopter au cours de la réaction de stéréoisomérisation la configuration L, plus stable compte tenu de l'asymétrie du squelette. L'expérience n'a toutefois pas suivi nos prévisions car nous avons constaté que le polymère se dégradait en dioxopipérazine substituée, c'est-à-dire en dimère cyclique[4]. Cependant, il est possible que d'autres conditions expérimentales pourraient permettre de réaliser cette expérience d'auto-adaptation.

Amorçage de la polymérisation de dérivés de D et L amino acides par des polymères préformés

Blout[5] et Doty[6], en 1957 et 1958, ont montré qu'un polymère hélicoïdal préformé optiquement pur amorçait de préférence la polymérisation d'un monomère N-carboxyanhydride de même configuration. Des résultats analogues ont été obtenus avec un autre dérivé monomère, l'ester pentachlorophénylique de l'acide aminé[7,8]. Le caractère stéréospécifique de cette régulation a été depuis clairement démontré[9,10]. Bien que le mécanisme intime de cette stéréorégulation ne soit pas encore élucidé, il est vraisemblable que c'est l'extrémité hélicoïdale du polymère qui joue le rôle d'une matrice sélectionnant le monomère selon sa configuration et que plusieurs résidus (3 ou 4) de l'extrémité N-terminale active participent à cette action.

Nous avons cherché à savoir, d'une manière qualitative, quelle est l'importance de la configuration des derniers résidus sur la polymérisation de dérivés de L et de D amino acides.

Pour cela nous avons comparé la vitesse à laquelle des monomères L et D sont consommés lorsque la polymérisation est amorcée par différents polymères préformés dont la composition L/L + D est supérieure à ½. Ils ont un sens d'enroulement privilégié, mais leur extrémité N-terminale est constituée de résidus de configurations différentes.

Le solvant est le benzène et les monomères sont le L et le D glutamate de benzyle pentachlorophényl ester.

Les caractéristiques des polymères préformés, amorceurs de polymérisation, sont données dans le tableau. Il s'agit de:

a) polymères $(LD)_n$ et $(DL)_n$, alternés, préparés par polycondensation des esters pentachlorophényliques du dipeptide correspondant (par exemple, benzyl-L-glutamyl-benzyl-D-glutamate de pentachlorophényle). Par suite d'une réaction de racémisation partielle intervenant au cours de la polymérisation et affectant uniquement le résidu C-terminal portant l'activation (le résidu D dans l'exemple ci-dessus se transformera partiellement en résidu L), le rapport L/L + D devient différent de ½; ceci se traduit par des défauts dans la régularité de la séquence et par un sens d'enroulement privilégié. Un taux de racémisation de 100% conduirait à un rapport L/L + D de 0,75 par suite du remplacement de la moitié des motifs L-D par des motifs L-L. L'expérience montre que le taux de racémisation n'est pas aussi important (voir la table). Remarquons que l'on sait aujourd'hui éviter cette réaction de racémisation grâce à l'emploi de nouveaux types d'esters[11].

Table 1. Quelques paramètres caractéristiques des copoly-DL-glutamates de benzyle utilisés comme amorceurs de polymérisation

Echantillons	$(LD)_n$	$(DL)_n$	$(LLD)_n$	$(DLL)_n$
Résidus N-terminaux	LD LLL [a]	DLD DDD [a]	LLD LLL [a]	DLL DLD [a]
$\frac{L}{L+D}$	0,5[b]–0,75[c] 0,59[d]	0,5[b]–0,25[c] 0,41[d]	0,67[b]–0,83[c] 0,75[d]	0,67[b]–0,50[c] 0,55[d]
$\frac{H_d}{H_g + H_g}$	0,78[e]	0,78[e]		

a: défauts pouvant apparaître consécutivement à une réaction de racémisation au cours de la synthèse des polymères;
b: valeur calculée en admettant qu'il n'y a pas de racémisation au cours de la synthèse;
c: valeur calculée en supposant que le taux de racémisation est de 100% au cours de la synthèse;
d: valeur expérimentale déterminée à partir de la valeur de $[\alpha]_{25}^{D}$ mesurée dans l'acide trifluoracétique;
e: calculé à partir de la valeur du paramètre b_0 de Moffitt-Yang mesuré dans le diméthylformamide, en supposant qu'il n'y a pas de conformation autre qu'hélicoïdale présente. Ceci a été vérifié par spectroscopie RMN.

Les polypeptides ont été obtenus en polycondensant pendant 24 h. à température ordinaire le chlorhydrate de l'ester pentachlorophénylique du peptide choisi, en solution concentrée (environ 2 mole/l) dans le benzène en présence de 2 équivalents de triéthylamine. Les échantillons sont récupérés par précipitation dans un mélange acide dichloracétique/méthanol. Pour greffer un L- ou D-résidu à l'extrémité N-terminale de l'échantillon $(LD)_n$, on a utilisé un grand excès de N-*o*-nitrophénylsulfényl-benzylglutamate pentachlorophénylester, puis on a éliminé le groupement N-protecteur.

b) du même copolymère $(LD)_n$ sur lequel on a greffé à l'extrémité N-terminale active un résidu D ou un résidu L, ce qui ne modifie pas la conformation secondaire ni le taux d'hélicité droite,

c) de deux copolymères $(LLD)_n$ et $(DLL)_n$ préparés par polycondensation des esters pentachlorophényliques des tripeptides correspondants. A cause de la réaction de racémisation mentionnée ci-dessus, leur composition chimique n'est pas identique, mais le sens d'enroulement préféré est le même. La séquence des résidus N-terminaux est néanmoins différente.

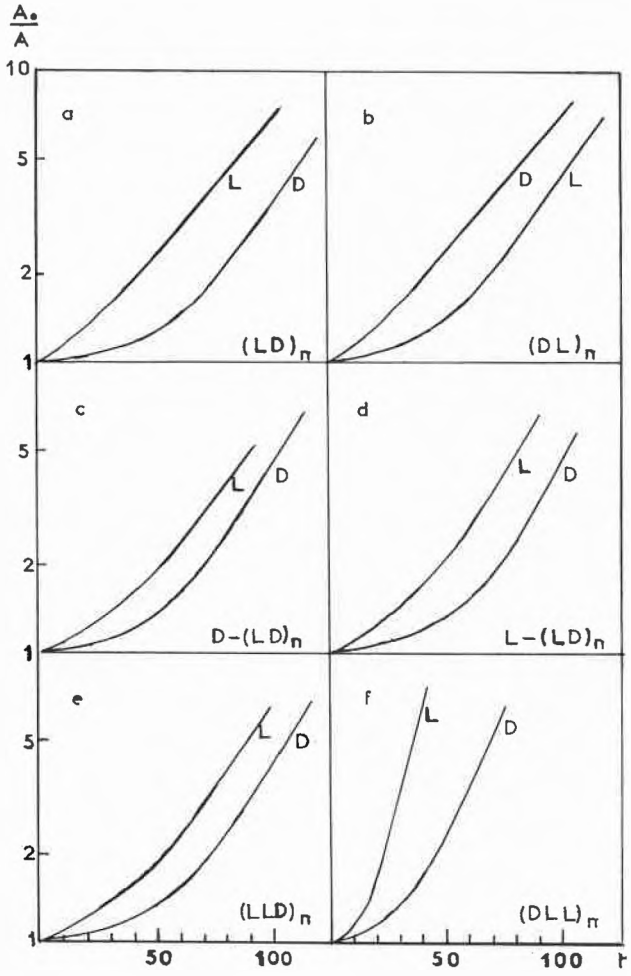


Fig. 5. Vitesses de polymérisation de L- ou D-glutamate de benzyle pentachlorophénylester (selon les indications portées à côté des courbes) amorcées par différents polymères préformés (indiqués au bas de chaque case) exprimées dans un diagramme du premier ordre (A_0/A: rapport des concentrations en monomère au temps zéro et au temps t exprimé an minutes). Solvant: benzène. Concentration du polymère: 0,2 mole de résidu/litre; du monomère: 0,1 mole/litre, 2,5 équivalents de triéthylamine/monomère. Température: 36 °C. La cinétique est suivie par spectroscopie infrarouge

Les résultats montrent (fig. 5) que la différence entre les vitesses initiales de polymérisation des monomères D et L amorcée par ces polymères préformés ne dépend pas de la configuration du dernier résidu. Ceci est particulièrement net dans le cas du copolymère $(LD)_n$ à l'extrémité duquel on a greffé un seul résidu D ou L (fig. 5 c, d). Cette adjonction qui est sans influence sur la structure hélicoïdale ne modifie pas ou guère le rapport des vitesses initiales de polymérisation des monomères D et L. Ces expériences devraient être maintenant reprises de façon quantitative en examinant la nature des résidus fixés successivement à l'extrémité des polymères initiateurs.

Conclusion

Un système polymérique simple, comme celui des poly α-amino acides, peut constituer un moyen d'amplifier l'asymétrie et d'enrichir un milieu en l'un des énantiomères.

Remarquons que seule la structure hélicoïdale α a fait l'objet d'expériences suivies jusqu'à ce jour. Pourtant, des structures de type β peuvent aussi constituer des surfaces asymétriques. D'autre part, les structures hélicoidales de type π_{DL} ouvrent de nouvelles perspectives. En effet, il pourrait être intéressant de voir si et comment la transconformation $\alpha \rightarrow \pi_{DL}$ modifie les capacités d'un polymère à amorcer la polymérisation de monomères D et L.

Soulignons à ce propos et pour en revenir au début de cet exposé qu'il existe dans les organismes inférieurs des peptides linéaires naturels, comme les gramicidines A, B ou C, formés d'un enchaînement alterné de résidus D et L. Leur structure paraît être de type π_{DL} et leur rôle de conduire des ions. On peut se demander pourquoi la nature a négligé le développement de telles structures.

Bibliographie

1 G. Spach, *C. R. Acad. Sci. 249* (1959) 543.
2 H. Benoit, L. Freund et G. Spach, in *Poly α-Amino Acids* (G. D. Fasman, ed.), M. Dekker, New York 1967.
3 G. Spach et F. Heitz, *C. R. Acad. Sci. 276 C* (1973) 1373.
4 F. Heitz et C. Spach, *Macromolecules 4* (1971) 429.
5 M. Idelson et E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 2387.
6 R. D. Lundberg et P. Doty, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 3961.
7 A. Brack et G. Spach, *Nature Physic. Sci. 229* (1971) 124.
8 A. Brack et G. Spach, *Bull. Soc. Chim. France 1971*, 4485.
9 T. Tsuruta, S. Inoue et K. Matsuura, *Biopolymers 5* (1967) 313.
10 S. Inoue, K. Matsuura et T. Tsuruta, *J. Polymer. Sci. C 23* (1968) 721.
11 Y. Trudelle, *Chem. Commun. 1971*, 639.



III Fasern

Präparative Aspekte der Faserpolymere

Von D. W. van Krevelen, Arnhem, Holland*

Summary

Although man-made fibers nowadays cover about half the need for textile materials, the number of fibre polymers is remarkably small compared with the very large number of polymers produced and the many different types that are applied in the manufacture of plastics, rubbers, paints and varnishes. This is largely due to the fact that polymers must possess a characteristic balance of properties in order to be suitable for use as fibre polymers. Some examples are given and the general trend is discussed that can be observed in the development of polymers for man-made fibres over the last thirty years.

The underlying principles in the manufacture of the usual fibre polymers can be divided into categories covering polymerization chemistry, polymerization technology and spinning technology, each of which is elucidated by examples.

In addition to the conventional production methods there are a number of special—mostly two-stage—processes for the manufacture of fibres for very specific fields of application, such as the elastomers, the heat-resistant and nonflammable fibres, and the fibres with an extremely high modulus.

The manufacturing principles are complemented by the principles of fibre engineering. They involve the texturizing processes, which give the fibre a lively appearance, and, on the other hand, the realization of bicomponent systems with special properties, which, in turn, may be of importance in the incorporation of texture, comfort, nonflammability and antistatic properties.

1 Einleitung

Die Chemiefasern haben nach einer stürmischen Entwicklung eine respektable Position in der Weltökonomie erreicht. Bei einem Jahresumsatz von 12 Millionen Tonnen decken sie fast die Hälfte des Weltbedarfs an Faserstoffen.

Abb. 1 zeigt in logarithmischem Maßstab, wie sich die Entwicklung der Chemiefasern seit 1930 vollzogen hat. Vor 1940 waren die regenerierten und modifizierten Cellulosefasern die *einzigen* Chemiefasern; sie versorgten aber nur fast 10% des Weltmarktes. Nach 1950 hat das enorme Wachstum der Vollsynthesefasern begonnen; die Chemiefasern versorgen jetzt etwa 50% eines zweieinhalbfach größeren Weltmarktes.

Vollständigkeitshalber ist in Abb. 2 der Anteil der unterschiedlichen Fasern seit 1700 gegeben. Vor der industriellen Revolution war Leinen die wichtigste Faser; etwa 1820 hat die Baumwolle diese Rolle übernommen, während nach 1900 die Chemiefasern die Baumwolle und Wolle wieder zum Teil verdrängt haben.

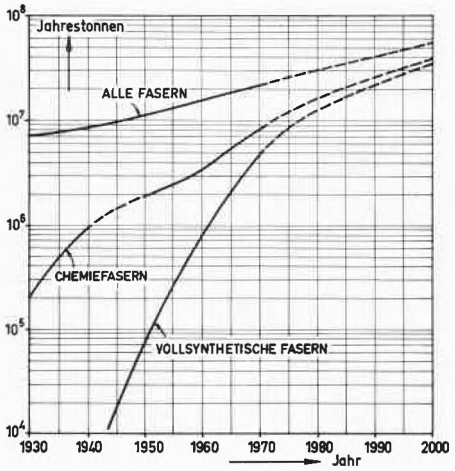


Abb. 1. Weltproduktion von Fasern

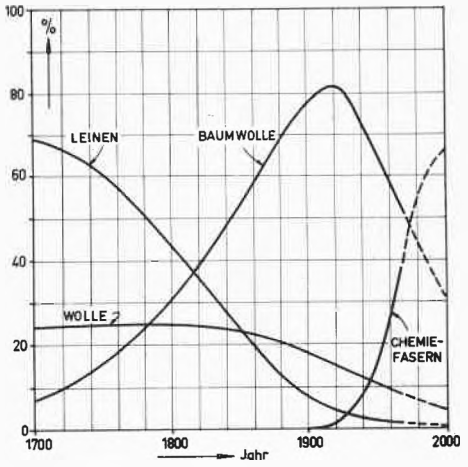


Abb. 2. Rohmaterialien für Textilien (Welt)

* Prof. Dr. D. W. van Krevelen
Präsident der AKZO Research and Engineering b. v.
Velperweg 76
Arnhem, Niederlande

Der imponierende Anstieg der Chemiefasern hat inzwischen den Höhepunkt überschritten: für die Industrieländer nimmt das jährliche Wachstum jetzt wieder ab, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Trotzdem bleibt die absolute Wachstumsrate immer noch sehr eindrucksvoll.

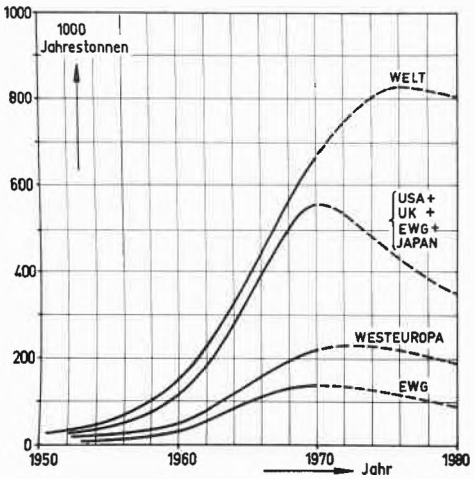


Abb. 3. Wachstum der Synthesefaserproduktion in Jahrestonnen

Bei dieser an sich sehr großen Faserproduktion fällt es allerdings auf, daß nur eine sehr kleine Anzahl Polymere eine wichtige Rolle spielt.

Unter den zahlreichen (oder soll man vielmehr sagen zahllosen?) schon synthetisierten Polymeren waren offenbar nur einige imstande, zu wirtschaftlich bedeutenden Faserpolymeren heranzuwachsen.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die heute vorhandenen (aus Homopolymeren hergestellten) Chemiefasern. Von den Vollsynthesefasern haben nur vier ein Produktionsvolumen von mehr als 1,2 Millionen Jahrestonnen, d.h. mehr als 10% des gesamten Weltverbrauchs von Chemiefasern, erreicht.

Wie läßt sich dies erklären?

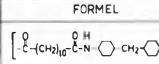
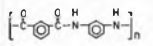
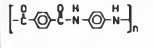
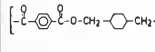
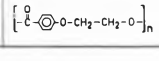
Diese Frage ist nicht so einfach zu beantworten, wie es auf den ersten Blick erscheinen dürfte. Bei den regenerierten Cellulosefasern liegt die Antwort ziemlich nahe. Erstens war das Polymere, Cellulose, ein Material, das schon seit vielen Jahrhunderten als Textilrohstoff verwendet wurde. Weiter stand dieses Material in Form von Zellstoff in praktisch unbeschränkten Mengen und zu einem akzeptablen Preis zur Verfügung.

Ganz anders war die Lage bei den Synthesefasern. Die Polymeren waren als Material ganz neu; die Bausteine, woraus die Polymeren angefertigt werden mußten, waren vor 1940 ausnahmslos Laborkuriosa. Wer kannte vor 1940 Caprolactam, Adipinsäure, Dimethylterephthalat und Acrylonitril?

Es ist natürlich von großer Bedeutung gewesen, daß man diese Materialien schnell aus sehr einfachen Rohstoffen wie Benzol, Cyclohexan, Paraxylol und Propylen hat herstellen können. Aber die «natürliche Selektion»

Tabelle 1. Übersicht über die synthetischen Faserpolymeren Bezeichnung einiger Handelsnamen

POLYMERKLASSEN		FASERPOLYMERE VON SEHR GROSSER BEDEUTUNG	FASERPOLYMERE VON BESCHRÄNKTER WICHTIGKEIT
VINYLPOLYMERE		POLYACRYLONITRIL (PAN)	POLYPROPYLEN POLYVINYLCHLORID POLYVINYLIDENCHLORID POLYVINYLALKOHOL
POLYAMIDE	ALIPHATISCH	NYLON 66 NYLON 6	NYLON 4 NYLON 11 NYLON 12
	TEILWEISE ALICYCLISCH	—	QIANA®
	VOLL-AROMATISCH	—	NOMEX® KEVLAR®
POLYESTER		POLYÄTHYLENTEREPHTHALAT (PETP)	KODEL® A-TELL®

HANDELSNAME	WISSENSCHAFTLICHER NAME	FORMEL	HERSTELLER
QIANA®	POLY[BIS(4-AMINOCYCLOHEXYL)METHAN-1,10-DEKAN-DICARBOXAMID]		DU PONT
NOMEX®	POLY(METAPHENYLENISOPHTHALAMID)		DU PONT
KEVLAR®	POLY(PARAPHENYLENTEREPHTHALAMID)		DU PONT
KODEL®	POLY(1,4-CYCLOHEXYLIDENDIMETHYLEN-TEREPHTHALAT)		EASTMAN
A-TELL®	POLY(ÄTHYLENOXYBENZOAT)		UNITIKA (NIPPON RAYON)

der «großen Vier» geschah nicht nur aufgrund der einfachen Rohstoffe. Die eigentliche Erklärung der beschränkten Zahl der Faserpolymeren geht aus den spezifischen Anforderungen hervor, die an die Faserpolymeren gestellt werden, anders gesagt, aus der sogenannten «Bilanz von Eigenschaften», welche die Polymeren besitzen müssen, um erfolgreich zu sein.

2 Die «zehn Gebote» für die Textilfasern

Die erwähnte «Bilanz von Eigenschaften» läßt sich in zehn von Textilfasern zu erfüllenden Anforderungen

Tabelle 2. Die zehn Anforderungen, welche von textilen Faserstoffen zu erfüllen sind

1. Die mechanischen Eigenschaften müssen bestimmten Mindest-anforderungen (in bezug auf Festigkeit/Dehnung und Modul/elastisches Erholungsvermögen) genügen.
2. Die mechanische Festigkeit muss über ein breites Temperaturgebiet ständig die Mindestnorm erfüllen.
3. Das Material muss eine ausreichende Anfärbbarkeit und Lichtbeständigkeit haben.
4. Die Abriebfestigkeit muss genügend sein.
5. Das Material muss eine gute Waschmittelbeständigkeit haben.
6. Der Widerstand gegen chemische Reinigungsmittel muss hinreichend sein.
7. Der Entzündungswiderstand muss ausreichen.
8. Die aus der Faser hergestellten Produkte müssen visuell und tastsinnmässig akzeptabel sein.
9. Die aus der Faser hergestellten Produkte müssen sich komfortabel tragen lassen.
10. Die aus der Faser hergestellten Produkte müssen sich bequem pflegen lassen.

zusammenfassen. Sie sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Zum Zeil sind diese Anforderungen quantifizierbar, zum Teil sind sie qualitativ und subjektiv.
Je nachdem die Anforderungen mehr im technischen Bereich liegen, sind die gestellten Normen in der Regel mehr quantifiziert. Die Anforderungen für technische Garne gehen aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3. Die zehn Anforderungen, welche von technischen Faserstoffen zu erfüllen sind

1. Die mechanischen Eigenschaften müssen bestimmten Mindest-anforderungen (in bezug auf Festigkeit/Dehnung und Modul/elastisches Erholungsvermögen) genügen.
2. Die mechanische Festigkeit muss über ein breites Temperaturgebiet ständig die Mindestnorm erfüllen.
3. Die Oberflächenadhäsion muss genügend sein.
4. Der Ermüdungswiderstand muss ausreichen.
5. Das Material muss einen genügenden Widerstand gegen hydrolytischen Abbau haben.
6. Die Ölbeständigkeit muss ausreichen.
7. Die Hitzebeständigkeit muss befriedigend sein.
8. Die Feuchtigkeitsabsorption muss gering sein.
9. Die Formbeständigkeit beim Gebrauch muss genügend sein.
10. Das Material soll keine statische Aufladung aufweisen.

Zwei Voraussetzungen müssen (unabhängig von den «Zehn Geboten») *immer* erfüllt werden:

a) eine *genügend hohe* Erweichungs- bzw. Zersetzungstemperatur, d.h. eine Temperatur, wobei ein merklicher Festigkeitsverlust auftritt ($> 200\,°C$),
b) eine ausreichende Orientierungskristallinität (d.h. $X_{cr} > 0{,}25$).

Weiter ist es erwünscht, daß

c) im Temperatur- und Feuchtigkeitsbereich, in dem das Fasermaterial normal eingesetzt wird (Pflege mit einbegriffen), *die guten elastischen Eigenschaften erhalten bleiben* und *keine großen mechanischen Dämpfungsmaxima vorkommen.*

Sind die Kriterien a und b erfüllt, so hat das Material meistens einen ausreichenden Modul bzw. eine genügende Festigkeit sowie einen befriedigenden Widerstand gegen Wasch- und Reinigungsmittel. Ist auch c erfüllt, so sind eine ausreichende Knitterfestigkeit und Formbeständigkeit garantiert.
Die übrigen Anforderungen sind in nicht geringem Maße durch die Verarbeitung und Nachbehandlung bedingt. Es versteht sich, daß auch der *Preis* sehr wichtig ist. Ein textiles Filamentgarn wird nie mehr als Seide, eine textile Stapelfaser nicht mehr als Wolle und vorzugsweise nicht mehr als Baumwolle kosten dürfen, weil sie sonst in den sehr großen Anwendungsbereichen überhaupt keine Chance haben.
Bei den technischen Garnen und den Verstärkungsmaterialen ist besonders das Verhältnis zwischen Preis und Leistung wichtig (z.B. der Preis pro Einheit spezifische Festigkeit oder spezifischer Modul). Hier wird am schärfsten kalkuliert, aber für ganz besondere Leistungen werden auch ganz besondere Preise bezahlt.
Um den Anforderungen genügen zu können, verfügt der Chemiker über eine Anzahl Spielmöglichkeiten in Form von Strukturprinzipien, endlich also in Form von Rohstoffen. Mit diesen Möglichkeiten wollen wir uns zunächst befassen.

3 Trends in der Entwicklung der Chemiefasern

Die älteste Vollsynthesefaser, die in den dreißiger Jahren in kleinem Maßstab hergestellt wurde, ist das Polyvinylchlorid. Das PVC war damals als Faserpolymeres ein Mißerfolg, weil es einen zu niedrigen Erweichungspunkt und keine Kristallinität besaß (wir würden es jetzt als ataktisch bezeichnen).
Diese zwei fundamentellen Unzulänglichkeiten wies das 1934 von Carothers erfundene Nylon (66) nicht mehr auf. Aber auch das Nylon hatte neben großen Vorteilen von Festigkeit und Verschleißfestigkeit noch bestimmte Mängel: einen typisch synthetischen Griff, einen ziemlich niedrigen Modul, eine beschränkte Knitterfestigkeit und eine geringe Formbeständigkeit unter Belastung (welche letztere u.a. im sogenannten Flat-Spotting bei Reifengarnen zum Ausdruck kommt). Es zeichnet sich denn auch ein deutlicher Trend ab in Richtung von

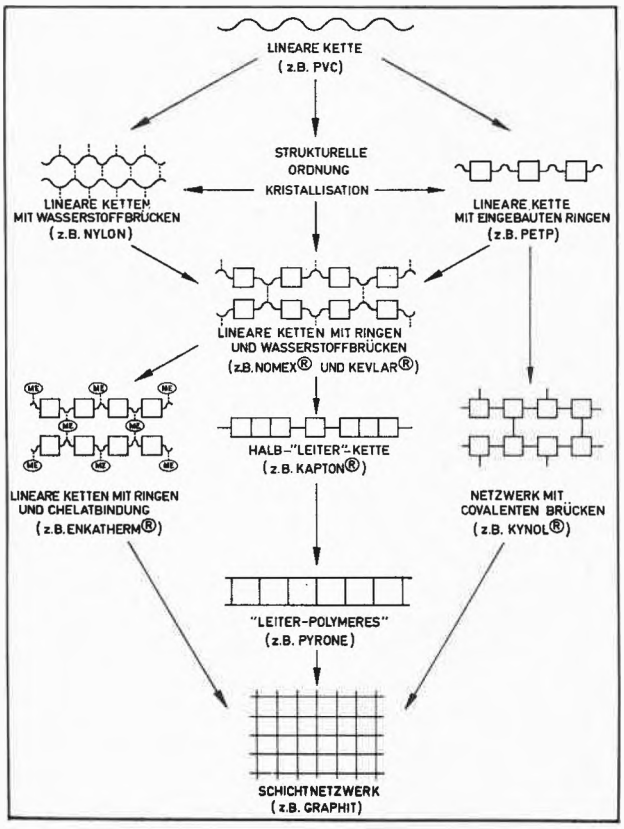


Abb. 4. Trends in der Entwicklung der Chemiefasern

Polymeren mit größerer Steifigkeit, besserem Griff, besserer Knitterfestigkeit, höherer Temperaturbeständigkeit, usw. Dieser Trend ist in Abb. 4 wiedergegeben. Einerseits gibt es die Möglichkeit, wie bei Nylon, die *inter*molekulare Verstärkung zu vergrößern, was durch Wasserstoffbrücken, Chelatbindungen und kovalente Querbindungen realisiert werden kann; andererseits ist es gelungen, die *intra*molekulare Steifigkeit durch den Einbau von Ringen in die Ketten zu erhöhen. Die Verbindung dieser zwei Prinzipien, der *inter*- und der *intra*molekularen Verstärkung, hat schließlich zu den Leiterpolymeren und den Kohlenstoff-Fasern geführt.

Auf diese Fasertypen kommen wir noch näher zu sprechen.

Eine völlig entgegengesetzte Tendenz, nämlich zu einer *viel geringeren Steifigkeit* und einer *sehr hohen Dehnung*, hat zu den *synthetischen Elastomeren* (Spandex) geführt. Dies sind Polymere in gummielastischem Zustand, die durch Vernetzung, entweder physikalisch oder chemisch, formstabil gemacht worden sind.

Auch diese Polymeren werden noch näher besprochen. Es folgen einige Beispiele, welche die Möglichkeiten und die Begrenzungen dieser Entwicklungstendenz deutlich illustrieren.

Das erste Beispiel betrifft eine rein textile Faser, das zweite eine technische; beide entstammen der Familie der Polyamide.

3.1 *Qiana-artige Polymere*

1968 brachte die Firma Du Pont eine neue seidenartige Polyamidfaser, das Poly [bis (4-aminocyclohexyl) methan-1,10-decandicarboxamid], unter dem Namen Qiana® heraus. Der Herstellungsweg dieser Faser ist in Abb. 5 gegeben.

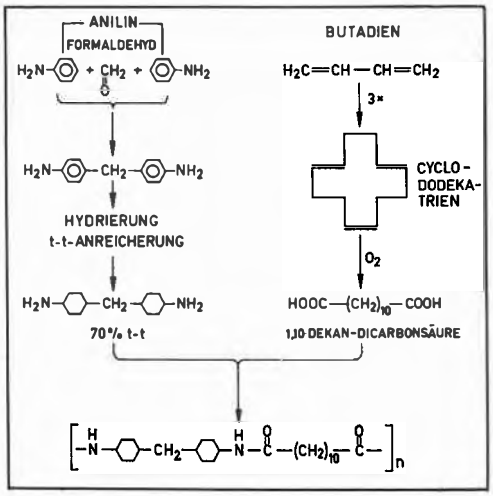


Abb. 5. Herstellung von Qiana®

Das zyklische Diamin bewirkt eine starke Erhöhung der Glas-Gummi-Übergangstemperatur T_g im Vergleich zum normalen Nylon, nämlich 145 °C gegenüber 50 °C. Das Diamin muß hauptsächlich in der *trans-trans*-Konfiguration vorkommen, weil das Polymere sonst ungenügend kristallin ist. Die Zahl der CH_2-Gruppen in der Säure muß ziemlich hoch sein (10), weil sonst der kristalline Schmelzpunkt zu hoch wird.

Qiana hat gegenüber Nylon deutlich bessere Eigenschaften. Es hat einen etwas höheren Modul, aber vor allem durch die Tatsache, daß der T_g-Wert etwa 100 °C höher liegt, hat Qiana eine merklich bessere Knitterfestigkeit und Formbeständigkeit.

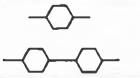
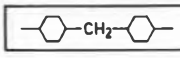
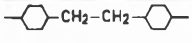
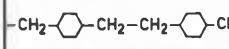
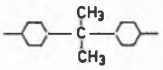
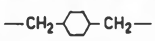
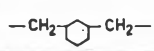
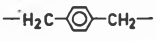
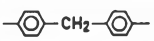
Diese Entwicklung bei Du Pont hat unser Labor veranlaßt, das Gebiet der ringverstärkten Polyamidketten systematisch zu untersuchen. Meine Mitarbeiter J.M. Woestenenk, H. van Brederode und H.M. Schmidt vom Akzo-Labor in Arnhem haben eine große Anzahl Polymere vom Typ

$$[-HN-X-NH-CO-(CH_2)_n-CO-]_n$$

synthetisiert und versponnen. Die Synthesen der Polymeren erfolgte durch Reaktion der Säuren mit den Diaminen.

Es wurde gefunden, daß in der ganzen Serie ein genügend hoher Gehalt an *t*- bzw. *t–t*-Isomeren in der alizyklischen Komponente erforderlich war, um ein kristallines Polymerisat zu bilden. Eine Anzahl dieser Polymeren, wobei $k = 10$, ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4. Polymere vom Typ $[-HN-X-N-NH-CO-CO(CH_2)_{10}CO]_n$

X	t-t-bzw.t-gehalt (%)	Kristallinität	T_m (°C)	T_g (°C)
$(CH_2)_6$	–	++	215	50
	69	+	360	110
	93 60	+ +	>370 362	160 160
	70	+	275	140
	81 52	+ +	350 330	110 110
 *)	97 54	+ +	324 275	120 117
	64	–	265	160
	95	++	270	80
	0	–	180	80
	–	++	310	115
	–	++	275	70
	–	++	(250)	140

*) In diesem Fall war die Säure Adipinsäure (k=4)

Es fällt auf, daß in der ganzen Serie nur das *p*-Aminocyclohexylmethan-Polymere, also Qiana, allen gestellten Anforderungen entspricht: ausreichend kristallin (also nicht in chlorierten organischen Flüssigkeiten löslich

und texturierbar), schmelzspinnbar ($T_m = 275\,°C$) und formbeständig (T_g [trocken] = 140 °C; T_g [naß] = 85 °C). Andere Polymere mit ausreichend hoher T_g ($\geq 110\,°C$) haben einen zu hohen Schmelzpunkt; solche mit einem günstigen Schmelzpunkt ($T_m \approx 280\,°C$) haben eine zu niedrige T_g. Das Polymere, das außer Qiana sowohl eine günstige T_m wie eine günstige T_g hat, nämlich das Poly [2,2-bis (4-Aminocyclohexyl) propan-decancarboxamid], ist nicht kristallin und somit nicht brauchbar. Du Pont hat hier also eine sehr gute Wahl gemacht!
Es ist der Konkurrenz übrigens inzwischen gelungen, Fasern mit Qiana-artigen Eigenschaften auf ganz anderer Basis zu spinnen, nämlich aus Polyestern. Ich erwähne hier das Diolen BC® von Enka Glanzstoff und das A-Tell® von Unitika (Nippon Rayon).

3.2 *Die vollaromatischen Polyamide*

Das ursprüngliche Verstärkungsmaterial von Gummi im Autoreifen war Cordgewebe aus Baumwolle. Da Baumwolle als Fasergarn eine sehr beschränkte Festigkeit hat, wurde es in den vierziger Jahren von Reyon-Endlosgarn verdrängt. Reyon ist ein besonders gutes Reifengarn, hat aber ebenfalls eine beschränkte Festigkeit. Das viel stärkere synthetische Nylon wurde nach 1955 der große Konkurrent. Nylon hat ebenfalls Nachteile: der Modul ist niedrig, und die niedrige T_g bewirkt Flat-Spotting: der warme Reifen kühlt über Nacht ab und nimmt eine abgeplattete Form an, die erst nach 10 min Fahren verschwindet.
Polyester hat diesen Nachteil nicht und hat Nylon teilweise verdrängt. Als aber der *Gürtelreifen* auf den Markt kam, war für die Konstruktion der Lauffläche ein Reifencord mit einer noch viel höheren Steifigkeit erforderlich. Anfänglich kamen dafür nur zwei Materialien in Betracht, nämlich Glasgarn und Stahlcord.
Inzwischen war in den fünfziger und sechziger Jahren das Gebiet der vollaromatischen Polyamide (hauptsächlich von Monsanto und Du Pont) ausführlich untersucht worden. Du Pont hatte schon etwa 1960 den ersten Vertreter dieser Familie, das Poly (metaphenylenisophthalamid) unter dem Namen Nomex®, als flammfestes Material in den Handel gebracht. Im Jahre 1973 folgte das Poly (*p*-phenylenterephthalamid) unter dem Namen Kevlar®. Die Synthese dieses Polymeren ist in Abb. 6 schematisch dargestellt.

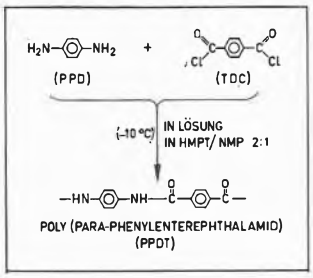


Abb. 6. Herstellung von Kevlar®, U.S. Patent 3671542 (1969)

Kevlar hat wirklich besondere Eigenschaften, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, in der das Material mit anderen faserartigen Verstärkungswerkstoffen verglichen wird. Vollständigkeitshalber sind neben Verstärkungsmaterialien für Gummi auch einige neue Verstärkungsmaterialien für Kunststoffe aufgenommen.

Tabelle 5. Übersicht über die Verstärkungswerkstoffe

MATERIAL	σ_{br} N/mm²	E N/mm² ×10⁻²	ρ g/cm³	$\frac{\sigma_{br}}{\rho}$ N/tex	$\frac{E}{\rho}$ N/tex ×10⁻²	T_s °C
STAHL	2700	2000	7,8	0,35	0,25	1600
NYLON	800	40	1,14	0,70	0,035	245
GLAS	2000	600	2,5	0,80	0,24	600
KEVLAR®	2500	580	1,45	1,75	0,40	>450
KOHLENSTOFF HM	3000	6000	2,0	1,50	3,0	3600
KOHLENSTOFF HS	4250	3000	1,7	2,50	1,75	3600
ALUM.OXYD.WHISKERS	(40000)	20000	4,0	10,0	5,0	2000

N/mm² × 0,1 → kp/mm²
N/tex × 100 → Rkm
tex × 0,11 → denier

Die enorme Festigkeit und Steifigkeit von Kevlar basiert auf der Tatsache, daß alle Polymerketten in gestrecktem Zustand, in hochkristalliner Form, vorhanden sind. Obwohl die Synthese auf der konventionellen Reaktion von Diaminen mit Säurechloriden beruht, sind für die Polymerisation exotische Lösemittel erforderlich. Weil das Polymere praktisch unlöslich ist, erfordert das Spinnen ebenfalls sehr unkonventionelle Lösemittel. Mit Poly (*p*-phenylenterephthalamid) hat man bei den organischen Polymeren wohl die äußerste Grenze der mechanischen Eigenschaften erreicht.
Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß nur Kohlenstoff und Whiskers noch steifer und stärker sind.

Wir wollen uns jetzt etwas mehr systematisch mit den präparativen Aspekten der Faserpolymeren befassen. Nacheinander wollen wir folgende Themen besprechen:

a) die Herstellungsprinzipien der «normalen» Faserpolymeren,
b) besondere chemische Herstellungsprinzipien von speziellen Faserpolymeren,
c) besondere Herstellungsprinzipien durch verfahrenstechnische Gestaltung.

4 Herstellungsprinzipien der «normalen» Faserpolymeren

Bei der präparativen Chemie der Faserpolymeren unterscheidet man deutlich drei Aspekte, die aber eng miteinander verbunden sind, nämlich

4.1 das chemische Polymerisationsprinzip,
4.2 das physikalisch-technologische Polymerisationsprinzip,
4.3 das spinntechnische Gestaltungsprinzip.

Wir wollen diese drei Aspekte nacheinander kurz besprechen.

4.1 *Chemische Polymerisationsprinzipien*

Bei den zur Zeit üblichen Polymerisationen für Faserpolymere finden wir in der Hauptsache drei Typen vor:

a) Die reine *Additionspolymerisation* von Vinylverbindungen.
Im Reaktionsmechanismus können *Radikale, Ionen oder koordinative Metallkomplexe* die Hauptrolle spielen.
Nach diesem Prinzip werden folgende Fasern hergestellt: PAN, PVC, PVDC, PVA und PP.

b) Die reine *Polykondensation* von bifunktionellen Reaktionspartnern. Je nachdem beide Funktionen (A und B) in einem oder in zwei Molekülen der Reaktionspartner enthalten sind, kommt man zu sogenannten $(AB)_n$- und $(AABB)_n$-Polymeren. Der Reaktionsmechanismus ist molekular. Nach diesem Prinzip werden Polyamide und Polyester hergestellt.

c) Die sogenannte *Ringöffnungspolymerisation* von Lactamen und Lactonen.
Diese führt natürlich zu Polymeren vom $(AB)_n$-Typ.
Zwei Reaktionsmechanismen sind möglich: *molekular* (normale hydro- und aminolytische Ringspaltung) und *(an) ionisch* (sogenannte Schnellpolymerisation).
Der erste Mechanismus kommt dicht an b, der zweite dicht an a heran.
Nach diesem Prinzip werden die Polylactame (Nylon-6, Nylon-12 und Nylon-4) hergestellt.

Die Unterschiede zwischen den Polymerisationsprinzipien a, b und c sind in Tabelle 6 klargestellt.

Tabelle 6. Unterschiede zwischen den Polymerisationsprinzipien

UNTERSCHIEDE IN: / POLYMERISATIONS-PRINZIP	REINE ADDITIONS-POLYMERISATION	REINE POLYKONDENSATION	RINGÖFFNUNGS-POLYMERISATION
KETTENAUFBAU	SCHNELLE WACHSTUMS-REAKTION	REAKTION VON FUNKTIONELLEN GRUPPEN	MÄSSIG SCHNELLE WACHSTUMSREAKTION
ABNAHME DER MONOMERKONZENTRATION	ALLMÄHLICH	SEHR SCHNELL	ALLMÄHLICH
BILDUNG VON HOCH-MOLEKULAREN KETTEN	UNMITTELBAR (NACH JEDER AKTIVIERUNG)	LANGSAM	LANGSAM
EINFLUSS DER REAKTIONSZEIT AUF DAS MOLEKULARGEWICHT	GERING	GROSS	GERING BEI ANIONISCHER, GROSS BEI HYDROLYTISCHER POLYMERISATION
SPONTANE TERMINATION DES WACHSTUMS	BEI RADIKALPOLYMERISATION WESENTLICH	NICHT	NICHT
GLEICHGEWICHT ?	NEIN	JA	JA
VON DER REAKTIONSZEIT WIRD BESTIMMT :	UMWANDLUNGS GRAD	MITTLERES MOLEKULARGEWICHT	UMWANDLUNGSGRAD UND MITTLERES MOLEKULARGEWICHT

Noch einige Bemerkungen zur Kondensationspolymerisation und zur Ringöffnungspolymerisation. Bei der *Kondensationspolymerisation* kann man von Säuren, Estern und Säurechloriden ausgehen (Tabelle 7).

Tabelle 7. Möglichkeiten von Polykondensationen

REAKTIONSPARTNER A IN FORM VON:	POLYAMIDE	POLYESTER
SÄURE	(z.B. NYLON-66)	(z.B. PETP)
ESTER		(z.B. PETP)
SÄURECHLORID	N.B: SÄURE(HCl)-BINDER NOTWENDIG (z.B. NOMEX®)	NB: SÄURE(HCl)-BINDER NOTWENDIG (z.B. POLYCARBONAT)

Die Wahl ist in erster Linie durch die Reaktivität (welche bei Säurechloriden am größten ist) bedingt, in zweiter Instanz aber durch die Möglichkeit, die Reaktionspartner in reiner Form anzufertigen.
Bei der *Ringöffnungspolymerisation* kann die $-C{=}O$-Gruppe im Ring aktiviert werden. Dies läßt sich durch eine Reaktion der NH-Gruppe mit einer Carboxylgruppe machen, weil die Gruppierung $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ in bezug auf die Ringöffnung sehr reaktiv ist.
Der Chemismus der anionischen Polymerisation ist in Abb. 7 wiedergegeben.

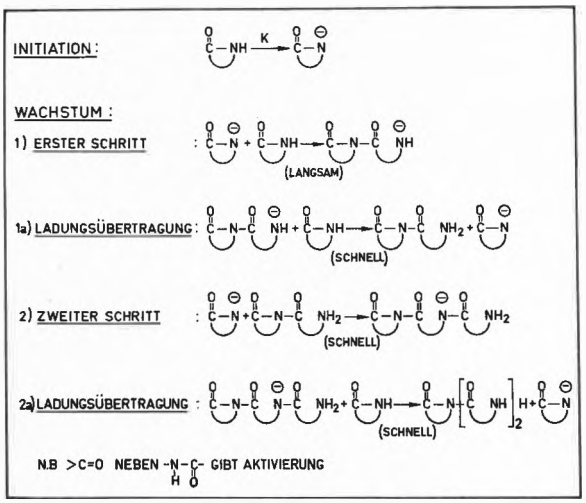


Abb. 7. Mechanismus der anionischen Ringöffnungspolymerisation

4.2 *Verfahrenstechnische Polymerisationsprinzipien*

Die Ausführungsform der Polymerisation kann natürlich sehr verschieden sein. Man unterscheidet:

1. *Blockpolymerisation und -polykondensation,* in flüssiger Phase. Dies ist die wirtschaftlichste Polymerisationsmethode, die sowohl kontinuierlich als diskon-

tinuierlich ausgeführt wird. Man geht meistens von flüssigen Monomeren aus und endet mit einer flüssigen Polymerschmelze. Auf diese Weise werden Nylon-6 und 66 und PETP hergestellt.

2. *Lösungspolymerisation.* Das Ausgangsmaterial ist ein gelöstes Monomeres; die Reaktion verläuft in homogener Phase. Das Polymere kann in Lösung bleiben oder präzipitieren *(Fällungspolymerisation)*. Auf diese Weise bereitet man PAN und Nomex®.
3. *Dispersionspolymerisation.* Dabei ist entweder das organische Monomere in einer wässerigen Phase *(Emulsion* oder *Suspension)* dispergiert, oder die Dispersion besteht aus einer wässerigen und einer organischen Phase, welche je einen der Reaktionspartner enthalten *(Grenzflächenpolymerisation)*. Auf diese Weise wird u.a. PVC hergestellt.

4.3 *Spinntechnische Gestaltungsprinzipien*

Um das Polymere als Faser zu gestalten, muß es versponnen und orientiert (verstreckt) werden. Dies kann separat oder gleichzeitig in einem integrierten Verfahren stattfinden. Abhängig von der Beschaffenheit des Polymeren hat man die Wahl zwischen drei Spinnprinzipien:

1. *Schmelzspinnen.* Der Faden wird als ein *erstarrender* Flüssigkeitsstrahl aus einem Spinnloch gepreßt bzw. gezogen und durch einen *Kühlschacht* geführt.
2. *Trockenspinnen.* Der Faden wird in einem *heißen Schacht* durch Trockenverdampfung eines Flüssigkeitsstrahls gebildet (d.h. mit vollständiger Entfernung des Lösungsmittels durch Verdampfung). Das Lösungsmittel wird durch Kondensation zurückgewonnen.
3. *Naßspinnen.* Der Faden wird durch *Koagulation* eines Flüssigkeitsstrahls in einem *Spinnbad* gebildet. Lösungsmittel und Spinnbad werden danach getrennt und regeneriert; der Faden wird ausgewaschen und getrocknet.

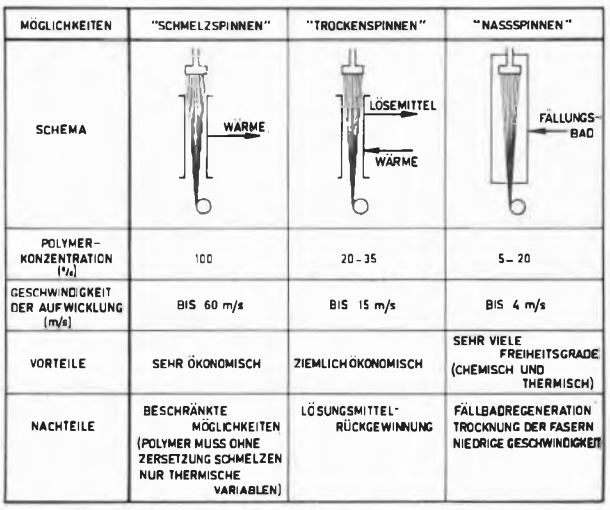


Abb. 8. Das spinntechnische Formgebungsprinzip

Die Naßspinntechnik kann auch für Emulsionen (Emulsionsspinnen) Anwendung finden.

Eine Zwischenform zwischen 1 und 2 ist das sogenannte *Gelspinnen*, wobei das feste Polymere durch wenig Lösungsmittel nur plastifiziert wird.

Eine Übersicht über diese Spinntechniken mit ihren Vor- und Nachteilen ist in Abb.8 gegeben. Erst durch das Streckverfahren, das auf das eigentliche Spinnen folgt, erhält das Polymere seine wahren Eigenschaften: dies erfolgt durch *Orientierung* und spannungsinduzierte *Kristallisation*.

5 Herstellungsprinzipien der speziellen Faserpolymeren

Neben den konventionellen Faserpolymeren, deren Anfertigung und Verspinnung gleichsam geradewegs verläuft, gibt es eine Anzahl neuere Faserpolymere, deren *Polymerisation in zwei oder mehr Stufen, zum Teil sogar nach der Gestaltung*, stattfindet. All diese Polymeren sind für Einsatzgebiete bestimmt, die ganz besondere Eigenschaften voraussetzen, nämlich:

5.1 extreme Elastizität (synthetische Elastomere)
5.2 extreme Hitzebeständigkeit (HT-Fasern)
5.3 extreme Flammfestigkeit (FR-Fasern)
5.4 extreme Steifigkeit (Kohlenstoff-Fasern)

Wir wollen diese Fasertypen nacheinander besprechen.

5.1 *Fasern mit Gummielastizität*

Bisher sind alle kommerziellen Elastomergarne auf Basis von Polyurethanen hergestellt worden. Diese Polyurethane sind eigentlich Copolymere mit einer ziemlich komplizierten Zusammensetzung. Eine derartige Faser besteht aus Weichsegmenten und Hartsegmenten. Erstere werden aus Makromolekülen mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 gebildet, welche Hydroxylendgruppen enthalten; es können also aliphatische Polyester oder Polyäther sein. Sie werden durch Diisocyanate aneinandergekuppelt. Die so entstandenen Präpolymeren werden aufs neue mit Hilfe von Hydrazin oder Diaminen verlängert.

Die Reaktionsprodukte der Isocyanatgruppen, eventuell in Kombination mit den Verlängerern, bilden die sogenannten *Hartsegmente*. Das Herstellungsschema ist in Abb.9 gegeben. Die Struktur der gewählten Weichsegmente, die Art der Diisocyanate und der Verlängerer sowie das Reaktionsverhältnis zwischen den drei Komponenten bilden die – vielen – Freiheitsgrade bei der chemischen Synthese von Polyurethanen, womit man die erwünschten Eigenschaften realisieren kann.

Grundsätzlich lassen sich Elastomerfasern auch durch Block-Copolymerisation von sehr schlaffen und steifen Makromolekülen herstellen. Erstere bilden dann das gummiartige Grundgefüge, während letztere durch *Kristallisation* physikalische Querbindungen bilden können.

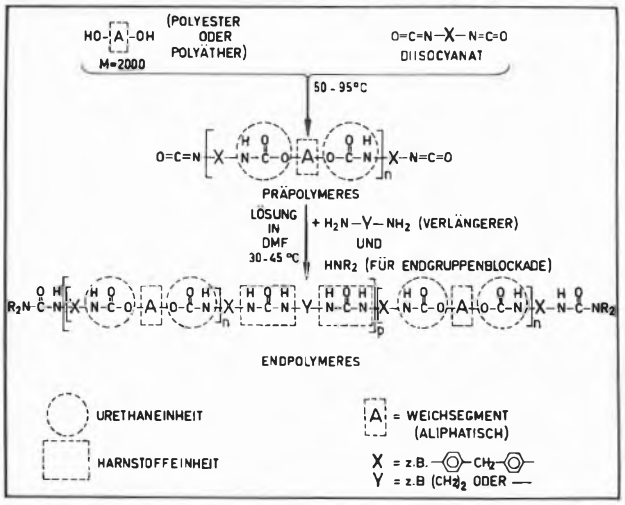


Abb. 9. Herstellung von Polyurethanen

Obwohl diese Block-Copolymeren in der Kunststoffindustrie schon Anwendung finden, sind bisher noch keine brauchbaren Fasern nach diesem Prinzip hergestellt worden.

5.2 *Hitzebeständige Faserpolymere*

Unter hitzebeständigen Faserpolymeren versteht man die Polymeren, die erst bei Temperaturen über 350 °C eine sichtbare Zersetzung (Gewichtsverlust und Verfärbung) aufweisen und bei Erprobung oder längerem Gebrauch gegen eine Temperatur von 200 °C oder höher beständig sind. Es gibt über dieses Thema eine sehr ausgedehnte Literatur, worauf wir hier verweisen müssen. Man kann folgende Polymerklassen unterscheiden:

1. vollaromatische lineare Polymere
2. aromatisch-heterozyklische lineare Polymere
3. Halbleiter-Polymere
4. Leiter-Polymere

Klasse 1 wird auf die normale Weise polymerisiert und versponnen, obwohl bei der Polymerisation sowie beim Spinnen sehr unkonventionelle Lösemittel verwendet werden müssen, wie N-Methylpyrrolidon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Sulfolan, Methansulfonsäure, 100prozentige Schwefelsäure.

Die Klassen 2 bis 4 erfordern meistens eine separate Reaktion für die Ringschließung. Diese ganze Gruppe bildet eine interessante Anomalie. Chemisch betrachtet sind es lineare Polymere, so daß sie eigentlich Thermoplaste sein sollten. In Wirklichkeit besitzen sie mechanische und thermische Eigenschaften, die wir normalerweise bei Duroplasten antreffen; sie müssen in einer präpolymeren Phase *(precursors)* gebildet werden, worauf sie ausgehärtet werden, was meistens mit Ringschließung zusammengeht.

Tabelle 8 gibt eine Übersicht über diese HT-Polymeren. Die thermische Zyklisation, z. B. bei Polyimiden, ist ein technisch unattraktives, schwieriges und zeitraubendes

Tabelle 8. HT-Fasern

I Strukturell einheitliche Typen

POLYMERTYP		FORMEL	UNTERSUCHER
LINEARE AROMATISCHE POLYAMIDE	POLYAMIDE	NOMEX®	LUM, CARLSON & BUTLER (DU PONT) (1956)
		KEVLAR®	KWOLEK u.a. (1961) (DUPONT)
			SMITH u.a. (1961) (MONSANTO)
	GEORDNETE COPOLYAMIDE		PRESTON u.a. (1966) HIRSCH und HOLSTEN (1967/69) (MONSANTO)
LINEARE POLYAROMATISCHE HETEROCYCLEN	POLYOXADIAZOLE		FRAZER u.a. (1964) (DU PONT)
	POLYTRIAZOLE		HOLSTEN & LILYQUIST (1963) (MONSANTO)

POLYMERTYP		FORMEL	UNTERSUCHER
HALB-LEITER-POLYMERE	POLYIMIDAZOLE		VOGEL & MARVEL (1961) SINGLETON u.a. (1967) (CELANESE, US AIR FORCE CONTRACT)
	POLYIMIDE	KAPTON®	EDWARDS & ROBINSON (1955) GRESHAM & NAYLOR (1955) (DU PONT)
	POLYOXAZOLE		STACY, LOIRE und LEVINE (NASA)
	POLYBISBENZIMIDAZO BENZOPHENANTHROLIN (BBB)		VAN DEUSEN u.a. (1965) (AIR FORCE MATERIALS LAB) (CELANESE, US AIR FORCE CONTRACT)
LEITER-POLYMERE	PYRONE (POLYIMIDAZOPYROLON)		BELL (1968) (NASA)

II Typen mit gemischter Struktur

POLYMERTYP		FORMEL	UNTERSUCHER
LINEARE AROMATISCHE HETEROCYCLEN	POLYOXADIAZOLAMIDE		PRESTON & BLACK (1965/67) (MONSANTO)
HALB-LEITER-AMIDE	POLYIMIDAMIDE	KERMEL®	PIGEON (1970) (RHONE-POULENC)
	POLYOXAZOLAMIDE		PRESTON & BLACK (1966/68) (MONSANTO)
HALB-LEITER-IMIDE	POLYOXADIAZOLIMIDE		PRESTON & BLACK (1965/67) (MONSANTO)
	POLYOXAZOLIMIDE		PRESTON, BLACK UND DE WINTER (1969) (MONSANTO)

Verfahren. Meinen Mitarbeitern Dr. D. Frank, Dr. G. Meyer und A. Toth vom AKZO-Labor Obernburg ist es gelungen, diese thermische Umsetzung durch eine Behandlung in der Flüssigkeitsphase mit Gemischen von stark polaren und apolaren Lösungsmitteln zu ersetzen, und zwar nach den in Abb. 10 gegebenen Reaktionen.

Bei echten Leiterpolymeren ist die thermische Zyklisation eine Notwendigkeit. Ein Beispiel ist das sogenannte Black Orlon, das Pyrolyseprodukt von Polyacrylonitril (Abb. 11).

Kommerzielle Bedeutung als Faserpolymere haben die Klassen 2 und 4 bisher nicht erzielt, und in Anbetracht der extrem guten Eigenschaften von Klasse 1 ist es sehr

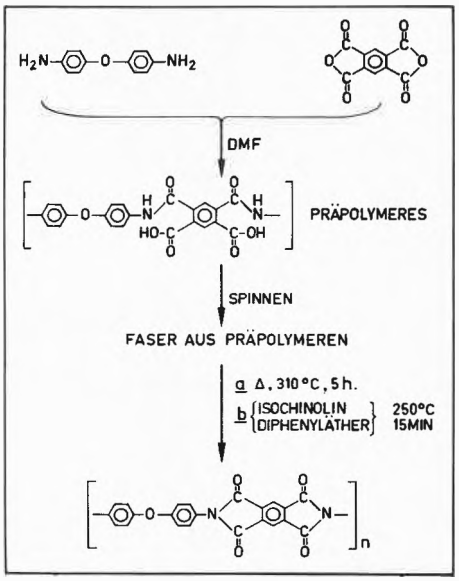


Abb. 10. Herstellung von Polyimid als Beispiel von Halbleiterpolymeren

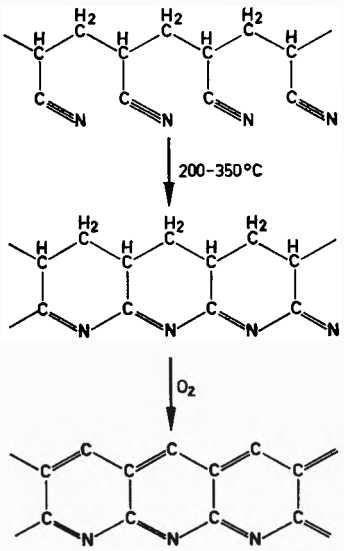


Abb. 11. Herstellung eines Leiterpolymeren aus Polyacrylonitril

fraglich, ob sie überhaupt je eine bedeutende Stelle einnehmen werden.

5.3 *Fasern mit extremer Flammfestigkeit*

Jedes Material, das bei Erhitzung einen Pyrolyserückstand gibt und nicht völlig in brennbare, gasförmige Produkte zersetzt wird, ist einigermaßen flammfest. Ein gutes Maß für die Flammfestigkeit ist der LOI-Wert, der «Limiting Oxygen Index». Dies ist die minimale Sauerstofffraktion in der Atmosphäre, die erforderlich ist, um die Verbrennung eines Stoffes nach Entzündung zu unterhalten. Ist der LOI-Wert $\geq 0{,}28$, so ist der Stoff unbrennbar.

Es hat sich erwiesen (Abb. 12*), daß es zwischen dem LOI-Wert und dem Wert des Pyrolyserückstands bei Erhitzung (FC) (bis 900 °C) eine deutliche Parallele gibt.

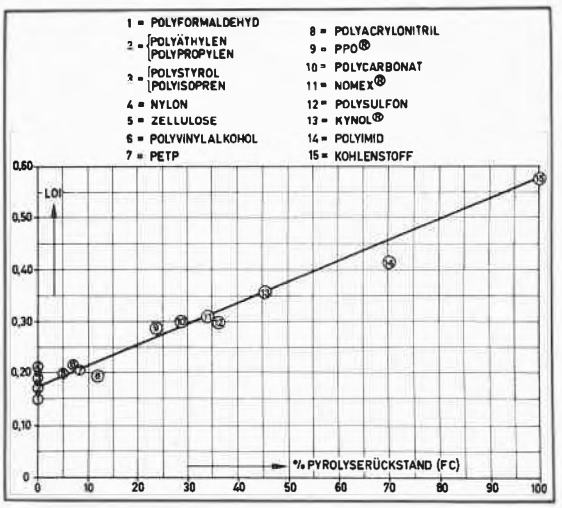


Abb. 12. Korrelation zwischen LOI und FC

Es gibt zur Zeit drei Gruppen von Polymeren mit hohen FC- und LOI-Werten, nämlich:

1. Polymere ohne aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen. Dies ist die schon behandelte Gruppe der HT-Polymeren.
2. Nichtschmelzende (d.h. vernetzte) Polymere, die aromatische Ringe mit OH-Gruppen enthalten.
3. Mit Metallionen chelatierte Polymere.

Von Gruppen 2 und 3 folgen jetzt einige Einzelheiten.

Nichtschmelzende vernetzte aromatische Polymere

Vor einigen Jahren hat die Carborundum Co. unter dem Namen Kynol® eine auf Phenolformaldehydharz basierende Faser herausgebracht. Die Faser wird in einem Zweistufenverfahren hergestellt. Erst wird ein thermoplastischer Novolack hergestellt, der in einer zweiten Phase mit Formaldehyd vernetzt wird. Der Novolack hat ein ziemlich niedriges Molekulargewicht (≈ 1000) und wird bei 130 °C versponnen. Die Vernetzung ist eine langsame Reaktion, die bei 100 bis 150 °C einige Stunden dauert. Das gelbfarbige Produkt hat eine Festigkeit von etwa 0,2 N/tex. Der LOI-Wert beträgt 0,35.

Chelatpolymere

Die Chelatpolymeren bilden eine neue Klasse, die in den vergangenen Jahren in dem Akzo-Labor in Obernburg ausführlich studiert worden sind, u.a. von meinen Mitarbeitern Dr. D. Frank, Dr. H. Grotjahn und Dr. W. Dietrich.

* Dieser Zusammenhang gilt nicht für halogenhaltige Polymere, da Halogen gerade in der Gasphase wirksam ist (Halogenatome unterbrechen die «Kette» der Verbrennungsreaktion).

Die meisten Erfahrungen hat man mit Poly(terephthaloyloxalsäure-bis-amidrazon) gemacht, das in Form einiger Metallchelate eine außerordentlich gute Flammwidrigkeit besitzt. Dieses Produkt wird jetzt in Versuchsproduktion unter dem Namen Enkatherm® hergestellt. Der Herstellungsweg ist in Abb. 13 wiedergegeben. Oxamidrazon, das Reaktionsprodukt von Dicyan und Hydrazin, wird mit Terephthaloylchlorid, entweder in Lösung oder über Grenzflächenkondensation, polykondensiert. Das Polymere (PTO) löst sich in wässerigem Alkali und kann in einem sauren Spinnbad versponnen werden.

Die Fasern können in einem zweiten Bad mit Metallsalzen chelatiert werden, wobei eine erhebliche Farbvertiefung auftritt.

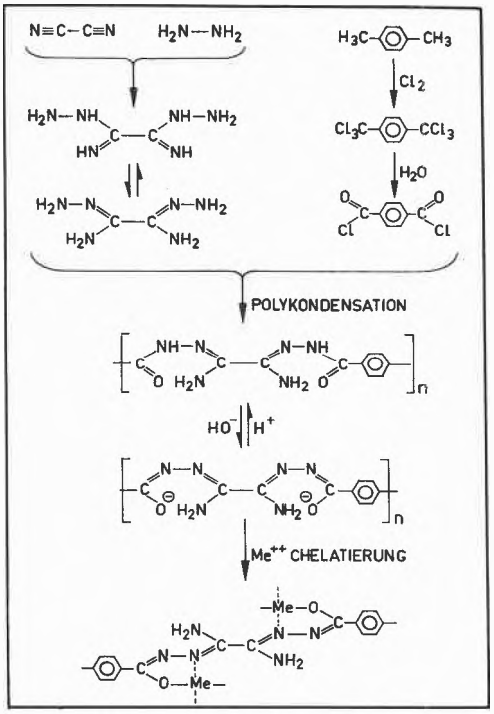
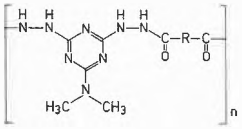


Abb. 13. Herstellung von Enkatherm®

Die Chelate der schweren Metalle lassen sich nur mit Mineralsäuren auswaschen. Abhängig vom Metallatom im Chelat, variiert der LOI-Wert von 0,3 bis 0,6. Das Produkt hat eine Festigkeit von etwa 0,3 N/tex und hat in textiler Form einen wollähnlichen Griff. Auch die Feuchtigkeitsabsorption läßt sich mit der von Wolle vergleichen (etwa 13% Absorption bei 65% R.F.).

Bei der Verbrennung verkohlt das Produkt, ohne zu entflammen.

Außer PTO wurden auch andere chelatbildende Polymere hergestellt, u.a. Polyacylhydrazinotriazine:

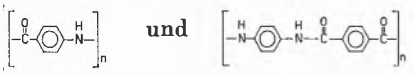


Dieses Polymere ist farblos und kann mit Metallen wie Zink chelatiert werden.

5.4 *Polymere mit extremer Steifigkeit*

Es gibt nur zwei organische Fasermaterialien, die eine solche Steifigkeit besitzen, daß sie mit Filamenten aus Glas und Stahl konkurrieren können, nämlich:

1. Die vollaromatischen Polyamide vom *para-para*-Typ:



Diese Klasse von Verbindungen wurde schon besprochen.

2. Die teilweise graphitisierte Kohlenstoff-Faser.
Jedes carbonisierbare Polymere kann als Ausgangs-

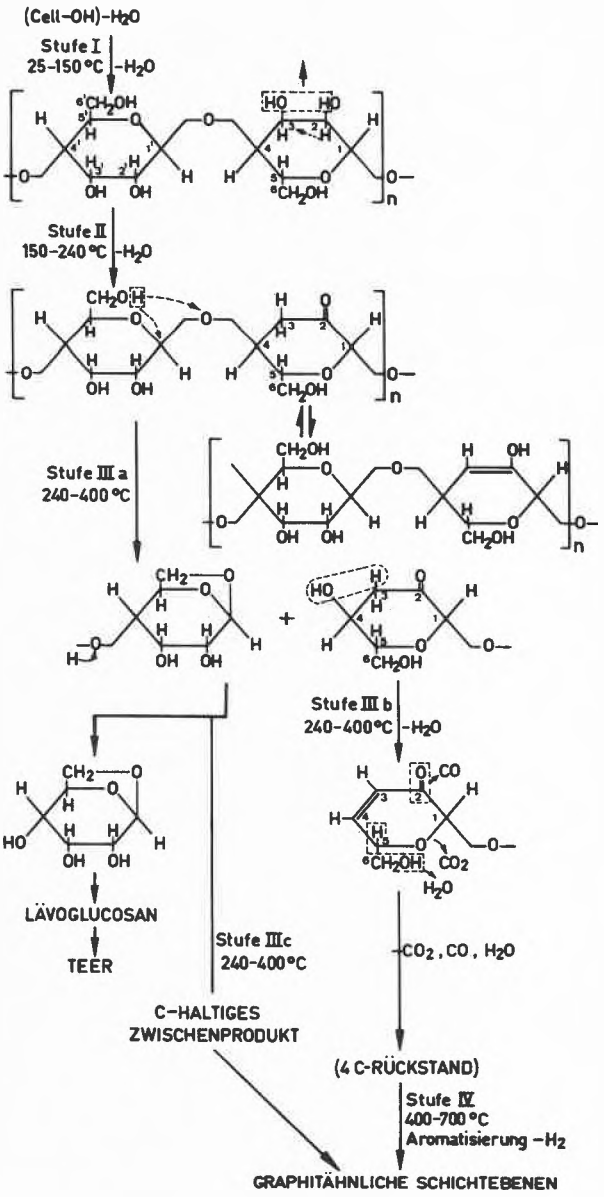


Abb. 14. Mechanismus der pyrolytischen Umsetzung von Cellulose in Kohlenstoff (nach Tang und Bacon)

material dienen. Zum Beispiel wurde kürzlich die Herstellung aus der schon behandelten Kynol®-Faser beschrieben. Auch aus Enkatherm® läßt sich eine gute Kohlenstoff-Faser machen.
In der Praxis hat man bisher aber nur zwei Rohstoffe benutzt: Reyon (also Cellulose) und PAN (Polyacrylonitril), beide in Filamentform.
Der Chemismus der Umwandlung von Cellulose in Kohlenstoff ist in Abb. 14 wiedergegeben. Das Herstellungsverfahren verläuft in einer Anzahl aufeinanderfolgender Erhitzungen auf immer höherem Temperaturniveau und unter Spannung.
Die Eigenschaften der Kohlenstoff-Faser wurden schon vorher erwähnt (s. auch Schrifttum).

6 Spezielle Herstellungsprinzipien durch verfahrenstechnische Gestaltung

Die Eigenschaften von Faserpolymeren lassen sich nicht nur durch die Chemie beeinflussen; von gleicher Bedeutung ist die verfahrenstechnische Gestaltung. Für die endgültigen Eigenschaften des textilen Endprodukts sind die hinzugefügten Eigenschaften von gleicher oder sogar von größerer Bedeutung als die Grundeigenschaften des chemischen Materials.
Die besonderen Herstellungsprinzipien dieser Kategorie zerfallen in zwei Klassen:

1. die thermisch-physikalische Gestaltung
   a) Beeinflussung des Faserprofils
   b) Beeinflussung der Textur (Kräuselung)
2. die physikalisch-mechanische Vermischung verschiedener Komponenten

1 a) *Modifizierter Querschnitt*

Im Prinzip haben die meisten gesponnenen Fasern einen runden Querschnitt. Die Natur gibt uns hier schöne Beispiele von Formgebung. Seide ist eine Faser mit dreieckigem Querschnitt (Abb. 15), Baumwolle ist eine Hohlfaser (Abb. 16).
Wolle ist, wie Horio entdeckte, eine Bikomponentenfaser mit Unterschied in wasserabsorbierendem Vermögen in beiden Hälften; außerdem ist Wolle durch ihre Schuppenstruktur charakteristisch (Abb. 17).
Speziell dem Querschnitt verdankt Seide ihren Glanz, ihren Griff und ihr Rauschen; ihrem Bikomponentencharakter verdankt Wolle ihre Kräuselneigung und dieser Eigenschaft ihre Voluminösität.
Es ist gelungen, in den Chemiefasern viele dieser Kunststücke der Natur nachzuahmen (Abb. 18, 19, 20).

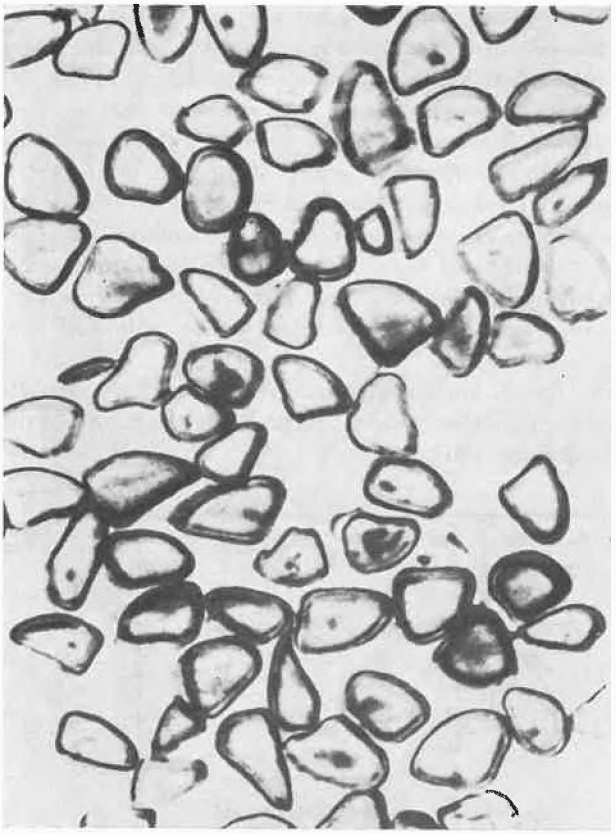


Abb. 15. Querschnitt von Seidenfasern

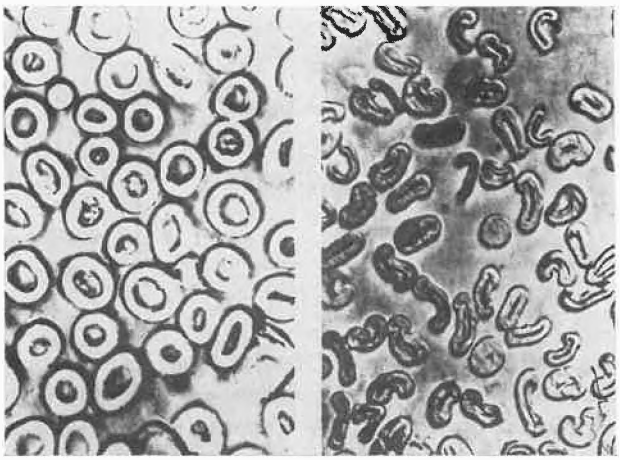


Abb. 16. Querschnitt von Baumwollfasern



Abb. 17. Differenziell gefärbter Querschnitt einer Wollfaser (nach Horio)

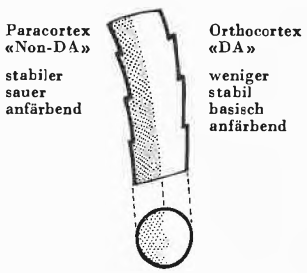


Abb. 17a. Nomenklatur und Eigenschaften des asymmetrischen Kortex der Wollfaser

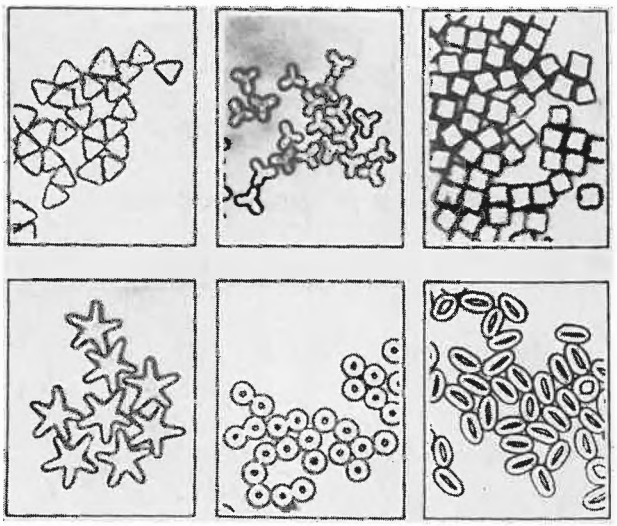


Abb. 18. Profilfasern

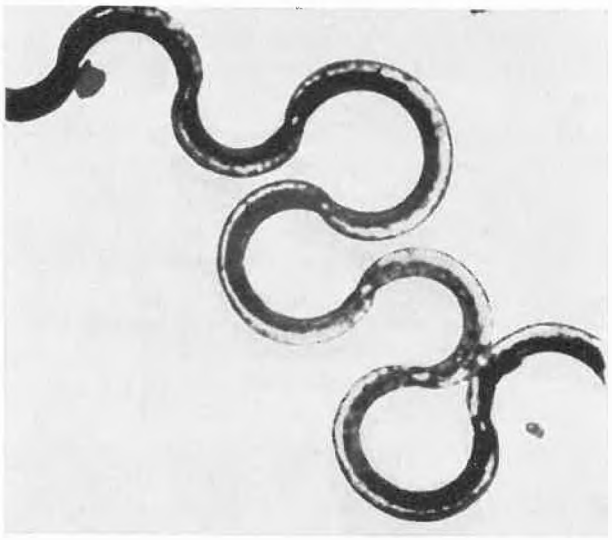
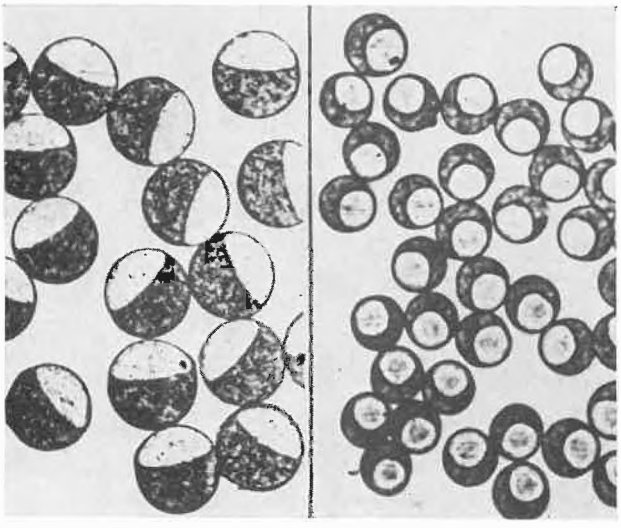


Abb. 19. Längsschnitt einer Bikomponenten-Acrylfaser



Querschnitt segmental Querschnitt Haut–Kern

Abb. 20. Bikomponentengarn

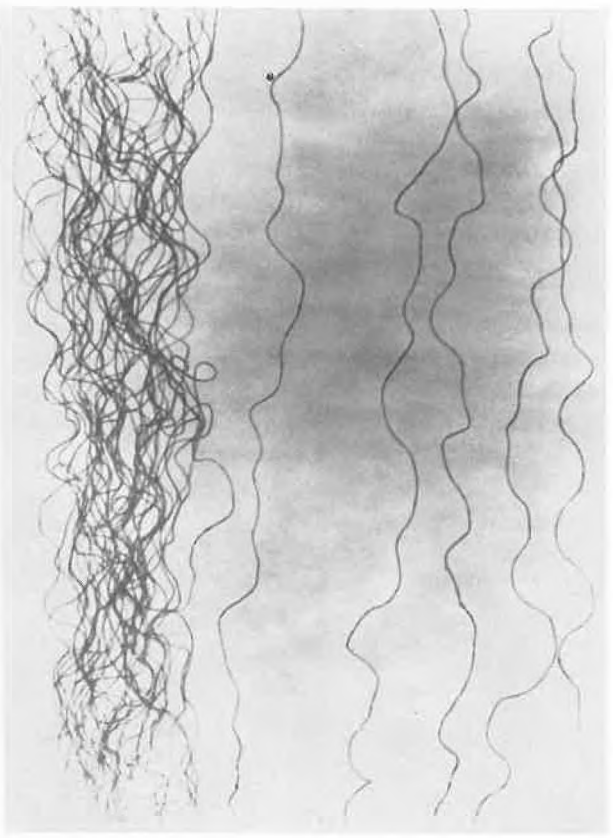


Abb. 21. Texturiertes Garn und separate Einzelfäden, erhalten durch die Falschzwirn-Fixiertechnik

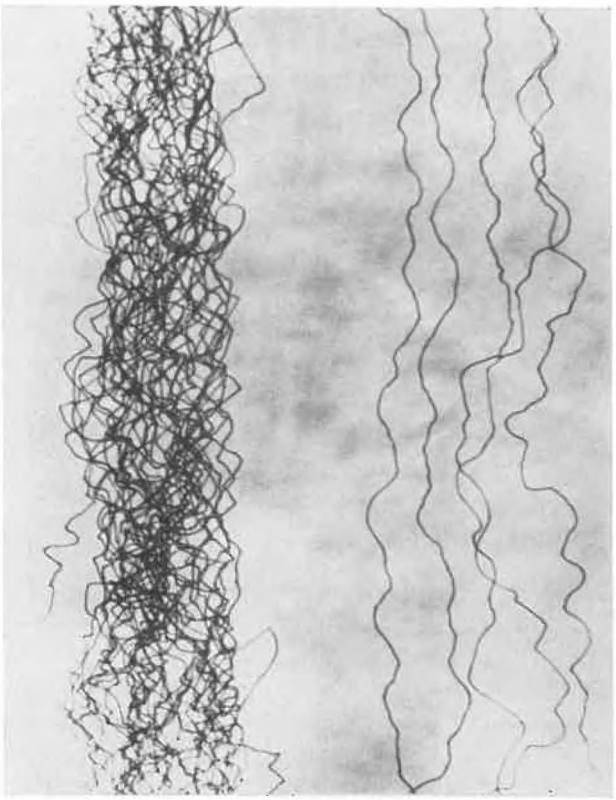


Abb. 22. Texturiertes Garn und separate Einzelfäden, erhalten durch die Strauchkräusel-Technik

1 b) *Modifizierte Textur*

Durch ihren thermoplastischen Charakter besitzen die synthetischen Fasern die Eigenschaft, daß sie sich in einer Form fixieren lassen: sie können texturiert werden. Diese Bearbeitung kann mechanisch oder pneumatisch ausgeführt werden; viele Ausführungsformen sind inzwischen bekannt. Die Textur kann zweidimensional (wellenförmig) oder dreidimensional (spiralförmig, statistisch wellenförmig, gestaucht usw.) sein. Die Figuren 21 bis 23 geben hiervon Beispiele.
Man kann auch durch den schon genannten Bikomponentencharakter eine Texturierpotenz einbauen, und diese Potenz durch eine Nachbehandlung (Dämpfen, Erhitzen) zur Entwicklung bringen.

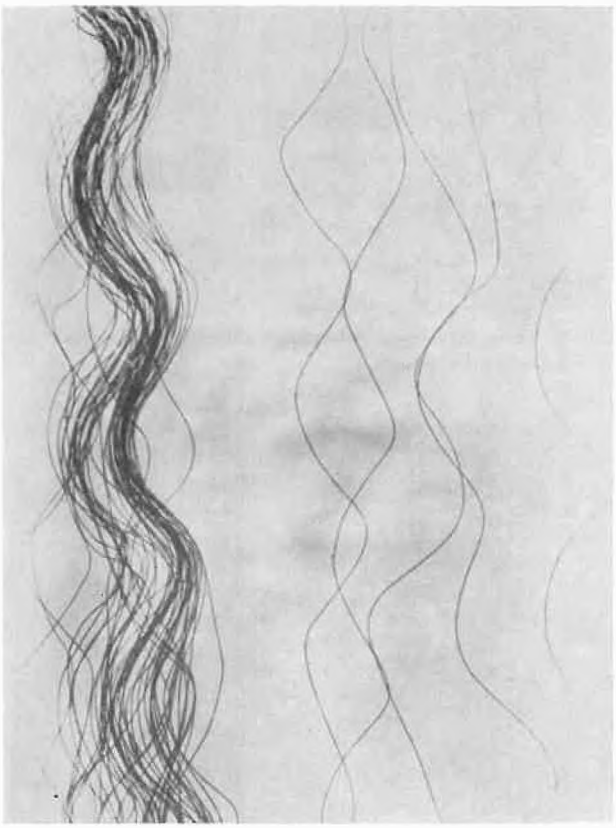


Abb. 23. Texturiertes Garn und separate Einzelfäden, erhalten durch die «Knit-Deknit»-Technik

2. *Mehrkomponentenaufbau*

Im Mehrkomponentenaufbau liegen noch große Möglichkeiten, weil eine Konstruktion von zwei Polymeren, oder von einem Polymeren mit einem Additiv, in *einer* Faser, einen zusätzlichen Freiheitsgrad bedeutet. Selbstverständlich ist die Spinntechnik komplizierter. Im allgemeinen braucht man zwei Extruder für die Zufuhr der Komponenten und eine spezielle, manchmal ziemlich komplizierte Spinngarnitur. Die Möglichkeiten sind in Abb. 24 gegeben.

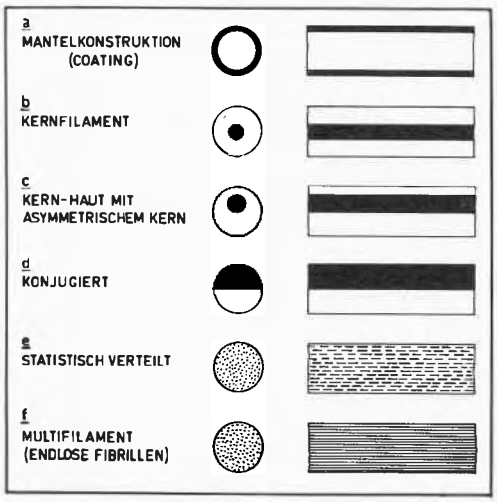


Abb. 24. Typen von Bikomponentenstrukturen

a und b sind für *antistatische* (nicht elektrisch aufladende) Garne von Bedeutung; die leitfähige Komponente kann als Mantel oder als Kerndraht angebracht sein.
c und d sind wichtig für das nachträgliche Auslösen der *Kräuselung* (z. B. durch Einwirkung von Dampf) durch die Schrumpfunterschiede.
e und f sind von Bedeutung, um eine Änderung des Moduls zu bewirken (unterschiedlicher Modul in Grundgefüge und Fibrillen).
e eignet sich besonders für das Verteilen von *flammhemmenden* und *antistatischen* Zusatzmitteln.
f ist geeignet für das Spinnen von Garnen mit äußerst

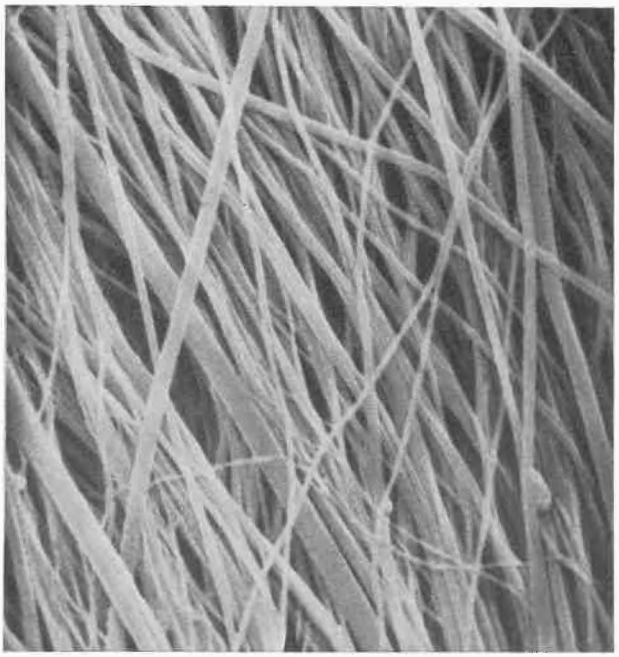


Abb. 25. Ultrafeine kontinuierliche Einzelfäden, erhalten aus kontinuierlichen multifibrillaren Garnen durch Lösen der Matrix (Vergrößerung 5000×; ein normaler Einzelfaden würde die ganze Bildfläche bedecken!)

feinen Elementartitern. In diesem Fall wird das Grundgefüge, in dem die Filamente eingebettet sind, nachher aufgelöst (Abb. 25).
Anfänglich war es besonders schwierig, zwei Komponenten nach einer der unter a bis f genannten Methoden anzuordnen, wenn die Viskositäten stark voneinander abwichen. Mein Mitarbeiter Dr. K. Ostertag vom Akzo-Labor Obernburg hat dafür eine spezielle Spinntechnik entwickelt, so daß wir jetzt imstande sind, auch niedermolekulare Komponenten (sogar niedrigschmelzende Metalle) auf die erwünschte Weise im Polymeren zu verteilen.

7 Schlußbemerkungen

Im Vorhergehenden haben wir klargestellt, daß die präparativen Aspekte der Faserpolymeren viel mehr als die chemischen Voraussetzungen umfassen. Obwohl die Zahl der echten Faserpolymeren durch den sehr spezifischen Komplex von Eigenschaften, welche ein Polymeres zum Faserpolymeren erheben können, beschränkt ist, dehnen sich die Untersuchungen über ein weites Feld aus: der Bereich umfaßt nämlich die Chemie der Monomeranfertigung, die Chemie der Polymerisation, die Verfahrenstechnik der Polymerisation und die Technik der Verspinnung und thermoplastischen Formgebung. Vor allem letzteres Gebiet ist durch die verfahrenstechnischen Möglichkeiten der Profil- und Texturbeherrschung und des Mehrkomponentenaufbaus besonders variiert.

Aber auch rein chemisch haben in den letzten fünfzehn Jahren sehr viele interessante Entwicklungen stattgefunden, wenn auch in dieser Periode keine revolutionären großen Fasern hinzugekommen sind. Synthetische Elastomerfasern, seidenartige Fasern, thermostabile und flammfeste Fasern sowie Fasern mit unerhört hoher Festigkeit und Steifigkeit wie die vollaromatischen Polyamide und die Kohlenstoff-Fasern, sind alles Stoffe, von denen wir 1955 noch kaum träumten.
Und so wird es, trotz allen pessimistischen Voraussagungen, in den nächsten fünfzehn Jahren wohl weitergehen.

Schrifttum

H. F. Mark, S. M. Atlas und E. Cernia (Editors), *Man Made Fibres: Science and Technology*, Vol. I bis III, Interscience Publishers, New York 1967/68.

H. Lee, D. Stoffey und K. Nevith, *New Linear Polymers*, McGraw Hill Book Co., New York 1967.

A. H. Frazer, *High Temperature Resistant Polymers*, Interscience Publishers, New York 1968.

E. Behr. *Hochtemperaturbeständige Kunststoffe*, Verlag Hanser, München 1969.

L. Preston (Editor), High Temperature Resistant Fibres from Organic Polymers, *Appl. Polym. Symp. 9*, Interscience Publishers, New York 1969.

W. B. Black (Editor), Symposium on High Modulus Wholly Aromatic Fibres, *J. Macromol. Sci. Chem. A 7* (1973) 1.

K. J. Saunders, *Organic Polymer Chemistry*, Chapman & Hall, London 1973.

D. W. van Krevelen, New Developments in the Field of Flame-Resistant Fibres, *Angew. Makromol. Chem. 22* (1972) 133.

Segmentierte Polyester-, Polyamid- und Polyimidpolyäther als potentielle Elastomerfasersysteme*

Von H. Herlinger**, P. Hirt, H. Schröer, W. Stehle, Ch. Nordschild, W. Denneler und H. Dolmetsch

Seit der großtechnischen Produktionsaufnahme der bereits klassischen Synthese vom Typ der Polyamide, Polyester und Polyacrylnitrile erfolgte die Entwicklung neuer Synthesefasern vorwiegend in Richtung der Optimierung spezifischer Eigenschaften wie Elastomer- oder Hochmodulverhalten.
Die klassischen Synthesefasern bilden nach unseren heutigen Vorstellungen Zweiphasensysteme mit partiell amorphen und kristallinen Bezirken. Dabei sind die amorphen und kristallinen Bereiche mit Molekülkettensegmenten der gleichen Struktur besetzt.
Die Struktur der Zweiphasensysteme ist abhängig von der Neigung der Polymeren zur Kristallisation; die Kristallisationstendenz ihrerseits wiederum ist von einer

* Autorenreferat des Vortrages

** Prof. Dr. H. Herlinger
Direktor des Instituts für Chemiefasern
Universität Stuttgart
Ulmer Straße 227
D-7 Stuttgart 60-Wangen

Tendenz zu einer Molekülvororientierung abhängig. Hierbei spielt die energetische Wechselwirkung der Molekülbaugruppen eine besondere Rolle.

Eine hohe Wechselwirkungsenergie der einzelnen Baugruppen entlang der gesamten Polymerkette, möglichst noch in engem Abstand und in regelmäßiger Verteilung, verbunden mit einer hohen Symmetrie und konformativer Starrheit der Polymerkette, liefert Faserpolymere mit extrem hohem Modul. Ein typisches Beispiel ist das Poly-*p*-phenylen-terephthalamid.

Anders wird die Situation, wenn durch gezielte Synthese in der amorphen und kristallinen Phase verschiedene Baugruppen mit unterschiedlichen Polymergrundeigenschaften kombiniert werden.

Die Realisierung derartiger Zweiphasensysteme kann nach verschiedenen Aufbauprinzipien erfolgen:

a) in den Blockpolymeren sind die phasenbildenden Baugruppen in «regelmäßiger» Verteilung angeordnet,
b) die phasenbildenden Baugruppen befinden sich in «statistischer» Anordnung.

Nach den Vorstellungen von Bonart[1] über die Zweiphasenstruktur von Polyurethanelastomeren bilden die Aromatensegmente Schichtgitterstrukturen.

Aufgrund des Bauprinzips liegen in den Polyurethanen wenig übersichtliche stereochemische Verhältnisse vor, so daß zur Klärung prinzipieller Fragen stereochemisch einheitlichere Systeme entwickelt wurden.

Hierzu wurden α, ω-Diole, α, ω-Hydroxy-polybutylenäther oder aliphatische α, ω-Hydroxypolyester mit aromatischen Nitrocarbonsäurechloriden oder aromatischen Nitro-isocyanaten umgesetzt und zu den entsprechenden α, ω-Bis-amino-verbindungen hydriert. Diese Bis-amino-verbindungen können in Lösungspolykondensationsverfahren mit Isophthal- oder Terephthalsäuredichlorid zu elastomerfaserbildenden Polymeren polykondensiert werden.

Im Rahmen einer größeren Studie interessierten die Fragen:

1. Wie groß müssen die Molekülgruppenabstände zwischen den parakristalline Schichten ausbildenden Aromatenblöcken sein, um eine bestimmte vorgegebene reversible Dehnung im Fasersystem zu erzielen?
2. Wie groß muß die optimale Wechselwirkungsenergie dieser Gruppierungen sein?
3. Durch welche Energieparameter im makroskopischen und mikroskopischen Bereich wird die Ausbildung von Zweiphasensystemen beschrieben?

Die Anwendung der Scott-Hildebrandschen Löslichkeitstheorie gestattet die Berechnung einer molaren Überschußenthalpie für die getrennten Baugruppen des Polymers nach der Formel

$$\Delta G^E = 0{,}5 \left[\frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \left(\delta_1 - {}_2\delta \right)^2 + RT \ln \varphi_1 \cdot \varphi_2 \right],$$

dabei sind φ_1 und φ_2 die Volumenbrüche und δ_1 und δ_2 die Löslichkeitsparameter, die ihrerseits

$\sqrt{\frac{\text{Kohäsionsenergie}}{\text{Molvolumen}}}$ entsprechen.

Je höher diese theoretische Überschußenthalpie, um so größer ist die Neigung zur Ausbildung eines Zweiphasensystems.

Trotz aller theoretischer Vorbehalte kann festgestellt werden, daß der Entmischungsvorgang der beiden Phasen durch deren Molvolumen und die Differenz ihrer Löslichkeitsparameter und damit durch die Differenz der Kohäsionsenergiedichte bestimmt wird.

Die bisher für lineare Elastomersysteme angewandte Beschreibung als segmentierte Polymere mit «Hart- und Weichsegmenten», die letztlich aus dem Schmelzverhalten der Polymeren abgeleitet wurde, findet durch die Beschreibung der Systeme mit Segmenten unterschiedlicher Kohäsionsenergiedichte einen plausibleren physikalischen Hintergrund.

Die stereochemische Betrachtung der synthetisierten Elastomeren ergab, daß die Polyäthersegmentlängen deutlich größer sein müssen als die Aromatensegmentlänge, damit ausreichende Phasentrennung erfolgt.

Im Falle kurzer aliphatischer Kettenglieder sind diese in eine Matrix hoher Kohäsionsenergiedichte eingebettet; bei langen aliphatischen Zwischengliedern erfolgt eine Phasenumkehr, die konformativ starren Aromatensegmente sind in eine Matrix niederer Kohäsionsenergiedichte eingelagert.

Mit steigender Länge der Polyäthersegmente verringert sich die bleibende Dehnung der entsprechenden Elastomerfasern.

Nach Färbung mit Chromkomplexfarbstoffen kann an dünnen Folien mit Hilfe der Durchstrahlungselektronenmikroskopie die Zweiphasenstruktur sichtbar gemacht und in ihren Dimensionen ausgemessen werden.

Segmentierte Polymere des obengenannten Typs sind aufgrund ihrer Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in polaren Lösungsmitteln löslich und können nach Naßspinnverfahren versponnen werden. Aufgrund der skizzierten thermodynamischen Grundbedingungen sind jedoch auch wasserstoffbrückenbindungsfreie segmentierte Polymere zur Ausbildung von Zweiphasensystemen fähig.

Hierzu wurden regelmäßig aufgebaute Polyätherester der Diphenyloxadiazoldicarbonsäure sowie auf der Basis der Bis-trimellitimid-dicarbonsäuren und der Pyromellitimid-bis-carbonsäureester dargestellt und nach Schmelzspinnverfahren versponnen und zu Elastomerfasern verstreckt.

Zur Herstellung schmelzspinnbarer elastomerer Polyester eignet sich auch ein statistisch segmentiertes Polybutylenätherbutylenterephthalat oder ein polybutylenäthermodifiziertes Polyäthylenterephthalat.

[1] R. Bonart, L. Morbitzer und G. Hentze, *J. Macromol. Sci.-Phys. B 3* (1969) 337.



Chemische Fasereigenschaften – Feuchtigkeitsaufnahme und Feuchtigkeitstransport

Von W. Albrecht*

Textiltechnisches Institut der Enka Glanzstoff AG, Wuppertal

Summary

Body comfort and ease of care are two of the properties associated with modern textiles. Body comfort is a complex magnitude. Moisture absorption takes place between the fibres and in the fibre itself. What is much more important, however, is the release of moisture, which is effected by the filaments of the textiles. That is why their construction and preservation is of great importance in the manufacture and care of textiles. The correlations between the various factors involved are demonstrated by selected test series with different fibres and yarn constructions. From these it becomes clear that certain experiences with specific fibres are not necessarily applicable to other types as well and that for moisture release the construction of the textiles is more important than the moisture absorption capacity of the respective fibre.

Einleitung

Die Textilwelt, von der die Menschen umgeben sind, wird, so weit es Bekleidungs- und Heimtextilien betrifft, weniger vom Verstand als vielmehr mit dem Gefühl wahrgenommen. Dies macht auch verständlich, daß überkommene Erfahrungen mit bestimmten Textilien leicht weitervererbt und sogar zu Forschungszielen werden, was besonders problematisch wird, wenn zwangsläufig vorgegebene Rohstoffeigenschaften zum Maßstab für den zu erarbeitenden Fortschritt werden. – Jahrtausende haben die Menschen gelehrt, Baumwolle, Wolle, Leinen und Seide rohstoffspezifisch zu verarbeiten und artikelspezifisch einzusetzen. Mit der Aufnahme der Produktion der Chemiefasern ab 1900 war es zunächst selbstverständlich, ihre kleinen Mengen so einzusetzen, wie es für die verschiedenen Naturfasern üblich war. Seit einigen Jahren aber ist nun allein von der Produktionshöhe her die Eigenständigkeit der Chemiefasern gewährleistet, was zwangsläufig dazu führen muß, daß die chemiefaserspezifischen Eigenschaften ihre Weiterverarbeitung und den Einsatz in den Textilien bestimmen werden. Dies führt wiederum zu interessanten Aufgaben für die Polymerchemiker, Textiltechnologen und Textiliengestalter, nachdem ihnen heute die Polymerenchemie, der Maschinenbau und die Textilgestaltung bereits vielfältigste Voraussetzungen für ihre Arbeit zur Verfügung stellen, die sicher in der Zukunft noch vielfältiger werden. Um so wichtiger wird die Vorprüfung der anstrebenswerten Ziele und die Klärung der Frage, auf welcher Stufe des Textilgeschehens von der Faserproduktion bis zur Konfektion der Fertigtextilien die jeweils gewünschte Textileigenschaft am zweckmäßigsten eingestellt werden kann.

Die anstrebenswerten Ziele für Bekleidungs- und Heimtextilien lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen:

- Preis
- Repräsentationswert sowie
- Gebrauchswert und Pflegeleichtigkeit

Dabei besitzt der Preis eine zentrale Bedeutung, während der Repräsentations- sowie Gebrauchswert und die Pflegeleichtigkeit von Textil zu Textil unterschiedlich hoch eingestuft werden. In Abb. 1 wird nun versucht, die menschlichen Vorstellungen von Bekleidungs- und Heimtextilien zusammenzufassen. Dabei werden teilweise Ausdrücke benutzt, deren Wortinhalte für den Naturwissenschafter nur schwer in konkrete Aufgaben zu transponieren sind.

Die in der Hauptgruppe «Repräsentationswert» enthaltene Eigenschaft «Komfort» ist bewußt mit einer Gabel versehen. Damit wird angedeutet, daß sie sich sehr komplex zusammensetzt. Dies trifft sicher auch für die meisten anderen angeführten Eigenschaften zu. Abb. 2 führt nun schon näher an die gestellte Frage heran und grenzt den Tragekomfort vom Pflegekomfort ab. Sie macht aber auch sichtbar, daß das eigentliche Thema dieser Arbeit wiederum nur einen Teil des Bekleidungskomforts erfaßt, der vielfältig von anderen Einflußgrößen mehr oder minder deutlich mitgestaltet wird. Aus dieser Erkenntnis folgt zwangsläufig die Frage

* Dr. Wilhelm Albrecht
Falkenberg 55
D-56 Wuppertal 1

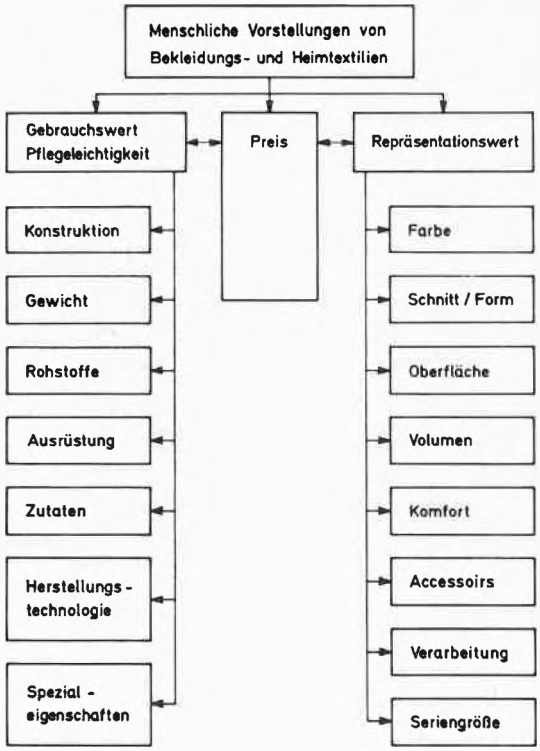


Abb. 1. Zusammenhang zwischen den Vorstellungen der Menschen von Bekleidungs- und Heimtextilien und ihren Eigenschaften



Abb. 2. Den Tragekomfort von Bekleidungstextilien bestimmende Faktoren

nach einer Wertung der den Tragekomfort beeinflussenden Textileigenschaften.

Sie zu stellen, bedeutet also auch gleichzeitig das Suchen nach der oder den Produktionsstufen, in denen der Tragekomfort beeinflußt wird, und macht deutlich, daß z. B. die Polymerchemie nur ein Schritt auf dem Weg der Lösungsmöglichkeiten ist. Welche Rolle ihm zukommt, soll nun im einzelnen untersucht werden.

Definitionen

Bei der Behandlung der Begriffe Feuchtigkeitsaufnahme, Feuchtigkeitstransport und Wasserrückhaltevermögen von Textilien werden die eingesetzten Fasern oft als

- hydrophob oder hydrophil bzw.
- hygroskopisch

bezeichnet. Dabei werden diese Eigenschaftswörter nur selten eindeutig gesetzt und wird kaum beachtet, daß die Wörter hydrophob und hydrophil Elemente des Aufbaus der jeweiligen Substanz beschreiben. Hygroskopisch dagegen ist ein Stoff, der in der Lage ist, eine angemessene Menge Wasser aufzunehmen. Diese Wasseraufnahme kann durch die chemischen Eigenschaften des Stoffes bedingt sein und/oder lediglich in seinen Hohlräumen erfolgen. – Somit sind z. B. Polypropylenvollfasern hydrophob und nicht hygroskopisch, herkömmliche Polyesterfasern hydrophil, aber auch nicht hygroskopisch, und Viscosefasern hydrophil und hygroskopisch.

Die praktischen Auswirkungen dieser Definition zeigen die Abbildungen 3 bis 5. Sie gestatten auch bereits eine gewisse Wertung der genannten Eigenschaftswörter für Bekleidungstextilien. – Mit Abb. 3 wird eine allgemein bekannte Erfahrung wiedergegeben. Sie zeigt zwei etwa gleich große Stücke Würfel- und Kandiszucker, die 10 sec etwa 2 mm tief in blaue Tinte getaucht wurden. Die zweifellos hydrophilen Zuckerstückchen verhalten sich in der Testzeit hinsichtlich ihrer Hygroskopizität sehr verschieden.

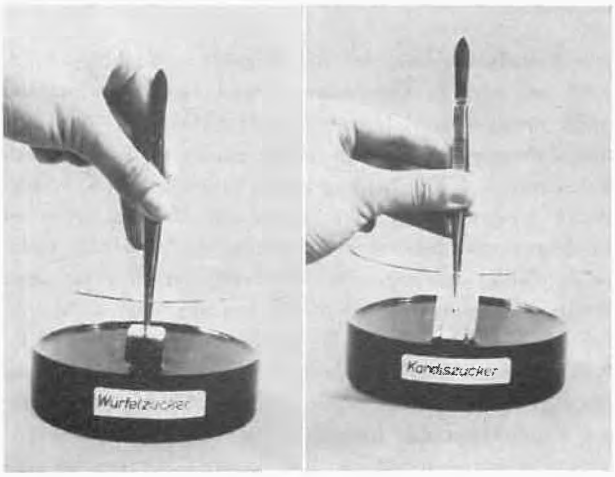


Abb. 3. Das Verhalten von Würfel- und Kandiszucker in wäßrigen Flüssigkeiten

Im Würfelzucker ist die Tinte fast bis zum oberen Rand und am Kandiszucker nur geringfügig gestiegen. Darüber hinaus ist – wie nicht anders zu erwarten – in den Kapillaren des Kandiszuckerstückchens noch ein Emporsteigen der Tinte zu beobachten.

Die Übertragung dieses einfachen Versuches in die Textilwelt gibt Abb. 4 wieder. Sie zeigt ein rohweißes

texturiertes Filamentgarn aus hydrophilem, aber sicher von der Substanz her nicht hygroskopischem Polyester, das ebenfalls in blaue Tinte eintaucht.
Das «Hochklettern» der Flüssigkeit ist ebenso zu erkennen wie der sich zwangsläufig ausbildende Flüssigkeitskegel am Fuß des texturierten Filamentgarnes.

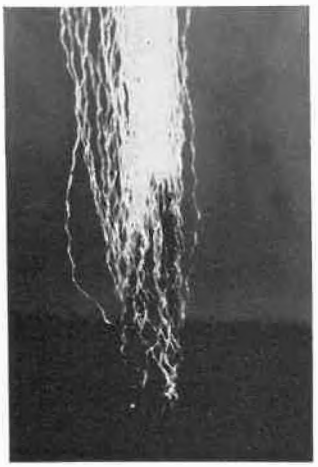


Abb. 4
Aufsteigende Flüssigkeit in einem texturierten PES-Garn

Der dritte Basisversuch wird in Abb. 5 beschrieben. Zu ihrer Herstellung wurden Mischgarne aus Polyester- und cellulosischen Modal-Spinnfasern in wechselnder Zusammensetzung durch eine Lochplatte gezogen, oben exakt mit der Plattenoberfläche abgeschnitten und unten ein kleines Pinselchen von 0,5 mm unter der Platte stehengelassen. Im Mikroskop wurde dann das jeweilige Bild aufgenommen. Eine Auswahl dieser Bilder enthält der linke Teil der Abb. 5.
Dann wurden dieselben Faserschnitte mit der gleichen Menge rot angefärbten Wassers mit einer Pipette von unten genetzt und die sich dann einstellenden Querschnittsbilder erneut fotografiert. Die nunmehr gewonnenen Bilder zeigt die rechte Seite der Abb. 5. In den linken Bildern sind die Zwischenräume zwischen den einzelnen Fasern gut zu erkennen. Sie sind ungleichmäßig verteilt und auch ungleichmäßig groß. Insgesamt gesehen aber ist das Porenvolumen in den verschiedenen Garnen etwa gleich groß. Gänzlich anders sind die Verhältnisse bei den Bildern von den genetzten Garnen. Bei ihnen ist festzustellen, daß mit steigendem Anteil cellulosischer Fasern das Porenvolumen abnimmt und sogar Deformationen der Faserquerschnitte durch die Quellung eintreten.
Werden die bisher getroffenen Feststellungen zusammengefaßt, so ergibt sich:

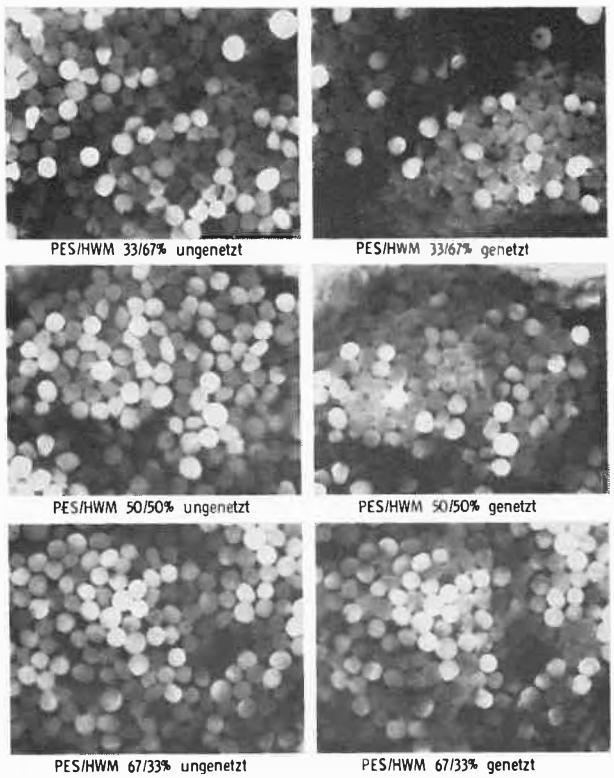


Abb. 5. Querschnittsaufnahmen von ungenetzten (links) und genetzten (rechts) Polyester/HWM-Mischgarnen unterschiedlicher Zusammensetzung

- die Wasseraufnahme erfolgt bevorzugt in dafür geeigneten Hohlräumen, die Fasersubstanz spielt dabei absolut und relativ nur eine untergeordnete Rolle,
- der Feuchtigkeitstransport findet ebenfalls stark bevorzugt in den von den einzelnen Fasern gebildeten Zwischenräumen statt, und
- es entsteht der Verdacht, daß hygroskopische Fasern durch ihre Quellung von einer Grenze an die Wasseraufnahme in Textilien behindern und den Feuchtigkeitstransport nahezu unmöglich machen.

Zur Definition der für die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wichtigen Begriffe gelten folgende Erläuterungen:

- Unter Feuchtigkeitsaufnahme wird der nach Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Faser und Feuchtigkeit des Normklimas ($20 \pm 2\,^{\circ}C/65 \pm 2\,\%$ rel. LF) ermittelbare Gehalt an Wasser an und in den Fasern verstanden.
- Unter Wasserrückhaltevermögen versteht man die Fähigkeit irgendeines Textilproduktes, eine bestimmte Wassermenge nach einem definierten Schleuderprozeß zurückzuhalten. Es werden dabei das Gewicht der Wassermenge, die das Textilgut nach dem Schleuderprozeß zurückhält, zum Gewicht des dem Normklima angeglichenen Fasergutes ins Verhältnis gesetzt.
- Die Steighöhe ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der Wasser in textilen Flächengebilden entgegen der Schwerkraft transportiert wird (DIN 53924). Für bestimmte Untersuchungen wurde die DIN-Vorschrift geringfügig abgewandelt.

– Das Wasseraufnahmevermögen in % ist diejenige Wassermenge, die ein dem Normklima angeglichenes textiles Flächengebilde bei Lagerung in Wasser entsprechend DIN 53923 aufnimmt.

Weitere Versuche

Nachdem aber gerade in den letzten Monaten in der Literatur immer wieder Berichte über synthetische, hygroskopische Chemiefasern erschienen sind und Diskussionen über ihren Einsatz geführt wurden, erschien es zweckmäßig, weitere Untersuchungen anzustellen. Dabei galt es dann nicht nur, den Zusammenhang zwischen der Feuchtigkeitsaufnahme der Fasern und der Wasseraufnahme von Textilien zu ermitteln, sondern auch festzustellen, welche Faser- und Textileigenschaften besonders zu beachten sind, wenn die Feuchtigkeitsaufnahme, das Wasserrückhaltevermögen und der Wassertransport für den Träger der Textilien optimal sein sollen. Die Ergebnisse solcher Untersuchungsreihen gestatten erst zu erkennen, ob es sinnvoll ist, ein spezielles Polymer zu schaffen und damit den zwangsläufig vorgegebenen Eigenschaften der Naturfasern nachzustreben, oder ob es sinnvoller ist, die Textilien chemiefaserspezifisch zu konstruieren.
Die in die Versuche einbezogenen Fasern und Garne enthält Abb. 6. Aus ihr ist zu erkennen, daß verschiedene Faserarten und Fasertypen sowie Fasermischungen in unterschiedlicher Garnstruktur eingesetzt wurden.

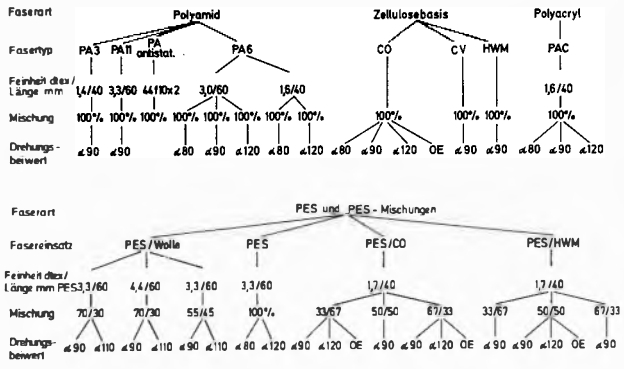


Abb. 6. Versuchsweise eingesetzte Fasern und Garne

Der angegebene Drehungsbeiwert α ist eine Maßzahl für die Anzahl Drehungen, die auf dem Garn sind. Sie sind nicht nur mitbestimmend für die physikalischen Eigenschaften der Garne – z. B. die Festigkeit –, sondern legen auch das Porenvolumen und damit die Zahl und Größe der Kapillaren im Garn fest. Je höher der α-Wert ist, um so mehr ist das Garn gedreht. – In den allermeisten Fällen werden heute die Spinnfasergarne auf sogenannten Ringspinnmaschinen hergestellt. Daneben nimmt die Rotor-Spinnerei (auch OE-Spinnerei genannt) schnell an Bedeutung zu. Nachdem diese Technologie der Spinnasergarnherstellung zu einer vom konventionellen stark abweichenden Garnstruktur (Abb. 7) führt, wurde sie vergleichsweise auch berücksichtigt und im Versuchsplan mit OE gekennzeichnet.
Wie Abb. 7 zeigt, besitzt das Ringgarn eine relativ gleichmäßig gedrehte Struktur und das OE-Garn einen ungleichmäßigeren lockeren Aufbau, der auch stets zu einem höheren Porenvolumen als bei Ringgarnen führt.

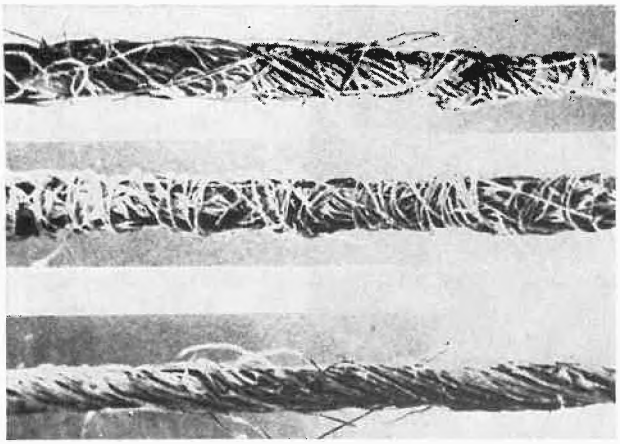


Abb. 7. Stereoscan-Aufnahmen von OE-Garnen (oben) und einem Ringspinngarn (unten)

Prüfung der einzelnen Faserarten

Zunächst wurden nun die einzelnen Faserarten im Anlieferungszustand auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Damit wurde die Voraussetzung für ganz spezifische Rückschlüsse und möglicherweise auszustellende Untersuchungen geschaffen. Aus den sehr umfangreichen Testergebnissen sind nach ihrer Diskussion nur das Wasserrückhaltevermögen und die Feuchtigkeitsaufnahme in Abb. 8 wiedergegeben.

Faserart bzw. Fasertype / Prüfung	Wasserrückhaltevermögen %	Feuchtigkeitsaufnahme bei 20 °C, 65% rel. Luftfeucht. %
PA 3 dtex 1,4/40	22,1	7,7
PA 11 dtex 3,3/60	6,5	1,6
PA 6 dtex 3,0/60	12,8	5,4
PA 6 dtex 1,6/40	11,8	5,4
DIOLEN 11 (PES) dtex 1,7/40	2,8	0,7
Acribel (PAC) dtex 1,6/40	6,9	2,0
COLVERA D-HWM dtex 1,7/40	67,9	15,1
Baumwolle Peru Tanguis dtex 1,8 - 2,0/40	7,5	47,5

Abb. 8. Wasserrückhaltevermögen und Feuchtigkeitsaufnahme von verschiedenen Faserarten und -typen

Die Werte weisen von Faserart zu Faserart deutliche Unterschiede auf, und zwischen den beiden Prüfungen

ist keine ausreichende Korrelation vorhanden. Hieraus allein läßt sich schon schließen, daß die oft zitierte Feuchtigkeitsaufnahme von Fasern auf keinen Fall allein eine Aussage über das Verhalten von Textilien gegenüber Feuchtigkeit gestattet.

Prüfungen von Spinnfasergarnen

Um den Textilrealitäten näher zu kommen, wurden die in Abb. 6 angegebenen Garne in der Feinheit 250 dtex (Nm 40) ausgesponnen und dann ebenfalls vielfältigst geprüft. Abb. 9 enthält die Zusammenstellung der Werte für das Wasserrückhaltevermögen, die Wasseraufnahme und die Steighöhe der substanzeinheitlichen Synthesefasergarne im Zustand, wie sie der Weiterverarbeitung angeliefert werden.

Für die Herstellung der Garne eingesetzte Fasern und Drehungen / Prüfung	Wasserrückhaltevermögen %	Wasseraufnahme % in destilliertem Wasser	Steighöhe in mm nach DIN 53924 nach 1 Std.
100 % PA 3 dtex 1,4/40 α 90	24,3	254,0	109,0
100 % PA 11 dtex 3,3/60 α 90	7,9	212,6	74,0
100 % PA 6 dtex 3,0/60 α 80	12,1	246,6	79,0
100 % PA 6 dtex 3,0/60 α 90	12,3	235,9	54,5
100 % PA 6 dtex 3,0/60 α 120	12,1	218,9	40,5
100 % PA 6 dtex 1,6/40 α 80	12,3	258,1	126,0
100 % PA 6 dtex 1,6/40 α 120	11,9	216,5	97,0
100 % PA Filament antistat dtex 44 f 10 x 2 S 300			49,5
100 % PA Filament antistat dtex 44 f 10 x 2 S 400			36,5
100 % PAC dtex 1,6/40 α 80	8,7	259,1	62,5
100 % PAC dtex 1,6/40 α 120	9,0	242,3	37,5

Abb. 9. Wasserrückhaltevermögen, Wasseraufnahme und Steighöhe von verschiedenen Garnen

Das Wasserrückhaltevermögen der Garne korrespondiert offensichtlich mit dem Wasserrückhaltevermögen der Fasern (Abb. 8) und ist nur geringfügig abhängig von der Faserfeinheit und der Garndrehung. – Die Wasseraufnahme der Garne dagegen ist deutlich drehungsabhängig und feststellbar abhängig von der Feinheit der eingesetzten Faser. Dabei deckt der Drehungseinfluß bei den Garnen aus Polyamid-6-Fasern 3,0/60 und 1,6/40 dtex/mm den ganzen Raum PA 3 zu PA 11, deren Unterschied in der Feuchtigkeitsaufnahme mit 6,1 % (Abb. 8) ganz beachtlich war, und den Faserfeinheitseinfluß ab. Daß der Drehungseinfluß für Garne aus PAC geringer ist als für die mehr oder minder quellbaren PA, war zu erwarten, nachdem die Feuchtigkeitsaufnahme der Fasern das Porenvolumen der Garne weniger beeinflußt. – Die Steighöhe von Wasser mit Netzmittel in den Garnen ist bevorzugt drehungsabhängig und zusätzlich abhängig von der Feinheit der eingesetzten Fasern. Mit diesen beiden Feinheitsgraden läßt sich ein bei weitem größeres Spektrum abdecken als mit verschiedenartigen Polymeren.

Für die Herstellung der Garne eingesetzte Fasern und Drehungen / Prüfung	Wasserrückhaltevermögen %	Wasseraufnahme % in destilliertem Wasser	Wasseraufnahme % in Nekallösung 1 g Nekal / 1 l H_2O	Steighöhe in mm nach DIN 53924 nach 1 Std.
33/67 % PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle α 90	29,9	30,3	125,9	0
33/67 % PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle α 120	31,0	31,4	99,0	0
33/67 % PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle OE	27,9	32,0	99,2	0
50/50 % PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle α 90	23,3	43,9	166,4	0
67/33 % PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle α 90	14,4	154,2	213,4	53,0
67/33 % PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle α 120	14,1	98,6	188,6	94,5
67/33 % PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle OE	15,3	77,7	214,7	41,5
33/67 % PES/HWM DIOLEN/COLVERA α 90	45,1	237,3		100,0
50/50 % PES/HWM DIOLEN/COLVERA α 90	33,5	238,3		104,5
50/50 % PES/HWM DIOLEN/COLVERA α 120	33,4	212,0		84,5
50/50 % PES/HWM DIOLEN/COLVERA OE	34,6	220,0		92,5
67/33 % PES/HWM DIOLEN/COLVERA α 90	23,5	210,8		83,0
100 % gekämmte Baumwolle α 80	47,4	37,1	82,5	0
100 % gekämmte Baumwolle α 90	46,9	29,0	73,6	0
100 % gekämmte Baumwolle α 120	45,0	27,4	51,0	0
100 % gekämmte Baumwolle OE	47,0	24,7	83,4	0
100 % CV dtex 1,7/40 α 90	81,5	268,8		111,5
100 % HWM dtex 1,7/40 α 90	67,3	247,6		103,0

Abb. 10. Wasserrückhaltevermögen, Wasseraufnahme und Steighöhe von verschiedenen Garnen aus und mit cellulosischen Fasern

Die entsprechende Zusammenstellung von Werten für Rohgarne aus und mit cellulosischen Fasern enthält Abb. 10, wobei die Spalte Wasseraufnahme noch einmal unterteilt wurde, um den Einfluß von Netzmitteln sichtbar zu machen. – Das Wasserrückhaltevermögen für die PES/Baumwoll-Mischgarne ist deutlich abhängig von der Zusammensetzung, weniger von der Drehung, aber auch vom Garnaufbau. Dabei fällt auf, daß die OE-Garne, die überwiegend Baumwolle enthalten, gegenüber Ringgarnen ein niedrigeres Wasserrückhaltevermögen besitzen, während die OE-Garne mit niedrigem Baumwollegehalt zu einem gegenüber den entsprechenden Ringgarnen höheres Wasserrückhaltevermögen führen. Dies dürfte auf die sich durch die Feuchtigkeit ausbildende Garnstruktur zurückzuführen sein. Bei den Mischgarnen PES/HWM liegen die Werte für das Wasserrückhaltevermögen analog, jedoch auf einem höheren Niveau, nachdem die HWM-Fasern selbst ein deutlich höheres Wasserrückhaltevermögen besitzen. Auch der Wert für das 50/50 % OE-Garn ordnet sich gut ein. – Die Werte für die reinen Baumwolle-, Viscose- und HWM-Garne entsprechen den Erfahrungen. Sie sind substanz- und aufbau-, aber auch etwas drehungsbedingt.

Die Ergebnisse der Prüfung der Wasseraufnahme werden teilweise überraschen. Sie sind substanz-, drehungs-, garnaufbau- und netzmittelabhängig. Insgesamt gesehen zeigen sie, daß das für die Wasseraufnahme zur Verfügung stehende Porenvolumen und die Netzfähigkeit

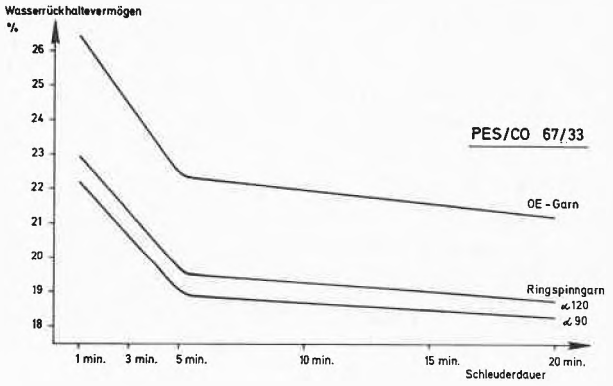


Abb. 11. Wasserrückhaltevermögen von Ring- und OE-Garnen in Abhängigkeit von der Schleuderdauer

der Faseroberflächen eine entscheidende Rolle spielen. Diese Feststellung wird durch die Werte für die Steighöhe bestätigt, die offensichtlich durch das Baumwollewachs stark beeinflußt werden. Diese Feststellung hat auch große Bedeutung für die textilen Endartikel.

Um die Auswirkungen des Garnaufbaues noch exakter zu erfahren, wurde das Wasserrückhaltevermögen von Polyester/Baumwollegarnen 67/33 % von der Rotor- und Ringspinnmaschine in Abhängigkeit von der Schleuderdauer ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 11 wiedergegeben. Die Kurven zeigen den deutlichen Einfluß des Garnaufbaues auf das Wasserrückhaltevermögen und, daß selbst nach längerem Schleudern noch kein Ausgleich im Wasserrückhaltevermögen stattgefunden hat. Der Unterschied zwischen OE- und Ringgarn überzieht den Drehungseinfluß bei den Ringgarnen bei weitem. – Die Abweichung der Ergebnisse von Abb. 10 ist auf den Umstand zurückzuführen, daß in diesem Fall die Feuchtigkeitsermittlungen stufenweise erfolgten.

Für die Herstellung der Garne eingesetzte Fasern und Drehungen / Prüfung		Steighöhe in mm nach 1 Std. an Material im Rohzustand	Steighöhe in mm nach 1 Std. an Material im blindgefärbt
100% PA3 dtex 1,4/40	α 90	109,0	97,5
100% PA 11 dtex 3,3/60	α 90	74,0	0
100% PA 6 dtex 3,0/60	α 80	79,0	67,5
100% PA 6 dtex 3,0/60	α 90	54,5	68,0
100% PA 6 dtex 3,0/60	α 120	40,5	69,5
33/67 PES/CO DIOLEN/gekämmte Baumwolle	α 90	0	110,0
33/67 PES/CO DIOLEN/gekämmte Baumwolle	α 120	0	112,5
33/67 PES/CO DIOLEN/gekämmte Baumwolle	OE	0	119,0
67/33 PES/CO DIOLEN/gekämmte Baumwolle	α 90	53,0	117,5
67/33 PES/CO DIOLEN/gekämmte Baumwolle	α 120	94,5	93,5
67/33 PES/CO DIOLEN/gekämmte Baumwolle	OE	41,5	108,5
33/67 PES/HWM DIOLEN/COLVERA	α 90	100,0	83,0
50/50 PES/HWM DIOLEN/COLVERA	α 90	104,5	121,0
67/33 PES/HWM DIOLEN/COLVERA	α 90	83,0	110,0
100% gekämmte Baumwolle	α 120	0	143,5
100% gekämmte Baumwolle	OE	0	131,5
100% HWM dtex 1,7/40	α 90	103,0	79,5
100% PAC dtex 1,6/40	α 80	62,5	141,0

Abb. 12. Steighöhe in mm von rohen und blindgefärbten Garnen

Einfluß des Färbeprozesses

Nachdem die Garne nur in Ausnahmefällen im Rohzustand in den Fertigartikeln enthalten sind, wurden sie ihrer chemischen Eigenart entsprechend blindgefärbt und dann erneut geprüft. Die Blindfärbung, d.h. eine Färbung, bei der lediglich kein Farbstoff eingesetzt wurde, wurde gewählt, um die Untersuchungen nicht über ein bestimmtes Maß zu komplizieren. Die erhaltenen Ergebnisse für die Steighöhe sind in Abb. 12 teilweise den schon weiter vorn mitgeteilten Befunden, die an den Rohgarnen ermittelt worden waren, gegenübergestellt. Dabei zeigt sich recht deutlich der Einfluß der Blindfärbung. Außerdem sind noch die Auswirkungen der Rohstoffzusammensetzung, des Garnaufbaues und der Garndrehung zu erkennen. Sie gestatten, den praktisch interessanten Spielraum für die Festlegung der zur Diskussion stehenden Textileigenschaften abzudecken.

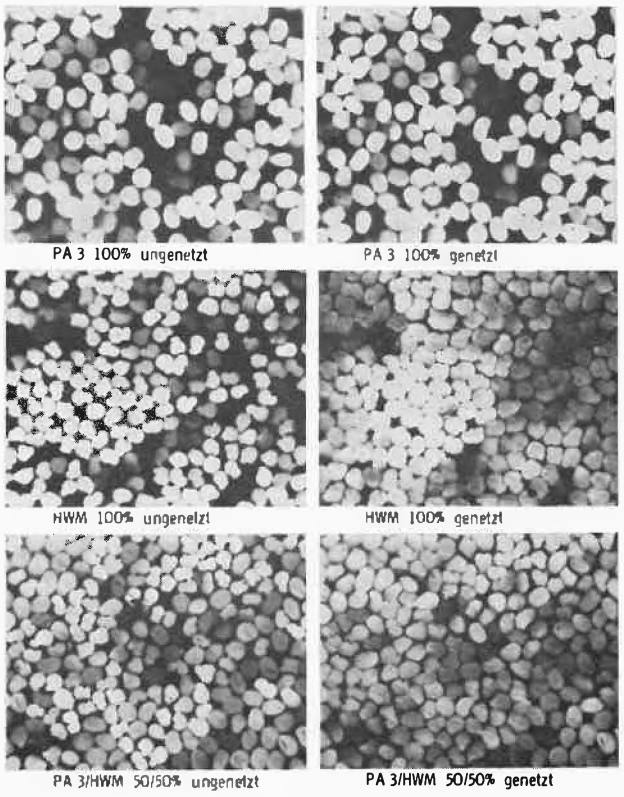


Abb. 13. Querschnitte von ungenetzten und genetzten Garnen aus Polyamid 3, HMW und Mischung 50/50

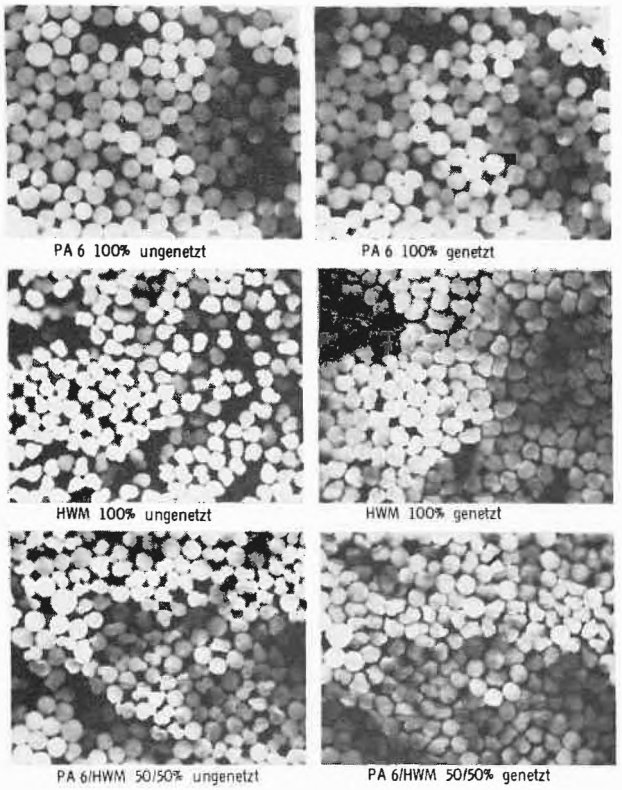


Abb. 14. Querschnitte von ungenetzten und genetzten Garnen aus PA 6, HWM und Mischung 50/50%

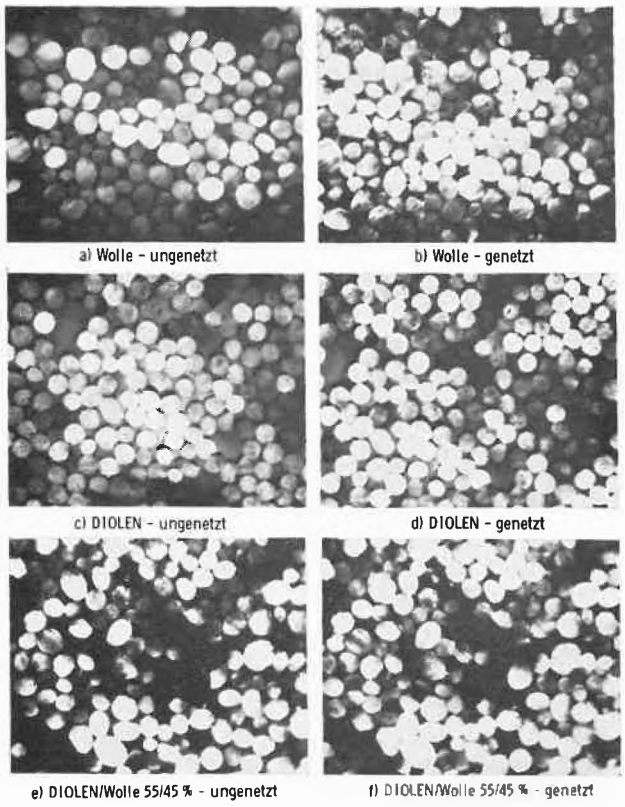


Abb. 15. Querschnitte von ungenetzten und genetzten Garnen aus Wolle, Diolen und Mischung 55/45%

Zur Bestätigung der bis hierher erarbeiteten Befunde wurden noch eine ganze Reihe von Garnquerschnitten in der eingangs beschriebenen Art und Weise von ungenetzten und dann genetzten Proben aufgenommen. Eine kleine Auswahl davon zeigen die Abbildungen 13 bis 16.

Abb. 13 beschreibt die Verhältnisse bei Polyamid-3- und HMW-Garnen sowie Polyamid-3/HWM-Mischgarn. Die geringfügige Quellung der Polyamid 3 nach dem Netzen ist ebenso zu erkennen wie die starke bei HWM, wodurch die Verhältnisse für das Mischgarn ableitbar werden. Die optimale Wasseraufnahme und der gewünschte Wassertransport werden nun zur Konstruktionsaufgabe. Die Abbildungen 14 und 15 zeigen analoge Aufnahmen für PA 6, HWM und ein Mischgarn 50/50% sowie Wolle, PES und ein Mischgarn 55/45%.

Untersuchungen an textilen Flächengebilden

Die bisher behandelten Garne werden auf dem Wege zum Fertigtextil verwebt oder vermascht und meist noch veredelt. Diese Prozesse wirken sich selbstverständlich auch auf die Feuchtigkeitsaufnahme und den Feuchtigkeitstransport aus. Die Konstruktionsmöglichkeiten für textile Flächengebilde sind vielfältigst. Ebenso liegen die Verhältnisse für die Veredlung. Deshalb können ihre Auswirkungen hier nur beispielhaft behandelt werden. Dabei werden die Konstruktion und auch der Veredlungszustand konstant gehalten.

Artikel	Titer dtex		Quadratmetergewicht	Einstellung (Fd /cm)	
	Kette	Schuß	(g /m²)	Kette	Schuß
100% Baumwolle	125 x 2	250 x 1	158	30,0	26,0
50% / 50% DIOLEN 11 / Baumwolle gekämmt	125 x 2	250 x 1	153	30,0	26,5
67% / 33% DIOLEN 11 / Baumwolle gekämmt	125 x 2	250 x 1	160	31,0	26,0

Abb. 16. Konstruktion der zum Vergleich eingesetzten Bettwäschequalitäten

Bettwäsche, deren Konstruktion in Abb. 16 wiedergegeben ist, wurde roh und nach sorgfältiger Reinigung mit gleicher Flüssigkeitsmenge betropft, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit verfolgt und der Endzustand im Bild festgehalten (Abb. 17). In Bestätigung der Untersuchungen am Garn wird zunächst ein mehr oder minder deutlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der rohen und gereinigten Ware festgestellt. Weiterhin zeigt Abb. 17 – wie auch nicht anders zu erwarten –, daß die Feuchtigkeit in der Mischware weiter ausgebreitet wird.

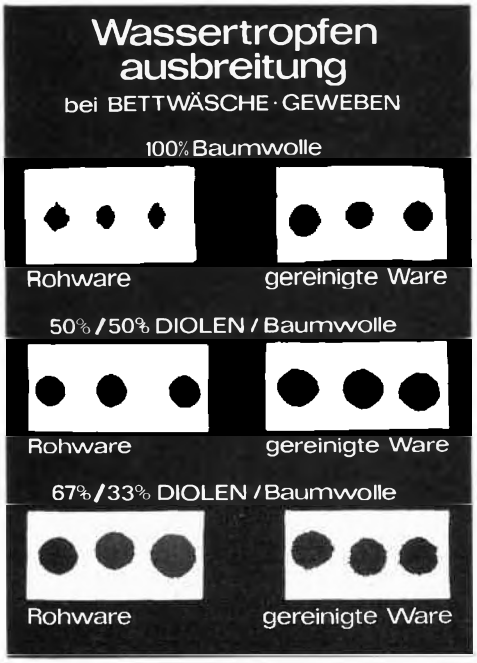


Abb. 17. Wassertropfenausbreitung bei Bettwäschegeweben

Diese Feststellung wird noch durch die Beobachtung verstärkt, daß auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit größer ist. Daß sich das ermittelte Verhalten der Mischgewebe schließlich noch in einer deutlich erhöhten Feuchtigkeitsabgabe äußert, sei nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Zusammenfassung

Feuchtigkeitsaufnahme und Feuchtigkeitstransport sind nur zwei Charakteristika von vielen, die bevorzugt von Bekleidungstextilien, aber auch von einer ganzen Reihe von Heimtextilien erfüllt werden müssen. Die von Naturfasern abgeleiteten Erfahrungen für Einsatz und Fertigartikeleigenschaften können nicht unbesehen auf Chemiefasern mit anderen chemischen und physikalischen Kennwerten übertragen werden.
Die vorstehenden Ausführungen haben sicher verständlich gemacht, daß

- der Wasserdampftransport durch die im textilen Fertigartikel eingeschlossene Luft erfolgen muß,
- die Absorption von dampfförmigem und flüssigem Wasser an der Wasseroberfläche und durch die Fasersubstanz stattfindet, die notwendige Desorption jedoch begünstigt wird, wenn sie lediglich von der Faseroberfläche auszugehen braucht und der Garnkörper noch eine angemessene Zahl von entsprechend großen Kapillaren besitzt, sowie
- der Transport von flüssigem Wasser durch die Kapillaren im Garn und Gewebe erfolgt, weshalb es darauf ankommt, ihr Vorhandensein auch bei einer Feuchtbehandlung zu sichern.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich – wie im einzelnen nachgewiesen –, daß

- es sich lohnt, chemiefaserspezifische Garn- und Artikelkonstruktionen für Bekleidungs- und Heimtextilien zu entwickeln und
- dabei die technologischen Konstruktionsmöglichkeiten sinnvoll einzusetzen.
- Die so realisierbaren Ergebnisse übersteigen mit Sicherheit die Möglichkeiten der synthetischen Polymerenchemie, wenn der zur Diskussion stehende Faserpreis nur annähernd beachtet werden soll.

Schluß

Die geschilderten Untersuchungen zeigen, daß die Forschung nicht blind sein darf und ihre Ergebnisse – wenn sie einmal in der Praxis verwertet werden sollen – sich immer wieder anwendungstechnisch im Wettbewerb mit anderen Rohstoffen auch bei weiterentwickelten Verarbeitungstechnologien bewähren müssen. Außerdem dürften die Ausführungen sichtbar gemacht haben, daß auch die Forschung von Zeit zu Zeit ihre Ziele überprüfen muß. Der Glaube an eine scheinbar gute Idee ist heute kein auf die Dauer ausreichendes Motiv für die Forschung. Auch vom Forscher im Chemiefaserbereich wird heute mehr verlangt, wenn ein Beitrag zum praktischen Fortschritt erbracht werden soll.

Zum Schluß ist es mir ein besonderes Bedürfnis, all denen zu danken, die einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Mein besonderer Dank gilt der Hoechst AG, ATO Chemie und Montefibre, die die Untersuchungen durch Zurverfügungstellung von Fasern untersützt haben, sowie Fräulein Tex. Ing. (grad) Nelles für die gewissenhafte Betreuung der umfangreichen Untersuchungen, von denen hier nur ausschnittweise berichtet wurde.



Die kationische Caprolactam-Polymerisation*

Von M. Rothe**, G. Bertalan und J. Mazánek

Prof. Dr. Kurt Meyer zum 70. Geburtstag mit allen guten Wünschen gewidmet

Summary

The lactam polymerizations initiated by proton acids, Lewis acids, and ammonium salts, resp., as well as the hydrolytic polymerization are summarized as "cationic polymerizations". Initiation and propagation reactions are due to the high acylating properties of the lactam cation which reacts with the strongest nucleophilic compound in the polymerization mixture.

In the polymerization initiated by anhydrous acids the free lactam is acylated with the formation of an ω-aminoacyllactam, in the amine salt initiated polymerization the corresponding amine is converted to the amide of the ω-amino acid, and in the hydrolytic polymerization the acylation of water yields the ω-amino acid. All amino compounds are formed as the ammonium salts.

During the propagation reaction a proton transfer occurs first leading from the amine salt formed in the initiation reaction to the lactam (or acyllactam) to give lactam and acyllactam cations, resp., which now acylate the free amine formed with the regeneration of an ammonium group.

In addition, large amounts of amidine (and acylamidine) groups are formed from the tetrahedral intermediate originated from the initiation products. The water eliminated in this reaction subsequently hydrolyses acyllactams, acylamidin eand lactam salts yielding carboxylic groups in high concentrations. The amidinium groups initiate the polymerization of lactams much less effectively than ammonium groups. Therefore, their formation leads to a high decrease of the polymerization rate.

1 Einleitung

Die Polyamidchemie schien nach landläufiger Meinung bereits Ende der 50er Jahre nach der gelungenen Aufklärung des Mechanismus der hydrolytischen Lactam-Polymerisation durch Wiloth[1] und die Gruppe um P. H. Hermans[2] in wissenschaftlicher Hinsicht nichts Interessantes mehr zu bieten. Daß dies allerdings keineswegs zutraf, hat anschließend vor allem der Arbeitskreis von Wichterle[3,4] in grundlegenden Untersuchungen über die anionische Lactam-Polymerisation zeigen können. Dies gilt auch für die von uns[5,6] untersuchte Polymerisation mit starken Säuren (und Lewis-Säuren) und für die Polymerisation mit Aminsalzen[7–10,24], ja selbst heute noch für die hydrolytische Polymerisation. Für diese drei Polymerisationsarten haben wir[5] entsprechend ihrem Mechanismus die gemeinsame Bezeichnung «kationische Lactam-Polymerisation» eingeführt. In allen Fällen der kationischen und der anionischen Polymerisation wird die reaktionsträge, weil mesomeriestabilisierte Amidgruppe des Lactams so stark aktiviert, daß nicht nur Polymerisation eintritt, sondern außerdem eine Reihe von chemisch interessanten Folgereaktionen stattfindet, die zur Bildung von ungewöhnlichen Gruppen führen.

Ich möchte heute über den augenblicklichen Stand der kationischen Lactam-Polymerisation berichten und mich dabei auf die Besprechung der Polymerisationsmechanismen, vom Standpunkt der präparativen makromolekularen Chemie aus gesehen, beschränken. Früher hat man in der Polyamidchemie Reaktionsschemata allgemein mit einfachsten (und auch plausiblen) Umsetzungen formuliert, ohne daß dabei wichtige Zwischenstufen oder auch nur der Reaktionsablauf und die Kinetik in den einzelnen Stadien der Polymerisation berücksichtigt wurden. In letzter Zeit werden jedoch zunehmend Initiierung und Kettenwachstum getrennt untersucht und dadurch tiefere Einblicke in das Reaktionsgeschehen gewonnen, z. B. in den detaillierten Ablauf von Konkurrenzreaktionen unter Bildung neuer Endgruppen und in die hieraus resultierende Wendepunktskinetik. Dazu dienten vor allem die Dilatometrie[11,12] und die Methoden der Oligomerenchemie[13].

2 Die Initiierungsreaktion

Oligomere können als niedermolekulare Verbindungen analytisch leichter aufgeklärt werden und lassen sich mit Hilfe authentischer Verbindungen, die durch übersichtlich verlaufende, schrittweise Synthese aufgebaut

* VII. Mitteilung über die kationische Lactam-Polymerisation; VI. Mitteilung: G. Bertalan und M. Rothe, *Makromol. Chem. 172* (1973) 249.

** Prof. Dr. M. Rothe
Organisch-Chemisches Institut
der Johannes-Gutenberg-Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20
D-65 Mainz

wurden, eindeutig identifizieren. Ihre Gewinnung ist durch geeignete Wahl der Polymerisationsbedingungen möglich: kurze Reaktionszeit, tiefe Temperaturen und Anwendung des Initiators in molaren, statt in katalytischen Mengen. Dadurch werden Kettenwachstum und Nebenreaktionen zurückgedrängt. Die entstandenen kurzen Ketten unterscheiden sich noch genügend in ihren physikalischen Eigenschaften und können durch chromatographische Verfahren in die einzelnen Polymerhomologen aufgetrennt werden. Aus dem Verhalten dieser Oligomeren unter Polymerisationsbedingungen – eventuell unter Zusatz von molaren Mengen an Monomerem, um den ersten Wachstumsschritt getrennt zu erfassen – kann man dann bei Berücksichtigung der kinetischen Daten auf den Mechanismus des Kettenwachstums schließen. Endlich lassen sich auch Produkte von Neben- und Folgereaktionen im Oligomerenbereich relativ leicht erkennen, z.B. auf spektroskopischem Wege.

Derartige Untersuchungen wurden zuerst in unserer Arbeitsgruppe[5, 6, 14] durchgeführt, und zwar bei der Polymerisation mit wasserfreien, starken Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren und Sulfonsäuren, als dem Prototyp der kationischen Lactam-Polymerisation. Sie seien hier als Beispiel für die Aufklärung der Polymerisationsmechanismen angeführt, die anschließend im einzelnen besprochen werden sollen.

Säure-initiierte Oligomerengemische müssen neben Aminogruppen (mit Ninhydrin nachweisbar) auf Grund einer positiven Hydroxamsäurereaktion auch reaktionsfähige Carbonsäurederivate enthalten. Sie wurden IR-spektroskopisch an Hand der Carbonylabsorption bei 1695 cm^{-1} als N-Acylamide identifiziert und liegen als endständige acylierte Lactamringe vor, da sich aus ihnen durch Hydrolyse Caprolactam abspalten läßt, das nur vom Kettenende stammen kann[5, 6, 14].

Die einfachste Verbindung mit einer Aminogruppe und einem endständigen Lactamring ist das N-(ε-Aminocaproyl)-caprolactam. Durch chromatographischen Vergleich mit einer synthetisierten Substanz ließ sich zeigen, daß es als 1. Zwischenprodukt der kationischen Polymerisation entsteht[5, 6].

Durch Hochspannungselektrophorese gelang außerdem der Nachweis einer ganzen polymerhomologen Reihe von Oligomeren mit gleicher Struktur, und zwar des Mono- bis Hexa-aminocaproyl-caprolactams[6] (Abb. 1). Diese Reihe führt bis zu den Polymeren, wenn man katalytische Mengen an Initiator verwendet[5].

Auf den komplexen Ablauf der Polymerisation weist jedoch die Dünnschichtchromatographie unter nachfolgender Entwicklung mit tert.-Butylhypochlorit/*o*-Tolidin hin, die zusätzlich eine Reihe von semizyklischen Oligomeren mit endständigen Amidingruppen erkennen läßt[15]. In den Pherogrammen konnte außerdem mit Ninhydrin in geringer Konzentration auch die Reihe der Oligo-aminocapronsäuren mit freier Carboxylgruppe nachgewiesen werden (Abb. 1).

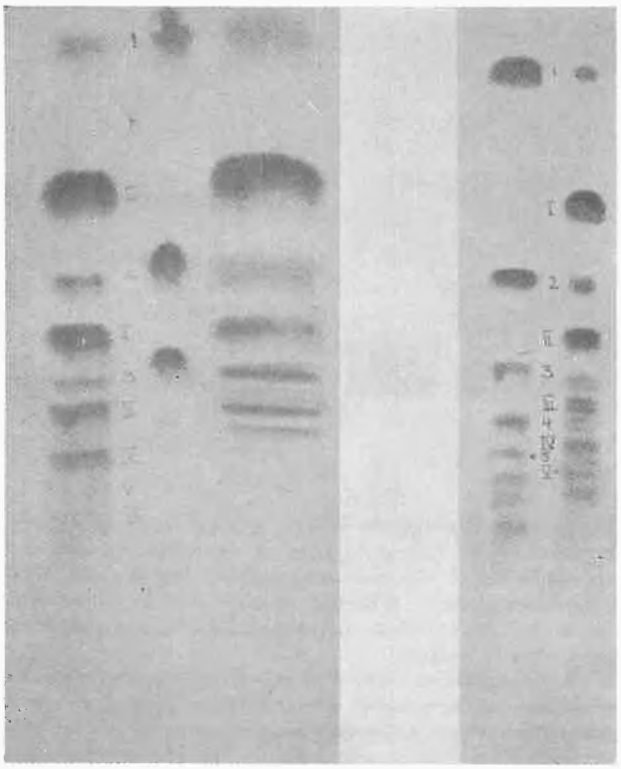
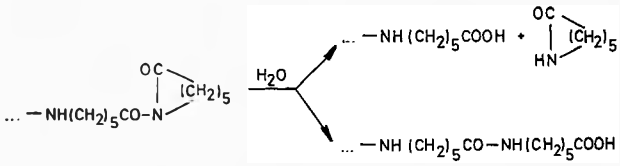


Abb. 1. Elektrophoretische Auftrennung kationisch gebildeter Oligoamide. Oligomerenschmelze aus Caprolactam und Caprolactamhydrochlorid. a) CL: CL·HCl = 6 : 1 mol (200 °C, 15 min Reaktionszeit); b) Mono-, Di- und Tri-ε-aminocapronsäure (von oben nach unten); c) CL : CL·HCl = 4 : 1 mol (175 °C, 15 min Reaktionszeit); d) CL : CL·HCl = 6 : 1 mol (200 °C, 15 min Reaktionszeit), durch 5 min Kochen der wäßrigen Lösung hydrolysiert; e) Oligomerenschmelze (d) ohne Hydrolyse. Römische Ziffern = Oligo-ε-aminocaproyl-caprolactame; arabische Ziffern = Oligo-ε-aminocapronsäuren. Entnommen aus *Makromol. Chem. 91* (1966) 24, mit Genehmigung des Verlags Hüthig & Wepf, Basel

Ihre Entstehung wird durch Hydrolyse der Acyllactame während der Polymerisation durch das Wasser erklärt, das bei der Amidinbildung abgespalten wird.

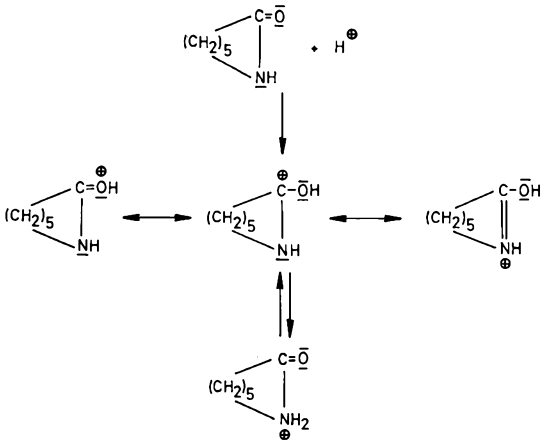
Schema 1. Hydrolyse von Acyllactamgruppen



Daraus ergab sich zunächst ein qualitatives Bild über den Polymerisationsmechanismus[5, 6].

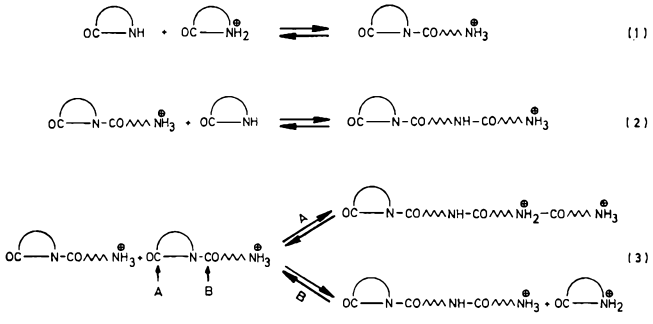
Als Initiator fungiert das Lactamkation, das sich aus Lactam und der Protonsäure bildet. Die Protonierung erfolgt nach NMR-Messungen[16] bei Raumtemperatur am Carbonylsauerstoff und liefert ein zur Polymerisationsauslösung – jedenfals bei höheren Temperaturen – genügend reaktives mesomeres Kation. Bei

Schema 2. Protonierung von Caprolactam



höherer Temperatur sollte jedoch die Bildung des tautomeren, noch energiereicheren (weil nicht mehr resonanzstabilisierten) Amidiumkations (Protonierung am Stickstoff) in einer geringen Gleichgewichtskonzentration stattfinden. Eine Entscheidung über die Struktur des initiierenden Kations ist bisher nicht möglich; in dieser Arbeit soll es aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit der Gleichungen als Amidiumion formuliert werden. Auch lassen die so geschriebenen Reaktionsgleichungen eine – formelle – Analogie zu denen der anionischen Polymerisation[4] erkennen, wenn man berücksichtigt, daß das Lactamkation als Elektrophil mit dem monomeren Lactam reagiert, während das Lactamanion das freie Lactam als Nukleophil angreift. Das Lactamkation reagiert nun auf Grund seiner hohen acylierenden Eigenschaften, die durch die Positivierung des Carbonylkohlenstoffs bedingt sind, direkt mit freiem Lactam unter Bildung des Aminocaproyl-caprolactam-Salzes [Formelschema 3, Gl. (1)].

Schema 3. Initiierungs- und Wachstumsreaktion bei der Polymerisation mit starken Säuren

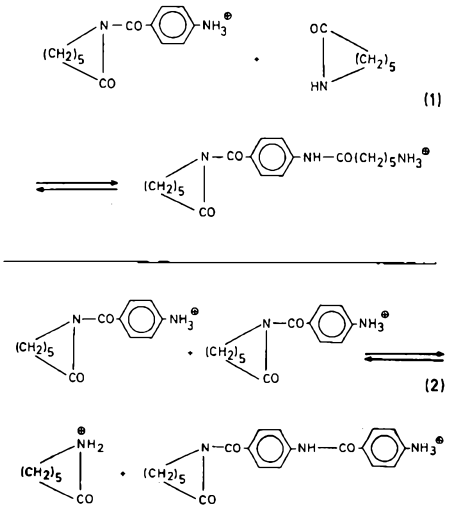


3 Das Kettenwachstum

Das Kettenwachstum erfolgt dann an der gebildeten Ammoniumgruppe unter Umamidierung mit Lactamringen, und zwar entweder mit freiem Lactam nach Art der Aminsalz-Polymerisation[7–10] [Gl. (2)] oder aber mit den Lactamringen von Acyllactam-Endgruppen [Gl. (3)]. In diesem Fall wird entweder die Seitenkette bei B auf die Ammoniumgruppe übertragen und der Lactamring als Lactamkation abgespalten, oder es findet bei A ganz analog Ringaufspaltung statt. Der Anteil der beiden Wege 2 und 3 am Kettenwachstum wurde bisher unterschiedlich beurteilt[6, 12, 17], ohne daß exakte Versuche vorlagen.

Unsere Versuche erfolgten in zwei verschiedenen Richtungen (Formelschema 4).

Schema 4. *p*-Aminobenzoyl-caprolactam-hydrochlorid als Initiator der Lactam-Polymerisation



Zunächst wurde als Modellreaktion die Polymerisation von *p*-Aminobenzoyl-caprolactam-hydrochlorid bearbeitet[6], weil aus der Struktur der am Anfang gebildeten Reaktionsprodukte leicht entschieden werden kann, ob das Kettenwachstum entweder mit freiem Lactam [Gl. (1)] oder aber mit den Acyllactamgruppen eines zweiten Moleküls erfolgt. Mit überschüssigem Lactam, d.h. unter Polymerisationsbedingungen, entsteht dabei als erstes Reaktionsprodukt ε-Aminocaproyl-*p*-aminobenzoyl-caprolactam, das durch die Ninhydrinreaktion der aliphatischen Aminoendgruppe und auf chromatographischem Wege mit einem synthetisierten Präparat identifiziert wurde. Bei höheren Initiatorkonzentrationen bildet sich dagegen unter Abspaltung von Lactamhydrochlorid ein Oligomeres der *p*-Aminobenzoesäure[6, 17], erkennbar am IR-Spektrum und an der Farbreaktion der aromatischen Aminoendgruppe mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd. Der Beitrag beider Reaktionen zum Kettenwachstum hängt also von der Konzentration der Acyllactamgruppen ab. Wie sich dann bei der kinetischen Untersuchung der HCl-Polymerisation des Lactams zeigte[18], ist er größenordnungsmäßig gleich; allerdings reagieren die aktiveren Acyllactame etwas schneller. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der Lactamaddition.

Durch chemische Umsetzungen am Polymeren und durch potentiometrische Titration lassen sich nun sämtliche funktionelle Gruppen während der Polymerisation quantitativ bestimmen, also Acyllactame, Aminsalze und Lactamsalz, aber auch Carboxylgruppen, Amidin- und Acylamidinsalze.

Bei der potentiometrischen Titration ließen sich die verschiedenen Endgruppen mit Hilfe von Modellsubstanzen zuordnen[6,18]. Die Alkalititration liefert so nacheinander Werte für Lactamsalz, Acylamidinsalze, Ammoniumgruppen und Carboxylgruppen. Amidine sind zu stark basisch, so daß ihre Salze hierbei nicht erfaßt werden. Die Umsetzung der Polymerproben mit überschüssiger Lauge führt hydrolytisch zu neuen Carboxylgruppen, die aus Acyllactamgruppen entstanden sind. Die getrennte Bestimmung der Ammonium- und Amidiniumgruppen erfolgte durch Titration der mit Quecksilberacetat freigesetzten basischen Gruppen. Zunächst wurde die Gesamtbasizität mit Perchlorsäure ermittelt, anschließend wurden die Aminogruppen selektiv acetyliert und die dabei unverändert gebliebenen Amidingruppen durch erneute Titration bestimmt. Die Aminogruppen ergeben sich dann aus der Differenz[10].

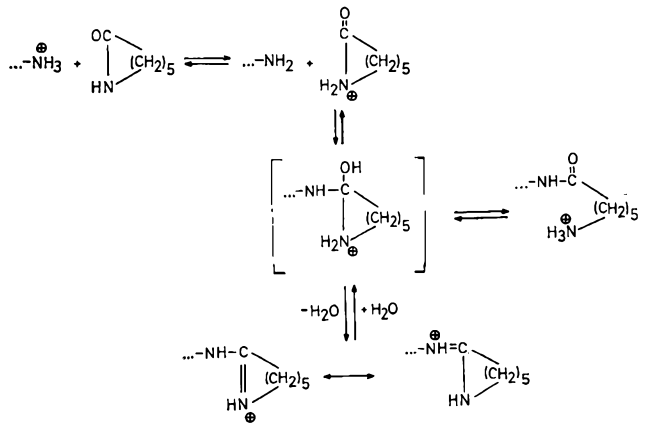
Dabei zeigte es sich, daß im Oligomerenbereich am Anfang das Verhältnis von Ammonium- zu Acyllactam-Endgruppen unterhalb 200 °C annähernd konstant und gleich 1 ist. Außerdem ist die Summe der Konzentrationen von unverbrauchtem Initiator und entweder Acyllactam- oder Ammoniumgruppen gleich der Initiatoranfangskonzentration. Das bedeutet also, daß jedes Initiatormolekül zur Bildung von einer Kette mit je einer Ammonium- und Acyllactam-Endgruppe führt, was den vorgeschlagenen Mechanismus der Startreaktion auch quantitativ bestätigt[6].

Abweichungen von diesen Verhältnissen, und zwar in erheblichem Ausmaß, ergeben sich schon nach kurzer Reaktionszeit und besonders bei höheren Temperaturen. Dabei verschwinden sowohl Ammonium- als auch Acyllactamgruppen[19,6]. Dies führt zu einem raschen Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit schon bei mäßigen Umsätzen, einem typischen Kennzeichen der kationischen Polymerisation mit starken Säuren[5,9,12]. Zur Erklärung ist die von Schlack[20] und Bertalan[27] nachgewiesene Bildung von Amidingruppen zu nennen. Ihren Mechanismus haben wir in Modellreaktionen an aromatischen Aminoacyl-lactamen aufgeklärt, bei denen eine Zwischenstufe isoliert werden kann[21].

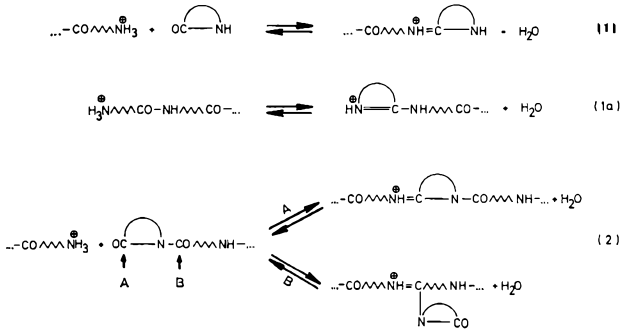
Daraus ergibt sich, daß bei der Reaktion von Ammoniumgruppen mit Lactam, d.h. bei der Kettenwachstumsreaktion, zunächst ein Protonenübergang unter Bildung eines Lactamkations stattfindet, natürlich nur in geringer Konzentration. Dieses Lactamkation kann nunmehr auf das gebildete freie Amin acylierend wirken[5]. Dabei entsteht – wie bei allen Carbonylreaktionen – zunächst ein tetraedrisches Additionsprodukt («Cyclol»), dessen Reaktivität entscheidend für den Polymerisationsverlauf ist. Es reagiert nämlich sowohl unter Kettenwachstum als auch unter Wasserabspaltung zum Amidin.

Diese Reaktionsfolge kann natürlich auch zur Erklärung der Initiatorwirkung, des Kettenwachstums und der Amidinbildung bei der Polymerisation mit Aminsalzen und bei der hydrolytischen Polymerisation dienen[10,26]. Aus Formelschema 6

Schema 5. Kettenwachstum und Amidinbildung bei der kationischen Lactam-Polymerisation



Schema 6. Wege der Amidin- und Acylamidinbildung bei der kationischen Lactam-Polymerisation



gehen die Bruttoreaktionen der verschiedenen Wege zur Amidinbildung hervor. Die von Schlack[20] nachgewiesene Einrollungsreaktion vom Kettenende her ist in Gl. (1a) aufgeführt. Sie stellt einfach den intramolekularen Spezialfall der Amidinbildung dar. Während des Kettenwachstums dürfte sie aber keine große Rolle spielen, da Amidine schon zu Beginn entstehen und nicht erst aus den Endgruppen der Polymeren. Nach erfolgter Polymerisation führt sie aber zum Umsatz noch vorhandener Ammoniumgruppen.

Die analoge Reaktion von Ammoniumgruppen mit Acyllactamen (statt mit freiem Lactam) geht aus Gl. (2) hervor. Sie verläuft unter Bildung verschiedener Acylamidine, je nachdem an welcher Carbonylgruppe der Angriff stattfindet. Die Acylamidingruppen finden sich also innerhalb der Kette, zum Teil auch als Verzweigungen mit C-terminalen Lactamcarbonylgruppen.

Dieser Reaktionstyp wurde von uns[22,23] erstmals in Modellreaktionen nachgewiesen. α-Aminoacyl-lactame zyklisieren auf Grund der idealen räumlichen Nachbarschaft von Ammoniumgruppe und Lactamcarbonyl schon bei Raumtemperatur. Auch hier spalten die intermediär entstandenen tetraedrischen Zwischenprodukte vom Cycloltyp Wasser ab unter Bildung von bizyklischen Acylamidinen (mit der Struktur von Imidazolonen). Außerdem haben wir gefunden[23], daß β-Aminoacyl-lactame nebeneinander Cyclo-diamide (entsprechend dem Kettenwachstum) und Tetrahydropyrimidone (entsprechend der Acylamidinbildung) liefern.

Wie sich bei diesen Untersuchungen zeigte, werden solche Acylamidine leicht hydrolytisch gespalten, wobei Amidincarbonsäuren entstehen. Bei der kationischen Lactampolymerisation führt diese Reaktion zur vermehrten Amidinsalzbildung, während Acylamidinsalze nach einiger Zeit nur noch in geringer Konzentration vorhanden sind.

Bei der quantitativen Verfolgung der Bildung N-terminaler Endgruppen während der Polymerisation treten also nicht, wie früher angenommen, ausschließlich Aminsalze auf, sondern in großen Mengen auch Amidinsalze[19]. Ihr Verhältnis ist von der Temperatur und der Initiatorkonzentration abhängig; deren Zunahme erhöht die Amidinkonzentration auf Kosten der Aminogruppen enorm. Bei 256 °C überwiegen die Amidine schon nach wenigen Minuten; später liegen N-terminal sogar fast ausschließlich Amidingruppen vor (Abb. 2).

Dies gilt auch für tiefere Temperaturen, wenn auch erst nach längeren Reaktionszeiten. Ganz entsprechend sinkt die Aminsalz-Konzentration stark ab. Amidine wurden bisher bei Endgruppentitrationen überhaupt nicht gefunden, weil sie so stark basisch sind, daß ihre Hydrochloride nicht einmal mit NaOH (oder quartären Ammoniumhydroxyden) titriert werden können.

Die Amidinbildung ist nun für die starke Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit verantwortlich[5,6,10,19]. Auf Grund der hohen Basizität der Amidine können ihre Hydrochloride nur sehr schwierig Protonen auf das Lactam unter Bildung des Lactamkations übertragen, wie dies bei Aminsalzen zur Auslösung der Polymerisation erfolgt. Tatsächlich können oligomere Amidinsalze die Lactam-Polymerisation nur mit extrem geringer Geschwindigkeit initiieren[6].

Das bei der Amidinbildung abgespaltene Wasser, das in einer dem Initiator fast äquivalenten Menge entsteht, verursacht dann hydrolytische Vorgänge, und zwar von Anfang an. Es greift Acyllactame, Acylamidine und auch Lactamsalze an unter Bildung von Carboxylgruppen, so daß die Konzentration dieser drei Gruppen ganz erheblich abnimmt.

Abb. 3 zeigt, daß Carboxylgruppen tatsächlich schon nach kurzer Zeit in hoher Konzentration gebildet werden, und zwar – entsprechend ihrer Entstehung – in einer den vorhandenen Amidingruppen äquivalenten Menge. Auch dies steht im Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen, nach denen Carboxylgruppen im Polymeren kaum vorhanden sein sollten.

Die Carboxylgruppen können nun ihrerseits als Initiatoren eine weitere Lactam-Polymerisation auslösen. Und

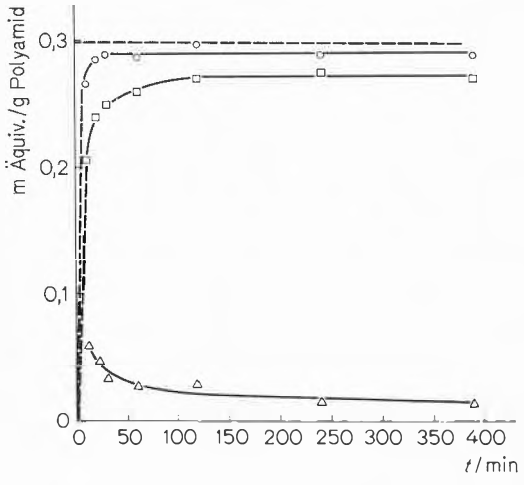
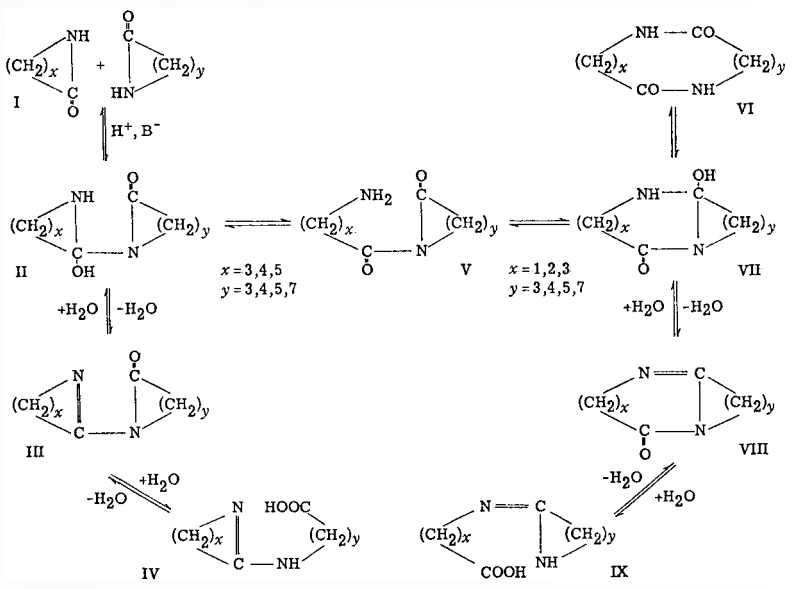


Abb. 2. Konzentrationsänderung der N-terminalen Endgruppen. Initiator: $3{,}54 \cdot 10^{-2}$ mol CL·HCl/mol CL. T = 256 °C. ○ N-terminale Gruppen, □ Amidin·HCl-Gruppen, △ Amin·HCl-Gruppen, --- Initiatoranfangskonzentration. Entnommen aus *Makromol. Chem. 172* (1973) 249, mit Genehmigung des Verlags Hüthig & Wepf, Basel

Schema 7. Reaktionen von ω-Aminoacyl-lactamen



schließlich kann nach längerer Polymerisationszeit auch hydrolytische Polymerisation eintreten. Dies ergibt sich aus Abb. 4 aus der Zunahme der N-terminalen Gruppen über die Initiatoranfangskonzentration hinaus (die gestrichelte Linie), die nur durch die Neubildung eines weiteren Initiators, nämlich von Wasser, erklärt werden

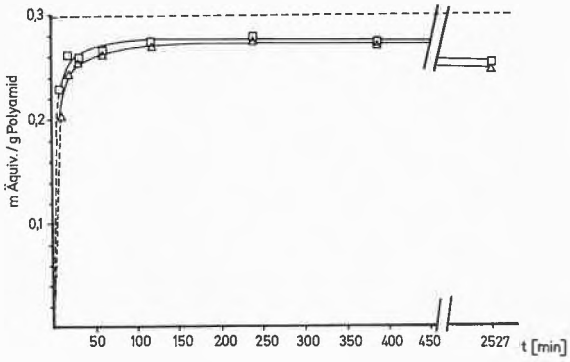


Abb. 3. Konzentrationsänderung der Carboxyl- und Amidingruppen. Initiator: $3{,}54 \cdot 10^{-2}$ mol CL·HCl/mol CL. $T = 256\,°C$. □ Carboxylgruppen, △ Amidin·HCl-Gruppen, – – – Initiatoranfangskonzentration. Entnommen aus *Makromol. Chem. 175* (1974), im Druck, mit Genehmigung des Verlags Hüthig & Wepf, Basel

kann. So lassen sich nun erstmals die komplizierten kinetischen Kurven der kationischen Polymerisation deuten, z. B. auch die Wendepunktskinetik mit dem Abfall und Wiederanstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in späteren Stadien der Polymerisation.

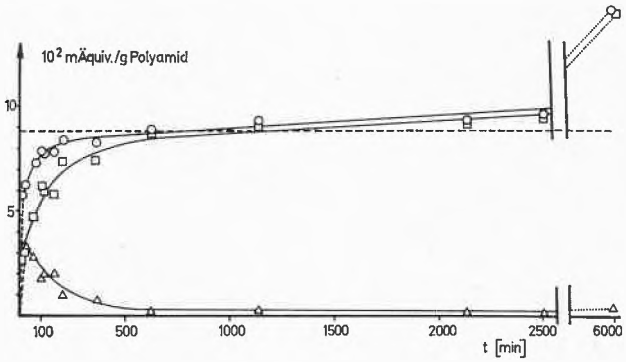


Abb. 4. Konzentrationsänderung der N-terminalen Endgruppen. Initiator: 10^{-2} mol CL·HCl/mol CL. $T = 216\,°C$. ○ N-terminale Gruppen, □ Amidin·HCl-Gruppen, △ Amin·HCl-Gruppen, – – – Initiatoranfangskonzentration. Entnommen aus *Makromol. Chem. 175* (1974), im Druck, mit Genehmigung des Verlags Hüthig & Wepf, Basel

Durch kinetische Messungen läßt sich auch die Frage beantworten, auf welchem Wege das Kettenwachstum hauptsächlich stattfindet, durch Reaktion der Ammoniumgruppen mit Acyllactamen oder aber mit freiem Lactam. Die Amidinkonzentration stellt nämlich ein Maß für den Anteil beider Reaktionen an der Polymerenbildung dar unter der plausiblen Voraussetzung, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Kettenwachstum und Amidinbildung bei beiden Reaktionen etwa konstant ist.

Amidine können sich aber nur bei der Säure-Polymerisation aus Acyllactamen bilden, nicht dagegen bei der Aminsalz-Polymerisation, weil Acyllactame hier überhaupt nicht entstehen. Dies geht aus der negativen Hydroxamsäurereaktion der entsprechenden Oligomeren und Polymeren[15] sowie aus der Polymerisationskinetik[24] hervor, die eine von der HCl-Polymerisation abweichende Reaktionsordnung zeigt. Bei der Aminsalz-Polymerisation kann das Kettenwachstum also nur durch Reaktion der Ammoniumgruppen mit freiem Lactam erfolgen.

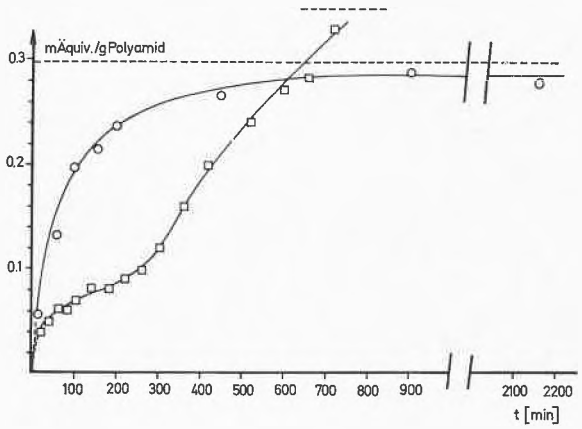


Abb. 5. Konzentrationsänderung der Amidinhydrochlorid-Gruppen. ○ Initiator: CL·HCl ($3{,}54 \cdot 10^{-2}$ mol/mol CL); $T = 216\,°C$. □ Initiator: $C_4H_9NH_2 \cdot HCl$ ($4 \cdot 10^{-2}$ mol/mol CL); $T = 220\,°C$. – – – Initiatoranfangskonzentrationen. Entnommen aus *Makromol. Chem. 175* (1974), im Druck, mit Genehmigung des Verlags Hüthig & Wepf, Basel

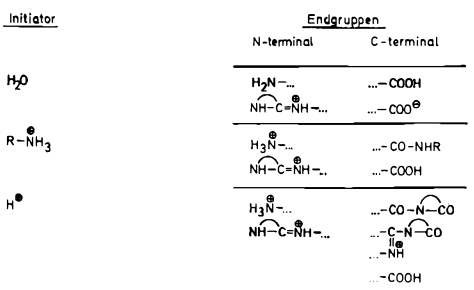
In Abb. 5 wird die Amidinkonzentration während des Reaktionsverlaufs bei beiden Polymerisationstypen verglichen. Der deutlich größere Amidingehalt bei der HCl-Polymerisation kann demnach nur aus Acyllactamen stammen. Er weist auf die größere Reaktionsgeschwindigkeit dieser Gruppen mit Ammoniumgruppen hin und gleichzeitig auch auf den größeren Anteil dieser Reaktion am Kettenwachstum. Ihr Beitrag hängt allerdings von der Temperatur und der Initiatorkonzentration ab. Bei höheren Temperaturen findet stärkere Amidinbildung und damit stärkere Hydrolyse der Acyllactamgruppen statt, so daß ihr Anteil am Kettenwachstum zurückgeht.

4 Übersicht

Das Formelschema 8 gibt eine Zusammenstellung der bei der kationischen Lactam-Polymerisation gebildeten Endgruppen.

Bei der Säure-Polymerisation entstehen N-terminal Ammonium- und Amidiniumgruppen, C-terminal Acyllactam- und Acylamidiniumreste, deren Hydrolyse zu Carboxylgruppen führt. Zum Vergleich sind auch die beiden anderen Typen der kationischen Polymerisation aufgeführt: die Aminsalz-Polymerisation, die in Kinetik und Mechanismus der Säure-Polymerisation stark ähnelt, allerdings ohne die Bildung von Acyllactam-

Schema 8. Die Arten der kationischen Lactam-Polymerisation



Gruppen, und die hydrolytische Polymerisation, bei der das Kettenwachstum ebenfalls an endständigen Ammoniumionen erfolgt[1, 2]. Unterschiede zwischen den drei kationischen Polymerisationstypen liegen dann in der Initiierung und in den dabei gebildeten Endgruppen, die zu unterschiedlichen Folgereaktionen führen können.

Initiierung und Kettenwachstum werden in allen Fällen durch Lactamkationen hervorgerufen, die auf Grund ihrer hohen acylierenden Eigenschaften mit dem jeweils nucleophilsten Bestandteil des Reaktionsgemisches reagieren.

Bei der durch wasserfreie Säuren ausgelösten Polymerisation wird freies Lactam acyliert unter Bildung von Aminoacyllactam, bei der Aminsalz-Polymerisation das zugrunde liegende Amin zum Aminocarbonsäureamid und bei der hydrolytischen Polymerisation Wasser unter Bildung der Aminocarbonsäure. Alle Aminoverbindungen entstehen in Form der Ammoniumsalze.

Beim Kettenwachstum erfolgt zunächst ein Protonenübergang von der Ammoniumgruppe der bei der Initiierung entstandenen Verbindungen auf das Lactam (oder Acyllactam) unter Bildung von Lactam- (bzw. Acyllactam-)Kationen, die nunmehr auf das entstandene Amin unter Regenerierung der Ammoniumgruppe acylierend wirken. Daneben entstehen aus dem zunächst gebildeten tetraedrischen Additionsprodukt in großen Mengen Amidine (bzw. Acylamidine). Das hierbei abgespaltene Wasser hydrolysiert anschließend Acyllactam- und Acylamidingruppen sowie Lactamkationen, so daß Carboxylgruppen in hoher Konzentration entstehen. Sie können nicht nur mit Aminogruppen die bekannte Polykondensationsreaktion eingehen, sondern reagieren auch mit freien Amidingruppen mit großer Geschwindigkeit unter Bildung von Amidgruppen, eine Reaktion, die besonders bei der hydrolytischen Polymerisation größere Bedeutung besitzen sollte[25, 26].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für materielle Unterstützung. M.R. dankt der Farbwerke Hoechst AG für die Gewährung des Karl-Winnacker-Stipendiums.

Literaturverzeichnis

1 F. Wiloth, *Z. physik. Chem. 11* (1958) 78 und vorangehende Arbeiten.
2 P. H. Hermans, D. Heikens und P. F. van Velden, *J. Polymer Sci. 30* (1958) 81; D. Heikens, P. H. Hermanns und G. M. van der Want, *J. Polymer Sci. 44* (1960) 437.
3 O. Wichterle, J. Šebenda und J. Králicek, *Fortschr. Hochpolym. Forsch. 2* (1961) 578; J. Šebenda und J. Králicek, *Coll. Czech. Chem. Commun. 23* (1958) 766.
4 J. Šebenda, *J. Macromol. Sci.-Chem. A 6* (1972) 1145.
5 M. Rothe, G. Reinisch und W. Jaeger, *Faserforsch. 12* (1961) 448; M. Rothe, G. Reinisch, W. Jaeger und I. Schopov, *Makromol. Chem. 54* (1962) 183; M. Rothe, *Angew. Chem. 80* (1968) 245.
6 M. Rothe, H. Boenisch und D. Essig, *Makromol. Chem. 91* (1966) 24; M. Rothe und J. Mazánek, *Makromol. Chem. 145* (1971) 197; D. Essig, Diss. Mainz 1965.
7 F. Wiloth, *Makromol. Chem. 27* (1958) 37.
8 H. Yumoto und N. Ogata, *Makromol. Chem. 25* (1957) 71.
9 G. M. van der Want und Ch. A. Kruissink, *J. Polymer Sci. 35* (1959) 119.
10 Z. Csürös, I. Rusznák, G. Bertalan, L. Trézl und J. Körösi, *Makromol. Chem. 137* (1970) 9; Z. Csürös, I. Rusznák, G. Bertalan, P. Anna und J. Körösi, *Makromol. Chem. 160* (1972) 27.
11 T. G. Majury, *J. Polymer Sci. 31* (1958) 383.
12 S. Doubravszky und F. Geleji, *Makromol. Chem. 105* (1967) 261, *110* (1967) 246, *113* (1968) 270, *143* (1971) 259.
13 M. Rothe, Habilitationsschrift, Universität Halle, 1960.
14 M. Rothe, H. Boenisch und W. Kern, *Makromol. Chem. 67* (1963) 90.
15 M. Rothe und J. Mazánek, unveröffentlichte Versuche.
16 Vgl. R. B. Homer und C. D. Johnson, in *The Chemistry of Amides* (Editor: J. Zabicky), S. 188, Wiley/Interscience, New York 1970.
17 G. Stea, G. B. Gechele, L. Mariani und F. Manescali, *J. Appl. Polymer Sci. 12* (1968) 2697.
18 M. Rothe und G. Bertalan, *Makromol. Chem.*, im Druck.
19 G. Bertalan und M. Rothe, *Makromol. Chem. 172* (1973) 249.
20 P. Schlack, *Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol. 1965*, 9; P. Schlack und J. Rieker, *Angew. Makromol. Chem. 15* (1970) 203.
21 M. Rothe, T. Tóth und D. Jacob, *Angew. Chem. 83* (1971) 113.
22 M. Rothe, W. Schindler, R. Pudill, T. Tóth und D. Jacob, *Tetrahedron Letters 1969*, 5127.
23 M. Rothe, I. Rothe, T. Tóth und K.-D. Steffen, in «Peptides», *Proceedings of the 8th European Peptide Symposium, Noordwijk, 1966*, S. 8.
24 S. Doubravszky und F. Geleji, *Makromol. Chem. 110* (1967) 257.
25 P. Cefelin, E. Sittler und O. Wichterle, *Coll. Czech. Chem. Commun. 25* (1960) 2522.
26 Z. Csürös, I. Rusznák, G. Bertalan und J. Körösi, *Makromol. Chem. 137* (1970) 17.
27 Z. Csürös, G. Bertalan, J. Nagy, L. Trézl und J. Körösi, *IUPAC Symposium, Prag, 1965, Preprint 403; J. Polymer Sci.*, Part C, *16* (1968) 3175.



IV Elastomere

Probleme der Entwicklung neuer Elastomerer und ihre Einführung in die Praxis

Von W. Graulich*

Summary

Rubber as a material is characterized by a unique combination of physical properties. Along with the development of synthetic rubbers the fundamentals of rubber technology have changed only little. Large areas of rubber technology remain oriented to natural rubber. Monomer and structure of the polymer chain are of deciding importance since properties of the final rubber article and technology leave a narrow margin only. The question of basic raw material of monomer production and of polymerization process determine the course of development. The success of a new synthetic rubber is subject to its processing properties nowadays. In spite of significant progress in the field of rheology processing behavior cannot be predicted exactly by measurement of plain physical data. Processability has to be rated in technical scale experiments using the original equipment of the rubber industry. By this the development of new elastomers becomes expensive and risky.

1. Einführung

Gummi als Werkstoff ist charakterisiert durch eine ungewöhnliche Kombination physikalischer Eigenschaften: hohe Elastizität bei geringer Härte sowie gute Festigkeit bei extrem hoher Bruchdehnung, Abb. 1.

Diese merkwürdige Eigenschaftskombination hatte zur Folge, daß der Verbrauch an diesem Werkstoff im wesentlichen mit der technisch-wirtschaftlichen Entwicklung – insbesondere der Automobilentwicklung – gewachsen ist (Abb. 2). Zunächst haben die neuen synthetischen Elastomeren die Lücke zwischen dem rasch steigenden Bedarf und dem Naturkautschukangebot gefüllt. Später kam in steigendem Maße die gegenseitige Substitution von Elastomeren hinzu, wogegen eine Verdrängung von anderen Werkstoffen kaum stattfand. Darin zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zu dem Gebiet der Thermoplasten und der Fasern: hier wurde z. B. Papier durch Polyäthylen oder Wolle durch Polyacrylnitril verdrängt. In der starken gegenseitigen Substitution der Elastomeren liegt zugleich eine Chance und ein beträchtliches Risiko, worauf wir im letzten Kapitel zurückkommen.

* Dr. W. Graulich
Technischer Leiter Kautschuk-Sparte
Farbenfabriken Bayer AG
D-509 Leverkusen-Bayerwerk

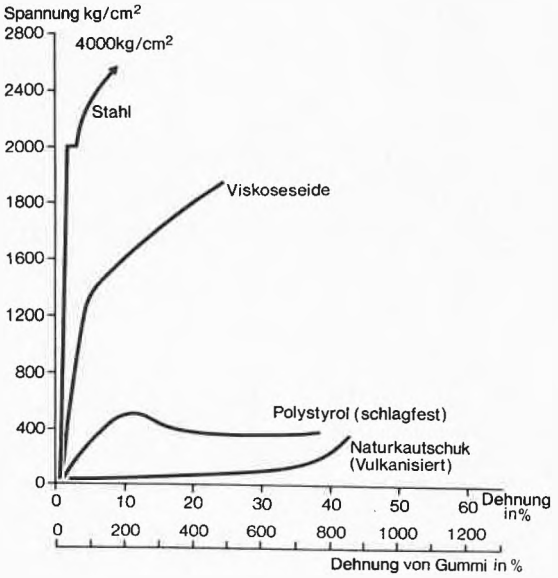


Abb. 1. Zug-Dehnungs-Diagramm von Stahl, Viscoseseide (Rayon), Polystyrol und vulkanisiertem Naturkautschuk

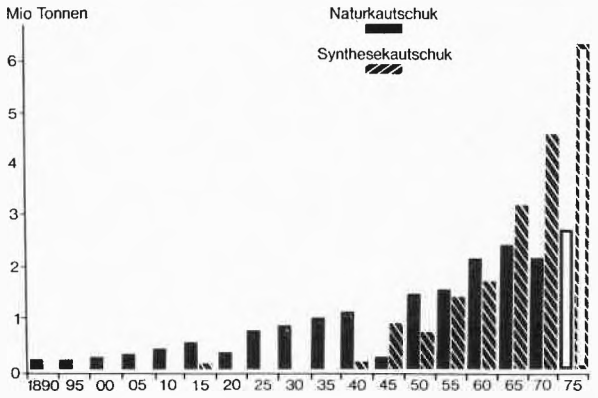


Abb. 2. Entwicklung des Welt-Kautschukverbrauchs und die Dekkung dieses Bedarfs durch Natur- und Synthesekautschuk für die Zeit von 1890 bis 1970

Die Eigenschaftskombination des Werkstoffs Gummi[1] wird am besten realisiert durch ein weitmaschiges dreidimensionales Netzwerk aus weitgehend unpolaren Kohlenwasserstoffsegmenten hoher Beweglichkeit (Abb. 3).

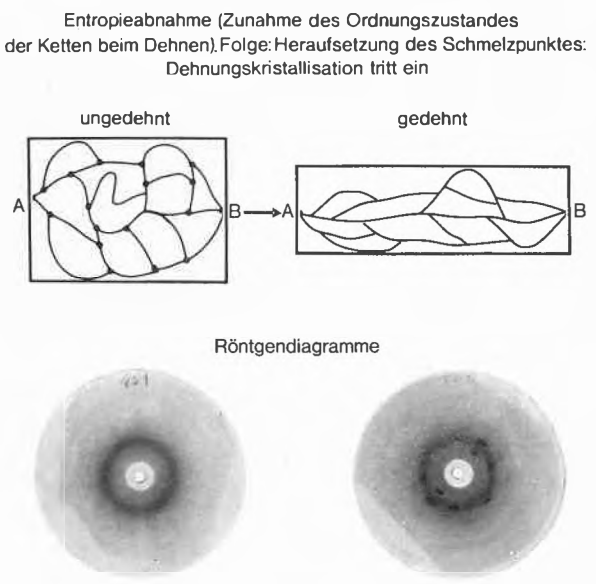


Abb. 3. Netzwerk von vulkanisiertem Kautschuk in ungedehntem und gedehntem Zustand. Das Röntgendiagramm des gedehnten Naturkautschukvulkanisates (unten rechts) zeigt deutlich die Dehnungskristallisation. – *Die Entropieabnahme ist die Ursache der Elastizität aller Kautschuke. Dehnungskristallisation tritt nur auf, wenn die Kettenmoleküle auf Grund ihres regelmäßigen Aufbaus kristallisieren können*

Besonders gute Gummieigenschaften erhält man durch innige Mischung langer, weitgehend linearer Kautschukmoleküle mit verstärkenden Füllstoffen.

In der Natur findet sich nur ein einziger hochmolekularer Kohlenwasserstoff, der die Voraussetzungen für diesen Werkstoff mitbringt: Naturkautschuk – chemisch *cis*-1,4-Polyisopren vom Molekulargewicht 1 bis 10 Millionen. Aber selbst dieser Stoff gibt als solcher noch keineswegs einen brauchbaren Werkstoff, wenn wir einmal von den Gummibällen der Azteken absehen. Techniker und Chemiker mußten lernen:

1. die Formgebung des Rohproduktes Naturkautschuk zu beherrschen. Der sehr hochmolekulare Naturkautschuk läßt sich kaum thermoplastisch verformen. Es war deshalb für die Entwicklung der Gummitechnologie ein entscheidender Schritt, als *Hancock* 1819 fand, daß durch mechanische Behandlung – «Mastikation» – das Molekulargewicht soweit erniedrigt werden kann, daß eine thermoplastische Verformung möglich ist;
2. aus dem verformten Naturkautschuk ein optimales dreidimensionales Netzwerk mit extrem hohem Molgewicht herzustellen[2]. Diese Vernetzung der linearen Polyisoprenmoleküle – weit überwiegend mit Schwefel – «Vulkanisation» – wurde zuerst von *Charles Goodyear* in seinem Patent vom 15. Juni 1844 und von *Thomas Hancock* 1843 beschrieben.

Nach Lösung dieser beiden entscheidenden Probleme erwies sich der Naturkautschuk als *der* Rohstoff für den Werkstoff Gummi. Die Entwicklungsphasen der großen Synthesekautschuke – und nur diese werden hier besprochen – sind deshalb im Kontext mit dem Schicksal des Naturkautschuks zu sehen.

Ohne den Naturkautschuk wäre die Motorisierung nicht in Gang gekommen. Ohne Motorisierung ist der schnelle Aufstieg des Kautschuks nicht denkbar. Mit der ersten Ausbreitung der Motorisierung zeigten sich chnell die gravierenden Mängel dieses Rohstoffs:

1. die Mengen waren und sind bei der rasch steigenden Motorisierung nicht ausreichend, die Preise stiegen entsprechend stark, und die Qualität schwankte beträchtlich;
2. der aus Naturkautschuk hergestellte Gummi ist anfällig gegen Alterung, er quillt stark im Kontakt mit Benzin und Öl, und er ist leicht brennbar.

Gegen diese Mängel hat sich dann auch die Entwicklung der großen Synthesekautschuke gerichtet.

2. Rohstoffbasis, Monomere

Jeder Synthesekautschuk ist aus gesamtwirtschaftlichen und – wie wir alle wissen – auch aus strategischen Gründen so gut oder so schlecht wie seine Verfügbarkeit; das gilt notwendig auch für die Rohstoffbasis der Monomeren.

Zur Herstellung eines Werkstoffs mit den typischen Gummieigenschaften ist nur eine kleine Gruppe von Makromolekülen geeignet, entsprechend begrenzt ist die Auswahl der niedermolekularen Grundbausteine, aus denen die Makromoleküle aufgebaut werden müssen.

Schon seit 1860 *(G. Williams* in England) wußte man, daß der Grundbaustein des Naturkautschuks Isopren ist. Für Isopren gab es aber keine technisch brauchbare Synthese. Die Forschung konzentrierte sich deshalb auf die nächsten «Nachbarn» des Isoprens: das methylgruppenreichere Dimethylbutadien und das um eine CH_3-Gruppe ärmere Butadien.

Die erste Rohstoffquelle für die beiden Grundbausteine Dimethylbutadien und Butadien waren Kohlehydrate. Abb. 4 zeigt den Weg zum Dimethylbutadien. Butadien wurde gewonnen aus dem Äthanol der normalen alkoholischen Gärung über Acetaldehyd und Aldol[3]. Der Weg von den Kohlehydraten ist nach heutigen Maßstäben völlig unwirtschaftlich. Das Dimethylbutadien wurde polymerisiert, indem man es sich selbst überließ, und aus dem so erhaltenen hochmolekularen Stoff wurden Gummiartikel – sogar Autoreifen – hergestellt, Abb. 5.

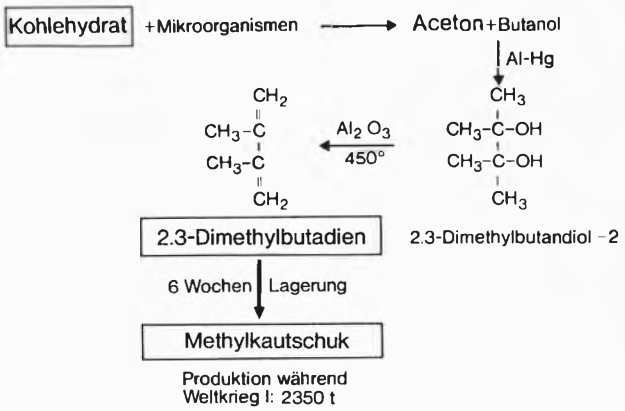


Abb. 4. Produktion des ersten Synthesekautschuks (Methylkautschuk) aus Kohlehydraten, 1910 bis 1918 in Leverkusen

Der Kautschuk wurde im Ersten Weltkrieg in Leverkusen produziert (insgesamt 2350 t) und erhielt – weil er eine Methylgruppe pro Grundmolekül mehr als der Naturkautschuk enthielt – den etwas anspruchsvollen Namen Methylkautschuk. Tatsächlich waren die Unterschiede in der Qualität des Methylgummis im Vergleich zum Naturgummi größer, als die Differenz einer CH_3-Gruppe vermuten läßt. Immerhin, der erste Synthesekautschuk war geschaffen. Zucker war auch die erste Basis für Butadien. Dieses Monomer sollte in der Folgezeit dem Synthesekautschuk zum Durchbruch verhelfen[4].



Abb. 5. Das Auto von Kaiser Wilhelm II. mit Reifen aus Methylkautschuk

In den 30er Jahren wurde die Kohle als Rohstoffbasis für die Grundbausteine verschiedener großer Synthesekautschuke erschlossen, Abb. 6. Besonders das Acetylen erwies sich als vielseitiges Schlüsselprodukt. Nicht nur für Butadien, sondern auch für 2-Chlorbutadien («Chloropren») wurden großtechnische Verfahren entwickelt. Acrylnitril aus Acetylen und Blausäure und Styrol aus dem Benzol des Steinkohlen-Destillats sind zwar für sich allein kein Grundbaustein für Kautschukmoleküle, sie spielten aber als Comonomere eine entscheidende Rolle.

Nur ein Jahrzehnt später – in den 40er Jahren – begann die Erschließung von zwei neuen Rohstoffbasen für die Elastomerbausteine: Erdgas und Erdöl.

So erstaunlich es heute klingen mag, der erste großtechnische Einsatz von Erdgas zur Erzeugung der Elastomerbausteine erfolgte nicht in den USA, sondern in Deutschland. Die Chemischen Werke Hüls erzeugten im Lichtbogen aus Erdgas Acetylen, das dann nach dem 4-Stufen-Verfahren (Abb. 6) weiterverarbeitet wurde.

Der große Durchbruch erfolgte jedoch in den USA: hier standen – insbesondere in Texas und Louisiana – große Mengen «nassen» Erdgases zur Verfügung. Vor der Einspeisung in das Verteilernetz mußten die nassen – d.h. leicht kondensierbaren – Bestandteile wie Butan und Buten abgetrennt werden. Ausgehend von diesem Kondensat entwickelten Standard Oil und Dow ein Dehydrierungsverfahren von *n*-Buten zu Butadien. 1955 wurden bereits ⅔ des Butadiens auf diesem Wege hergestellt. Später – als die Basis Buten für den steigenden Butadienbedarf zu schmal wurde, kam das Verfahren zur Dehydrierung von *n*-Butan, das 2-Stufen-Verfahren von Phillips Petroleum und das Einstufenverfahren von Houdry hinzu. Noch heute werden auf Basis *n*-Butan und *n*-Buten in den USA 75% des Butadiens gewonnen.

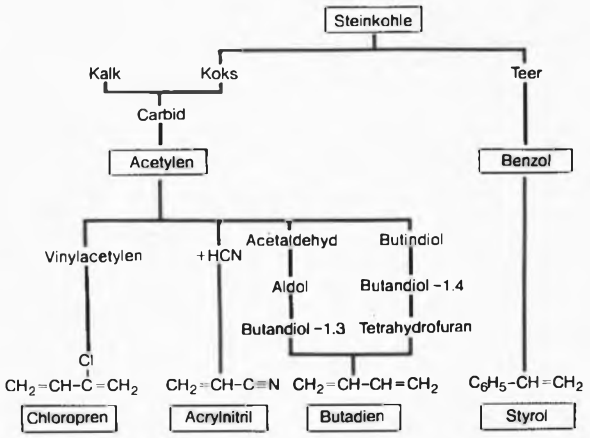


Abb. 6. Die Produktion von Monomeren für Synthesekautschuke, ausgehend von Kohle

Völlig verschieden verlief die Entwicklung in Europa. Sowohl süd- wie nordeuropäisches Erdgas enthält Methan, aber kaum höhere Kohlenwasserstoffe. Als Ausgangsmaterial kam also nur das leicht zu transportierende Erdöl in Frage. Da ferner in Europa ein großer Bedarf an leichtem und schwerem Heizöl – verglichen

mit Benzin – bestand, hat sich weithin die Leichtbenzinfraktion, Naphtha, als Ausgangsmaterial für die Grundbausteine durchgesetzt. Dazu ist es nötig, die Naphtha-Kohlenwasserstoffe mit 8 bis 12 C-Atomen in kleinere Bruchstücke thermisch zu zerlegen – zu «crakken».

Das petrochemische Crackverfahren[5] als Basis für die Synthesekautschuke in Europa und Japan hat wesentlich die technisch-wirtschaftlichen Voraussetzungen für die Synthese neuer Elastomerer und ihre Einführung in die Praxis verändert. Worin bestehen diese wesentlichen Änderungen, und wie wirken sie sich aus? Die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen ist – wie der Name Cracken schon sagt – keine gezielte chemische Synthese; vielmehr bildet sich nach den Gesetzen der Thermodynamik eine große Zahl verschiedener chemischer Substanzen. Dabei werden auch Grundbausteine in technischer Menge zugänglich, die vorher nicht wirtschaftlich herzustellen waren: Isopren (als Ausgangsmaterial für den «synthetischen» Naturkautschuk) und Cyclopenten, das Monomer für den TPR-Kautschuk. Die Mengenverhältnisse der aus dem Crackverfahren erhaltenen Stoffe lassen sich durch den Einsatzstoff und vor allem durch die Verfahrensbedingungen nur relativ wenig beeinflussen.

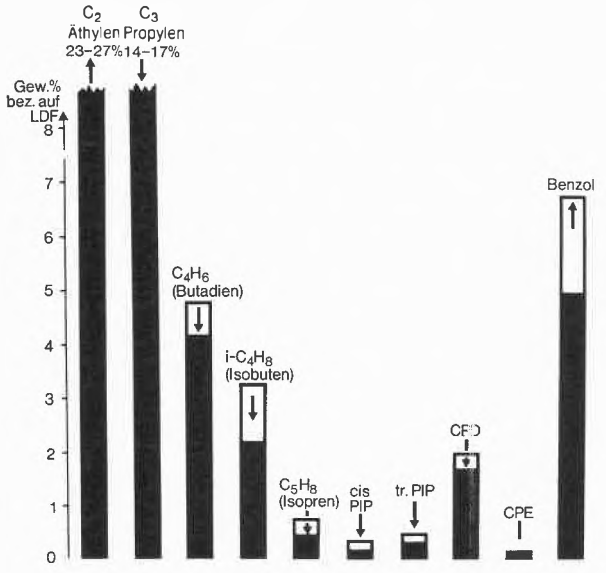


Abb. 7. Crackprodukte aus Leichtbenzin (Siedebereich 40 bis 160 °C) bei milden und scharfen Bedingungen der thermischen Spaltung. Die Pfeile geben die Richtung der Änderung an beim Übergang mild → scharf. Abkürzung: PIP = Pentadien-1,3, CPD = Cyclopentadien, CPE = Cyclopenten

Wie Abb. 7 zeigt, sind Äthylen und Propylen bei weitem die größten Produkte. Deren Einsatzgebiet liegt aber wesentlich im Kunststoffbereich. Der Elastomerenbaustein Butadien wurde bei rasch steigendem Äthylenverbrauch zu einem Zwangsanfallprodukt bei der Äthylenproduktion. Allerdings wird der Zusammenhang noch kompliziert durch den steigenden Einsatz von Butadien außerhalb des Kautschukbereichs, bei schlagfestem Polystyrol, dem Zweiphasenkunststoff ABS und bei den Bindern.

Solche gegenseitigen Abhängigkeiten bestehen auch innerhalb der einzelnen Fraktionen des Crackgemisches. Betrachten wir z. B. die C_5-Fraktion: Entschließt man sich zur Isolierung des Isoprens, so stellt sich aus wirtschaftlichen und technischen Gründen sofort die Frage nach einer Isolierung und optimalen Verwertung der anderen Bestandteile dieser Fraktion: Cyclopenten, Cyclopentadien und Pentadien-1,3. Jedoch sind die zur Verfügung stehenden Mengen dieser Grundbausteine festgelegt; darin liegt eine Herausforderung an den Polymerchemiker, aus diesen Grundbausteinen besonders hochwertige Produkte herzustellen.

Am Anfang der Entwicklung eines großen Synthesekautschuks steht heute wie vor fünfzig Jahren die Frage nach der Rohstoffbasis. Das Problem selbst hat sich allerdings stark verlagert vom chemisch-wissenschaftlichen in den wirtschaftlich-technischen Bereich.

3. Kautschuksynthese, Polymerisation

Aus den Grundbausteinen sind in einer Polyreaktion die weitgehend linearen Kettenmoleküle aufzubauen, deren durchschnittliches Molekulargewicht zwischen 100000 und 500000 liegen muß. Wie in der Einleitung erklärt, benötigen die Makromoleküle eine hohe Segmentbeweglichkeit im Bereich der Gebrauchstemperatur des fertigen Werkstoffs. Die Beweglichkeit der Kettensegmente darf nicht durch sperrige Seitengruppen oder durch zu starke Kristallisation behindert werden. Deshalb muß die Mikrostruktur entlang der Kettenmoleküle sorgfältig beachtet werden. Wie man aus Abb. 8 ersieht, können aus einem Monomer sowohl ausgezeichnete wie auch unbrauchbare Kautschukmoleküle hergestellt werden.

Butadien als Grundbaustein für die Synthese von Kautschuk verdankt seine überragende Bedeutung nicht nur seiner guten Zugänglichkeit, sondern auch der Tatsache, daß 1,4-verknüpftes Polybutadien eine extrem tiefe Einfriertemperatur besitzt. Diese tiefe Einfriertemperatur erlaubt den Einbau von bis zu 25 % Styrol oder Acrylnitril, ohne daß die charakteristischen Gummieigenschaften verlorengehen. Für die Beurteilung der Kettenbeweglichkeit bzw. des Kristallisationsverhaltens ist außer der Mikrostruktur auch noch die Verteilung, d.h. die Häufigkeit der Strukturelemente bzw. der Monomereinheiten bei Copolymeren entlang jeder Kette und von Kette zu Kette, sowie die Molekulargewichtsverteilung von erheblicher Bedeutung.

Trotz der großen Zahl von Möglichkeiten der Verknüpfung, besonders bei der Kombination von zwei oder gar

drei verschiedenen Grundbausteinen zu einem Makromolekül, verwendet man in der Technik im wesentlichen nur zwei verschiedene Verfahren: die Polymerisation in wäßriger Emulsion mit radikalbildenden Initiatoren und die Polyreaktion in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel mit Hilfe von Organometall- oder Metallkomplexverbindungen. Nur für die Herstellung von Butylkautschuk aus Isobutylen verwendet man Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ.

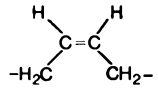
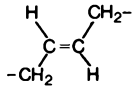
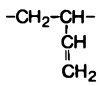
Struktur	Formel	T_g [°C]	T_m [°C]	Kristallgitter
1.4-cis 98–99%		-95°	2°	monoklin
1.4-trans 94%		-83°	145°	pseudo-hexagonal
1.2-syndiotaktisch		-4.5°	156°	orthorhombisch

Abb. 8. Sterisch einheitliches Polybutadien, jedoch mit verschiedener Mikrostruktur: 1,4-*cis*-Polybutadien mit sehr tiefer Glastemperatur und niedrigem Schmelzpunkt ist sehr gut als Elastomer geeignet, 1,4-*trans*-Polybutadien ist trotz der niedrigen Glastemperatur wegen des zu hohen Schmelzpunktes kein Elastomer, dem 1,2-sydiotaktischen Polybutadien fehlen beide Voraussetzungen für ein Elastomer

Der Aufbau von weitgehend linearen Kautschukmolekülen durch radikalische Polymerisationen ist chemisch gesehen recht kompliziert, weil die wachsenden Makromoleküle entlang der Kette eine große Zahl reaktionsfähiger Gruppierungen besitzen. Diese reaktiven Zentren sollen während des Kettenwachstums keinesfalls, aber sehr wohl bei der Vulkanisation in schneller Reaktion ein Netzwerk bilden. Die Entwicklung dieser komplizierten chemischen Synthese zu einem ausgereiften Produktionsverfahren ohne detaillierte Kenntnis des Mechanismus und der Kinetik der Emulsionspolymerisation und mit völlig unzureichender Polymeranalytik ist noch immer *die* große Leistung der technischen Polymerchemie[6]; dies gilt für den Chloroprenkautschuk[7] wie für die Copolymerisate von Butadien mit Styrol (Buna S) und Acrylnitril (Buna N bzw. Perbunan)[8] in gleicher Weise.

Abgesehen von dem sogenannten Zahlen-Buna begann die stürmische Entwicklung der Lösungspolymerisation mit Organometallverbindungen nach der Entdeckung der metallorganischen Komplexkatalysatoren durch *K. Ziegler*. Diese Entwicklung erhielt weiteren Auftrieb durch die Erkenntnis, daß Lithiumalkyle in einer glatt verlaufenden Polyreaktion aus Isopren die Herstellung eines 1,4-*cis*-Polyisoprens ermöglichen. Im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation konnte man nun durch Variation des Katalysatorensystems die Struktur der Kautschukmoleküle in weiten Grenzen ändern. Innerhalb weniger Jahre wurden mehrere neue Polymere mit interessanten Eigenschaften, zumindest im Labormaßstab, hergestellt[9]. Abb. 9 zeigt drei neue Synthesekautschuke und ein zu ihrer Herstellung geeignetes Katalysatorsystem.

Durch die wissenschaftlichen Erkenntnisse der Polymerchemie und die wesentlich verbesserten Methoden der Polymeranalytik wurde die Synthese der neuen Elastomeren wesentlich vereinfacht. Die Verfahrensentwicklung hatte dagegen einige erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden: die bis dahin unbekannte extreme Reinheitsanforderung an Monomer und Lösungsmittel, der rigorose Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und die sichere Handhabung der äußerst reaktionsfähigen Metallalkyle. Neue Analysenverfahren, besonders die Gaschromatographie, haben geholfen, diese Hindernisse in erstaunlich kurzer Zeit zu überwinden.

Mit metallorganischen Mischkatalysatoren auf Basis von Wolfram und Molybdän können auch aus zyklischen Olefinen unter Ringöffnung ungesättigte Polymere aufgebaut werden[10]. Der Aufbau des Polymeren erfolgt nach den Gesetzen der «Olefin-Disproportionierung»[11] – Abb. 10 – im Sinne einer Gleichgewichtsreaktion[12, 13].

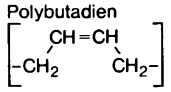
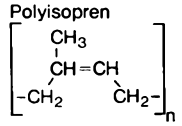
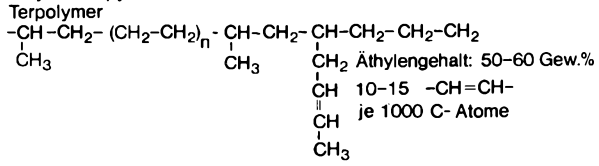
Name, Struktur	Katalysator	Lösungsmittel	cis-Anteil [%]
cis-1.4-Polybutadien 	$TiI_4/Al(C_2H_5)_3$	Benzol	96
cis-1.4-Polyisopren 	$TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$	Hexan	94
Äthylen/Propylen-Terpolymer 	$VOCl_3/Cl_3Al_2(C_2H_5)_3$	Hexan	—

Abb. 9. Wichtige neue Synthesekautschuke, hergestellt mit metallorganischen Mischkatalysatoren

Aus Cyclopenten erhält man nach dem gleichen Prinzip durch «ringöffnende Polymerisation» Polypentenamer (Abb. 11). Beim TPR-Kautschuk, dessen Herstellungsverfahren bei uns entwickelt wurde, liegen die Doppelbindungen zu 80% in der *trans*-Form vor.

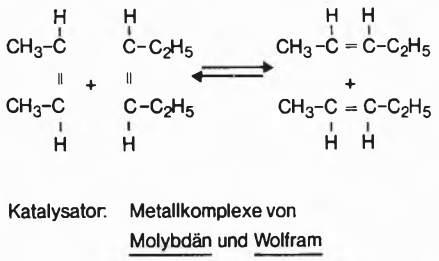


Abb. 10. Disproportionierung von azyklischen Olefinen, als Katalysatoren verwendet man Molybdän- oder Wolframoxid auf Trägern bei etwa 400 °C oder Metallkomplexe des Wolframs oder Molybdäns in Lösung bei Raumtemperatur

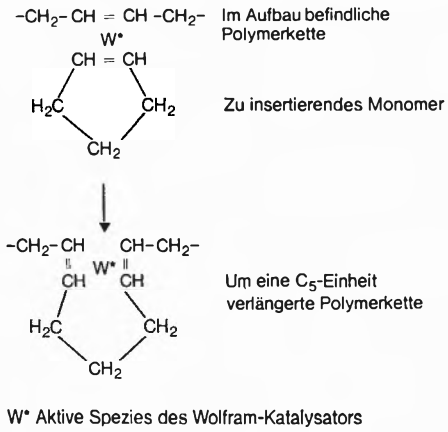


Abb. 11. Wachstumsschritt bei der ringöffnenden Polymerisation des Cyclopentens

Die chemische und technische Entwicklung der «Lösungskautschuke» hat bewiesen, daß die Herstellung von neuen Elastomeren sozusagen nach dem Reißbrett möglich ist: eine große Zahl verschiedener Elastomertypen ist nach wirtschaftlichen Verfahren zum Teil mit eleganten Lösungsvorschlägen zugänglich. Die Ausarbeitung eines optimalen Produktionsverfahrens für ein Elastomer vorgegebener Struktur ist heute in wenigen Jahren möglich – einfallsreiche Forscher und den Einsatz erheblicher finanzieller Mittel vorausgesetzt.

4. Einführung in die Praxis

Der Weg von einem neuen Elastomer bis zum fertigen Gebrauchsgegenstand ist dagegen lang und risikoreich. Bei Gläsern, Metallen und den meisten Thermoplasten bekommt der Hersteller von Gebrauchsgütern mit dem Werkstoff die physikalischen Eigenschaften geliefert. Diese Eigenschaften bleiben bei der weiteren Verarbeitung praktisch unverändert. Der Hersteller von Autoreifen, Dichtungen und Schläuchen dagegen schafft die physikalischen Eigenschaften wie Härte, Elastizität und Bruchdehnung selbst durch den von ihm durchgeführten Netzwerksaufbau. Die Herstellung einer vulkanisationsfähigen Kautschukmischung und die Vulkanisation selbst besteht aus einer Vielzahl von physikalisch-chemischen Vorgängen, die heute noch keineswegs befriedigend geklärt sind.

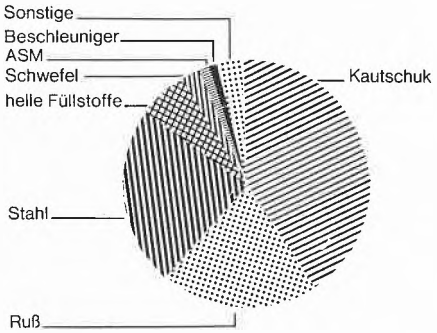


Abb. 12. Die Bestandteile eines Stahlcord-Reifens für Lastwagen. Der Kautschukanteil liegt unter 40 Gew.-%. Die hellen Füllstoffe bestehen zum großen Teil aus hochdisperser Kieselsäure, ASM = Alterungsschutzmittel

Abb. 12 gibt als Beispiel die «Inhaltsstoffe» eines LKW-Reifens moderner Bauart an. In einer großen Zahl verschiedener Verfahrensschritte wird aus diesen Stoffen – der Elastomer-Anteil beträgt z. B. in der Lauffläche nur etwa 35 bis 40 Gew.-% – ein chemisch wie physikalisch anisotroper Körper aufgebaut. Dieser Körper wird in seine endgültige Form gepreßt und in einer *einzigen*, noch dazu komplizierten chemischen Reaktion (in 30 bis 40 Minuten bei 140 bis 150 °C) in ein dreidimensional vernetztes Vielkomponentensystem – gewissermaßen ein Riesenmolekül – verwandelt.

Für die im Markt eingeführten Elastomere sind in jahrelanger sorgfältiger Entwicklungsarbeit viele Beziehungen zwischen Chemie, Physik und Technologie rein empirisch und ermittelt und wenigstens teilweise gesichert. Bei der Beurteilung neuer Elastomerer geht man zunächst von Analogien aus, die auf den Untersuchungen und den Erfahrungen mit bekannten Elastomeren basieren.

Zu den einzelnen Verarbeitungsstufen sind Modellversuche entworfen und standardisiert worden. Unter den Bedingungen dieser Modellversuche wird das neue Elastomer geprüft und mit bekannten Elastomeren verglichen; beispielsweise wird die optimale Vulkanisationsrezeptur für bestimmte Bauelemente eines LKW-Reifens mit verschiedenen Sorten verstärkender Ruße und Öle ermittelt, der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion studiert und die physikalischen Eigenschaften an Probekörpern vor, während und nach einer künstlichen Alterung gemessen. Die Ergebnisse dieser Modellversuche sind häufig recht genau und gut repro-

duzierbar, aber natürlich ist die Wirklichkeit mit dem Modell nicht deckungsgleich. Immerhin geben diese Versuche einen guten Überblick über die potentiellen Einsatzgebiete des neuen Elastomers und seine Vor- und Nachteile gegenüber den zukünftigen Konkurrenten auf dem Kautschukmarkt. Die bis zu diesem Stadium der Entwicklung benötigten Substanzmengen in der Größenordnung 5 bis 50 kg sind zur Not auch mit improvisierten Laborapparaturen relativ einfach herzustellen.

Nach den Ergebnissen der eben skizzierten Modellversuche ist zu entscheiden, ob das neue Elastomer in die erweiterte anwendungstechnische Prüfung genommen werden soll. Ein wichtiges Ziel dieser Prüfung ist die Erfassung und Beurteilung des Verarbeitungsverhaltens, das sich nur sehr unvollkommen in Modellversuchen mit verkleinertem Maßstab charakterisieren läßt. Deshalb ist jetzt eine leistungsfähige Technikumsanlage zur Herstellung des Elastomeren nötig; diese Anlage soll einerseits noch Variationen am molekularen Aufbau des Elastomeren zulassen, gleichzeitig aber auch die ausgewählten Typen praktisch unter den späteren Produktionsbedingungen zu erzeugen gestatten. Ist, wie im Falle des Polypentenamer, das Monomer (Cyclopenten) nicht im Handel erhältlich, so muß eine entsprechende Anlage für das Monomer erstellt und betrieben werden. Auch wenn diese breit angelegten Untersuchungen sich zur Zufriedenheit entwickeln, ist noch keine sichere Prognose über Einsatzgebiete bzw. über den Marktanteil bei einem vorgegebenen Preis möglich. So wurde beispielsweise das 1,4-*cis*-Polybutadien konzipiert und in den Markt eingeführt als ein Produkt, das den Naturkautschuk besonders im LKW-Reifen mit Vorteil ersetzen sollte. Der sehr gute Abriebwiderstand und die guten dynamischen Eigenschaften des Netzwerkes – besonders nach der Alterung – sprachen dafür. Schwierigkeiten in der Verarbeitung ließen sich durch Zusatz von Naturkautschuk beherrschen. Die Praxisversuche mit Polybutadien-haltigen Laufflächen auf LKW-Reifen zeigten jedoch schwerwiegende Nachteile, besonders die gefürchteten Stollenausbrüche. Danach schien das Polybutadien als großer Synthesekautschuk keine rechte Chance mehr zu haben. Auf der Suche nach anderen Einsatzgebieten fand man die erheblichen Vorteile, die der neue Kautschuk im Verschnitt mit SBR in der PKW-Lauffläche bot. Ohne dieses neue Einsatzgebiet hätte das Polybutadien seinen Siegeszug nicht antreten können. Das große Angebot an C_4-Schnitten und damit die fallende Tendenz des Butadien-Preises hat die Nachfrage nach dem Polybutadien wesentlich gefördert.

Auch die Entwicklung des Äthylen-Propylen-Kautschuks gibt ein Beispiel für die Problematik der Entwicklung neuer Elastomerer: «Ein Elastomer auf der Basis von Äthylen und Propylen wird schließlich auch den preiswertesten Synthesekautschuk geben: Der ausgezeichnete Widerstand gegen Oxydation wird teure Stabilisatoren entbehrlich machen. Die guten Vulkanisateigenschaften, auch bei hoher Füllung mit Ruß und Öl, werden den breiten Einsatz im PKW-Reifen bringen.»

Mit diesen plausiblen Argumenten wurde die Markteinführung des neuen Elastomers begleitet. Jedoch: Zum Aufbau eines guten Netzwerks durch Schwefelvulkanisation braucht man relativ teure Termonomere, was die Rohstoffkosten erhöht. Um die hervorragenden Alterungseigenschaften zu erzielen, müssen bei der Isolierung des Elastomers nach der Polymerisation Schwermetallspuren entfernt werden, was die Herstellkosten erhöht. Beim Aufbau von PKW-Reifen zeigen sich erhebliche verarbeitungstechnische Probleme. Deshalb ist dieses neue Elastomer entgegen der Prognose kein Reifenkautschuk geworden; dafür hat es auf vielen Spezialgebieten einen erheblichen technischen Fortschritt gebracht.

Auch die Entwicklung des Polypentenamers ist – wie sollte es anders sein – von den geschilderten Problemen nicht verschont geblieben. Im Gegensatz zu Polybutadien und EPDM ist das Monomer, Cyclopenten, nicht frei auf dem Markt erhältlich. Cyclopenten läßt sich nach einem bei Bayer entwickelten Verfahren aus Dicyclopentadien herstellen. Cyclopenten kann auch in einem kombinierten Verfahren gleichzeitig mit Isopren aus dem C_5-Schnitt gewonnen werden. Beide Verfahren liefern ein hochreines Monomer, das für die Produktion von Polypentenamer gut geeignet ist. Wirtschaftlich gesehen haben beide Verfahren ihre eigenen Vor- und Nachteile.

Die Ausarbeitung des kontinuierlichen Polymerisationsverfahrens ist weitgehend abgeschlossen[14]. Die einzelnen Verfahrensschritte entsprechen in groben Zügen denen für 1,4-*cis*-Polybutadien. Der völlig andersartige Mechanismus der Polymerisation durch Metathese erfordert allerdings eine Reihe wesentlicher verfahrenstechnischer Änderungen. Das erste Stadium der anwendungstechnischen Prüfung ist abgeschlossen. Dabei hat das Polypentenamer eine Reihe sehr interessanter Eigenschaften gezeigt: hohe Festigkeit und gute Klebrigkeit des Kautschuks und der unvulkanisierten Mischungen sowie die Kristallisation unter Dehnung zeigen Analogien zum Naturkautschuk. Die hohe Füllbarkeit mit Ruß und Öl, der ungewöhnlich hohe Widerstand der Polypentenamer-Moleküle gegen thermischen und mechanischen Abbau und die relativ niedrige Strukturfestigkeit und der niedrige Abrieb zeigen eine gewisse Verwandtschaft zum Polybutadien. Die zweite Phase der erweiterten anwendungstechnischen Prüfung ist in vollem Fluß. Hier sind Probleme aufgetreten, an deren Lösung wir zur Zeit intensiv arbeiten; es wäre verfrüht, darüber heute zu berichten.

Nicht nur aus neuen Monomeren wie Cyclopenten wachsen durch neue Erkenntnisse der Polymerchemie neue Elastomere und damit potentiell neue Rohstoffe für die Gummi-Industrie. Auch aus ganz alten Grundbausteinen werden neue Elastomere geschaffen – rich-

tiger gesagt: alte Elastomere wiederentdeckt und nach neuen Erkenntnissen abgewandelt.

Dafür noch ein Beispiel in aller Kürze: Die Polyreaktion von Butadien mit Lithiumalkyl in Gegenwart von Donatoren, z.B. Äthern, liefert Polybutadien mit einem Gehalt an seitenständigen Vinylgruppen von 20 bis 70% nach Wunsch[15]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hoch und die Molgewichtsverteilung extrem eng. Polymere dieser Struktur wurden schon vor vielen Jahren hergestellt und geprüft. Die Prüfergebnisse ließen nichts Gutes hoffen, und die Forscher konzentrierten sich auf die Entwicklung von Polybutadien mit möglichst hohem *cis*-Gehalt.

Die veränderte Rohstoffsituation in der Petrochemie, besonders der empfindliche Mangel an Styrol, neue Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Verarbeitbarkeit und Molgewichtsverteilung und der dringende Wunsch nach PKW-Reifen mit maximal hoher Rutschsicherheit, auch auf Kosten der Verschleißfestigkeit[16], sprechen für ein Polybutadien mit etwa 50% an seitenständigen Vinylgruppen. Mehrere große Synthesekautschukhersteller arbeiten intensiv an diesem Projekt. Auch dieses neue Elastomer bringt neue Probleme und damit eine neue Herausforderung für unsere Wissenschaftler und Techniker.

Literaturverzeichnis

1 L.R.G.Treload, *The Physics of Rubber Elasticity*, 2.Auflage, Oxford University Press, 1967.
2 G.Alliger und I.J.Sjothum, *Vulcanisation of Elastomers*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1963.
3 A.Talalay und M.Mayar, *Synthetic Rubber from Alcohol*, Interscience Publishers, New York 1945.
4 C.Heuck, *Chemiker-Ztg. 94* (1970) 147.
5 A.H.Weiss, *Hydrocarbon Processing 48* (1969) 125.
6 H.Logemann und G.Pampus, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 23* (1970) 479.
7 A.M.Neal und L.R.Mayo, in *Synthetic Rubber*, S.767 (Editor: G.S.Whitby), John Wiley and Sons, Inc., New York 1954.
8 W.Hofmann, *Nitrilkautschuk*, Berliner Union, Stuttgart 1965, englisch in *Rubber Chem. & Techn. 36/37* (1963/1964).
9 J.P.Kennedy und E.G.M.Törnquist, *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, Part II, in *High Polymers* (Editor: H.Mark), Interscience Publishers, New York 1969.
10 G.Natta, G.Dall'Asta und G.Mazzanti, *Angew. Chem. 76* (1964) 765.
11 R.L.Banks und G.C.Baily, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 3* (1964) 179.
12 E.A.Ofstead und N.Calderon, *Makromol. Chem. 154* (1972) 21.
13 G.Pampus und G.Lehnert, *Makromol. Chem.*, im Druck.
14 W.Graulich, W.Swodenk und D.Theisen, *Hydrocarbon Processing 1972* (December) 71.
15 R.L.Bebb, *Rubber Chem. & Techn. 45* (1972) 1252.
16 A.E.Oberster, T.C.Bouton und J.K.Valaitis, *Angew. Makromol. Chem. 29/30* (1973) 291.



Some Aspects of the Polymerization of Conjugated Diolefins by Transition Metal Catalysts*

By L. Porri**

One of the most interesting features of the polymerization of conjugated diolefins by transition metal catalysts is the ability to yield macromolecules with monomeric units all having the same structure. It is well known, for example, that butadiene can give macromolecules made up almost exclusively of 1,2 or *cis*-1,4 or *trans*-1,4 units, depending on the catalyst used. Similarly, all *cis*-1,4 or *trans* 1,4-polymers can be obtained from isoprene, pentadiene, and other conjugated diolefins.

In spite of the vast amount of data available, little is known about the factors that determine the structure of the monomeric units. A few data are sufficient to give an indication of the complexity of the problem. 1) The homogeneous AlR_3—$Ti(OR')_4$ system (R,R' = alkyl groups) gives polymers having a 1,2 structure with butadiene, whereas it gives polymers with a *cis*-1,4

* Shortened text of the communication

** Dr. L. Porri
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico
Piazza Leonardo da Vinci 32
I-20133 Milano

structure with pentadiene[1,2]. 2) Catalysts prepared from $Co(acac)_2$ and $AlEt_2Cl$ or aloxanes (compounds derived from the reaction of $AlEt_2Cl$ with H_2O, 2:1) give butadiene polymers with a *cis*-1,4 structure (>90%), in both aliphatic and aromatic solvents. Pentadiene behaves differently from butadiene: the $AlEt_2Cl$–$Co(acac)_2$ system gives polymers composed of 55% *cis* unit and 45% 1,2 units in benzene, and polymers composed of 90% 1,2 units in heptane, whereas the catalyst from aloxanes gives *cis*-1,4 polymers (90 to 92%) in both benzene and heptane[3,4]. 3) (π-C_3H_5)NiJ gives *trans*-1,4 polybutadiene whereas (π-C_3H_5)NiCl or (π-C_3H_5)$NiOCOCF_3$ give predominantly *cis* polymers[5,6].

It appears from these examples that several factors (solvent, nature of the aluminium compound, groups bonded to the transition metal) are able to affect the polymer microstructure. It also appears that a given catalyst can yield macromolecules with different microstructure from different monomers.

It is not possible at present to give a complete interpretation of the experimental findings concerning the control of microstructure, but some of them at least can be rationalized.

It is now well established that the growing polymer chain is bonded to the transition metal of the catalyst by a π-allylic bond and that the incoming monomer is inserted into the transition metal-allylic bond.

The insertion of the incoming monomer can be schematically represented as in Fig. 1.

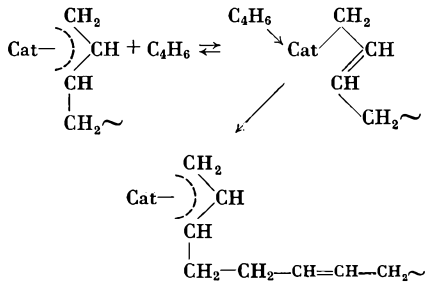


Fig. 1

The incorporation occurs in two steps: 1) coordination of the monomer to the transition metal of the catalyst with formation of a short-lived σ-allylic species; this step is rapidly reversible; 2) transfer of the σ-allyl to the coordinated monomer, with reformation of a π-butenyl bond.

Evidence supporting the first step comes from NMR studies, which have shown that addition of a diolefin to solutions of a π-butenyl derivative of a transition metal results in immediate collapse of the allylic *syn* and *anti* protons, indicating a rapid site exchange for these protons[7]. The reformation of the π-butenyl bond after second step is also shown by NMR studies using both deuterated and non-deuterated diolefins[8,11].

It is known that a π-butenyl system can exist in two isomeric forms, *syn* and *anti*. It is an obvious consequence of scheme 1 that a *trans*-1,4 unit can derive only from a *syn*-π-butenyl group (that is, when the last polymerized unit is in the *syn* form), whereas a *cis*-1,4 unit can be obtained only when the last polymerized unit is in the *anti* form (Fig. 2). The problem is therefore to determine what causes the formation of an *anti* rather than a *syn* butenyl group during polymerization. Various observations suggest that the formation of *syn* vs. *anti* butenyl units depends on the mode of coordination of the monomer. It must be remembered, of course, that an *anti* unit may easily isomerize to a *syn* one.

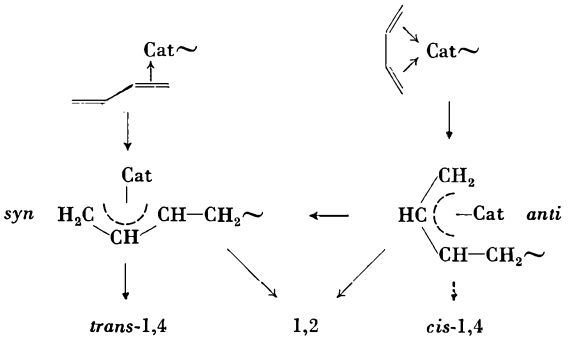


Fig. 2

Evidence exists, however, indicating that a *syn*-π-butenyl system can also give a 1,2 unit, in addition to a *trans*-1,4 unit.

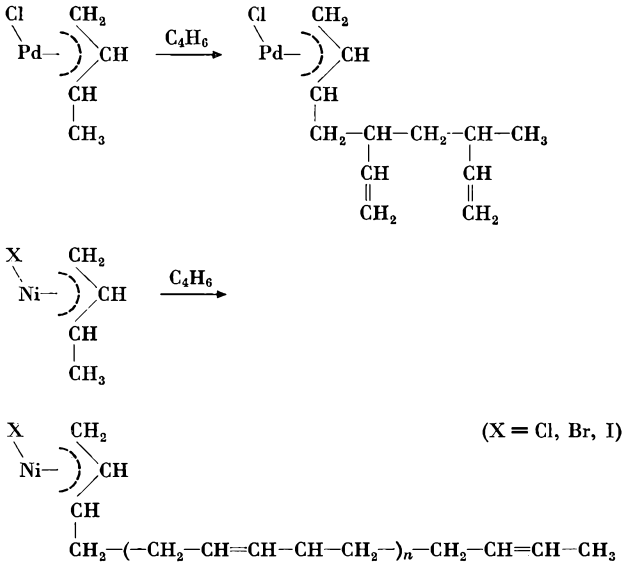


Fig. 3

The complex *syn*-π-butenyl-PdCl, for instance, reacts with butadiene[12,13] at the most substituted end of the unsymmetrical allylic moiety to give a 1,2 unit (Fig. 3). It is interesting to observe that *syn*-π-butenyl-NiX (X = Cl, Br, I) gives a 1,4 unit on reaction with C_4H_6, the incoming monomer reacting in this case at the least substituted carbon of the allylic moiety[5].

No explanation is possible at present for the different behaviour of the two π-butenyl systems, which both have a *syn* structure.

Some findings suggest that an *anti*-π-butenyl system can also give a 1,2 unit, in addition to a *cis*-1,4 unit. Several years ago a cobalt complex capable of dimerizing butadiene to 5-methyl-1,3,6-heptatriene was isolated[14]. The catalysis occurs by hydrogen abstraction with formation of a Co–H bond, which on reaction with the coordinated butadiene gives an *anti*-π-butenyl system. This system then reacts with butadiene at the most substituted end of the allylic moiety to give the starting complex[15].

In this case the butadiene dimer is eliminated, but with a different complex the reaction could continue to give a 1,2 polybutadiene.

From what we have seen the situation can be summarized as follows (Fig. 2): a *syn* butenyl group can give rise to *trans*-1,4 or 1,2 units; an *anti* group can give rise to *cis*-1,4 or to 1,2 units. It should be noted at this point that while we can visualize some of the factors that determine the formation of *syn* vs. *anti* units (mode of coordination, possible *anti* → *syn* isomerization) little is known of the factors that determine the formation of a 1,2 rather than of a 1,4 unit.

It seems that most of the experimental findings can be accomodated on the basis of the following hypotheses:

1) the mode of coordination of the monomer depends a) on the coordinative unsaturation at the transition metal and also b) on the bulkiness of ligands bonded to it (bulky groups prevent the coordination of the monomer as a bidentate ligand; a higher unsaturation favors the coordination of the monomer as a bidentate ligand).
2) The rate of isomerization of an *anti*- to a *syn*-π-butenyl system depends on the nature of the transition metal and also on the nature of the anionic ligands. It is also affected by substituents on the butenyl group and this could explain the different behaviour of the various diolefins in polymerization.
3) The mode of reaction of the π-butenyl group, i.e. whether it reacts with the incoming monomer at the least or at the most substituted carbon of the unsymmetrical allylic moiety, may also be affected by substituents on the butenyl ligand. This could explain the different behaviour of butadiene and pentadiene by the AlR_3–$Ti(OR')_4$ system[1,2].

In spite of the fact that the elucidation of the factors that govern the polymer microstructure is still very difficult new polymers of controlled microstructure are continually being produced, some of which are of practical interest.

Three achievements seem to be worth mentioning in the field of polymers having interest as potential elastomers:

1. Polybutadiene having an exceptionally high *cis* content (> 99%) has been obtained by SNAM Progetti (a Division of ENI, an Italian state-owned company) using catalysts derived from uranium [$(\pi$–$C_3H_5)_3UCl$ + $AlEtCl_2$; $U(OMe)_n$ + $AlEt_3$ + $AlEtCl_2$]. This new polybutadiene is reported to possess a number of properties (processability, extrusion behaviour, tensile and tear strength, heat-built-up) superior to those of the *cis* polybutadienes prepared by Ti, Co and Ni catalysts[16].
2. Propylene-butadiene copolymers having a regular alternating structure have been prepared by Japanese workers, using catalysts derived from titanium or vanadium[17]. The copolymers possess interesting elastomeric properties.
3. Butadiene-pentadiene copolymers in which the butadiene units are all *trans*-1,4 and the pentadiene units are approximately 60% *trans*-1,4 and 40% 1,2 have been evaluated as general purpose rubber. The copolymers having 30 to 35% by weight of pentadiene are amorphous at room temperature but crystallize under stretching. The elastomeric properties of these copolymers, which may represent an interesting utilization of pentadiene, have been found to be intermediate between those of SBR and of *cis*-polybutadiene/SBR 35/65 blend[18,19].

In conclusion the present situation concerning the polymerization of conjugated diolefins can be summarized as follows.

1) In the field of synthesis there are continuous developments, with the preparation of new polymers having controlled microstructures, indicating that the possibilities of transition metal catalysts have probably not yet been completely explored.
2) In the field of mechanistic studies the situation is characterized by a steady acquisition of new data, which is gradually broadening our understanding of the catalysis of diolefin polymerization by transition metal systems.

References

1 G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, and G. Stoppa, *Makromol. Chem.* 77 (1964) 114.
2 G. Natta, L. Porri, and A. Carbonaro, *Makromol. Chem.* 77 (1964) 126.
3 L. Porri, A. di Corato, and G. Natta, *Eur. Polymer J.* 5 (1969) 1.
4 P. Racanelli and L. Porri, *Eur. Polymer J.* 6 (1970) 751.
5 L. Porri, G. Natta, and M. C. Gallazzi, *J. Polymer Sci.* (C) 16 (1967) 2525.

6 F. Dawans and Ph. Teyssié, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 10* (1971) 261, and references cited therein.
7 R. P. Hughes and J. Powell, *J. Amer. Chem. Soc. 94* (1972) 7723.
8 M. I. Lobach, V. A. Kormer, I. Ku. Tsereteli, G. P. Kondratenkov, B. D. Babitskii, and V. I. Klepikova, *J. Polymer Sci.* (B) *9* (1971) 71.
9 V. A. Kormer and M. I. Lobach, *J. Polymer Sci.* (B) *10* (1972) 177.
10 R. Warin, Ph. Teyssié, P. Bourdaudurq, and F. Dawans, *J. Polymer Sci.* (B) *11* (1973) 177.
11 V. I. Klepikova, G. P. Kondratenkov, V. A. Kormer, M. I. Lobach, and L. A. Churlyaeva, *J. Polymer Sci.* (B) *11* (1973) 193.
12 Y. Takabashi, S. Sakai, and Y. Ishii, *J. Organometal. Chem. 16* (1969) 177.
13 D. Medema and R. Van Helden, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90* (1971) 304.
14 G. Natta, U. Giannini, P. Pino, and A. Cassata, *Chim. Ind.* (Milan) *47* (1965) 524.
15 G. Allegra, F. LoGiudice, G. Natta, U. Giannini, G. Fagherazzi, and P. Pino, *Chem. Commun. 1967*, 1263.
16 M. Bruzzone, A. Mazzei, and G. Giuliani, *Rubber Chem. & Techn.*, in press.
17 J. Furukawa, *Angew. Makromol. Chem. 23* (1972) 189.
18 L. Porri, A. Carbonaro, and F. Ciampelli, *Makromol. Chem. 61* (1963) 90.
19 A. Carbonaro, V. Zamboni, G. Novajra, and G. Dall'Asta, *Rubber Chem. & Techn.*, in press.



Über die Synthese von Polyätherester-Block-Copolymeren*

Von G. K. Hoeschele**

Herrn Prof. Dr. Hellmut Bredereck zum 70. Geburtstag gewidmet

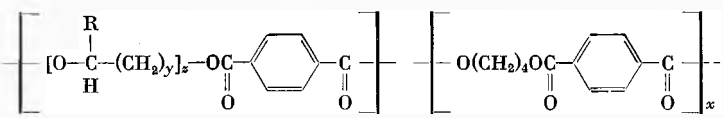
Summary

Segmented polyether esters prepared by ester interchange from dimethyl terephthalate, polyalkylene ether glycols and 1,4-butanediol represent a novel class of thermoplastic high performance elastomers. The synthesis of high molecular weight copolyesters by melt condensation and solid phase polymerization as well as the effect of the polyether glycol structure on the polymerization and the physical properties of the resulting polymers are investigated.

1 Einführung

Die sich von den Polykondensationsprodukten aromatischer Dicarbonsäuren, niedermolekularen Polyalkylenätherglykolen und kurzkettigen Diolen ableitende Polymerklasse der segmentierten Polyätherester hat erst in jüngster Zeit technische Bedeutung erlangt. Aufbauend auf den grundlegenden Arbeiten von J. C. Shivers[1] wurde von dem Elastomer Chemicals Department der DuPont Company eine Gruppe neuartiger thermoplastischer Elastomere auf Polytetramethylenterephthalat (4GT)-Basis entwickelt, die in den letzten Jahren in der Patent[2]- und Fachliteratur[3–7] ausführlich beschrieben wurden.

In dem vorliegenden Referat soll die Diskussion auf die technisch interessanten Copolyester, welche im Umesterungsverfahren aus Dimethylterephthalat (DMT), Polyalkylenätherglykolen (Mol.-Gew. 600 bis 2000) und 1,4-Butandiol (4G) erhältlich sind, beschränkt werden. Als Polyätherkomponente kommen hauptsächlich Polyäthylenoxidglykol (PO2), Polypropylenoxidglykol (PO3) und Polytetramethylenoxidglykol (PO4) in Frage. Die so hergestellten Polyätherester lassen sich strukturmäßig als Random-Block-Copolymere einstufen, die in statistischer Verteilung innerhalb desselben Makromoleküls sich wiederholende Weich- und Hartsegmente der folgenden Zusammensetzung aufweisen:



$R = H, CH_3$; $y = 1, 3$; $z = 8$ bis 50

Weichsegment — Mol.-Gew. 1132 (für Polyalkylenoxid Mol.-Gew. 1000)

4GT Hartsegment — Mol.-Gew. 220

Die Blockstruktur beruht einerseits auf der Verwendung von Polyalkylenoxidglykolen als Ausgangsmaterial,

* Mitteilung Nr. 306

** Dr. Günther K. Hoeschele
E. I. DuPont de Nemours & Company
Elastomer Chemicals Department
Research Division
Wilmington, Delaware 19898
U. S. A.

andererseits auf der durch die Stöchiometrie bedingten Bildung von längeren 4GT-Blöcken. Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse soll in Abb. 1 die Verteilungsfunktion der 4GT-Sequenzlänge eines unter Gleichgewichtsbedingungen hergestellten Polyätheresters gezeigt werden[6]. Da unter diesen Umständen Esteraustausch zwischen allen Estergruppen stattfindet, ergibt

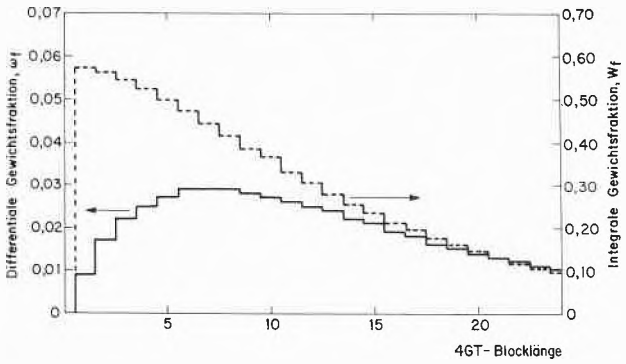


Abb. 1. Integral- und Differentialverteilungsfunktion der 4GT-Sequenzlänge eines im Umesterungsverfahren in der Schmelze hergestellten Polyätheresters
Hartsegmentkonzentration: 57,5% 4GT (87,4 Mol-%)
Weichsegmentkonzentration: 42,5% PO4T (12,6 Mol-%)
Mol.-Gew. PO4: 1000

sich eine geometrische Verteilungsfunktion. Während die prozentualen Gewichtsanteile von Hart- und Weichsegmenten des in Abb. 1 beschriebenen Copolyesters sich wenig unterscheiden, verschiebt sich das Verhältnis auf molarer Basis zu nahezu 7:1. Die Verteilungsfunktion sagt aus, daß der Anteil von Hartsegmenten, die aus mindestens zehn 4GT-Einheiten aufgebaut sind, sich auf etwa 36% des Polymeren beläuft. Diese Blockstruktur des Hartsegments ist für den teilkristallinen Charakter der aromatischen Polyätherester und die sich daraus ableitende räumliche Entmischung der Weich- und Hartsegmente verantwortlich.

Die Zweiphasenstruktur dieser Polymergruppe besteht somit aus kontinuierlichen Bereichen von kristallinen 4GT-Hartsegmenten, die als räumliche Vernetzungsstellen für die amorphen Polyätherester-Weichsegmente dienen. Die daraus resultierende dreidimensionale Netzstruktur zeichnet sich unterhalb des Schmelzpunkts des Hartsegments durch hohe Stabilität aus, ist jedoch thermo-reversibel, worauf die thermoplastische Natur dieser Polymerklasse beruht. Die charakteristischen Merkmale der Polyätherester sind sowohl eine sehr niedrige Glasumwandlungs-Temperatur (T_g) der amorphen Polyätherphase als auch ein hoher Schmelzpunkt (T_s) der kristallinen Polyesterbereiche, wie in dem in Abb. 2 dargestellten typischen Thermogramm veranschaulicht wird. Aufgrund der großen Differenz dieser beiden Umwandlungstemperaturen bietet diese Stoffklasse eine außergewöhnliche Kombination von Tief- und Hochtemperatureigenschaften.

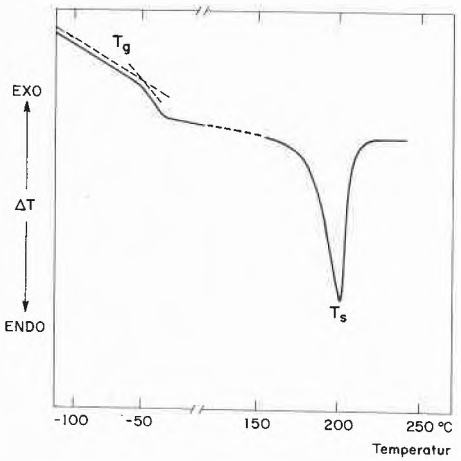


Abb. 2. Typisches DSC-Diagramm eines Polyätherester-Block-Copolymeren (Polymeres wie in Abb. 1)

2 Herstellung durch Polykondensation in der Schmelze

2.1 *Allgemeines*

Die Synthese von hochmolekularen Polyätherestern läßt sich im Prinzip analog zu den bekannten Umesterungsverfahren zur Herstellung von Polyäthylenterephthalat durchführen, jedoch müssen bei der Wahl des Katalysators und der Polymerisationsbedingungen die besonderen Verhältnisse dieses Polymersystems* berücksichtigt werden.

Als Umesterungs- und Polykondensationskatalysatoren haben sich in erster Linie die Ester der Orthotitansäure[8] (I), die Alkali- und Erdalkalisalze der bereits von Meerwein[9] beschriebenen Alkoxotitansäure[10] (II) sowie die Umsetzungsprodukte von (I) mit Erdalkalisalzen aliphatischer Monocarbonsäuren[2] bewährt.

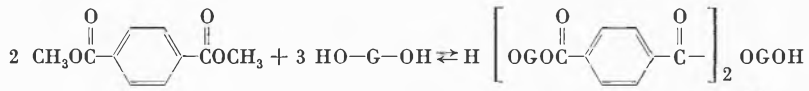
$Ti(OR)_4$ (I) $\qquad$ $H_2Ti(OR)_6$ (II)

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden hauptsächlich mit dem letztgenannten Katalysatortyp durchgeführt, der durch Umsetzung von Tetrabutyltitanat mit Magnesiumacetat hergestellt wurde.

Bei der Herstellung von Polyätherestern im Laboratoriumsmaßstab werden die günstigsten Ergenbisse im Zweistufenverfahren erzielt, und zwar erfolgt in der ersten Stufe die Umesterung von Dimethylterephthalat mit Polyalkylenätherglykol und 1,4-Butandiol bei 200 °C unter Bildung eines Vorpolymerisats, während die eigentliche Polykondensation bei 250 °C im Vakuum durchgeführt wird. Dabei wird das Butandiol im Über-

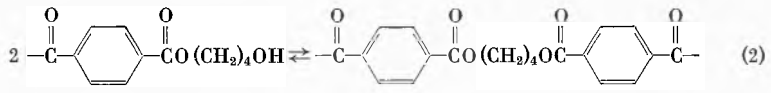
* Der besseren Übersicht wegen werden nachstehend lediglich Untersuchungen mit Polyätherestern beschrieben, welche eine einheitliche Hartsegmentkonzentration von 57,5 bis 60,0% 4GT-Einheiten aufweisen.

1. Stufe (Umesterung)



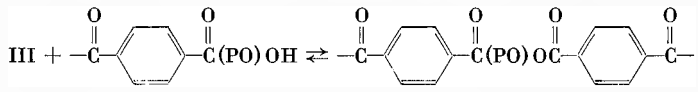
G = Polyalkylenoxid, $-(-CH_2)_4-$ (1)

2. Stufe (Polykondensation)



(2)

III



(3)

IV

PO = Polyalkylenoxid

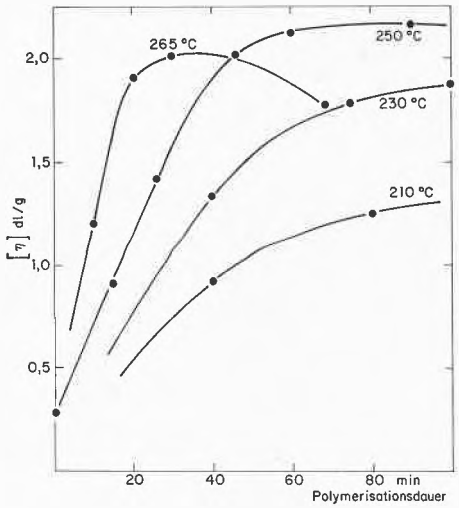


Abb. 3. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Temperatur. Weichsegment: PO 4 (Mol.-Gew. 1000); Druck: 0,03 Torr; Katalysator[2]: $Ti(OC_4H_9)_4/(CH_3COO)_2Mg$, Ti-Konzentration: 0,22 mM/100 g Polymeres

schuß (etwa 50 Mol-%) zugesetzt, um die Umesterungsreaktion zu beschleunigen. Der chemische Reaktionsverlauf beider Stufen läßt sich durch die folgende Gleichungen schematisch darstellen:

Wie ersichtlich ist, kann die Polykondensationsreaktion sowohl nach Gl. (2) als auch nach Gl. (3) verlaufen, jedoch muß zumindest einer der beiden Reaktionspartner die 4-Hydroxybutylterephthalat-Struktur (III) aufweisen, um die Polykondensation durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes voranzutreiben. Eine Esteraustauschreaktion zwischen zwei sich von Polyätherglykolen ableitenden Endgruppen (IV) ist ebenfalls möglich, allerdings führt diese Reaktion nicht zu einer Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichtes, da die Makroglykole nicht aus dem Gleichgewicht entfernt werden können. Vom kinetischen Standpunkt aus gesehen, ist die Reaktion (2) zweifelsohne begünstigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit des alternativen Polymerisationsmechanismus ist weitgehend von der Struktur der Polyätherkomponente abhängig, wie später gezeigt wird.

Da es sich bei der Polykondensation um eine typische Gleichgewichtsreaktion handelt, hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit bei konstanter Katalysatorkonzentration von der effektiven Entfernung der Diolkomponente aus der Polymermasse ab und ist somit in erster Linie von dem Druck[5] und der Polymerisationstemperatur abhängig. Der Einfluß des letzteren Parameters auf den Polykondensationsverlauf wird in Abb. 3 gezeigt. Die erhaltenen Befunde lassen klar erkennen, daß bei 250 °C optimale Resultate erzielt werden. Bei höheren Temperaturen macht sich der gleichzeitig verlaufende Kettenabbau stark bemerkbar, wodurch letzten Endes ein niedrigerer Polymerisationsgrad erhalten wird.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist der Reaktortyp. Da die Schmelzviskosität während der Polykondensation bei einem maximalen Polymerisationsgrad etwa 50000 Poise erreichen kann, ist eine wirksame Durchmischung der hochviskosen Polymermasse nur in sehr beschränktem Umfang möglich. Daher hängt die Kinetik der Polykondensation in diesem Stadium von der Diffusionsgeschwindigkeit des Butandiols zur Polymeroberfläche ab. Dieser Vorgang wird sehr begünstigt, wenn während der Polykondensation die Bedingungen einer Dünnschichtpolymerisation angestrebt werden, da nach dem Fickschen Gesetz die Diffusionsgeschwindigkeit

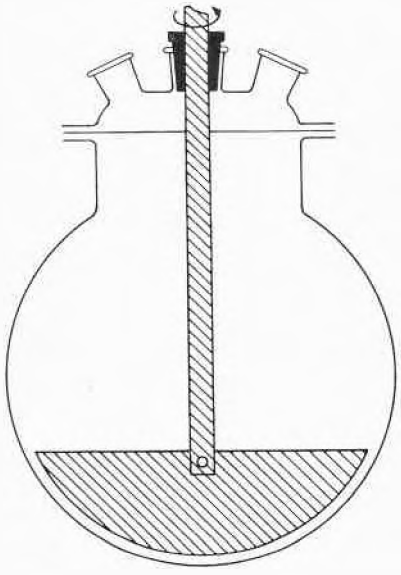


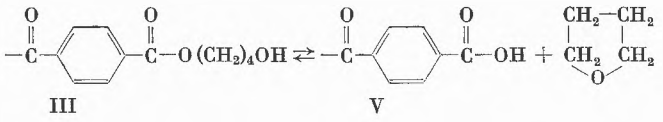
Abb. 4. Laboratoriumsapparatur zur Herstellung von Polyätherestern im Schmelzkondensationsverfahren

umgekehrt proportional zu der Schichtdicke ist. Im Laboratoriumsansatz wird dies durch die Verwendung einer Polymerisationsapparatur erreicht, deren Rührer der Form des Reaktors angepaßt ist (siehe Abb.4)[2]. Dabei wird die Schichtdicke der Polymerschmelze während der Polykondensation durch den Abstand des Rührers von der Wand des Reaktors kontrolliert. Um außerdem ein möglichst günstiges Verhältnis von Oberfläche/Volumen zu erhalten, werden lediglich etwa 20% des Volumens ausgenutzt.

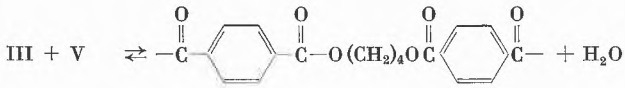
Aufgrund der hohen Temperatur ist es notwendig, die Polykondensation in Gegenwart von geeigneten Alterungsschutzmitteln durchzuführen, um die gegen Spuren von Sauerstoff empfindlichen Polyäthersegmente zu schützen. Bei der Auswahl des Stabilisators muß berücksichtigt werden, daß die Verbindung unter den Bedingungen der Synthese stabil ist und sich nicht verflüchtigt. Da außerdem die Verträglichkeit der meisten Alterungsschutzmittel mit den Polymeren sehr begrenzt ist, eignen sich nur wenige sekundäre Amine und substituierte Polyphenole zur Stabilisierung von Polyätherestern[11].

2.2 *Nebenreaktionen*

Außer den beschriebenen Polykondensationsreaktionen laufen gleichzeitig die folgenden Nebenreaktionen ab:



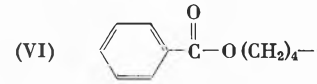
III V



Wie anhand von Untersuchungen mit 4-Hydroxybutylbenzoat (VI) als Modellverbindung für die 4-Hydroxybutylterephthalat-Endgruppen (III) der Polyätherester festgestellt werden konnte, beträgt deren Halbwertszeit bei 250°C etwa 110 Minuten[12]. Somit ist das Ausmaß der Nebenreaktionen weitgehend von den Polymerisationsbedingungen abhängig. Wie Abb.5 zeigt, beläuft sich der maximale Carboxylgruppengehalt auf 28 Äquivalente pro 10^6 g Polymeres, wenn die Polykondensation unter günstigen Bedingungen im Kleinansatz (55g) durchgeführt wird.

Dabei werden etwa 3 bis 4% des verwendeten 1,4-Butandiols als Tetrahydrofuran im Destillat vorgefunden. Aufgrund der wesentlich längeren Polymerisationsdauer weisen großtechnisch hergestellte Copolyester eine beträchtlich höhere Konzentration an Carboxylendgruppen auf. Die Meßwerte variieren zwischen 30 und 40 COOH-Äquivalenten pro 10^6 g für kontinuierlich hergestelltes Polymeres ($[\eta]$ = ~1,4) und 60 und 80 Äquivalenten pro 10^6 g für Polyätherester ($[\eta]$ = ~1,2), welche im Großautoklaven im nichtkontinuierlichen Verfahren produziert wurden.

Mit Ausnahme der Hydrolysebeständigkeit haben die Endgruppen überraschenderweise keinen nennenswerten Einfluß auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaf-



(VI)

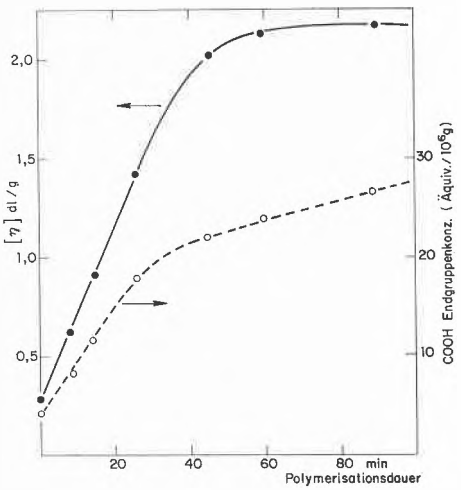


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Carboxylendgruppengehalt in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer (Weichsegment: PO4, Mol.-Gew.1000; Polymerisationstemperatur: 250°C)

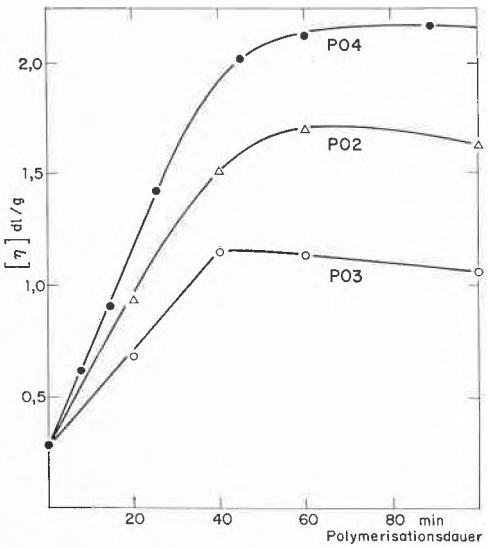


Abb. 6. Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufs von der Polyätherkomponente (Polymerisationsbedingungen wie in Abb. 3, Temperatur: 250°C)

ten der Copolyester, jedoch eignen sich Polymere, die einen hohen Prozentsatz an endständigen Carboxylgruppen aufweisen, in besonderem Maße für die Modifizierung mit Polycarbodiimiden[14] und Polyepoxiden[15] unter Kettenverlängerung.

2.3 *Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufs von der Struktur der Polyätherkomponente*

Die Struktur des Polyätherglykols wirkt sich nicht nur auf die physikalischen Polymereigenschaften aus, sondern bestimmt auch weitgehend den Polymerisationsverlauf. Wie aus Abb. 6 hervorgeht, wird die Polymerisationsgeschwindigkeit und der Polymerisationsgrad in starkem Maße von der Polyätherkomponente beeinflußt. Für das unterschiedliche Verhalten ist die Abhängigkeit der folgenden Faktoren von der Struktur des Polyätherglykols verantwortlich:

1. Reaktivität der Polyäther-Hydroxyendgruppen
2. Thermostabilität der Polymeren
3. Schmelzrheologie der Polykondensate

Die unterschiedliche Reaktivität der Polyätherkomponente läßt sich in Modellversuchen zeigen, in denen die Copolymerisation von dimeren Homologen der Polyätherglykole mit den üblichen Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyätherestern untersucht wurde. Aufgrund des relativ niedrigen Siedepunktes der dimeren Ätherglykole kann der nicht umgesetzte Anteil zusammen mit überschüssigem Butandiol während der Polykondensation durch Destillation entfernt und analytisch bestimmt werden.
indexwerten errechneten Daten lassen deutlich die geringere Thermostabilität der sich von sekundären Hydroxygruppen ableitenden Estergruppen im Falle der PO3-Polyätherkomponente erkennen. Der unter den Bedingungen der Synthese gleichzeitig verlaufende Kettenabbau ist demzufolge bei der Verwendung von Polypropylenätherglykol als Weichsegment wesentlich mehr ausgeprägt, wie aus dem in Abb. 6 gezeigten Polymerisationsverlauf deutlich ersichtlich ist.
Während sowohl die Reaktivität der Polyätherglykole als auch die Thermostabilität der Copolyester von den Endgruppen der Polyätherkomponente beeinflußt wird, ist die Rheologie dieser Polymerklasse von dem Verzweigungsgrad des Weichsegments abhängig. Wie in Abb. 8 dargestellt ist, lassen die Meßwerte verschiedene Gesetzmäßigkeiten für verzweigte und nichtverzweigte Polyätherkomponenten erkennen. Da bekanntlich ein nahezu reziproker Zusammenhang zwischen der Schmelzviskosität und der Diffusionsgeschwindigkeit besteht, wirkt sich auch dieser Faktor nachteilig für die Synthese der sich von Polypropylenätherglykol ableitenden Polyätherester aus.

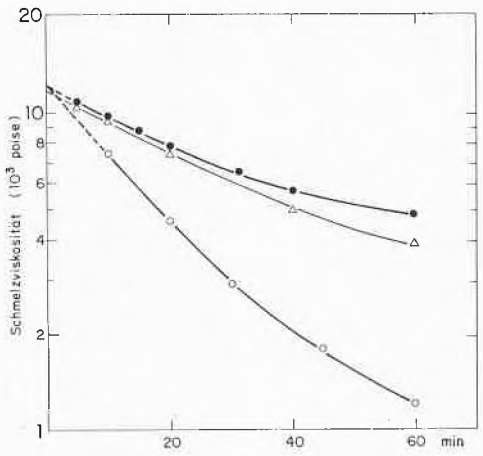


Abb. 7. Einfluß der Struktur des Weichsegments auf die Stabilität im Schmelzfluß bei 250 °C (Schmelzviskosität berechnet von Schmelzindexwerten). Stabilisator: N,N′-Di-β-naphthyl-p-phenylendiamin.

○ Polytetramethylenoxid
● Polypropylenoxid
△ Polyäthylenoxid

2.4 *Besondere Methoden zur Herstellung hochmolekularer Polyätherester auf Polypropylenätherglykol-Basis*

Aus den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Untersuchungen geht hervor, daß die normalen Herstellungsverfahren nicht ausreichen, um bei der Verwendung von Polypropylenoxidglykol als Polyätherkomponente hochmolekulare Polymere ($[\eta] > 1{,}2$) zu erhalten. Im Rahmen dieses Referates sollen zwei Modifikationen der Schmelzkondensation kurz besprochen werden, die besonders für die Synthese von Polyätherestern auf PO3-Basis von Interesse sind.

Tabelle 1. Copolymerisation von Dialkylenätherdiolen
Mol-Verhältnis: DMT/PO4 (Mol.-Gew. 1000): 6,85
4G/Ätherdiol: 8,4
Molarer Überschuß Diolgemisch: 50%

Struktur		Modellverbindung für	Umsatz von Ätherdiol Mol-%
$HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$		PO2	43
$HO-\underset{H}{\overset{CH_2}{C}}-CH_2-O-CH_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-OH$	(55%)	PO3	14
$HO-CH_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-O-CH_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-OH$	(45%)		
$HO-(CH_2)_4-O-(CH_2)_4-OH$		PO4	90

Die in Tabelle 1 gezeigten Befunde erlauben eine qualitative Aussage über die relative Reaktivität der Polyätherglykole unter den Synthesebedingungen. Besonders aufschlußreich sind die mit Dipropylenglykol erzielten Ergebnisse, die deutlich die stark verminderte Reaktionsfähigkeit der sekundären Hydroxyendgruppen der

PO3-Polyätherkomponente widerspiegeln. Die Anwendung dieser Befunde auf die nichtflüchtigen Makroglykole führt zu der Vorstellung, daß mit abnehmender Reaktivität der Polyätherglykole die letzteren in zunehmendem Maße als endständige Hydroxygruppen (IV) in Erscheinung treten, wodurch die Konzentration der aktiven Kettenenden (III) verringert wird. Die sich daraus ergebenden Folgerungen sind außer der bereits erwähnten Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit eine breitere Molekulargewichtsverteilung, wie durch gelchromatographische Untersuchungen festgestellt wurde.

Der Zusammenhang zwischen der Thermostabilität der Copolyester und der Struktur des Polyäther-Weichsegments wird in Abb. 7 dargestellt. Die aus Schmelz-

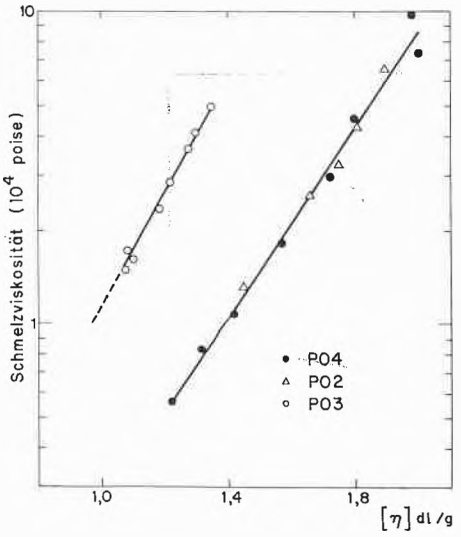
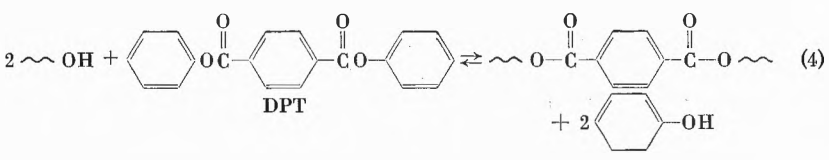


Abb. 8. Zusammenhang zwischen Schmelzviskosität und Viskositätszahl $[\eta]$ bei 220 °C in Abhängigkeit von der Polyätherkomponente

Im Hinblick auf die teilweise Blockierung der Kettenenden durch PO3-Terephthalatgruppen (IV) lag es nahe, das in der Patentliteratur beschriebene Verfahren[16] der Beschleunigung der Polykondensation von Polyestern durch Zugabe von Diarylestern (z.B. Diphenylterephthalat [DPT]) zu untersuchen. Durch ihre hohe Reaktivität bedingt, verläuft der Esteraustausch der Diarylester mit endständigen primären und sekundären Hydroxygruppen mit großer Reaktionsgeschwindigkeit unter Kettenverknüpfung nach dem folgenden Schema:



Dabei wird das sich bildende Phenol aufgrund seines hohen Dampfdrucks rasch aus dem Gleichgewicht entfernt.

Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist, daß bei der Verwendung von DPT die Struktur des resultierenden Copolyesters nicht verändert wird. Wie aus dem Reaktionsschema (4) zu ersehen ist, werden nur dann optimale Resultate erzielt, wenn die Konzentration der Hydroxy- und Arylestergruppen annähernd gleich groß ist. Daher muß die Zugabe des Diarylesters zum richtigen Zeitpunkt während der Polykondensation erfolgen. So läßt sich z.B. im Kleinansatz durch Zugabe von 2,0 Mol-% DPT 20 Minuten nach dem Beginn der Polykondensation ein Polymeres mit einem $[\eta]$-Wert von 1,35 dl/g herstellen, welches wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften aufweist[17].

Ein weiteres Verfahren zur Synthese hochmolekularer Polyätherester mit verbesserten Eigenschaften besteht in der Verwendung von geringen molaren Mengen einer polyfunktionellen Hydroxyverbindung (0,3 bis 1,2 OH-Äquivalente pro Mol DMT) als zusätzliche Ausgangskomponente[18]. Dies führt zu Polymeren mit einem sehr niedrigen Verzweigungsgrad, so daß die thermoplastische Verarbeitung dadurch nicht beeinträchtigt wird. Als Polyhydroxyverbindung sind in erster Linie niedermolekulare Polyäthertriole (Mol.-Gew. 1000 bis 5000) von Interesse.

3 Nachkondensation im festen Zustand

Wie aus zahlreichen Veröffentlichungen hervorgeht[19], läßt sich die Polykondensation von hochschmelzenden Kondensationspolymeren wie Polyamiden und Polyäthylenterephthalat auch in einem Temperaturbereich unterhalb des Polymerschmelzpunkts mit praktischer Polymerisationsgeschwindigkeit durchführen. Prinzipiell ist der Polymerisationsmechanismus derselbe wie bei der Kondensation in der Schmelze, der grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden Verfahren ergibt sich aus dem Umstand, daß die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Schmelzkondensation im amorphen Zustand ablaufen, bei der Nachkondensation in der festen Phase jedoch im teilkristallinen Zustand. Dabei wird angenommen, daß in dem letzteren Fall sowohl die chemische Reaktion als auch die Diffusion des Kondensationsbeiproduktes ausschließlich in der amorphen Phase stattfindet und die kristallinen Bereiche von der Polykondensation ausgeschlossen sind.

Werden diese Vorstellungen auf die Polyätherester übertragen, so ist es durchaus verständlich, daß sich diese Polymerklasse aufgrund ihrer relativ hohen Schmelz-

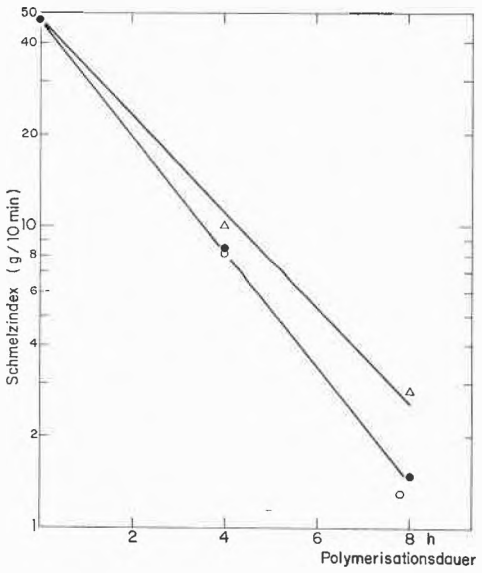


Abb. 9. Einfluß der Granulatgröße auf die Kondensation im festen Zustand bei 180 °C (Weichsegment: PO4, Mol.-Gew. 1000)
Granulatdurchmesser: ○ 1,1 mm; ● 1,6 mm; △ 3,2 mm

temperatur und des Vorliegens kontinuierlicher amorpher Bereiche in besonderem Maße zur Nachkondensation im festen Zustand eignet. Dies wird durch die in Abb. 9 dargestellten kinetischen Untersuchungen bestätigt, welche die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Granulatgröße bei 180 °C zeigen. In dieser Versuchsreihe wurde als Ausgangsmaterial ein durch Schmelzkondensation hergestelltes Polymeres mit einem Schmelzindex von 48 g/10 min ($[\eta]$ = 1,0) verwendet. Durch die günstigen Diffusionsverhältnisse bedingt, ist der Einfluß dieses Faktors auf den Polymerisationsverlauf gering, was für die großtechnische Durchführung der Nachkondensation in der festen Phase von Bedeutung ist.

Die entscheidende Voraussetzung für den Aufbau der morphologischen Feinstruktur der Polyätherester, von der das Eigenschaftsbild dieser Polymerklasse abhängt, ist die Gleichgewichtseinstellung während der Polykondensation. Da es aufgrund von Untersuchungen verschiedener Autoren[20] fraglich erschien, ob eine Gleichgewichtsnachkondensation im festen Zustand überhaupt möglich ist, wurde der Einfluß des Polymerisationsgrads des Schmelzkondensates auf die Polymereigenschaften der in der festen Phase nachkondensierten Copolyester untersucht. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Daten lassen deutlich erkennen, daß die Voraussetzungen für eine Gleichgewichtskondensation nur in der Schmelze gegeben sind. Daher muß für die Nachkondensation im Festzustand ein unter Gleichgewichtsbedingungen hergestelltes Schmelzkondensat mit einem genügend hohen Polymerisationsgrad verwendet werden, um Polymere mit optimalen Eigenschaften zu erhalten[21].

Tabelle 2. Abhängigkeit der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von der Herstellungsmethode

Weichsegment: PO4 (Mol.-Gew. 1000)

I Nachkondensation im Festzustand;
$[\eta]$: Ausgangsmaterial 0,87 dl/g
Endprodukt 1,34 dl/g

II Nachkondensation im Festzustand;
$[\eta]$: Ausgangsmaterial 0,6 dl/g
Endprodukt 1,35 dl/g

III Polykondensation in der Schmelze;
$[\eta]$: Endprodukt 1,40 dl/g

		I	II	III
Zugfestigkeit, kp/cm²	25 °C	420	269	430
Bruchdehnung, %	25 °C	670	490	660
M_5, kp/cm²	25 °C	79	80	71
M_{100}, kp/cm²	25 °C	165	158	162
M_{300}, kp/cm²	25 °C	198	176	196
Zugfestigkeit, kp/cm²	150 °C	190	65	175
Bruchdehnung, %	150 °C	745	85	760

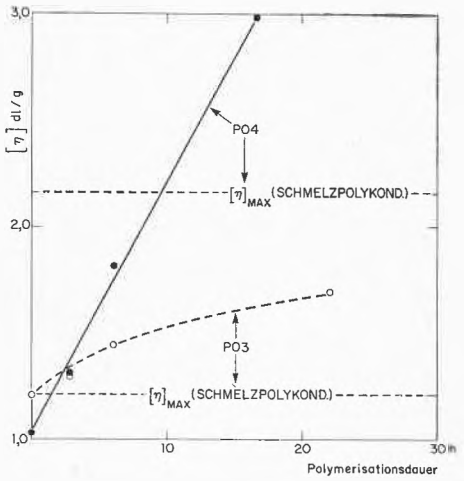


Abb. 10. Abhängigkeit der Kondensation im festen Zustand von der Polyätherkomponente (Polymerisationstemperatur: 180 °C)

Gegenüber der Schmelzkondensation bietet die Nachkondensation in der festen Phase den Vorteil, daß aufgrund der relativ niedrigen Polymerisationstemperatur der thermische Polymerabbau weitgehend unterbunden wird und demzufolge Polymere von sehr hohem Molekulargewicht hergestellt werden können, wie in Abb. 10 gezeigt wird. Auch bei diesem Kondensationsverfahren ist der Einfluß der Polyätherglykol-Struktur auf den Polymerisationsverlauf sehr ausgeprägt, was offensichtlich auf dem unterschiedlichen Blockierungsgrad der Kettenenden durch die Makroglykole beruht.

4 Physikalisch-mechanische Eigenschaften

Für die technische Herstellung von Kondensationspolymeren ist die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von dem Polymerisationsgrad von großer Bedeutung, da die Produktivität maßgeblich von diesem Parameter beeinflußt wird. Der Zusammenhang zwi-

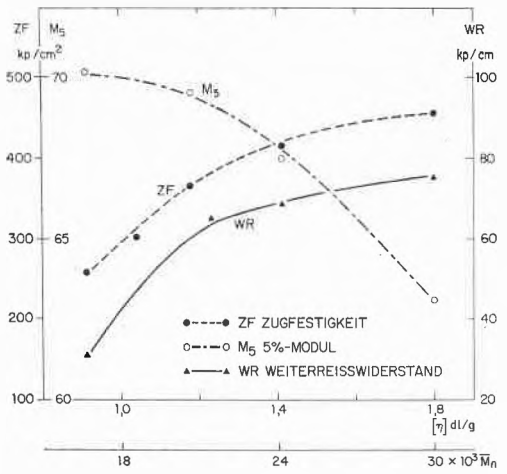


Abb. 11. Abhängigkeit der Polymereigenschaften von der Viskositätszahl $[n]$ (Weichsegment: PO4, Mol.-Gew. 1000)

schen einigen wichtigen Materialkennwerten und $[\eta]$ ist in Abb. 11 dargestellt. Während die Zugfestigkeit und der Weiterreißwiderstand wie erwartet mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigen, verzeichnen die 5%-Modulwerte eine deutliche Abnahme. Dieser zunächst überraschende Befund läßt sich durch den höheren Kristallisationsgrad der niedermolekularen Polymeren erklären, welcher auf die günstigeren Kristallisationsbedingungen aufgrund der niedrigeren Schmelzviskosität zurückzuführen ist. Die im Handel erhältlichen Polyätherester weisen je nach Typ einen $[\eta]$-Wert von 1,2 bis 1,5 dl/g auf, was einem durchschnittlichen Molekulargewicht ($\overline{M}_n$) von etwa 20000 bis 25000 entspricht.

Tabelle 3. Abhängigkeit der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von der Struktur des Weichsegments

		PO2	PO3	PO4
$[\eta]$, dl/g		1,55	1,35	1,52
Schmelzindex (220°C), g/10 min		5,7	2,8	5,8
Schmelzpunkt (T_s), °C		194	203	202
Glasumwandlungstemperatur (T_g), °C		− 46	− 46	− 53
Härte, Shore *D*		55	52	56
Festigkeit, kp/cm²	25°C	370	350	385
Bruchdehnung, %	25°C	680	550	650
M_5, kp/cm²	25°C	64	56	66
M_{100}, kp/cm²	25°C	147	145	143
M_{300}, kp/cm²	25°C	253	245	228
Festigkeit, kp/cm²	150°C	145	>168	>170
Bruchdehnung, %	150°C	600	>600	>600
M_{300}, kp/cm²	150°C	652	710	625
Abriebfestigkeit (ASTM D 1044), mg/1000 Umdrehungen		90	160	90
Rückprallelastizität, %		62	52	60
Weiterreißwiderstand*, kp/cm		53	44	72
Druckverformungsrest**, %		45	43	40
Versteifungstemperatur nach Clash-Berg, 703 kp/cm², °C		− 5	− 9	+ 5
Versprödungstemperatur (Brittle Point), °C		−58	−34	< −70
Volumzunahme in ASTM-Öl Nr. 3 bei 100°C in 7 Tagen, %		4,1	12,2	12,8
Volumzunahme in Wasser bei 24°C in 3 Tagen, %		17,0	1,0	0,45

* Split tear ASTM D1938, Reißgeschwindigkeit 127 cm/min.

** Compression set method B (22 Std./70°C), ASTM D395B, nach Tempern bei 100°C für 22 Std.

Tabelle 4. Einfluß der Struktur des Weichsegments auf die Hydrolysebeständigkeit

I PO2-Weichsegment (Mol.-Gew. 1000)
II PO4-Weichsegment (Mol.-Gew. 1000)
a) ungealtert
b) nach 7tägiger Alterung in Wasser bei 100°C

	Ia	Ib	IIa	IIb
$[n]$ (dl/g)	1,51	1,07	1,53	1,27
Festigkeit (kp/cm²)	382	255	376	345
Bruchdehnung (%)	770	680	730	710
M_{100} (kp/cm²)	144	147	152	147
M_{300} (kp/cm²)	171	152	172	156
M^5_{00} (kp/cm²)	256	197	234	225

Der Einfluß der Polyätherkomponente auf die physikalischen Eigenschaften der Copolyester wird in Tabelle 3 gezeigt. Wie aus den Materialkennwerten ersichtlich ist, weisen alle drei Polymertypen die für Polyätherester charakteristische Kombination von hervorragenden Tief- und Hochtemperatureigenschaften auf. Die größten Differenzen zeigen sich in dem unterschiedlichen Quellverhalten in ASTM-Öl Nr. 3 und Wasser, die von der Polarität des Polyäthers abhängen. Trotz des stark ausgeprägten hydrophilen Charakters des PO2-Weichsegments zeichnen sich die Polyätherester auf dieser Basis durch überraschend gute Hydrolysestabilität aus, wie aus den in Tabelle 4 zusammengestellten Daten hervorgeht. Die Überlegenheit des PO4-Weichsegments zeigt sich vor allem in der hohen Reiß- und Abriebfestigkeit (Tabelle 3) sowie der ausgezeichneten Hydrolysebeständigkeit (Tabelle 4). Somit ist diese Polyätherkomponente vom Standpunkt der Synthese, der Verarbeitungseigenschaften und des Eigenschaftsbildes der Polymere als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Polyätherester-Block-Copolymeren bevorzugt.

5 Experimenteller Teil

5.1 *Herstellung im Schmelzkondensationsverfahren*

Dimethylterephthalat, Polyalkylenätherglykol und ein 50prozentiger Überschuß an 1,4-Butandiol wird in Gegenwart von 0,3% N,N'-Di-β-naphthyl-*p*-phenylendiamin in der in Abb. 4 abgebildeten Polymerisationsapparatur bei 160°C in einem Ölbad zusammengeschmolzen. Dabei ist zu beachten, daß lediglich etwa 20% des Volumens ausgenutzt werden. Nach Zugabe des $Ti(OC_4H_9)_4/(CH_3COO)_2Mg$-Katalysators[2] (0,22 mM Ti/100 g Polymeres) wird das Gemisch auf 200°C erhitzt und das sich bildende Methanol im absteigenden Kühler kondensiert. Wenn die Destillationsgeschwindigkeit nachläßt, wird die Badtemperatur auf 250°C erhöht und das überschüssige Butandiol zuerst unter Normaldruck und dann unter reduziertem Druck (0,03 bis 0,5 Torr) durch Destillation aus dem Polymerisationsgemisch entfernt. Dabei wird die Rührgeschwindigkeit stark reduziert, damit eine Zusammenballung der hochviskosen Polymerschmelze vermieden wird. Im Kleinansatz (55 g) dauert die Poly-

kondensation etwa 30 min, im Kilogramm-Maßstab etwa 60 bis 90 min. Das Polykondensat wird in einer Stickstoffatmosphäre oberhalb der Schmelztemperatur isoliert. Da das Polymere in diesem Zustand hartnäckig an der Glaswandung haftet, wird die Auskleidung des Polymerisationskolbens mit Teflon* empfohlen.

5.2 *Nachkondensation im festen Zustand*

Die Polykondensation in der festen Phase kann in einem Rotavapor bei 180 °C im sauerstofffreien Stickstoffstrom oder im Vakuum (2 Torr) durchgeführt werden.

5.3 *Analytische und physikalische Methoden*

Die Viskositätszahl $[\eta]$ wurde in *m*-Kresol bei 30 °C bestimmt und ist in dl/g wiedergegeben.

Für die Bestimmung der Carboxylendgruppen wurde die Probe in *o*-Kresol gelöst und in Gegenwart von Chloroform und Wasser potentiometrisch mit einer 0,03-*n* alkoholischen KOH-Lösung titriert.

Der Schmelzindex wurde gemäß der ASTM-Methode D 1238 bei 220 °C bestimmt; die Gewichtsauflage betrug 2160 g.

Meinem langjährigen Mitarbeiter A. J. Dolor danke ich für die sorgfältige Durchführung der experimentellen Untersuchungen.

Schrifttum

1 U.S.P. 3023192 (1958), DuPont, Erfinder: J.C.Shivers; W.H. Charch und J.C.Shivers, *Textile Res. J. 29* (1959) 536.

2 U.S.P. 3651014 (1972), DuPont, Erfinder: W.K.Witsiepe. U.S.P. 3763109 (1973), DuPont, Erfinder: W.K.Witsiepe. U.S.P. 3755146 (1973), DuPont, Erfinder: W.K.Witsiepe. U.S.P. 3784520 (1974), DuPont, Erfinder: G.K.Hoeschele.

3 W.K.Witsiepe, *Amer. Chem. Soc. Advances in Chemistry Series 129* (1973) 39.

4 M.Brown und W.K.Witsiepe, *Rubber Age* (New York) *104*/3 (1972) 35.

5 G.K.Hoeschele und W.K.Witsiepe, *Angew. Makromol. Chem. 29/30* (1973) 267.

6 R.J.Cella, *J. Polymer Sci., Symposium 42* (1973) 727.

7 W.H.Buck und R.J.Cella, *Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints 14*/1 (1973) 98.

8 U.S.P. 2822348 (1958), DuPont, Erfinder: J.H.Haslam.

9 H.Meerwein und Th.Bersin, *Liebigs Ann. Chem. 476* (1929) 113.

10 U.S.P. 2720502 (1955), Eastman Kodak, Erfinder: J.R.Caldwell; A.A.Nishimura und H.Komagata, *J. Macromol. Sci.* (Chem.) *A1* (4) (1967) 619. E.Leibnitz und G.Reinisch, *Faserforsch. u. Textiltechn. 21* (1970) 426.

11 Belg.P. 794028 (1973), DuPont, Erfinder: M.Brown. Belg.P. 794132 (1973), DuPont, Erfinder: G.K.Hoeschele.

12 A.Breazeale, interner DuPont-Bericht (1972).

13 Belg.P. 780046 (1972), DuPont, Erfinder: M.Brown, G.K. Hoeschele und W.K.Witsiepe.

14 U.S.P. 3723568 (1973), DuPont, Erfinder: G.K.Hoeschele.

15 *Houben-Weyl 8* (1952) 635.

16 U.S.P. 3433770 (1969), Teijin Ltd., Erfinder: T.Shima und H.Yamada.

17 Belg.P. 796541 (1973), DuPont, Erfinder: G.K.Hoeschele.

18 Belg.P. 796977 (1973), DuPont, Erfinder: G.K.Hoeschele.

19 s. Literaturverzeichnis, K.Meyer, *Angew. Makromol. Chem. 34* (1973) 165.

20 C.Y.Cha, *Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints 6* (1965) 84. Th. M.Cawthon und E.C.Smith, *Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints 1* (1960) 98. J.Zimmermann, *J. Polymer Sci. B2* (1964) 955. R. Feldmann und R.Feinauer, *Angew. Makromol. Chem. 34* (1973) 1.

21 U.S.P. 3801547 (1974), DuPont, Erfinder: G.K.Hoeschele.

* DuPont's registered trademark.

Herstellung und Eigenschaft von äthylenreichem EPM*

Von H.Emde**

Äthylen-Propylen-Copolymere (EPM) mit hohen Äthylenanteilen werden mit dem Katalysatorsystem Vanadinoxitrichlorid/Äthylaluminiumsesquichlorid in Hexan kontinuierlich hergestellt. Bei geringer Vanadin-Konzentration und einer Polymerisationstemperatur von 50 °C erhält man hohe Umsätze, wenn als Reaktivator Perchlorcrotonsäureester, Cl_3CKCCl = CClKCOOR, R = Methyl, *n*-Butyl, verwendet wird. Die Copolymerisation läuft in homogener Lösung ab. Auch die desaktivierte Polymerlösung bleibt bis zur Aufarbeitung homogen; unerwünschte Abscheidungen und spontane Kristallisation werden vermieden. Der Äthylengehalt dieser Copolymeren liegt zwischen 80 und 90 Gew.-%. Die besten anwendungstechnischen Eigenschaften zeigen Produkte mit Äthylensequenzen > 6 Gew.-%. Die KCH_2KCH_2-Sequenzen lassen sich durch Reaktivatorgemische einstellen und können durch besondere Zusatzstoffe bis auf 15 Gew.-% erhöht werden. Die Zusatzstoffe sind mit dem Katalysator verträglich, vorwiegend dann, wenn Perchlorcrotonsäureester als Reaktivator benutzt wird; sie wirken selbst aber nicht reaktivierend (z.B. Tetrachloräthylencarbonat, aromatische Bromverbindungen). Die mittels Raman-Spektroskopie gefundene Kristallinität liegt bei > 40 %.

Die äthylenreichen Copolymeren lassen sich zu transparenten Folien verarbeiten, die günstige Roheigenschaften zeigen, wie z.B.: Festigkeit (22 °C, 70 °C), 100 bis 200 kp/cm², 20 bis 40 kp/cm². Dehnung etwa 400 %, 150 bis 200 %. Spannungswerte, 100 % 50, 30 kp/cm². Elastizität 30, 32 %.

* Autoreferat. Der volle Text des Vortrages wird in einer späteren Nummer der *Chimia* erscheinen.

** Dr.Hans Emde
Chemische Werke Hüls AG
Postfach 1180
D-4370 Marl



V Kunststoffe

Fortschritte bei der Synthese von Kunststoffen

Von H. Cherdron*

Summary

One of the main tasks of industrial polymer research is to verify physical models *via* directed synthesis using common monomers. Recent advances in this direction are described in the area of copolymerization (alternating copolymers, random copolymers, graft copolymers, and block copolymers) and in the area of multiphase polymer systems.

Einleitung

Neben der Suche nach neuen Polymeren und neuen Polyreaktionen, wie sie in den Referaten von R.C. Schulz[1] und D.W. van Krevelen[2] behandelt wurden, besteht eine der Aufgaben des in der Industrie tätigen Polymerforschers heute mehr denn je darin, physikalische Eigenschaftsbilder durch eine gezielte Synthese mittels vorhandener Monomerer zu verwirklichen. Zu dem letztgenannten Thema, also zur Realisierung von physikalischen Eigenschaftsbildern durch Kombination bekannter Monomerer oder Polymerer, zählen die geordneten Copolymeren und die polymeren Mehrphasensysteme. Anhand einiger ausgewählter Beispiele sollen im folgenden Fortschritte auf diesem Arbeitsgebiet behandelt werden.

1 Gezielter Aufbau von Copolymeren

Die Copolymerisation von zwei Monomeren kann im Prinzip zu vier verschiedenen Typen von Copolymeren führen:

- Alternierende Copolymere
- Statistische Copolymere
- Pfropfcopolymere
- Blockcopolymere

Vom Standpunkt der Einheitlichkeit im Aufbau der Polymerketten sind die alternierenden Copolymere einerseits und Blockcopolymere bzw. Pfropfcopolymere andererseits die Extrema: Im ersten Falle folgt auf jeden Monomerbaustein A immer ein Monomerbaustein B:

—A—B—A—B—A—B— alternierende Copolymere

Im zweiten Falle sind die Monomeren in wenigen und ausschließlich einen Grundbaustein enthaltenden Blökken bzw. Zweigen angeordnet:

—|—A—A—A—A—A—A—|—B—B—B—B—B—|— Blockcopolymere

—A—A—A—A—A— Pfropfcopolymere
B
B
B

Statische Copolymere enthalten die Monomeren in beliebiger Anordnung; sie sind also chemisch uneinheitlich aufgebaut.

Kinetisch werden Copolymerisationen durch die Mayo/Lewis-Gleichung beschrieben (siehe Fussnote zu Tabelle S. 554):

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]}$$

Sie liefert bei entsprechender Auflösung folgende Grenzwerte:

$r_1 = r_2 \rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{r_2-1}{r_1-1}$ azeotrope statistische Copolymerisation (1:1)

$r_1 \ll 1$, $r_2 \ll 1 \rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{1}$ alternierende Copolymerisation

Block- und Pfropfcopolymerisationen lassen sich mit dieser Gleichung nicht beschreiben.

Wenn man nun unter dem Gesichtspunkt «gezielter Aufbau von Copolymerisaten» die bislang ungelösten Fragen zusammenstellt, dann ergibt sich folgende Liste:

* Dr. Harald Cherdron
Farbwerke Hoechst AG
Kunststoff-Forschung
D-6230 Frankfurt am Main 80

- Möglichst *einheitliche* alternierende Copolymerisate
- Alternierende Copolymerisation, entgegen der Vorhersage der Mayo/Lewis-Theorie
- Statistische Copolymerisate mit gezielter Sequenzlängenverteilung
- Selektive Pfropfcopolymerisation
- Einheitlich aufgebaute Blockcopolymere

Im folgenden werden zu jedem dieser Punkte Beispiele aus der gegenwärtigen Entwicklung aufgezeigt.

1.1 *Einheitlich aufgebaute alternierende Copolymerisate*

Alternierend aufgebaute Copolymerisate hatten bislang im wesentlichen aus zwei Gründen kein besonderes technisches Interesse gefunden:

- Die aus der Mayo/Lewis-Gleichung sich ergebende Forderung für eine streng alternierende Copolymerisation, daß nämlich ein wachsendes Kettenende sein eigenes Monomeres überhaupt nicht anlagert, d.h. mindestens ein Copolymerisationsparameter = Null wird, ist äußerst selten erfüllt.
- Die wenigen bisher bekannten alternierenden Copolymerisate, z.B. Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate, hatten als Kunststoffe keine besonders attraktiven Eigenschaften.

Welche überraschenden Eigenschaftskombinationen aber in einheitlich aufgebauten alternierenden Copolymerisaten stecken können, sei am Beispiel der 1:1-Copolymerisate aus Tetrafluoräthylen mit Äthylen beschrieben.

Das Homopolymere des Tetrafluoräthylen zeichnet sich u.a. durch eine hohe thermische Belastbarkeit und ungewöhnlich gute Chemikalienresistenz aus. Diesen Eigenschaftsvorteilen steht leider der Nachteil einer umständlichen Verarbeitung gegenüber, die über zeitraubende Form- und Preßvorgänge gekoppelt mit programmierten Sinter- und Abkühlprozessen laufen muß. Sie ist in der enorm hohen Schmelzviskosität des PTFE begründet, die etwa 7 Zehnerpotenzen höher liegt als bei den üblichen Thermoplasten. Die Schmelzviskosität ließe sich zwar prinzipiell durch drastische Erniedrigung des Molekulargewichts reduzieren, aber dann würde man auch gleichzeitig eine Reihe anderer Produkteigenschaften im negativen Sinne beeinflussen.

Zu thermoplastisch verarbeitbarem PTFE gelangt man auch durch eine Copolymerisation, wobei sich die Eigenschaften der Endprodukte durch die Art und Menge des Comonomeren in ziemlich weiten Grenzen variieren lassen. Die hohe Temperaturbeständigkeit und die ausgezeichnete Chemikalienresistenz bleibt allerdings nur dann erhalten, wenn man perfluorierte Comonomere einsetzt, die aber nur umständlich, und damit teuer, herzustellen sind.

Ausgehend von der Tatsache, daß Polyvinylidenfluorid trotz seiner CH_2-Gruppen eine beachtliche Temperatur- und Chemikalienresistenz besitzt, hat man in jüngster Zeit auch die Copolymerisation von Tetrafluoräthylen und Äthylen untersucht. Es lag nahe, die durch die Copolymerisationsparameter ausgedrückte Tendenz zum alternierenden Kettenaufbau (bei 65 °C: $r_1 \cdot r_2 = 0{,}06$) durch geeignete Versuchsführung noch zu verstärken[2a]. In der Tat gelingt es, 1:1-Copolymere aus Tetrafluoräthylen und Äthylen mit einem Alternierungsgrad von über 90 % aufzubauen. Sie zeigen demzufolge im IR-Spektrum praktisch keine Absorptionen bei 733 und 721 cm^{-1}, die bei Äthylensequenzen > 1 auftreten müßten. Außerdem sind die Produkte kristallin (Kristallisationsgrad 50 bis 60 %) und hochschmelzend ($T_m \sim 290$ °C), was auf einen hohen Ordnungszustand der $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2$-Segmente schließen läßt[3,4]. Trotz der Identität in der chemischen Zusammensetzung

Möglichkeiten bei der Copolymerisation von zwei Monomeren

Reaktionstyp	Molekularer Aufbau	Kinetische Beschreibung
Statistische Copolymerisation	--A—A—B--A—B—B—A—B--A—B—B—	Mayo-Lewis* $\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]}$
Azeotrope statistische Copolymerisation	—A—A—B—A—B—B—A—B—A—B—B—	Mayo-Lewis $r_1 = r_2$ $\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_2-1}{r_1-1}$
Alternierende Copolymerisation	--A—B—A—B—A—B—A—B--	Mayo-Lewis $(r_1 \ll 1)$ $(r_2 \ll 1)$ $\frac{m_1}{m_2} \frac{1}{1}$
Blockcopolymerisation	—|—A—A—A—A—A—|—B—B—B—B—B—|--	–
Pfropfcopolymerisation	—A—A—A—A—A— B B B	–

* M_1, M_2 = Molare Konzentration der Monomeren in der Ausgangsmischung
m_1, m_2 = Molare Konzentration der Monomeren im Copolymerisat
r_1, r_2 = Copolymerisationsparameter

unterscheidet sich also das 1:1-E/TFE-Copolymere deutlich in den physikalischen Eigenschaften von Polyvinylidenfluorid. Dies ist eindeutig ein Effekt des grundlegend anderen Kettenaufbaus. Während PVDF, wie es durch radikalische Polymerisation gewonnen wird, überwiegend Kopf/Schwanz-Struktur besitzt, ist das E/TFE-Copolymere formal als ein Kopf/Kopf-Schwanz/Schwanz-Polymeres des Vinylidenfluorids aufzufassen:

$$-CH_2-CF_2-|-CH_2-CF_2-|-CH_2-CF_2-|-CH_2-CF_2-$$
PVDF

$$-CH_2-|-CH_2-CF_2-|-CF_2-CH_2-|-CH_2-CF_2-|-CF_2-$$
E/TEE-Copolymer

Das Copolymere hat daher gegenüber normalem Polyvinylidenfluorid z. B. einen um 100 °C höheren Kristallitschmelzpunkt und die mit Abstand bessere Chemikalienbeständigkeit.

Gegenüber dem TFE-Homopolymer, und dies ist ja der wichtigste Bezugspunkt, wurde lediglich die Thermostabilität etwas verschlechtert, alle anderen Eigenschaften blieben weitgehend unverändert. Als Vorteil hat man die einfache Verarbeitbarkeit durch Spritzgießen oder Extrusion, die niedrigere Dichte (PTFE = 2,1 bis 2,2 g/cm³, E/TFE-Copolymer = 1,7 bis 1,9 g/cm³) und ein wesentlich verringertes Kriechen unter Belastung dazugewonnen.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten von Polyvinylidenfluorid (PVDF), von 1:1-Tetrafluoräthylen/Äthylen-Copolymeren und von Polytetrafluoräthylen (PTFE)

Eigenschaft	Dimension	PVDF	E/TFE-Copolymer	PTFE
Dichte	g/cm³	1,8	1,7–1,9	2,1–2,2
Schmelzpunkt	°C	172	270	327
Dauertemperaturbeständigkeit	°C	150	170	260
Reißfestigkeit	kp/cm²	500	300–550	200–380
Deformation unter Last	%	1,0	2,0	12–13

1.2 *Alternierende Copolymerisation über Donator/Akzeptor-Komplexe*

Neben die «klassischen» alternierenden Copolymeren, die sich nur aus solchen Monomerpaaren herstellen lassen, deren Produkt der Copolymerisationsparameter sehr klein ist ($r_1 \cdot r_2 \to 0$), sind in letzter Zeit regelmäßig aufgebaute Copolymerisate getreten, die über Donator/Akzeptor-Komplexe (EDA-Komplexe) erhalten werden[5]. – Es gibt hier zwei Möglichkeiten:

1.2.1 Polymerisation von Monomer-EDA-Komplexen

Hierbei bilden die beiden copolymerisierbaren Verbindungen von sich aus einen EDA-Komplex, wodurch spontan oder nach Zusatz von Initiatoren alternierende Copolymere entstehen. Beispiele hierfür sind:

- Maleinsäureanhydrid/Vinylsulfid-Copolymere
- Isobutylvinyläther/Acrylnitril-Copolymere

1.2.2 Polymerisation von Monomer/Metallhalogenid-Komplexen

Wenn das Akzeptormonomere M_A kein sehr starker Elektronakzeptor ist, also nicht wie im Falle 1 von sich aus mit dem Comonomeren M_D einen EDA-Komplex bildet, kann es in vielen Fällen durch Komplexierung mit einem Metallhalid zur EDA-Bildung aktiviert werden. Die alternierende Copolymerisation erfolgt dann über diesen Dreier-Komplex:

$$M_A + MeX \rightleftarrows [M_A \ldots MeX]$$

$$M_D + [M_A \ldots MeX] \rightleftarrows [M_D^{\oplus} \ldots M_A^{\ominus} \ldots MeX]$$

$$n\,[M_D^{\oplus} \ldots M_A^{\ominus} \ldots MeX] \to -(-M_D - M_A-)-_n + n\,MeX$$

M_D, M_A: Monomere mit Donator- bzw. Akzeptoreigenschaften, z. B. Styrol (Donator) und Acrylnitril (Akzeptor)

MeX: Komplexbildendes Metallhalogenid, z. B. $ZnCl_2$, $AlEtCl_2$

Beispiele hierfür sind:

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate
Vinylacetat/Butadien-Copolymerisate
Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate
Isopren/Acrylnitril-Copolymerisate
Butadien/Propylen-Copolymerisate

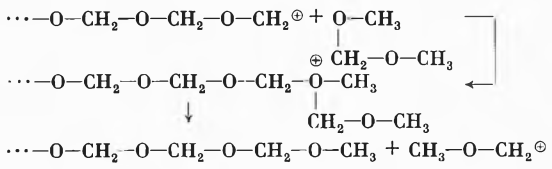
Obwohl diese Arbeiten noch voll im Fluß sind, zeichnen sich auch schon gegebenenfalls technisch interessante Produkte ab, wie z. B. alternierende Styrol/Acrylnitril- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate. Im letzteren Fall ist es auch gelungen, durch Zusatz von Drittkomponenten (Spuren Vanadiumchlorid) die sonst nötige äquimolare Menge an komplex bildendem $AlEtCl_2$ auf 1 Molprozent zu senken.

1.3 *Statistische Copolymerisate mit gezielter Sequenzlängenverteilung*

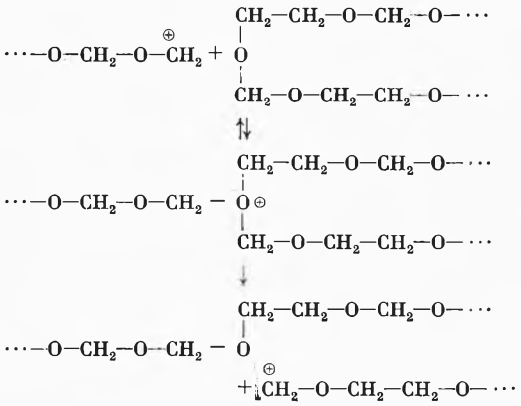
Die Eigenschaften von statistischen Copolymerisaten hängen überwiegend von der Bruttozusammensetzung ab. Wenn man aber eine optimale Eigenschaftskombination anstrebt, dann spielt ganz besonders bei kristallinen Polymeren die chemische Einheitlichkeit ebenfalls eine wichtige Rolle. Hierunter versteht man nicht nur die Einheitlichkeit in der Bruttozusammensetzung über alle Makromoleküle, sondern auch die Einheitlichkeit der Sequenzlängenverteilung der Monomeren A und B. Diese Sequenzlängenverteilung der Monomereinheiten im fertigen Copolymerisat, also die Häufigkeitsverteilung der Einer-, Zweier-, Dreier- usw. Einheiten eines Monomeren in den Makromolekülen, hängt bei der statistischen Copolymerisation von den Copolymerisationsparametern und von dem Mengenverhältnis der Monomeren im Reaktionsansatz ab. Die Sequenzlängenverteilung läßt sich daher auf Basis der Mayo/Lewis-Gleichung für jeden Fall vorherberechnen. Weiterhin gelingt es unter bestimmten Voraussetzungen, Copolymerisationsansätze hinsichtlich ihrer Durchführung (Temperatur, Bruttogeschwindigkeit, Monomerzudosie-

rung) so vorauszuberechnen, daß sie zu einer gewünschten Bruttozusammensetzung und Sequenzlängenverteilung auch bei hohen Umsätzen führen. Dies gilt leider nur für radikalische Copolymerisationen, obwohl die Mayo/Lewis-Gleichung prinzipiell vom Initiierungsmechanismus unabhängig ist. Der Grund liegt darin, daß bei ionischen Copolymerisationen die Copolymerisationsparameter oft sehr verschieden sind und außerdem zusätzliche Faktoren, wie Lösungsmittel und Art des Initiators, die Einbauraten der Comonomeren verändern. Da aber viele kristalline Polymere durch *ionische* Polymerisation gewonnen werden und gerade hier der Feinaufbau der Makromoleküle auf Kristallisierbarkeit und Kristallisationsgrad – und damit auf die Eigenschaften im Festzustand – einen wesentlichen Einfluß hat, wäre es wünschenswert, kristalline Copolymerisate mit gezielt eingestellter Sequenzlängenverteilung aufzubauen.

Im folgenden soll über erste Erfolge in dieser Richtung bei der kationischen Copolymerisation von Trioxan mit Dioxolan berichtet werden[6, 7]. Diese ringöffnende Copolymerisation ist dadurch gekennzeichnet, daß neben der Wachstumsreaktion eine Nebenreaktion abläuft, die auf die Verteilung des Comonomeren in den Makromolekülen und damit unmittelbar auf die Sequenzlänge, einen entscheidenden Einfluß ausübt, nämlich die Transacetalisierung. Man versteht darunter eine spezielle Übertragungsreaktion bei der kationischen Polymerisation von Aldehyden oder von zyklischen Acetalen. Analog der Übertragungsreaktion mit niedermolekularen Acetalen, bei der das Polyoxymethylen-Kation ein Acetalsauerstoffatom unter Bildung eines Oxoniumions angreift, welches dann anschließend zerfällt:



ist auch ein Angriff des Polyoxymethylen-Kations auf ein Sauerstoffatom in einer Polyoxymethylenkette möglich. Diese Transacetalisierung erfolgt sowohl intramolekular als auch intermolekular. Die intermolekulare Transacetalisierung, die uns hier interessiert, verläuft unter fortwährender Spaltung und Neuverknüpfung von Polyoxymethylenketten und wird z. B. bei Trioxan/Äthylenoxid-Copolymeren wie folgt formuliert:



Diese als Konkurrenz zur Wachstumsreaktion ablaufende Nebenreaktion führt infolge der ständigen Spaltung und Neuverknüpfung zu sowohl molekular als auch chemisch weitgehend einheitlichen Copolymerisaten. [Die chemische Einheitlichkeit wird z. B. bei der Copolymerisation von Trioxan mit Äthylenoxid deutlich: im Bereich niedriger Umsätze werden sehr äthylenoxidreiche Copolymere gebildet, die das gesamte eingesetzte Comonomere enthalten. Trotzdem besteht das nach vollständigem Umsatz erhaltene Produkt nicht aus einem Gemisch von äthylenoxidreichem Copolymerisat und Homopolymerisat, sondern vielmehr aus einem statistischen Copolymerisat, welches die Äthylenoxideinheiten annähernd gleichmäßig über die Polyoxymethylenketten verteilt enthält.] Bemerkenswerterweise läuft diese ständige Spaltung und Neuverknüpfung von Polyoxymethylenketten auch im Festzustand und – bei Ausschluß von reaktiven Verunreinigungen – auch noch nach Beendigung der Polymerisation ab. Eine Beeinflussung der Transacetalisierungsreaktion, sei es durch Wahl von Initiator und Gegenion, sei es durch Änderung der Reaktionsbedingungen, sollte daher bei gleichen Ausgangsmischungen zu Copolymeren mit unterschiedlichen Sequenzlängenverteilungen führen. Unterschiedliche Sequenzlängenverteilungen sollten sich bei einem hochkristallinen Polymeren wie Polyoxymethylenen deutlich in den Kristallitschmelzpunkten zeigen. In Tabelle 2 sind solche Ergebnisse am Beispiel von Trioxan/Dioxolan-Copolymerisationen mit verschiedenen Initiatoren zusammengestellt.

Tabelle 2. Einfluß verschiedener Initiatoren auf die Sequenzlängenverteilung bzw. Kristallitschmelzpunkte von Trioxan/Dioxolan-Copolymeren
(Polymeres 1: 2% Gew.% Dioxolan. Polymeres 2: 3 Gew.% Dioxolan)

Initiator	Kristallitschmelzpunkt [°C] Polymer 1	Polymer 2
BF_3-Ätherat	166,0	164,0
$SnCl_4$	166,4	164,4
$MoO_2(acac)_2$	170,8	168,9
$HClO_4$	171,8	168,9

Diese Befunde wurden an Trioxancopolymeren mit hohen Dioxolangehalten bestätigt, deren Löslichkeit eine quantitative Bestimmung der Sequenzlängenverteilung durch ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Messungen[8–11] erlaubt. Durch Beeinflussung der Transacetalisierung hat man es also in der Hand, sowohl mit Comonomeren, die schneller polymerisieren als Trioxan, als auch mit solchen, die langsamer als Trioxan polymerisieren, Poly-

oxymethylene mit verschiedenen Sequenzlängenverteilungen aufzubauen. Wir sind gerade dabei, zu untersuchen, ob dieses Prinzip generell auf Polyreaktionen zu übertragen ist, bei denen Transreaktionen als Nebenreaktionen ablaufen.

1.4 *Selektive Pfropfcopolymerisation*

Die zahlreichen Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymeren durch radikalische oder anionische bzw. koordinative Polymerisation wurden durch die Untersuchungen von Kennedy[7a] um eine recht effiziente Variante aus dem Gebiet der kationischen Pfropfcopolymerisation bereichert. Sie basiert auf der Beobachtung, daß gewisse Alkylaluminiumverbindungen in Kombination mit geeigneten Alkylhalogeniden ausgezeichnete Initiatoren für die kationische Polymerisation sind. Verwendet man anstelle von niedermolekularen Alkylhalogeniden entsprechende halogenhaltige Polymere z. B. PVC, dann entstehen in hohen Ausbeuten Pfropfcopolymere nach folgendem Reaktionsschema:

$$\text{Polymer} - \text{Cl} + \text{Me}_3\text{Al} \rightarrow \text{Polymer}^+ \text{Me}_3\text{AlCl}^-$$

$$\text{Polymer}^+ + n\text{M} \rightarrow \text{Polymer}\text{-}(\text{-M})_n$$

Geeignete Polymere sind neben Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Copolymeren z. B. noch halogenierter Butylkautschuk, halogenierte Äthylen/Propylen-Copolymere. An Monomeren kommen vor allem Styrol, α-Methylstyrol und Isobutylen in Frage. Die Pfropfausbeuten der in Lösung bei tiefen Temperaturen ausgeführten Copolymerisationen betragen 40 bis 80%.

1.5 *Einheitlich aufgebaute Blockcopolymere*

Obwohl Blockcopolymere von den Substanzen und von den Herstellverfahren her schon lange bekannt sind, haben sie erst in letzter Zeit Bedeutung gewonnen. Das liegt zum großen Teil daran, daß man erst spät erkannt hat, daß alle Blockcopolymeren mehrphasig aufgebaut sind und daß diese besondere Morphologie die Eigenschaften deutlich beeinflußt. Einheitlich aufgebaute Blockcopolymere führen sowohl zu Elastomeren, die physikalisch vernetzt und daher thermoplastisch verarbeitbar sind – hierüber wurde in diesem Symposium schon im Detail berichtet –, als auch zu harten Thermoplasten, die sich u. a. durch eine sehr gute Schlagzähigkeit auszeichnen. Zu letzteren zählen die Olefin-Blockcopolymere und die Acetal/Äther-Blockcopolymere. Auch hier ist von großem Vorteil, daß Blockcopolymere die Eigenschaften der Homopolymeren additiv vereinen, d. h. die Eigenschaften der harten Phase wie z. B. Härte, E-Modul, Einfriertemperatur bleiben fast unverändert erhalten und werden durch die entsprechenden Werte der Weichphase ergänzt. Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 3 die zur Zeit wichtigsten geordneten Blockcopolymere nochmals zusammengestellt.

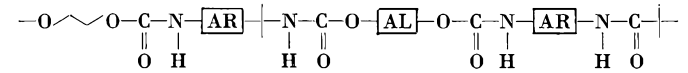
2 Gezielter Aufbau von Polymeren Mehrphasensystemen

Neben der Kombination von Eigenschaften zweier Homopolymerer durch eine der eben besprochenen Copolymerisationen der entsprechenden Monomeren bietet sich grundsätzlich auch die Möglichkeit, die beiden Homopolymeren in irgendeiner Weise miteinander zu vermischen. Da Polymere aus thermodynamischen Gründen meistens keine homogenen Mischungen ergeben[12,13], gelangt man auf diese Weise zu Polymeren Mehrphasensystemen. Sie bestehen aus einer äußeren, kontinuierlichen Phase, der sogenannten Matrix, und aus einer inneren, diskontinuierlichen Phase, die man als disperse Phase bezeichnet.

Besteht die disperse Phase ebenfalls aus einem Polymeren, dann spricht man auch von Polymerblends, besteht die disperse Phase aus einem anorganischen Füllstoff, dann bezeichnet man diese Mehrphasensysteme als verstärkte Polymere, und handelt es sich bei der dispersen Phase schließlich um Gase, beispielsweise um Luft, dann liegen Polymerschäume vor.

Obwohl diese Systeme schon länger bekannt sind, hat man auch hier erst in letzter Zeit gelernt, durch gezielten Aufbau besondere Eigenschaftskombinationen zu erreichen. Im folgenden sollen aus der Klasse der Polymerblends einige Neuentwicklungen besprochen werden.

Tabelle 3. Einheitlich aufgebaute Blockcopolymere

Substanzklasse	Strukturelemente	Herstellverfahren
Block-Polyurethane		Polyaddition[a]
A—B—A-Blockcopolymere	(Styrol-)$_x$—(-Butadien-)$_y$—(-Styrol)$_x$	Anionische («lebende») Polymerisation
Äther/Ester-Blockpolykondensate	···-(-Poly-THF-)—(-PET-)-···	Polykondensation[b]
Olefin-Blockcopolymere	(PP-)—(-C_2/C_3-Copolymer-)—(-PE) (PP-)—(-C_2/C_3-Copolymer-)—(-PP)	Koordinative («lebende») Polymerisation[c]
Acetal/Äther-Blockcopolymere	-(-CH_2O—CH_2O—CH_2O-)$_x$—(-CH_2—CH_2—O-)$_y$	Kationische («übertragende») Copolymerisation

a) AR = Aromatischer Rest, AL = Aliphatischer Rest; b) THF = Tetrahydrofuran, PET = Polyalkylenterephthalat; c) PP = Polypropylen PE = Polyäthylen, C_2/C_3-Copolymer = Äthylen/Propylen-Copolymeres

2.1 *Multiple Polymer/Polymer-Dispersionen*

Aus dem oben dargestellten schematischen Aufbau von polymeren Mehrphasensystemen ergibt sich, daß die Eigenschaften solchermaßen aufgebauter Produkte im wesentlichen von vier Faktoren abhängen werden:

- vom molekularen Aufbau der Matrix
- vom molekularen Aufbau der dispersen Phase
- von der Phasenmorphologie
- von der Grenzflächenhaftung zwischen den Phasen

In jüngster Zeit hat man nicht nur über die Einflüsse der Phasenmorphologie auf die Eigenschaften[14, 15, 16] wesentliche Erkenntnisse gesammelt, sondern vor allem auch, wie man durch gezielte Maßnahmen bei der Synthese eine gewünschte Morphologie einstellen kann. Dies gilt besonders für die Herstellung von Mehrphasensystemen durch radikalische Polymerisation, d.h. für solche Fälle, bei denen ein Monomeres A in Gegenwart eines gelösten Polymeren B polymerisiert wird. Auf diese Weise werden z.B. schlagzähe Polystyrole hergestellt, also Mehrphasensysteme mit einer harten Matrix (Polystyrol) und einer weichen dispersen Phase (Polybutadien). Dabei laufen einige chemische und physikalische Vorgänge[17, 18] ab, die für die Phasenmorphologie eine entscheidende Rolle spielen:

- Unverträglichkeit der beiden Polymeren. Vorgegebenes Polybutadien und neuentstehendes Polystyrol bilden im gemeinsamen Lösungsmittel Mono-Styrol zwei Phasen aus.
- Phaseninversion nach Erreichen eines bestimmten Umsatzes. Sobald der Umsatz der Polymerisation einen Grad erreicht hat, bei dem das Volumen der Polystyrol/Styrol-Phase das Volumen der Polybutadien/Styrol-Phase übersteigt, tritt eine Phasenumkehr ein, dergestalt, daß die ursprünglich disperse Phase (Polystyrol/Styrol-Lösung) zur kontinuierlichen Phase wird.
- Bildung von Pfropfcopolymeren. Es war naheliegend und auch qualitativ schon länger nachgewiesen, daß bei den genannten Vorgängen nicht nur homopolymeres Styrol gebildet wird, sondern daß auch Pfropfcopolymere des Styrols auf Polybutadien entstehen. Diese *in situ* gebildeten Pfropfcopolymeren wirken als Öl-in-Öl-Emulgatoren, indem sie z.B. die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung beeinflussen und die Agglomeration oder gar Koagulation der dispersen Phase verhindern.

Durch die Arbeiten von P. Fischer[19] wurden nunmehr quantitative Daten über diese Vorgänge bekannt, und zwar sowohl hinsichtlich der Zusammenhänge Aufbau der Pfropfcopolymeren/Phasenmorphologie als auch hinsichtlich kinetischer Beziehungen zur gezielten Synthese dieser Pfropfcopolymeren.

2.1.1 Einfluß der Struktur von Pfropfcopolymeren auf die Phasenmorphologie

Diese Einflüsse wurden dadurch studiert, daß zunächst aus Polymerisationsansätzen, die unter bestimmten Bedingungen geführt waren, durch eine spezielle Fraktioniertechnik, die *in situ* gebildeten Styrol/Polybutadien-Pfropfcopolymeren isoliert und sorgfältig charakterisiert (Molekulargewicht, Pfropfgrad, Pfropfzahl,

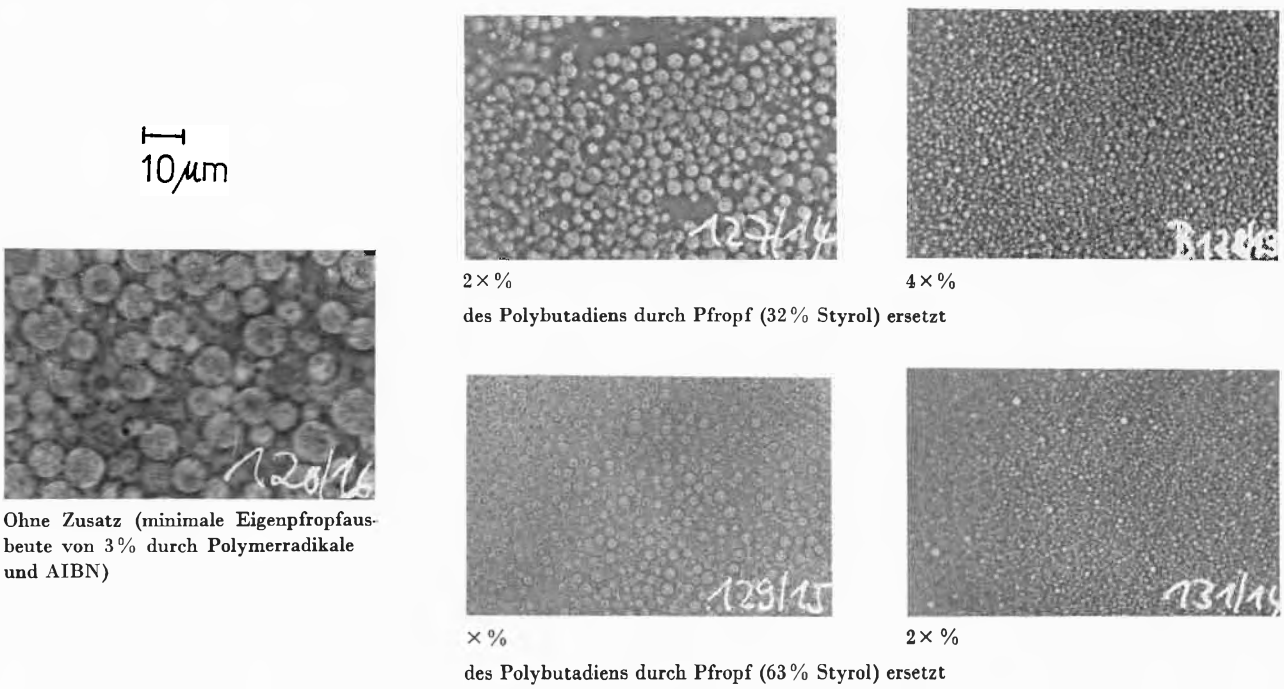


Abb. 1. Abhängigkeit der Teilchengrößen der Polybutadienphase vom Zusatz isolierter Pfropfcopolymerer verschiedenen Pfropfgrades (6% PB in Styrol, 65°C)

Pfropflänge) wurden. Diese Pfropfcopolymeren wurden dann Polymerisationsansätzen zugesetzt, und die Beeinflussung der Phasenmorphologie wurde in Abhängigkeit von Menge und Struktur von Pfropfcopolymeren untersucht. Stellvertretend für eine Vielzahl von Versuchen sei in Abb. 1 die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Menge an Styrol/Polybutadien-Pfropfcopolymeren dargelegt, die auf dem gleichen Polybutadienrückrat jeweils einen Styrolpfropfast verschiedener Länge besaßen (Polymerisationsansatz: 6% Polybutadien in Styrol gelöst plus x% Pfropfcopolymeres bei 65 °C).

Wir erkennen also deutlich, daß durch verschieden zusammengesetzte Polybutadien/Styrol-Pfropfcopolymere die Phasenmorphologie beeinflußt wird, was sich in den mechanischen Eigenschaften, wie z.B. in der Schlagzähigkeit, ausdrückt.

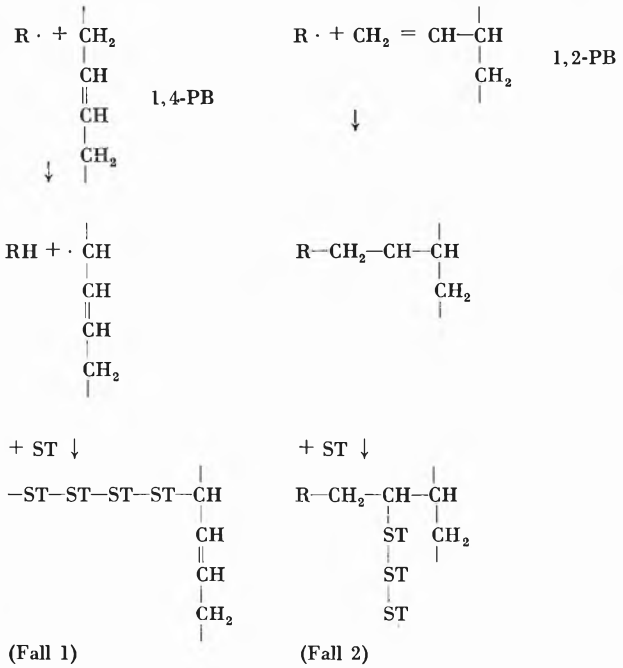
2.1.2 Gezielte *In-situ*-Herstellung von Pfropfcopolymeren

Bevor wir die gezielte Synthese besprechen, wollen wir uns kurz den Mechanismus der Pfropfung ansehen:

Die Pfropfung von Styrol auf Polybutadien kann auf zweierlei Weise erfolgen:

- durch eine Übertragungsreaktion mit einem Allyl-Wasserstoffatom der 1,4- und der 1,2-Vinyleinheiten (Fall 1)
- durch eine Copolymerisation mit C—C-Doppelbindungen des PB, insbesondere mit den Vinylgruppen von 1,2-Struktureinheiten des Polybutadiens

Der radikalische Angriff auf diese Stellen kann durch Primärradikale oder durch Polymerradikale erfolgen.



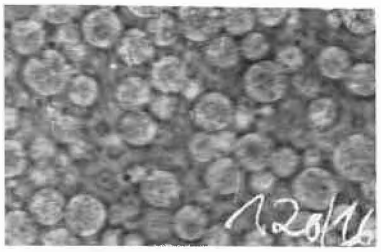
Fischer hat für die Effektivität der Pfropfung eine Bruttopfropfkonstante C_{Br} als Verhältnis des Pfropferfolges U_G zum Monomerumsatz U_M definiert

$$C_{Br} = \frac{U_G}{U_M} = \frac{\text{Propferfolg}}{\text{Monomerumsatz}},$$

wobei unter Pfropferfolg U_G die Menge des gepfropften Polybutadiens verstanden wird. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Reaktivität von Primär- und Polymerradikalen, die man messen kann, sowie der Übertragungsreaktion an Allylwasserstoffatomen oder der Copolymerisation als Möglichkeiten der Pfropfung ergibt sich für die Bruttopfropfkonstante folgender kinetischer Zusammenhang, und zwar getrennt für jede Struktureinheit, d.h. für 1,4-*cis*, 1,4-*trans*- und 1,2-Vinyl-Einheiten:

$$C_{Br} = P_{n,G}\left(\frac{1}{r_1} + C_{Ü,Pol} + C_{Prim}\right),$$

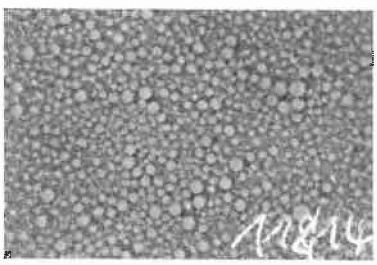
wobei
- r_1 = Copolymerisationsparameter Styrol/jeweilige Doppelbindung im Polybutadien
- $C_{Ü,Pol}$ = Übertragungskonstante Polymerradikale zu Allylwasserstoff
- C_{Prim} = Übertragungskonstante Primärradikale zu Allylwasserstoff + Addition Primärradikale an C=C-Doppelbindungen des Polybutadiens relativ zum Kettenstart mit Monostyrol
- $P_{n,G}$ = Zahlenmittel des Molekulargewichtes des vorgelegten Polybutadiens



Pfropfausbeute 3%

0,008 mol/Liter AIBN
$\overline{M}_{W,PS} = 1{,}4 \cdot 15^5$

6% Polybutadien in Styrol bei 65 °C



Propfausbeute 15%

10 µm

0,02 mol/Liter BPO
$\overline{M}_{W,PS} = 1{,}3 \cdot 10^5$

Abb. 2. Auswirkung schwacher und starker Pfropfung auf die Morphologie des Systems Polybutadien/Polystyrol

Die einzelnen Konstanten sind getrennt für Polymer- und Initiatorradikale und bezogen auf die Reaktivität der einzelnen Struktureinheiten des Pfropfrückrates in vielen Fällen experimentell bestimmbar, so daß man das Ziel dieser Untersuchungen, nämlich die kinetische Vorherberechnung von Pfropfcopolymerisationen, weitgehend erreicht hat. Da man außerdem nunmehr weiß (s. 2.1.1), welche Beziehungen zwischen Struktur der Pfropfcopolymeren und der Morphologie bestehen, hat man es damit auch in der Hand, die mechanischen Eigenschaften der entsprechenden Mehrphasensysteme gezielt einzustellen. Dies ist in Abb. 2 demonstriert, wobei nun nicht wie vorhin die Teilchengröße durch getrennte Zugabe von Pfropfcopolymeren, sondern durch deren gezielte *In-situ*-Herstellung eingestellt wurden.

2.2 *Transparente Mehrphasensysteme*

Die zur Zeit wichtigsten amorphen polymeren Mehrphasensysteme mit harter Matrix und weicher disperser Phase sind Blends aus Polystyrol oder PVC mit Kautschuken. Durch das Einbringen der Kautschukphase geht allerdings die Transparenz der harten Phase verloren, weil das Licht an der Grenzfläche zweier Phasen mit unterschiedlichem Brechungsindex gestreut wird. Diesen für viele Anwendungszwecke erheblichen Nachteil kann man auf zweierlei Art und Weise beheben:

- Reduzierung der Teilchengröße der dispersen Phase unterhalb die Lichtwellenlänge
- Angleichung des Brechungsindexes einer oder beider Phasen durch statistische oder durch Propfcopolymerisation mit einem Monomeren, dessen Brechungsindex von dem der Phasen abweicht

Obwohl der erstgenannte Weg einfacher ist, wird er selten alleine benutzt, da schon wenige zu große Kautschukteilchen die Transparenz stark beeinträchtigen. Der zweite Weg ist wesentlich schwieriger zu realisieren. Er beruht darauf, daß zwischen der Zusammensetzung von Copolymeren und deren Brechungsindex ein systematischer Zusammenhang besteht und daß sich die Brechungsindizes von Copolymeren aus den Atom- oder Gruppeninkrementen der Molrefraktion und der Dichte vorausberechnen lassen. Es sind hier grundsätzlich zwei Synthesemöglichkeiten gegeben. Im ersten Fall gleicht man den Brechungsindex *der Matrix* durch eine statistische Copolymerisation dem Brechungsindex der dispersen Phase an. Auf diesem Prinzip basieren einige transparente ABS-Polymerisate, bei denen die Brechungsindexdifferenz zwischen der Poly-Styrol/Acrylnitril Matrix (n_D = 1,57) und der dispersen Polybutadienphase (n_D = 1,52) durch partiellen Einbau von Methylmethacrylat (n_D[PMMA] = 1,49) anstelle von Acrylnitril ausgeglichen wird.

Beim zweiten Weg geht man umgekehrt vor. Hier läßt man die Matrix unverändert und gleicht den Brechungsindex der Weichphase durch eine Copolymerisation dem ersteren an. Technisch wird dieses Verfahren bei transparenten schlagzähen PVC/Kautschuk-Blends angewandt, indem man statt Polybutadien einen Styrol/Butadien-Kautschuk verwendet, der soviel Styrol enthält, daß der Brechungsindexunterschied zwischen Homo-Polybutadien und PVC ausgeglichen wird. Zusätzlich wird auch die zur Grenzflächenverträglichkeit der beiden Phasen nötige Pfropfung der Kautschukphase mit solchen Monomerkombinationen (z. B. mit Styrol/-Methylmethacrylat-Mischungen) vorgenommen, die im Brechungsindex den Blendkomponenten entsprechen.

In beiden Fällen erhält man Polymerblends, die bei unverändert guter Schlagzähigkeit die Transparenz des unmodifizierten Produktes beibehalten.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Drs. L. Bohn, K. H. Burg, J. P. Fischer, R. Hartwimmer, H. J. Leugering, H. Schlaf und G. Sextro, auf deren teilweise unveröffentlichten Ergebnissen ein wesentlicher Teil dieses Referates aufgebaut ist.

Literaturverzeichnis

1 R. C. Schulz, *Chimia 28* (1974) 455.
2 D. W. van Krevelen, *Chimia 28* (1974) 504.
2a R. Hartwimmer, unveröffentlichte Versuche.
3 M. Modena, C. Garbuglio und M. Ragazzini, *J. Polymer Sci. 1972*, Part B-10, S. 153.
4 H. Starkweather, *J. Polymer Sci.* (Physics) *1973*, 587.
5 Siehe dazu z. B. N. G. Gaylord und A. Takahashi, *Advances in Chemistry Series 91* (1969) 94. T. Tazuke und S. Okamura, *J. Polymer Sci. A-1* (1969) 715. N. C. Gaylord und A. Takahashi, *J. Macromol. Sci.* (Chem.) *A-4* (1970) 127. N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci.* (Reviews) *D-4* (1970) 183. S. Pasynkiewicz, T. Diem, W. Kuran und K. Kolbrecka, *Makromol. Chem. 156* (1972) 251. N. G. Gaylord, B. K. Patnaik und N. Patnaik, *J. Macromol. Sci.* (Chem.) *A-6* (1972) 81. J. Furukawa, H. Amano und R. Hirai, *J. Polymer Sci. A-1*, 10 (1972) 681. M. Rätzsch, *Plaste u. Kautschuk 19* (1972) 169.
6 K. H. Burg, H. Schlaf und H. Cherdron, *Makromol. Chem. 145* (1971) 247.
7 H. Cherdron, *J. Macromol. Sci.* (Chem.) *A-6* (1972) 1077.
7a J. P. Kennedy, *Pure & Applied Chem. 8* (1973) 169; *Polymer Preprints 14* (1973) 974, 1069.
8 H. Schlaf, unveröffentlichte Versuche.
9 D. Fleischer und R. C. Schulz, *Makromol. Chem. 152* (1972) 311.
10 D. Fleischer und R. C. Schulz, *Makromol. Chem. 162* (1972) 103.
11 D. Fleischer und R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, im Druck.
12 L. Bohn, *Kolloid-Z. / Z. Polymere 213* (1966) 55.
13 L. Bohn, *Rubber Chem. Technol. 41* (1968) 495.
14 L. Bohn, *Angew. makromol. Chem. 20* (1971) 129.
15 L. Bohn, *Angew. makromol. Chem. 29/30* (1973) 25.
16 L. Bohn, *Polymer Preprints 15* (April 1974) 323.
17 G. E. Molau, *J. Polymer Sci. A-3* (1965) 1267.
18 G. E. Molau und H. Keskkula, *J. Polymer Sci. A-1* (1966) 1595.
19 J. P. Fischer, *Angew. makromol. Chem. 33* (1973) 35.



Synthetic Routes to Polyethersulphones

By J. B. Rose *

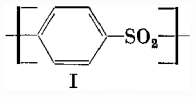
Summary

The polyethersulphones are a group of polycondensates composed of aryl or aryl alkyl residues joined together with ether and with sulphone bonds. Many polymers of this general structure have been prepared in the laboratory, but so far commercial manufacture has been restricted to materials based on only three different repeat units. There are two main routes to these polymers; polysulphonylation whereby intermediates containing aryl ether groups are linked together with sulphone bonds in the polycondensation process and polyetherification when ether linkages are formed by polycondensation of aryl sulphone intermediates. These routes are complementary in that many structures made by one route can not be made by the other, but some structures can be made by either route. Choice of the route for building a particular repeat unit into polymer chains depends primarily on the availability of the appropriate intermediates, and advances in the synthesis of intermediates has increased the variety of structures that can be made, but the detailed chemistry of the polycondensation processes can lead to structural complications in the polymers and this limits the usefulness of certain intermediates.

Introduction

The polyethersulphones form a family of polycondensates in which the polymer chains are composed of aryl or aryl alkyl residues joined together with ether and with sulphone bonds. Many polymers of this general structure have been made in the laboratory since synthetic routes capable of producing polyethersulphones of high molecular weight were devised in the early nineteen sixties,[1,2,3] but so far commercial scale exploitation of these polymers as thermoplastics has been restricted almost entirely to materials based on the repeat units shown in Table 1. These polymers can be regarded as derivatives of polyphenylenesulphone I, which was first prepared and characterised in Switzerland by Dr. Gabler and his colleagues[4] at Emser Werke. Polyphenylenesulphone, I, can not be melted below 500 °C and the introduction of inter ring linkages other than $-SO_2-$ is necessary to increase chain flexibility and obtain thermoplastic materials. This is achieved in the commercial products predominantly by the introduction of aryl ether linkages and as the proportion of these linkages is increased there is a progressive reduction in T_g and a corresponding increase in thermoplasticity. The availability of suitable polycondensation intermediates sometimes leads to difficulties in synthesis particularly when preparing polymers containing a low proportion of flexible linkages, so that the polyethersulphones of higher softening point are the more expensive.

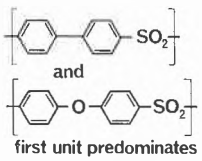
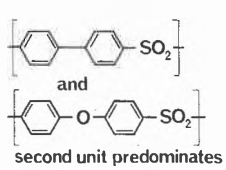
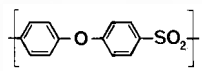
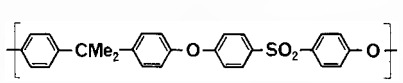
This paper describes the two main routes to polyethersulphones and considers the applicability of these routes to the synthesis of the polymeric structures listed in Table 1.



I

* Dr. J. B. Rose
Imperial Chemical Industries Ltd.
Plastics Division
P. O. Box 6
Bessemer Road
Welwyn Garden City
Hertfordshire AL7 1HD, England

Table 1. Polyethersulphone Thermoplastics

PRODUCT	POLYMER REPEAT UNIT(S)	SOFTENING BEHAVIOUR
ASTREL 360 (3M Corp^{n}.)	 first unit predominates	Tg. 285 °C; injection moulds in special machines.
Polyethersulphone 720 P (ICI)	 second unit predominates	Tg. 250 °C; injection moulds with difficulty in conventional equipment.
Polyethersulphone 200 P (ICI)		Tg. 230 °C; injection moulds in conventional equipment.
Udel Polysulfone (Union Carbide Corp^{n}.)		Tg. 190 °C; injection moulds in conventional equipment

General Synthetic Methods

There are two main possibilities, either a polysulphonylation process can be used to link up aryl ethers with sulphone groups, reactions (1) and (2), or a polyether synthesis, reactions (3) and (4), employed to join up aryl sulphone intermediates with ether linkages. The methods are quite different chemically but complement each other as polymer structures made by one route often can not be made by the other,

(1) $ArH_2 + ClSO_2{-}Ar'{-}SO_2Cl \rightarrow -[-Ar{-}SO_2{-}Ar'{-}SO_2-]- + 2\,HCl$

(2) $H{-}Ar{-}SO_2Cl \rightarrow -[-Ar{-}SO_2-]- + HCl$

Ar and Ar′ are arylene residues which may contain ether linkages

although some structures can be made by either type of process. Each process requires two different functional groups and these can be supplied in different polymer intermediates, as in reactions (1) and (3), or in some cases both groups can be included in a single intermediate as in reactions (2) and (4).

(3) $Hal{-}Ar''{-}Hal + MO{-}Ar'''{-}OM \rightarrow -[-Ar''{-}O{-}Ar'''{-}O-]- + 2\,M\,Hal$

(4) $Hal{-}Ar''{-}OM \rightarrow -[-Ar''{-}O-]- + M\,Hal$

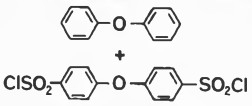
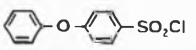
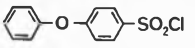
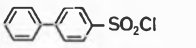
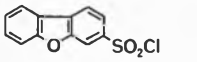
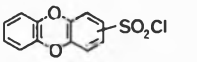
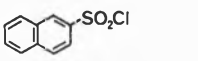
M is an alkali metal; Ar″ and Ar‴ are arylene residues and Ar″ contains $-SO_2-$

There is also a third process, reaction (5), in which polymers containing aryl sulphide linkages are oxidised to polyarylsulphones and this appears to be the only route to well characterised polymers of structure I.

(5) $-[-Ar{-}S-]- \xrightarrow{O} -[-Ar{-}SO_2-]-$

The polysulphonylations, (1) and (2), are typical aromatic substitutions in which sulphone bonds are formed when rings are attacked by an electrophilic reagent produced by interaction of an aryl sulphonyl chloride with a Friedel-Crafts catalyst. For this process the catalyst should be selected from $FeCl_3$, $SbCl_5$ or $InCl_3$, as only small ($\leqslant$ 1 wt %) quantities of these halides are required and this is important as it eliminates side reactions and helps considerably with the problem of catalyst removal from the polymers (see reference 5 for a more complete discussion and for the primary references). Some examples of polysulphonylation, which can be carried out either in the melt or in solution, are given in Table 2[1,3].

Table 2. Polysulphonylations

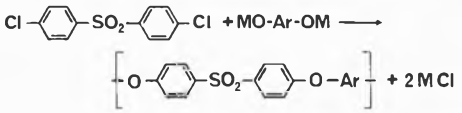
Sulphonyl Chloride	Reaction Conditions Solvent*	$[FeCl_3]$	Temp.	Time	Polymer RV
	Melt	0·32wt%	290°	4hrs	0·61
	A	0·6wt%	120°	4hrs	0·57
	B	0·08	170°-190°	6	0·59
	C	0·10	160°-230°	20	0·20
	B	0·08	140°-220°	15	0·57
	B	0·10	130°-210°	20	0·22
	B	0·13	150°-200°	20	0·20

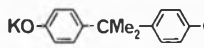
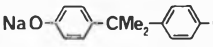
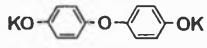
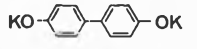
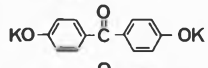
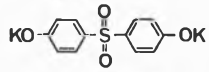
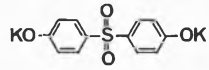
*A is nitrobenzene, B is dimethyl sulphone, C is chlorinated biphenyl

Data taken from M E B Jones British Patent 1,016,245
HA Vogel British Patent 1,060,546

A polyether synthesis according to equation (3) was described first[2] by Johnson and Farnham of Union Carbide Corporation. In this process ether bonds are formed via displacement of halogen by phenoxide anions, and to obtain polyethersulphones one or both of the arylene residues must contain the sulphone group.

Table 3. POLYCONDENSATION OF 4,4′-DICHLORODIPHENYLSULPHONES WITH BISPHENOXIDES[2]



BISPHENOXIDE	Reaction Conditions Solvent	Temp.	Time	Polymer RV
	dmso	25-145°	0·5hrs	0·94
	dmso	135	4·0	0·71
	dmso	130	3·0	0·50
	dmso	165	4·0	0·70
	dmso	165	10·0	0·50
	dmso	165	10·0	0·30
	Sulpholan	235	6·0	0·97

dmso is CH_3SOCH_3 and Sulpholan

Data from Farnham et al. J.Poly.Sci, A-1, 1967, 5, 2375

In fact the sulphone group is an essential constituent of the dihalide, as it plays a vital part in the reaction by activating the halogens to attack by the phenoxides.[6] Examples of reaction (3) are given in Table 3, the reaction medium employed being dimethyl sulphoxide or sulpholan. The employment of dipolar aprotic solvents is an important feature of the process, for these dissolve both the reactants and the polymeric products and their use to enhance the rates of certain nucleophilic substitution reactions is well known.[7]

In this series of polymers a reduced solution viscosity RV $\geqslant$ 0.4 is required to obtain useful mechanical properties, and this can be attained with many different bisphenoxides so that reaction (3) can be used to give a wide range of potentially useful polymers. Examples of polyetherifications in which both functional groups are built into a single polymer intermediate, reaction (4), are given in Table 4. Intermediates of this type melt in the region of 300° and at this temperature polycondense rapidly, so that polymerisations can be performed in the melt, but these intermediates can also be polycondensed in dipolar aprotic solvents.[8]

When deciding which process to use for the synthesis of a particular polyethersulphone, the most important consideration is the availability of suitable intermediates, but even if suitable intermediates are available restrictions may be imposed by the detailed chemistry of the synthesis, especially with the polysulphonylations (1) and (2).

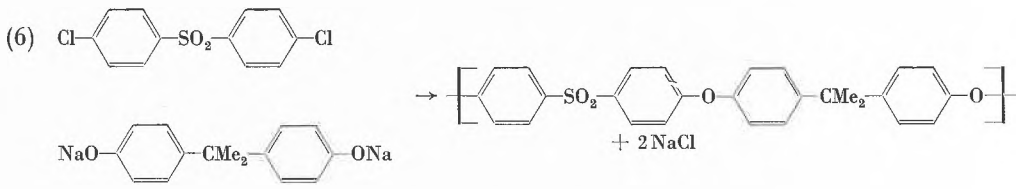
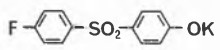
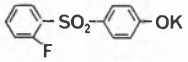
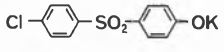
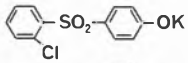
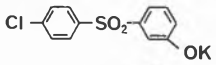
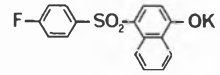
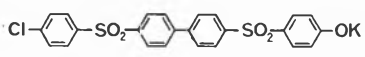
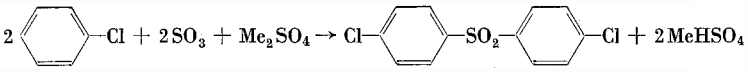
(6) 

Table 4 POLYCONDENSATION OF HALOGENOPHENYLSULPHONYL PHENOXIDES[8] IN THE MELT

Halogenophenoxide	Polycondensation Conditions Temp.	Time	Polymer RV
	280°	1hr	3·0
	280°	3	0·39
	280°	0·5	1·0
	300°	0·5	0·1
	300°	0·25	2·3
	280°	1	0·60
	310°	1	0·54

Synthesis of «Udel» Polysulfone

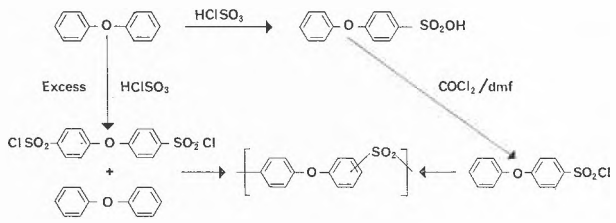
The only obvious route to this polymer is the polyether synthesis (6). This reaction proceeds smoothly in dimethyl sulphoxide at 140°[9] and of the two reactants required, the bisphenoxide is easily made by treating "bisphenol A" with aqueous sodium hydroxide and then removing the water by azeotropic distillation. The dichloride, bis(4-chlorophenyl)sulphone, presents more of a problem as prior to its appearance as a polymer intermediate it was used only in relatively small amounts. However, it is now manufactured on a substantial scale from chlorobenzene, and the most elegant process is that discovered in France by Joly,[10] reaction (7), which gives yields of 80 to 90%.

(7) 

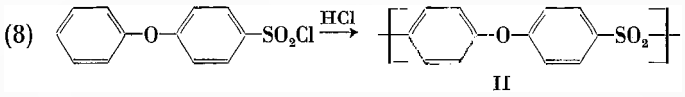
Synthesis of Polyethersulphone

Polysulphonylations. There are at least four possible routes to polyethersulphones, two being polysulphonylations, while the other two are variants of the polyether synthesis. Two routes involving polysulphonylation are as shown in Figure 1, and in both cases the starting material is diphenyl ether, which is manufactured on a substantial scale. Of these two processes, the one involving bis(4-chlorosulphonylphenyl)ether would be preferred on the grounds of availability of intermediates, as the alternative route requires 4-chlorosulphonylphenyl phenyl ether which is a solid of low melting point that would be difficult to obtain in a pure form on a large scale. However, there are structural complications with these reactions arising from the orientation of the sulphonylation reaction by which chain extension occurs and also from the possibility that chain branching may

Fig.1 Routes to Polyethersulphone by Polysulphonylation

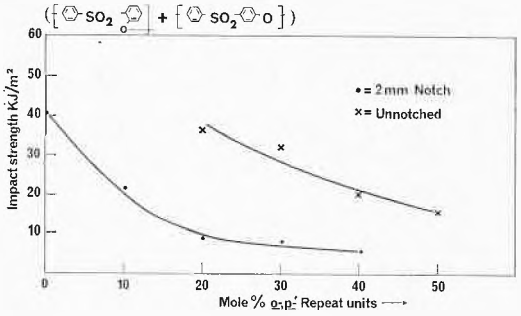


take place *via* disulphonylation. Aryl ether groups are usually *ortho*/*para*-orientating[11] but structural investigation by n.m.r. spectroscopy showed that the polymer from reaction (8) consists essentially of the all-*para*-repeat unit, II.[12] However, in reaction (8)



the sulphonylating species must always attack diphenyl ether residues attached to sulphonylchloride or sulphone groups and we have suggested[12] that the electron withdrawing effect of the $-SO_2-$ groups acts through the ether linkages to direct sulphonylation away from the *ortho*-positions, so that the orientation in reaction (8) is virtually all-*para*. Polymers made by reaction (9) were shown[12,13] to contain *ca.* 20% of the *ortho*/*para*-repeat unit, III. This is as would be expected, for here half of the sulphone linkages are formed by monosulphonylation of diphenyl ether itself. In the absence of $-SO_2-$ substituents a more normal *ortho*/*para*-ratio is obtained and a significant proportion of *ortho*/*para*-repeat units are formed. The all *para*-repeat unit, II, is resistant to further sulphonylation, but the *ortho*/*para*-repeat, III, can react further to give a branch point of structure, IV, presumably because the vacant *para*-position in III is still relatively reactive.

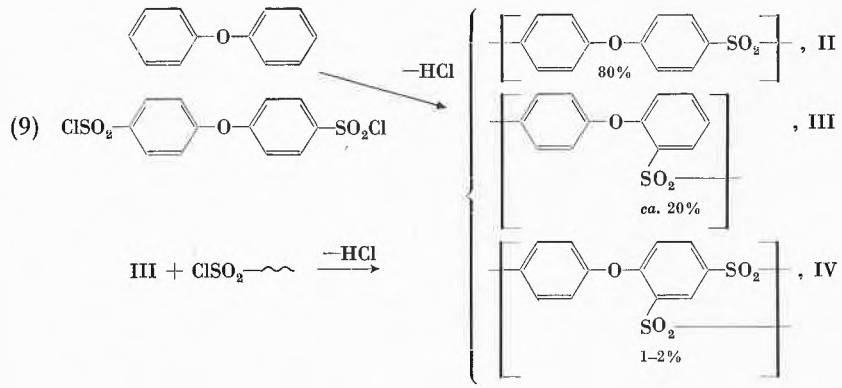
Fig.2 Impact strength of o,p'-copolymers



toughness (Figure 2) and the polymer from reaction (9) is a brittle material.[13]

Polyetherifications

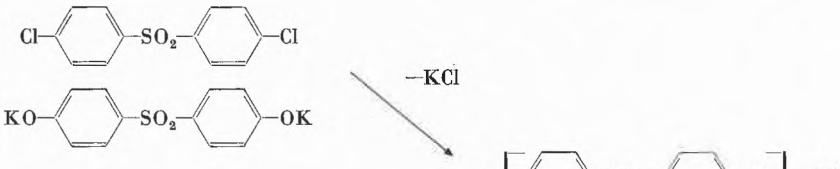
Synthesis of polyethersulphone, II, by polyetherification can be performed according to equation (10) or (11). Reaction (10) is directly analogous to the "Udel" process, reaction (6), but as higher temperatures are required it is necessary to use sulpholane (tetrahydrothiophene dioxide) as the solvent in place of dimethyl sulphoxide. The dihydric phenol required, "bisphenol S", is readily obtained by hydrolysis of the dichloride with aqueous sodium hydroxide at 240°.[16] Investigation has shown that hydrolysis of bis(4-chlorophenyl)sulphone proceeds in two distinct stages because the first chlorine is displaced approximately 100 times faster than the

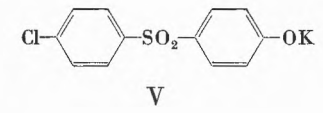


Thus polymers from reaction (8) are virtually unbranched whereas those from reaction (9) contain 1 to 2% of the branch points, IV.[14,15]

The difference in structure between polymers from reaction (8) and those from (9) is important technically. The homopolymer, II, is a mechanically tough material which is used as a high temperature engineering thermoplastic, but progressive replacement of the all *para*-repeat units by *ortho*/*para*-ones leads to a rapid loss in

second,[17] so that the chlorophenoxide, V, required for the polycondensation (11), is also easily made. Other routes to 4-halogenophenylsulphonyl phenols, suitable as intermediates for the single reactant polyether synthesis (4), have been developed[18,19] based on the use of diarylcarbonates as "protected" aryl phenols. Thus, reaction (12) provides a convenient route to the compound VI, which can not be made by hydrolysis of the corresponding dichloride.

(10) 

(11) 

V

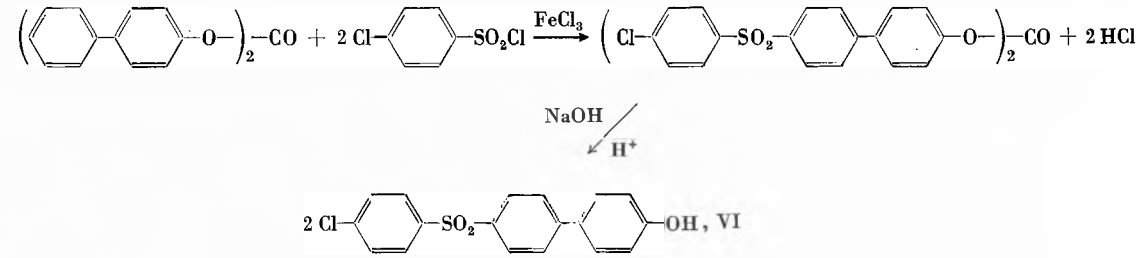
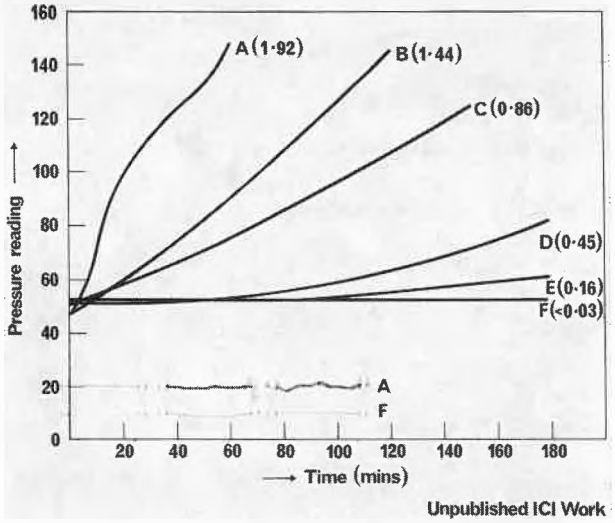
(12) 

Fig.3 Melt Stability of Polyethersulphones

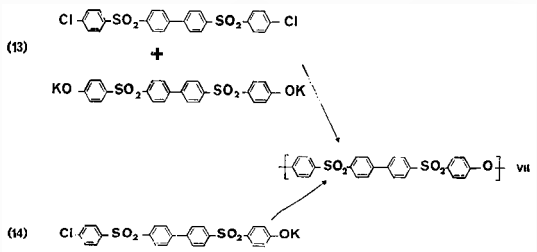


In polyetherifications such as (10) and (11) the functional groups on the ends of the growing polymer chain are halogen and alkali metal phenoxide. Methyl chloride reacts rapidly with the phenoxide end-groups converting them to methoxyl groups and this provides an effective means of terminating chain growth.[2] Transformation of phenoxide chain ends (which would be converted to hydroxyl on isolating the polymer) to methoxyl ends has a marked effect on certain polymer properties and in particular on the polymer's stability in the melt at high temperatures. The importance of this effect technologically can be judged from Figure 3 in which the melt stability, as indicated by the invariance of melt viscosity with time at 380°, of a polymer free from hydroxyl ends is compared with that for polymers of comparable molecular weight containing different concentrations of hydroxyl end-groups.[8] Polymers containing substantial concentrations of hydroxyl ends show a marked increase in melt viscosity with time due to a decomposition process which leads to chain branching, cross linking and the evolution of gases. The increase in viscosity would make melt fabrication very difficult and the effects that the decomposition would have on melt fabricated products is indicated by the appearance of the samples of extrudate (attached to the lower part of Figure 3) produced during melt viscosity measurements.

Synthesis of Copolymers Containing Diphenylenesulphone Repeat Units

Selection of routes for the synthesis of these polymers is very dependent on the availability of suitable intermediates. The 50/50 copolymer, VII, can be made by polyetherifications such as (13) and (14) in Figure 4, and the intermediates required for these polycondensations via routes such as those shown on Figure 5.[19] The "long chain dichloride", VIII, had been prepared previously by Huismann,[20] but the chlorophenoxide, IX, (prepared by use of the novel 4-hydroxyphenylsulphonylating agent, X) and the "super long chain dichloride",

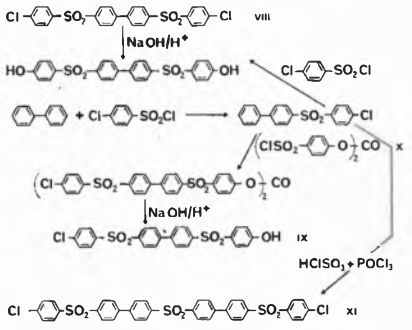
Fig.4 Synthesis of Copolymers by Polyetherification[8]



Unpublished ICI Work

XI, were prepared especially for polycondensation.[19] Polyethersulphones containing up to 67 mole-% of diphenylenesulphone repeat units can be made in this way but the purification of oligomeric intermediates such as XI and their use in polycondensation systems present considerable difficulties due to their insolubility. The intermediates required to make copolymers containing high proportions of diphenylenesulphone repeat units by polysulphonylation are reasonably accessable and a series of polymers containing up to 100% of these repeats can be obtained using mixtures of monosulphonyl chlorides as in reaction (15). Another recipe, reaction (16), which avoids using 4-chlorosulphonylphenyl phenyl ether has also been recommended[21] for the production of copolymers containing high proportions of diphenylene sulphone repeat units.

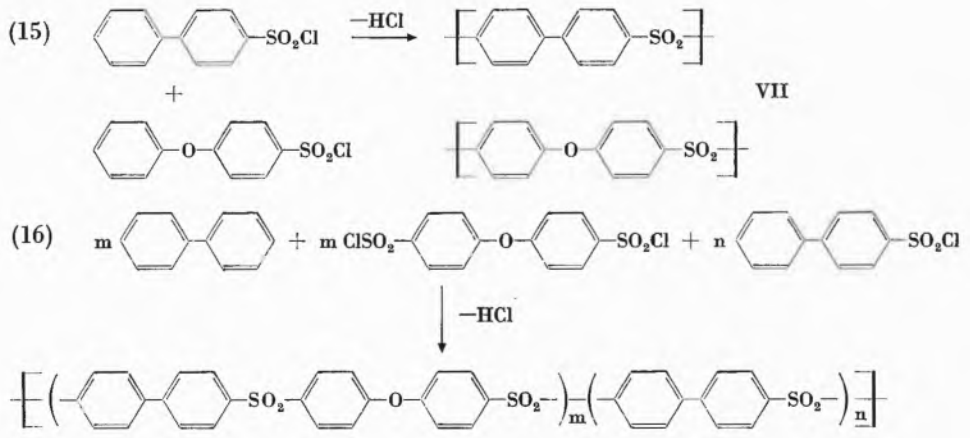
Fig.5 Synthesis of Copolymer Intermediates



VJ Leslie and JB Rose British Patents 1308140, 1352137
R G Feasey and J B Rose Belgian Patent 770083

Conclusion

Returning to consider the structures listed in Table 1, it is clear that polyetherification is the preferred route to "Udel" Polysulfone, and as over 50 wt % of the polymer repeat unit is derived from "bisphenol A", "Udel" can be produced relatively cheaply. Polyethersulphone having the required all *para*-structure could be made by polysulphonylation provided that 4-chlorosulphonylphenyl phenyl ether is used as the polycondensation intermediate. However, this compound would be difficult to produce on a commercial scale so that a polyether synthesis is preferred for this polymer. Both possible routes are based on bis(4-chlorophenyl)sulphone and although this compound is now produced on a substantial scale it is still much more expensive than "bisphenol A", so that polyethersulphone is more costly to produce than "Udel". There is a choice of routes to the copolymers of very high softening point containing diphenylenesulphone units, but it is likely that polyetherification would be preferred for those copolymers containing a preponderance of diphenylenethersulphone units while polysulphonylation is the preferred route to those copolymers in which the diphenylenesulphone unit predominates. In both cases the intermediates required are speciality chemicals so that these copolymers are inevitably very expensive.



References

1 H. A. Vogel, British Patent 1,060,546 (April 1963).
2 A. G. Farnham and R. N. Johnson, British Patent 1,078,234 (July 1963).
3 M. E. B. Jones, British Patent 1,016,245 (November 1962).
4 Inventa AG, British Patent 1,234,008 (July 1969).
5 J. B. Rose, *Chem. Ind. 1968*, 461.
6 R. L. Heppoletti and J. Miller, *J. Chem. Soc. 1956*, 2329.
7 A. J. Parker, *Quart. Rev. Chem. Soc. 16* (1962) 163.
8 Unpublished ICI work.
9 R. N. Johnson, *Preparative Methods of Polymer Chemistry* (Editors: W. R. Sorenson and T. W. Compbell,) Interscience, New York 1968, p. 181.
10 R. Bucourt, J. Mathiew and R. Joly, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas 78* (1959) 527.
11 C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, G. Bell and Sons Ltd., London 1969, p. 282.
12 M. E. A. Cudby, R. G. Feasey, B. E. Jennings, M. E. B. Jones and J. B. Rose, *Polymer 6* (1965) 589.
13 J. B. Rose, *Polymer 15* (1974) 456.
14 M. E. A. Cudby, R. G. Feasey, S. Gaskin, M. E. B. Jones and J. B. Rose, *J. Polymer Sci.* (Part C) *1969*, 747.
15 M. E. A. Cudby, R. G. Feasey, S. Gaskin, Mrs V. Kendal and J. B. Rose, *Polymer 9* (1969) 265.
16 R. Barclay and T. Sulzbert, *High Polymers 27*, Wiley/Interscience, New York 1972, p. 604.
17 A. B. Newton and J. B. Rose, *Polymer 13* (1972) 465.
18 R. G. Feasey and J. B. Rose, British Patent 1,357,344.
19 V. J. Leslie and J. B. Rose, British Patents 1,308,140 and 1,352,137.
20 J. Huismann, German Patent 701,954, 1946.
21 H. A. Vogel, British Patent 1,122,192.



R. Gabler



J. Studinka

Neue Polyphenylensulfone Reaktionen an festen Polymeren*

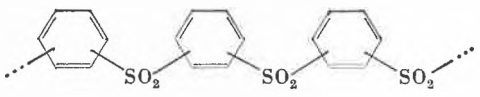
Von R. Gabler** und J. Studinka

Summary

A method is described by which aromatic polythioethers containing sulfone groups regularly distributed along the polymer chain are oxidized in solid suspensions quantitatively to polyarylenesulfones of the genereal structure $-Ar-SO_2-Ar-SO_2-Ar-SO_2-$, Ar being identical or different nuclei such as benzene, naphthalene or diphenyl. Polymers of this type have heretofore not been obtained in a pure state and with high molecular weight.
The all-*para*-substituted benzene analog according to the above structure, poly-1,4-phenylenesulfone, is of particular interest due to its high crystalline melting point (520 °C) and outstanding thermal and chemical stability. It is insoluble in all solvents, however, if the oxidation is conducted in sulfuric acid suspension a soluble intermediate is observed which is suitable for fiber of film formation. Solubility and color effects are discussed in the light of published work with monomer model compounds.

1 Einleitung

Für rein aromatische Polyphenylensulfone, die neben der Sulfongruppe noch weitere zweiwertige Brückenglieder oder die einfache Bindung zwischen den Benzolringen enthalten, sind verschiedene Herstellungsverfahren und die wesentlichsten Eigenschaften der Polymeren beschrieben worden[1–5]. Dagegen scheinen Polyphenylensulfone, die alternierend nur aus Phenylen- und Sulfongruppen aufgebaut sind (Formel I), noch nicht erhalten worden zu sein, wenn man von oligomeren Modellsubstanzen[6] absieht.

I 

Von Yamaguchi und Nagai[7] beschriebene und als Poly-1,4-phenylsulfone bezeichnete Produkte, die nach den Reaktionswegen (1) oder (2) erhalten wurden, weichen in ihren analytischen Daten ganz erheblich von den Sollwerten ab, so daß ihnen nicht die Formel I zugeschrieben werden kann.
Ein weiterer Weg, um in einer einfachen und übersichtlichen Reaktion zum Poly-1,4-phenylensulfon zu gelangen, nämlich durch Oxidation des Poly-1,4-phenylensulfids[8], hat ebenfalls nicht zum Erfolg geführt, denn

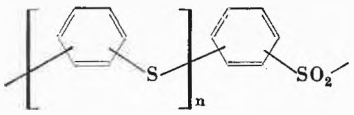
* Gekürzte Wiedergabe des Vortrages

** Dr. R. Gabler
Emser Werke AG
Forschungs-Abteilung
Binzstraße 39
8045 Zürich

die Oxidationsversuche ergaben unter den verschiedensten Bedingungen nur teiloxidierte Produkte. Diesem Befund widerspricht aber die leichte Oxidierbarkeit von ganz ähnlich gebauten aromatischen Polythioäthern[5] zu den entsprechenden Polysulfonen. Dieser Widerspruch veranlaßte uns, die Oxidierbarkeit von aromatischen Polythioäthern systematisch auf breiter Basis zu untersuchen, mit dem Nebenziel, die noch nicht im reinen und hochmolekularen Zustand erhaltenen Polyphenylensulfone der Formel I herzustellen.

2 Herstellung der Ausgangspolymeren

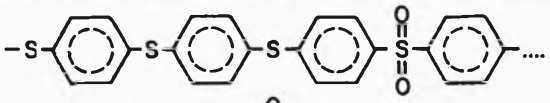
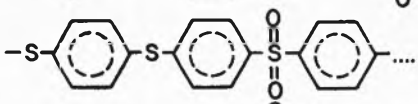
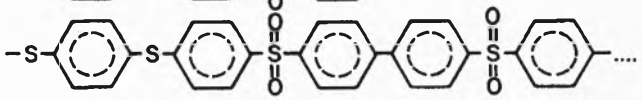
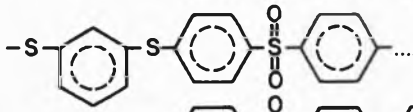
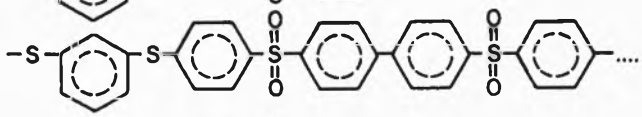
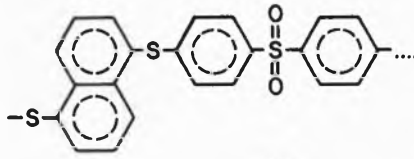
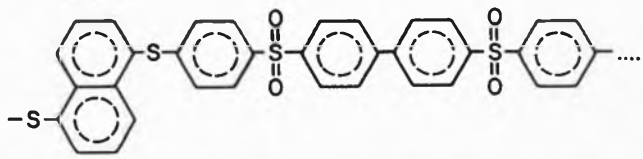
Da wir vermuteten, daß die leichte und quantitative Oxidierbarkeit des Schwefels auf die im Ausgangspolymeren bereits vorhandenen stark polaren Sulfongruppen zurückzuführen ist, wandten wir uns zunächst der Oxidation von Polythioäthersulfonen der Formel II zu.

II 

Sulfongruppenhaltige Polythioäther dieses Typs sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. So erhält man das Polythioäthersulfon mit n = 1 durch Umsetzung von 4,4′-Dichlordiphenylsulfon mit Natriumsulfid[9]. Da auf diesem Wege jedoch nur Polymere mit sehr niedrigen Molekulargewichten (red. spez. Visk. $< 0{,}2$) erhalten werden konnten, wurde von einer Verwendung für Oxidationszwecke vorläufig abgesehen.

Zu echten Hochpolymeren der Formel II mit n = 2 oder 3 gelangt man jedoch, wenn aromatische Dimercaptoverbindungen in einem polar aprotischen Lösungsmittel und in Gegenwart eines Säureakzeptors mit 4,4′-Dichlordiphenylsulfon umgesetzt werden[4]. Aus den relativ leicht zugänglichen Dimercaptanen 1,3-Dimercaptobenzol, 1,4-Dimercaptobenzol, 4,4′-Dimercaptodiphenylsulfid und 1,5-Dimercaptonaphthalin wurden durch Polykondensation mit 4,4′-Dichlordiphenylsulfon und 4,4′-Bis-(4-chlor-phenyl-sulfonyl)-diphenyl die sulfongruppenhaltigen Polythioäther der Tabelle 1 erhalten.

Tabelle 1. Sulfongruppenhaltige aromatische Polythioäther

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Schmp.	T_G	RSV[x]
1a		$(C_{24}H_{16}O_2S_4)_n$	–	161°	0.41
2a		$(C_{18}H_{12}O_2S_3)_n$	223°	171°	0.52
3a		$(C_{30}H_{20}O_4S_4)_n$	362°	230°	0.36
4a		$(C_{18}H_{12}O_2S_3)_n$		143°	0.29
5a		$(C_{30}H_{20}O_4S_4)_n$	303°	204°	0.41
6a		$(C_{22}H_{14}O_2S_3)_n$		234°	0.48
7a		$(C_{34}H_{22}O_4S_4)_n$		270°	0.26

x) red. spez. Viscos. 0.2 dl/g in N-Methylpyrrolidon bei 20 °C

Die Polymeren 1a bis 5a stellen farblose Pulver dar, während die Naphthalinringe enthaltenden Polythioäther 6a und 7a gelb bis hellbraun verfärbt sind. Die thermischen Umwandlungspunkte wurden durch Differentialthermoanalyse und die Relation zum Molekulargewicht durch Viskosimetrie bestimmt.

3 Oxidation mit Essigsäure/H_2O_2

Die Polymeren der Tabelle 1 sind nur in N-Methylpyrrolidon oder N-Methylcaprolactam löslich, die gegen Oxidationsmittel nicht beständig sind. Es bleibt somit keine andere Wahl, als die Oxidation in dispergierter fester Phase durchzuführen.

Bisher[5,8] wurden Oxidationen dieser Art bevorzugt mit 30prozentigem Wasserstoffperoxid und 50prozentiger Essigsäure bei 100° durchgeführt. Nach dieser Methode konnten wir die Polymeren 1a, 2a und 4a glatt in die volloxidierten Polyphenylensulfone 1b, 2b und 4b (Tabelle 2) umwandeln. Aus den Polymeren 1a und 2a entsteht auf diese Weise das gleiche Endprodukt, das Poly-1,4-phenylensulfon. Die Identität der Polymeren 1b und 2b wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektren und Differentialthermoanalyse erhärtet.

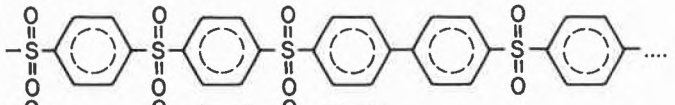
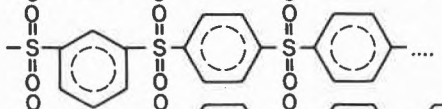
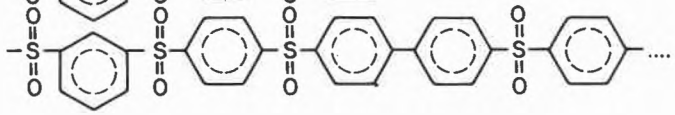
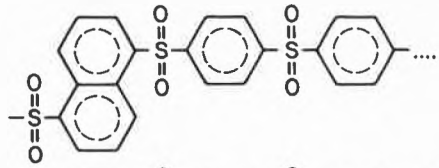
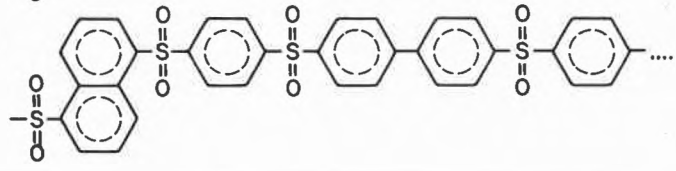
Die Polymeren 3a und 5a bis 7a ließen sich mit verd. Essigsäure und 30prozentigem H_2O_2 auch bei stark verlängerter Reaktionszeit (bis 24 Std.) nicht vollständig oxidieren. Es wurden deshalb verschärfte Oxidationsbedingungen angewandt, die darin bestanden, daß das Ausgangspolymere in Eisessig suspendiert und unter Rückflußkochen (118°C) durch Zutropfen von 55prozentigem H_2O_2 oxidiert wurde. Nach diesem Verfahren wurden die Polyarylensulfone 3b und 5b bis 7b (Tabelle 2) erhalten.

4 Eigenschaften von Polyarylensulfonen

Sämtliche Polymere der Tabelle 2 wurden elementaranalytisch, differentialthermoanalytisch und viskosimetrisch untersucht. Dabei wurde generell gefunden, daß alle thermischen Umwandlungspunkte der volloxidierten Polymeren gegenüber den Ausgangspolymeren nach höheren Temperaturbereichen verschoben wurden. Die größte Schmelzpunktserhöhung von nahezu 300° wurde beim Polymeren 2b beobachtet.

Die drei kristallinen Polythioäthersulfone 2a, 3a und 5a behielten auch nach der Oxidation ihren kristallinen Charakter, und die drei amorphen Produkte 4a, 6a und

Tabelle 2. Polyarylensulfone

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Schmp.	T_G	RSV[x)]
1b 2b		$(C_6H_4O_2S)_n$	520°	350°	unl.
3b		$(C_{30}H_{20}O_8S_4)_n$	> 520°		unl.
4b		$(C_{18}H_{12}O_6S_3)_n$		254°	3.52
5b		$(C_{30}H_{20}O_8S_4)_n$	332°		3.57
6b		$(C_{22}H_{14}O_6S_3)_n$		308°	3.50
7b		$(C_{34}H_{22}O_8S_4)_n$		310°	3.82

x) red. spez. Viscos. 0.2 dl/g in N-Methylpyrrolidon bei 20 °C

7a änderten ihre Morphologie durch die Oxidation ebenfalls nicht. Interessanterweise ging aber das amorphe Polymere 1a durch die Oxidation in ein kristallines Produkt über, das, wie erwartet, mit dem aus 2a erhaltenen Oxidationsprodukt identisch ist.

Tendenzmäßig ist bei den Polyarylensulfonen eine gegenüber den Ausgangspolythioäthersulfonen verringerte Löslichkeit festgestellt worden. Die Polymeren 1b bzw. 2b und 3b sind in allen Lösungsmitteln auch in der Wärme unlöslich. Die Polymeren 4b bis 7b lösen sich langsamer als die Ausgangspolymeren und zum Teil nur unter Erwärmung. Hier kann allerdings eine Mitwirkung des stark erhöhten Molekulargewichts der oxidierten Produkte nicht ausgeschlossen werden.

Die Ursache für die bei den Produkten 4b bis 7b gefundene RSV-Steigerung von durchschnittlich 0,4 auf 3,5 durch die Oxidation kann vorläufig nicht ausreichend erklärt werden. Selbst wenn man annimmt, daß in den Ausgangspolymeren noch freie SH-Gruppen vorhanden sind, die durch Oxidation zu Disulfidbrücken eine Kettenverlängerung bewirken können, ist die RSV-Erhöhung im gefundenen Ausmaß doch überraschend.

Besonders gründlich wurde das Poly-1,4-phenylensulfon (PPS, 1b bzw. 2b) untersucht, da von der hohen Konzentration stark elektronenanziehender Gruppen besondere Polymereigenschaften erwartet werden konnten.

PPS zeigt im Röntgendiagramm (Abb. 1) relativ scharfe Interferenzringe, wie sie für polykristalline, pulverförmige Polymere charakteristisch sind. Den vier Hauptinterferenzen entsprechen Netzebenenabstände von 5,57 Å, 5,20 Å, 4,36 Å und 3,50 Å. Weitergehende Schlüsse betreffend die Dimensionen der Einheitszelle können aus den Röntgendaten nicht gezogen werden.

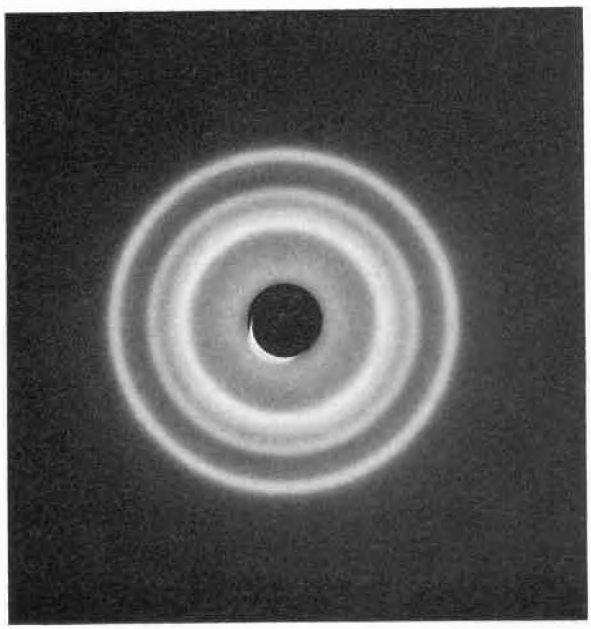


Abb. 1. Debye-Scherrer-Diagramm von Poly-*p*-phenylensulfon

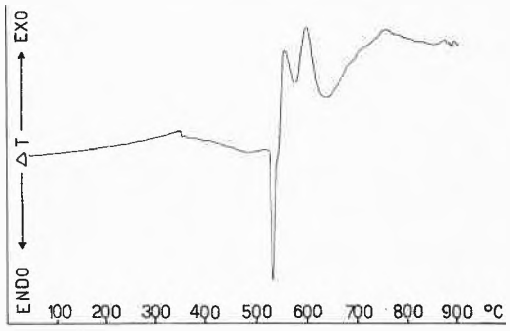


Abb. 2. DTA-Analyse von Poly-1,4-phenylensulfon. DuPont DTA-900, abgeschreckte Probe, 20°/min Aufheizgeschwindigkeit

Die DTA-Analyse (Abb. 2) im DuPont-900-Gerät zeigt bei schneller Aufheizung einer abgeschreckten Probe ein scharfes Schmelzendotherm bei 520° und einen T_G bei 350°, woraus sich – in °Kelvin gemessen – ein T_G/T_M-Verhältnis von 0,79 ergibt. Die DTA-Kurve läßt ferner erkennen, daß beim Schmelzpunkt sofort die exotherme Zersetzung des Polymeren beginnt. Diese Überlagerung von Schmelzen und Zersetzung tritt bei der vollständigen Thermoanalyse mit dem Mettler-Thermoanalyzer (Abb. 3) deutlich zutage, wobei gleichzeitig mit der DTA-Kurve auch die thermogravimetrischen Kurven aufgezeichnet werden. Aus der Differentialthermogravimetrie von PPS ist ersichtlich, daß beim Schmelzpunkt das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht wird. Führt man die Thermoanalyse unter Stickstoff durch, so decken sich beide TGA-Kurven bis etwa 530°, ein Zeichen, daß die primäre Zersetzung rein thermisch und nicht durch oxidative Vorgänge ausgelöst wird.

Vergleicht man die thermische Stabilität von PPS mit derjenigen von bekannten Hochtemperatur-Kunststoffen und -Fasern in einem stufenweise isotherm durch-

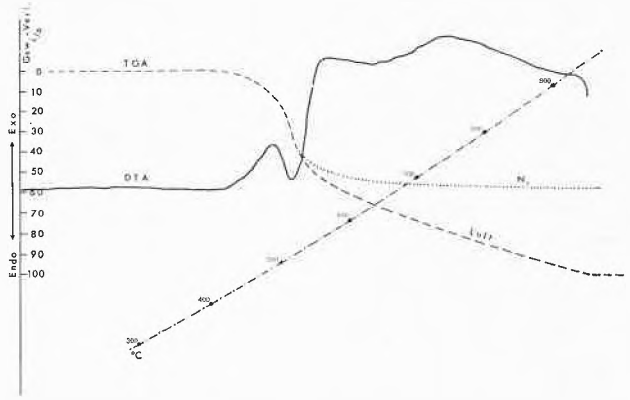


Abb. 3. Thermoanalyse von Poly-*p*-phenylensulfon. Gerät: Mettler Thermoanalyzer TA2. Atmosphäre: Luft bzw. N_2. Strömungsgeschwindigkeit: 5 Liter/h. Aufheizgeschwindigkeit: 6°/min. Refematerial: Aluminiumoxyd

geführten Test, so erhält man die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte, aus denen hervorgeht, daß PPS mit zu den thermostabilsten organischen Polymeren gerechnet werden kann.

Tabelle 3. Isotherme Thermogravimetrie von thermostabilen Polymeren

Polymer	Gewichtsverlust in % kumulativ nach je 2-stündiger Erhitzung unter Luftzutritt bei 200°	250°	300°	350°	400°	450°
Polytetrafluoräthylen (Teflon)	0	0	0	0	0	0
Polyimid-Folie (Kapton) original	5.2	5.2	5.2	5.2	5.8	17.9
korr.	0	0	0	0	0.6	12.7
Poly-1,4-phenylensulfon	0	0	0	0.4	2.8	21.0
Polyisopropylidensulfon phenyläther (Udel)	0.3	0.3	0.5	0.8	3.3	45
Poly-m-phenylen isophthalamid (Nomex)	0	0	1.2	2.5	13.7	64.8
Poly-p-xylylen (Parylene)	0	0	0	0	8.4	82

Trotz intensiver Bemühungen konnte für PPS kein Lösungsmittel gefunden werden. Typische Lösungsmittel für Polyaromaten, wie Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Arochlor usw., lösen das Polymere auch nicht bei Siedehitze. Konzentrierte anorganische Säuren und Halogene zeigen mit und ohne Katalysatoren keine erkennbare Wirkung auf PPS. Lediglich konz. Salpetersäure verfärbt das Polymere in der Wärme zitronengelb, ohne daß jedoch analytisch eine Stickstoffaufnahme nachzuweisen wäre. Diese bemerkenswerte Passivierung der Ringwasserstoffatome ist zweifellos der von zwei Seiten vorhandenen Elektronenanziehung der Sulfongruppen zuzuschreiben.

5 Oxidation mit Schwefelsäure/H_2O_2

Die völlige Passivität von PPS gegenüber konzentrierter Schwefelsäure veranlaßte uns, auch die Oxidation von Polythioäthersulfonen in diesem Medium mit H_2O_2 zu studieren. Die Ausgangspolymeren (1a bis 7a) sind genau wie bei Essigsäure auch in konz. Schwefelsäure unlöslich, so daß wiederum nur eine Oxidation in heterogener Phase in Frage kam.

Suspendiert man das Polythioäthersulfon 1a in konz. Schwefelsäure und tropft bei Raumtemperatur unter Rühren 55prozentiges H_2O_2 zu, so beobachtet man folgendes: Sofort mit Beginn des Zutropfens von H_2O_2 färbt sich das Polymere blaugrün. Bei weiterer H_2O_2-Zugabe vertieft sich die Färbung zunächst und hellt sich dann schlagartig auf, wobei das Polymere klar in Lösung geht. Tropft man weiter H_2O_2 zu, so fällt bald ein Polymer in farblosen Flocken aus, das sich nach der Analyse und dem IR-Spektrum als reines PPS, also mit dem Polymeren 1b identisch, erweist. Die Ausbeuten von 98 bis 99% und die Analysen schließen aus, daß bei der Oxidation eine Sulfonierung stattgefunden hat. Eine Sulfonierung tritt jedoch in mehr oder weniger großem Umfang ein, wenn die Polymeren 3a bis 7a in Schwefelsäure oxidiert werden. Wie zu erwarten war, wurden die 1,3-verknüpften Polythioäther besonders leicht sulfoniert, so daß eine quantitative polymeranaloge Umsetzung der Polymeren 4a und 5a zu den entsprechenden Polyphenylensulfonsulfonsäuren durchaus möglich erscheint. Diese Polysulfonsäuren sind in wäßrigem Alkali löslich und werden durch Säuren wieder ausgefällt.

Wie kommt es nun bei der Oxidation von 1a zu einer in Schwefelsäure löslichen Zwischenstufe? Diese Frage ist nicht nur theoretisch interessant, sondern auch von großer praktischer Bedeutung, weil hier ein Weg zur formgebenden Verarbeitung eines unschmelzbaren Kunststoffes zu sehen ist, der durch Nachoxidation unlöslich gemacht werden kann.

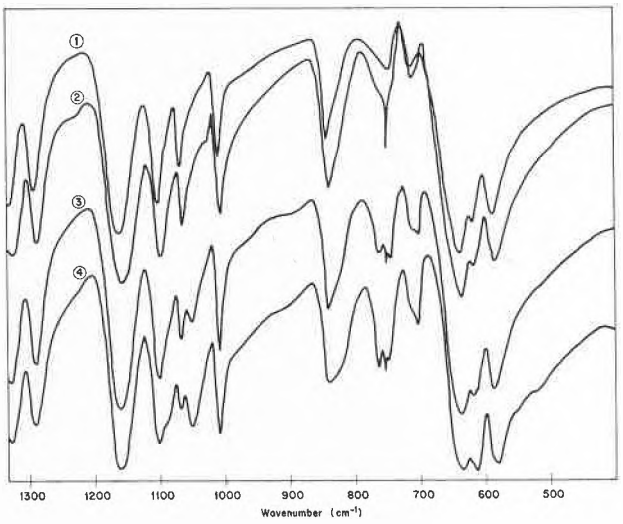


Abb. 4. Infrarot-Teilspektren

1 Poly-1,4-phenylensulfon (aus 2a voll oxidiert)
2 Ryton voll oxidiert
3 1a teiloxidiert, löslich
4 2a teiloxidiert, löslich

Bricht man die Oxidation in dem Moment ab, wo das Polymere in Lösung gegangen ist, so kann man das teiloxidierte Polymere durch Ausfällen in Wasser gewinnen. Im IR-Spektrum (Abb. 4, Kurve 3) zeigt das Produkt neben starken Sulfonbanden auch die Sulfoxidbande bei 1045 cm^{-1}, aber keine Thioätherbanden. Der Sauerstoffgehalt aus der Elementaranalyse ergibt einen unerwartet hohen Oxidationsgrad des teiloxidierten Produktes. Setzt man den Sauerstoffgehalt des PPS = 100%, so ist er beim teiloxidierten löslichen

Produkt 86%, beim Ausgangsmaterial 1a jedoch nur 29,3%. Aus der Elementaranalyse errechnet sich eine Bruttoformel $C_{18}H_{12}O_5S_3$ für die polymere Grundeinheit, d.h. auf 2 Sulfongruppen wird 1 Sulfoxidgruppe eingebaut.

Ein solches Verhältnis läßt sich aber aus der polymeren Grundeinheit von 1a nicht ableiten, so daß der Einbau der Sulfoxidgruppen statistisch erfolgt sein muß.

Zur gleichen Schlußfolgerung gelangt man bei der Oxidation des Polythioäthersulfons 2a. Hier wäre an sich eine polymere Grundeinheit mit dem Sulfon/Sulfoxidverhältnis von 2:1 denkbar, doch im praktischen Oxidationsversuch geht 2a bereits bei einem niedrigeren Oxidationsgrad, entsprechend einem Sulfon/Sulfoxidverhältnis von etwa 1:1 in Lösung. Das lösliche teiloxidierte Polymere weist also gegenüber dem teiloxidierten 1a wesentlich mehr Sulfoxidgruppen auf, was auch aus dem IR-Spektrum (Abb. 4, Kurve 4) hervorgeht.

Nach ihrer Ausfällung und Trocknung können die teiloxidierten Polysulfoxidsulfone wieder in Schwefelsäure gelöst werden. Die Bestimmung der red. spez. Viskosität ergibt praktisch keine Veränderung gegenüber den Ausgangspolymeren, wobei einschränkend allerdings erwähnt werden muß, daß für die Messungen zwei verschiedene Lösungsmittel verwendet werden mußten, N-Methylpyrrolidon beim Ausgangspolymeren und Schwefelsäure beim teiloxidierten Produkt.

Von praktischer Bedeutung ist nun die Möglichkeit, daß konzentrierte schwefelsaure Lösungen der teiloxidierten Polythioäthersulfone zu Fasern, Filmen und Überzügen verformt und in einem Koagulationsbad verfestigt werden können. Mit der Koagulation kann eine Weiteroxidation zum PPS verbunden werden, das dann in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Man kann ferner die Polythioäthersulfone 1a oder 2a thermoplastisch verformen und durch Tauchbehandlung oberflächlich in PPS umwandeln und dadurch für alle Lösungsmittel unangreifbar machen. Behandelt man eine gepreßte Folie aus 1a oder 2a einseitig mit einem Oxidationsbad aus Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid, so kann man die unbehandelte Seite mit N-Methylpyrrolidon ablösen, und es verbleibt eine extrem dünne Folie aus PPS. Eine technische Realisierung der einen oder anderen dieser Möglichkeiten dürfte allerdings an den hohen Kosten für die Ausgangspolymeren und für hochprozentiges Wasserstoffperoxid scheitern.

6 Oxidation von Poly-1,4-phenylensulfid

Um auf billigeren Wegen zu löslichen und verformbaren Polysulfoxidsulfonen zu kommen, wurde das Oxidationsverhalten von Poly-1,4-phenylensufid, das ein großtechnisches Handelsprodukt* ist, im System Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid untersucht. In diesem Falle würden bei unvollständiger Oxidation nicht nur die Sulfoxidgruppen, sondern auch die Sulfongruppen statistisch entlang der Polymerkette verteilt.

Poly-1,4-phenylensulfid ist ein dunkelbraunes Pulver, so daß Farbänderungen und ein Inlösunggehen des Polymeren nur an gezogenen Proben unter dem Mikroskop beobachtet werden können.

Oxidiert man die schwefelsaure Suspension dieses Polymeren mit 30prozentigem Wasserstoffperoxid, so tritt intermediär keine grüne Farbe auf, auch keine Auflösung des Polymeren. Man erhält ein cremefarbenes Pulver, das sich analytisch als voll oxidiertes PPS erweist (Abb. 4, Kurve 2).

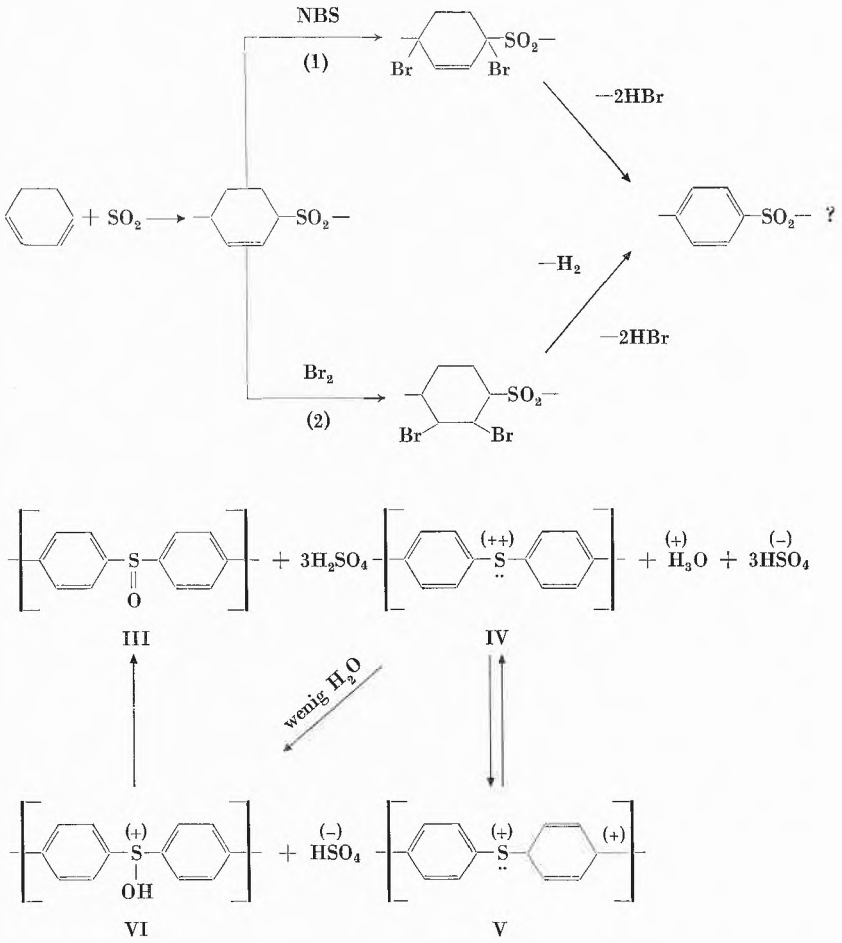
Oxidiert man mit 55prozentigem Wasserstoffperoxid und beobachtet den Fortgang der Oxidation mikroskopisch, dann sieht man vor Beginn der Oxidation die braunen Körner des Ausgangspolymeren. Mit Zugabe des Peroxides färben sich die Körner zunächst mit braungrüner Mischfarbe, dann schwarzgrün und gehen allmählich farblos in Lösung. Bevor jedoch die letzten Körner in Lösung gegangen sind, fällt aus der Schwefelsäure ein grobes, farbloses Pulver aus, das sich nach der Filtration und Analyse als voll oxidiertes PPS erweist. Ein sauberes Abfangen einer klar löslichen Zwischenstufe ist uns hier noch nicht gelungen. Es ist nicht auszuschließen, daß solche Bedingungen nicht doch noch zu finden sind, es wäre aber nur eine halbe Lösung des Problems, weil das zur Zeit erhältliche Poly-1,4-phenylensulfid ein viel zu niedriges Molekulargewicht hat, um Fasern oder Folien mit guten mechanischen Eigenschaften herzustellen.

7 Diskussion

Wie sind nun die verschiedenen Phänomene bei der Oxidation von Polythioäthern in Schwefelsäure zu erklären? Man kann zur Beantwortung dieser Frage Untersuchungen von Szmant und Brost[10] über das System Diphenylsulfoxid/Schwefelsäure heranziehen. Diese Autoren fanden, daß Diphenylsulfoxid in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe in Lösung geht. Auf Zusatz von wenig Wasser verschwindet die Farbe, ohne daß die Löslichkeit beeinflußt würde, und auf Zusatz von viel Wasser fällt das Diphenylsulfoxid ohne chemische Veränderung wieder aus. Sie postulieren anhand von Messungen der Gefrierpunkterniedrigung, daß hier zwei Ionen eine Rolle spielen: ein Sulfidoniumion und ein Sulfoxoniumion.

Überträgt man diese Vorstellungen auf die vorstehend beschriebenen Oxidationsprozesse von Polythioäthern in konz. Schwefelsäure, dann kann man folgende Reaktionsabläufe annehmen: Das zu Anfang der Oxidation gebildete sulfoxidgruppenhaltige Polymere (III) bildet unter nahezu wasserfreien Bedingungen zunächst ein an jedem Oxidationszentrum zweiwertig positives Poly-

* Ryton® P4 der Phillips Petr. Co.



sulfidoniumion (IV), das mit einer grünen, aber unlöslichen chinoiden Resonanzstruktur (V) im Gleichgewicht steht. Zusatz von wenig Wasser erschwert die Abtrennung des Sauerstoffs, es bildet sich aber nicht gleich das Sulfoxid zurück, sondern intermediär entsteht das einfach positive Polysulfoxoniumion (VI), das keine Resonanzstruktur bilden kann und daher farblos, aber noch löslich ist. Erst durch viel Wasserzugabe wird auch dieses Ion zurückgedrängt, und es fällt polymeres Sulfoxid aus.

Oxidiert man das Polythioäthersulfon von Anfang an in Gegenwart von viel Wasser, dann bildet sich weder das gefärbte Polysulfidoniumion noch das lösliche Polysulfoxoniumion, sondern die Oxidation geht unter Beibehaltung der festen Phase direkt vom Sulfoxid zum Sulfon. Hiernach kommt der Wasserbilanz bei der Oxidation der Polythioäther eine mindestens ebenso wichtige Bedeutung zu wie der Sauerstoffbilanz, und es ist durchaus möglich, daß ein Mißverhältnis dieser beiden Bilanzen bei der Oxidation des Polyphenylensulfids das Abfangen einer löslichen Zwischenoxidationsstufe bislang verhindert hat.

8 Experimentelles

8.1 *Aromatische Dimercaptoverbindungen*

Für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten aromatischen Dimercaptane finden sich in der Literatur verschiedene Vorschriften. Die Nacharbeitung lieferte die günstigsten Resultate auf folgenden Wegen:

- *1,3-Dimercaptobenzol*[11] durch Reduktion des Sulfochlorids mit Zink und Schwefelsäure, Fp. 27°, Ausbeute 65%.
- *1,4-Dimercaptobenzol*[12] durch Spaltung des Diäthyläthers mit Natrium in fl. Ammoniak, Fp. 97–98°, Ausbeute 80% (bezogen auf *p*-Dibrombenzol).
- *4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid* durch Reduktion der Disulfonsäure mit rotem Phosphor und Jod als Katalysator in Tetrachloräthan, angelehnt an die von Wagner[13] beschriebene Methode.
- *1,5-Dimercaptonaphthalin*[14] durch Reduktion des Sulfochlorids mit Zink und Schwefelsäure, Fp. 121°, Ausbeute 85%.

8.2 *Polykondensation zu Polythioäthersulfonen*

Poly-all-1,4-tetraphenylensulfid-S-dioxid
(1a in Tabelle 1)

In einem 250-ml-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Wasserabscheider (Dean-Stark), werden 25 g (0,1 Mol) 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid, 28,7 g (0,1 Mol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon und 14 g (0,13 Mol) wasserfreie Soda eingewogen und mit 120 ml N-Methylcaprolactam versetzt.

Das Gemisch wird unter Rühren und Stickstoffspülung auf 230° erhitzt, wobei im Laufe von 60 bis 80 min 2 bis 3 ml Wasser abdestilliert wird. Gleichzeitig nimmt die Viskosität der Lösung stark zu. Nach 2 Stunden wird die zähe, kaum noch rührbare Mischung mit 100 ml N-Methylcaprolactam verdünnt und noch warm in einem Waring-Blender in 2 Liter Wasser ausgefällt. Das farblose Pulver wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis die Cl'-Reaktion negativ ausfällt und dann bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 45 g (97% der Theorie).
In analoger Weise wurden die Polythioäthersulfone der Tabelle 1 dargestellt.

Analysen

Nr.	Bruttoformel	Mol.-Gew.	C ber. gef.	H ber. gef.	S ber. gef.
1a	$(C_{24}H_{16}O_2S_4)_n$	464,64	62,07 61,95	3,47 3,44	27,46 27,91
2a	$(C_{18}H_{12}O_2S_3)_n$	356,48	60,68 60,76	3,40 3,37	26,94 27,30
3a	$(C_{30}H_{20}O_4S_4)_n$	572,75	62,94 62,64	3,52 3,88	22,36 22,29
4a	$C(_{18}H_{12}O_2S_3)_n$	356,48	60,68 60,60	3,40 3,47	26,94 26,80
5a	$(C_{30}H_{20}O_4S_4)_n$	572,75	62,94 62,88	3,52 3,54	22,36 22,28
6a	$(C_{22}H_{14}O_2S_3)_n$	406,54	65,03 64,98	3,47 3,47	23,63 23,90
7a	$(C_{34}H_{22}O_4S_4)_n$	622,80	65,59 65,54	3,56 3,73	20,56 20,97

8.3 *Oxidation zu Polyarylensulfonen mit Essigsäure/H_2O_2*

Poly-1,4-phenylensulfon (1b in Tabelle 2)

Aus je 30 ml Eisessig, Wasser und 30prozentigem H_2O_2 wurde ein Oxidationsmischung bereitet und hierin 2 g des Polythioäthersulfons 1a suspendiert, das zuvor ein Sieb Nr. 30 (DIN 1171) passiert hatte. Unter Rühren wurde 6 Stunden auf 80 bis 90° erhitzt und abkühlen gelassen. Der Kolbeninhalt wurde in einer Zentrifuge sedimentiert und durch wiederholtes Dekantieren mit Wasser säurefrei gewaschen. Zum Schluß wurde das farblose Pulver bei 150° im Vakuum getrocknet.

Analysen

Nr.	Bruttoformel	Mol.-Gew.	C ber. gef.	H ber. gef.	S ber. gef.
1b	$(C_6H_4O_2S)_n$	140,08	51,44 51,57	2,88 2,64	22,84 22,66
2b	$(C_6H_4O_2S)_n$	140,08	51,44 51,47	2.88 3,09	22,84 22,42
3b	$(C_{30}H_{20}O_8S_4)_n$	636,46	56,61 55,99	3,17 2,99	20,11 20,32
4b	$(C_{18}H_{12}O_6S_3)_n$	420,28	51,44 50,86	2,88 2,00	22,84 22,32
5b	$C_{30}H_{20}O_8S_4)_n$	636,46	56.61 57,14	3,17 3,79	20,11 19,85
6b	$(C_{22}H_{14}O_6S_3)_n$	470,33	56,18 56,93	3,60 4,15	20,41 19,95
7b	$(C_{34}H_{22}O_8S_4)_n$	686,52	59,70 58,82	3,26 3,00	18,67 18,04

In gleicher Weise wurden 2a und 4a oxidiert.

Poly-1,5-naphthylen-1,4,1,4-diphenylensulfon
(6b in Tabelle 2)

In 100 ml Eisessig wurden 2 g Polythioäthersulfon 6a suspendiert und zum Rückflußkochen erhitzt. Aus einem Tropftrichter wurden 20 ml 55prozentige H_2O_2 mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen/10 min zugetropft und im Anschluß davon noch 6 Stunden weitergekocht. Die erhaltene Polymersuspension wurde wie oben behandelt und säurefrei gewaschen.
In gleicher Weise wurden 3a, 5a und 7a oxidiert.

8.4 *Oxidationen mit Schwefelsäure/H_2O_2*

Lösliche Polyphenylensulfoxidsulfone

2 g des Polythioäthersulfons 1a werden in 50 ml konz. Schwefelsäure suspendiert und unter lebhaftem Rühren tropfenweise in Abständen von 10 bis 15 min mit 55prozentigem H_2O_2 versetzt. Die Polymersuspension färbt sich erst tief blaugrün, hellt sich dann auf und geht schließlich unter starker Viskositätserhöhung klar in Lösung. Man gießt diese Lösung in 500 ml Eiswasser, filtriert ab, wäscht säurefrei und trocknet im Vakuum bei 120°.
Die red. spez. Viskosität (konz. H_2SO_4, 0,2 g/100 ml, 20°C) betrug 0,41. Im IR-Spektrum zeigt das Polymere Sulfon- und Sulfoxidgruppen, aber keine Thioäthergruppen.

Analyse

gef. C = 53,66%, H = 3,66%, S = 23,02%, O (Diff.) = 19,66%.
Hieraus errechnet sich eine Bruttoformel $(C_{18}H_{12}O_5S_3)$– (Mol.-Gew. n 404,48) ber. C = 53,46%, H = 2,99%, S = 23,89%, O = 19,80%.
Es handelt sich um ein Polyphenylensulfoxidsulfon mit statistisch verteilten Sulfon- und Sulfoxidgruppen im Verhältnis 2 : 1.
In gleicher Weise wurde 2a bis zur schwefelsäurelöslichen Zwischenstufe oxidiert. Die Analyse deutet auf ein Polyphenylensulfoxidsulfon mit statistisch verteilten Sulfon- und Sulfoxidgruppen im Verhältnis 1 : 1.

Oxidation von Poly-1,4-phenylensulfid

In einem 250-ml-4-Halskolben, versehen mit Rührer, Thermometer, Chlorkalziumrohr und Tropftrichter, werden 3,24 g Poly-1,4-phenylensulfid in 70 ml 100prozentiger Schwefelsäure suspendiert und tropfenweise mit 55prozentigem H_2O_2 versetzt. Durch Eiskühlung wird die Temperatur auf 30 bis 35° gehalten. Der Verlauf der Oxidation wird an entnommenen Tropfen der Suspension unter dem Mikroskop beobachtet.
Die anfangs braunen Körner des Polysulfids färben sich schwarzgrün, dann hellt sich die Farbe auf, und ein großer Teil des Polymeren geht unter Viescositätserhöhung in Lösung. Bevor jedoch alles in Lösung gegangen ist, beginnt die Ausfällung eines farblosen Polymeren. Wiederholte Versuche, eine klar lösliche Zwischenstufe der Oxidation abzufangen, verliefen erfolglos.
Nach der Zugabe von 6 ml H_2O_2 wurde die Polymersuspension in 500 ml Eiswasser gegossen, abfiltriert, säurefrei gewaschen und getrocknet. Das Produkt erwies sich nach Analyse und IR-Spektrum als voll oxidiertes Poly-1,4-phenylensulfon.

Analyse

$(C_6H_4O_2S)_n$, Mol.-Gew. n 140,08
ber. C = 51,44%, H = 2,88%, S = 22,84%
gef. C = 50,97%, H = 3,34%, S = 22,49%

Die Verfasser danken der Geschäftsleitung der Emser Werke AG für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit sowie den Herren Professor Pino, Dr. Bonsignori, Dr. Edelmann und Dr. Kretzer für ihre wertvolle Unterstützung bei Strukturaufklärungen und der Lösung analytischer Probleme.

Literatur

1 M.E.A.Cudby et al., *Polymer 6* (1965) 589.
2 R.N.Johnson et al., *J.Polymer.Sci.*A1 *5* (1967) 2375.
3 H.A.Vogel und W.D.Womer, *J. Paint Techn.40* (1968) 1517.
4 USP 3432468, Inventa (1967), Erfinder: R.Gabler.
5 A.L.Baron und D.R.Blank, *Makromol.Chem.140* (1970) 83.
6 W.F.Hale et al., *Amer.Soc.Div.Pol.Chem.Prepr.*7 (1966) 508.
7 T.Yamaguchi und K.Nagai, *Kobunshi Kagaku 28* (1971) 129.
8 H.A.Smith und C.E.Handlovits, *Techn.Doc.Rep.No.ASD-TDR-62-322*, Part II, 1962, S. 50.
9 D. Off. 1 620 923, I.C.I. (1966), Erfinder: D.A. Barr und J.B.Rose.
10 H. H. Szmant und G. A. Brost, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 4175.
11 C.M.Hull et al., *Ind.Eng.Chem.40* (1948) 513.
12 R.Adams und A.Ferretti, *J.Amer.Soc.81* (1959) 4940.
13 A.W.Wagner, *Chem.Ber.99* (1966) 375.
14 C.S.Marvel und P.D.Caesar, *J.Amer.Chem.Soc.73* (1951) 1097.



Elektronenmikroskopie an Kunststoffen am Beispiel des Polyäthylens*

Von G. Kanig**

Viele Gebrauchseigenschaften von Kunststoffen hängen entscheidend von der Morphologie ab, so daß deren Aufklärung durch die Elektronenmikroskopie eine große Rolle spielt.

Da bei der direkten Abbildung von organischem Material unter dem Elektronenmikroskop meistens nur sehr kontrastarme Bilder entstehen, werden von Biologen und Medizinern schon lange selektiv wirkende Schwermetallreagenzien benutzt, um den Kontrast zu verstärken und Feinstrukturen sichtbar zu machen. Wegen der Monotonie des chemischen Aufbaus und der chemischen Inaktivität bereitet dies aber bei Kunststoffen große Schwierigkeiten.

Es wurde eine neue Kontrastiermethode für Polyolefine vorgestellt, die aussagekräftige Abbildungen von Ultradünnschnitten zuläßt und erstmalig die kristallinen Lamellen und die amorphen Deckschichten sichtbar macht. Es wird somit direkt das 2-Phasen-Modell des partiellkristallinen Polymeren bestätigt.

Es gelingt dies, indem man flüssige oder gasförmige Chlorsulfonsäure bei Raumtemperatur bis etwa 60 °C auf die Probe einwirken läßt. Hierbei reagieren selektiv nur die nichtkristallinen Schichten unter vorwiegender Bildung von Sulfonsäuregruppen. Nach dem Auswaschen lassen sich diese noch mit Uranylgruppen beladen. Die nichtkristallinen Zwischenschichten erlangen hierdurch eine höhere Dichte als die kristallinen Lamellen, so daß bei senkrechter Schnittführung zu den Lamellen die amorphen Schichten als dunkle und die kristallinen Schichten als helle Streifen auf der Dünnschnittaufnahme erscheinen.

An verschiedenen Proben wurde diese neue Kontrastiermethode demonstriert. So zeigten lineares und verzweigtes Polyäthylen charakteristische Unterschiede in der Morphologie.

Von verschieden stark verstreckten Polyäthylenproben konnte die deformierte und zerstörte Lamellenstruktur der Ausgangsprobe sichtbar gemacht werden. Nach der Temperung dieser Proben ergaben sich völlig andere Strukturen, die nur auf große Beweglichkeiten der Kettenmoleküle während der Temperung zurückzuführen sind.

Röntgen-Kleinwinkelstreuungsuntersuchungen an unkontrastierten Proben und Untersuchungen mit dem Laserstrahl an kontrastierten elektronenmikroskopischen Bildern zeigten gute Übereinstimmung mit den abgebildeten Strukturen.

* Zusammenfassung des Vortrages

** Prof.Dr.G.Kanig
BASF Aktiengesellschaft
D-6700 Ludwigshafen am Rhein

1 G.Kanig, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere 251* (1973) 782.
2 G.Kanig, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere*, im Druck.
3 G.Kanig, *Kunststoffe*, im Druck.



F. Lohse



R. Schmid

Aufbau vernetzter Polymerer mit Hilfe definierter Strukturelemente

Von F. Lohse* und R. Schmid

Summary

Polyaddition systems are particularly suitable for the synthesis of specifically structured network. Examples from the epoxy resin field confirm the influence of specific structural principles and characteristics on the morphology and the physical behaviour of the resulting cross-linked macromolecules.

The polyaddition reactions are discussed upon consideration of the relaxation behaviour of the cross-linked polymers. Furthermore, the importance of the cross-linking density is dealt with. The network structure is submitted to a critical examination by means of penetration measurements within the glass transition region and with the aid of electron microscopic investigations on surfaces of fractures; further the effects arising from globular structures are described. On tempering—little below the glass transition point—selected, strongly cross-linked, amorphous polymers, the formation of a short range orientation, based on the effect of dipoles in the network, can be proved. It is shown, that the incorporation of long-chained crystalline segments or the combination of different amorphous systems have great influence on the morphology and the physical behaviour of the materials.

1 Einleitung

Die Entwicklungsgeschichte der anorganischen Konstruktions- und Baumaterialien ist gekennzeichnet durch das unablässige Bestreben, wertvolle Einzeleigenschaften verschiedener anorganischer Ausgangsmaterialien in einem neuen Werkstoff zu vereinigen. Dieses Ziel versuchte man bekanntlich durch Mischen und anschließendes thermisches Behandeln ausgewählter Komponenten zu erreichen. Eine Vielzahl hochwertiger Legierungen, Gläser und Zemente ist das Resultat zum Teil jahrhundertelanger Anstrengungen.

Dem reinen physikalischen Mischen und Schmelzen anorganischer Werkstoffkomponenten steht auf dem Gebiet der organischen Chemie und Werkstoffe die Synthese von Makromolekülen gegenüber.

* Dr. F. Lohse
CIBA-GEIGY AG
R-1066.2.22
4002 Basel

Copolymerisation und Polykondensation, besonders aber die Polyaddition stellen ausgezeichnete Verfahren für eine vielfältige Strukturkombinatorik zur Erzeugung organischer Werkstoffe mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften dar.

Während die Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften bei linearen Makromolekülen in weitgehend übersichtlichen Relationen erfaßt werden können, ergeben sich bei vernetzten Makromolekülen komplexere Fragestellungen.

Der Aufbau vernetzter Polymerer mittels Polyadditionsreaktionen umfaßt nicht nur die synthetische Verknüpfung vorsynthetisierter Segmente zu einem Netzwerk, sondern gleichzeitig auch die Bildung neuer spezifischer Strukturelemente aufgrund der Additionsreaktion gegenseitig abgestimmter reaktiver Gruppen[1, 2].

Bei Netzwerken müssen folgende Strukturmerkmale hervorgehoben werden (Abb. 1):

a) Struktur der Vernetzungsstelle und deren nähere Umgebung
b) Struktur der Segmente zwischen den Vernetzungsstellen
c) Substituenten und Seitenketten im Netzwerk
d) Netzwerkaufbau, Vernetzungsdichte

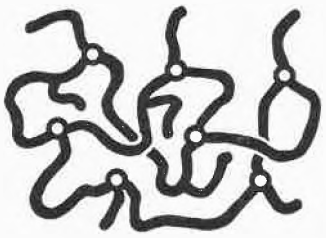


Abb. 1. Schematische Darstellung eines vernetzten Polymeren

Um den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und den physikalischen Eigenschaften genauer erfassen

zu können, müssen auch die nachstehenden Phänomene, die den morphologischen Zustand bestimmen, in Betracht gezogen werden:

a) Relaxationsverhalten
b) Unterschiede im Netzwerkaufbau
c) Ordnungszustände
d) Phasenbildung

Im folgenden soll überblicksmäßig gezeigt werden, wie es durch Kombinatorik entsprechender Strukturseg-mente möglich ist, ein charakteristisches physikalisches und morphologisches Verhalten bei vernetzten Werkstoffen hervorzurufen.
Während sich das physikalische Verhalten von Polymeren durch die üblichen mechanischen und elektrischen Messungen ermitteln läßt, kann der morphologische Zustand weitgehend durch Schwingungsanalysen sowie calorimetrische und thermomechanische Untersuchungen charakterisiert werden, wie dies in Abb. 2 dargestellt wird.

a) Relaxation

Ein amorphes Polymeres kann weitgehend frei von Nebenrelaxationen sein und nur eine Hauptrelaxation (Glasumwandlungstemperatur T_g) aufweisen, welche auch als α-Relaxation bezeichnet wird. Spezielle kürzere aliphatische Strukturseg-mente zeigen unterhalb der Glasumwandlungstemperatur T_g einen hohen Grad an Beweglichkeit. Diese kommt erst bei etwa $-50°$ zum Stillstand, was zu einem weiteren Dämpfungsmaximum (β-Relaxation) führt. Derartige Segmente sind für erhöhte Flexibilität und Schlagbiegefestigkeit auch bei Systemen mit sehr hoher Glasumwandlung verantwortlich.

b) Netzwerkaufbau

Eine Gitterstruktur kann stark oder schwach vernetzt sein, gleichmäßig oder ungleichmäßig, homogen oder heterogen mit Globularstrukturen. Mittels kalorimetrischer und thermomechanischer Messungen nach Feuchtlagerungen oder Tempern sowie mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchflächen gelingt es, Einblick in diese Heterogenitäten der Netzwerke zu gewinnen. Während die Vernetzungsdichte die Glasumwandlung und chemische Beständigkeit beeinflußt, beeinträchtigen Inhomogenitäten besonders die Festigkeiten im gummielastischen Bereich.

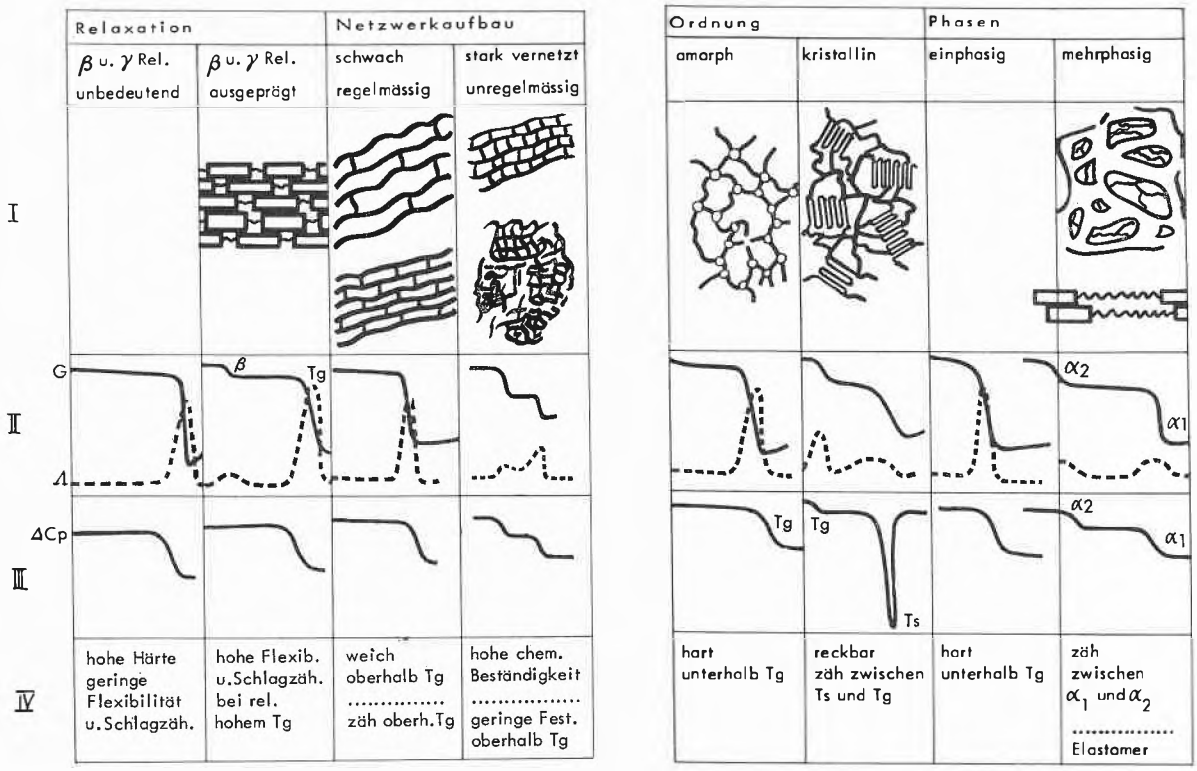


Abb. 2 Schematische Charakterisierung vernetzter Polymerer unterschiedlicher Morphologie

I Netzwerkschema
II Schubmodul (——)- und Dämpfungs (– – – –) -Verlauf in Funktion der Temperatur
III Calorimetrische Kurven (abfallender Kurvenverlauf entspricht endothermem Vorgang)
IV Physikalische Charakterisierung

c) Ordnungszustand

Stark vernetzte Epoxidharze sind in der Regel bei Raumtemperatur amorph, d.h. die Ketten befinden sich unterhalb der Glasumwandlungstemperatur im eingefrorenen Zustand einer statistischen Unordnung. Beim Tempern wenig unterhalb der Glasumwandlungstemperatur kann sich eine gewisse Nahordnung ausbilden, welche einen endothermen Peak im DSC*-Diagramm im Bereich der Glasumwandlung zur Folge hat. Durch Einbau bestimmter langkettiger Strukturesegmente kann es selbst bei vernetzten Polymeren zur Ausbildung kristalliner Bereiche kommen, die dann zu sogenannten Fernorientierungen, Kristallitbildungen, Anlaß geben. Derartige Körper sind reckbar und weisen hohe Dehnungswerte und Zähigkeit auf.

d) Phasen

Ein amorphes Polymeres kann einphasig oder mehrphasig sein. Jede Phase umfaßt dabei mehrere gleichartige benachbarte Kettensegmente. So ist es möglich, daß sich z.B. längere unpolare aliphatische Kettensegmente bei Raumtemperatur neben amorphen harten Phasen in weitgehend freier Schwingung befinden. Beim Überwiegen der harten Phase kann es zu raumgitterartigen Umfassungen der flexiblen Segmente (flexible Phase) kommen. Hartsegmente können aber auch über Weichsegmente zu elastomerähnlichen Produkten verknüpft werden; in beiden Fällen werden zwei Glasumwandlungsintervalle festgestellt, wobei der Formkörper im dazwischen liegenden Temperaturbereich hohe Schlagfestigkeit aufweist.

2 Aufbau von Netzwerkstrukturen

Übersichtshalber seien die Aufbaureaktionen von Netzwerken auf der Basis von Epoxidharzen diesen Betrachtungen vorangestellt, da die Vernetzungsstellen und ihre nähere Umgebung für spezifische physikalische Eigenschaften von Bedeutung sind[3].

Bei Glycidylverbindungen kommen nach wie vor vornehmlich die klassischen Vernetzungsmittel wie Amine oder Dicarbonsäureanhydride zum Einsatz. In neuerer Zeit gewinnt aber auch die Carbonsäurehärtung an Bedeutung. Die Additionsreaktion führt zu Umsetzungsprodukten, welche die in Abb. 3 fragmentweise wiedergegebenen Atomanordnungen aufweisen.

Die aktiven Wasserstoffatome einer Aminogruppe reagieren mit Glycidylgruppen unter Bildung von Bis-β-hydroxyäthyl-amin-Strukturen, wie dies im Strukturfragment I zum Ausdruck kommt. Dieses Fragment wird damit zu einem Charakteristikum der Netzwerkstruktur, wobei das Stickstoffatom die Verzweigungs- bzw. Vernetzungsstelle darstellt.

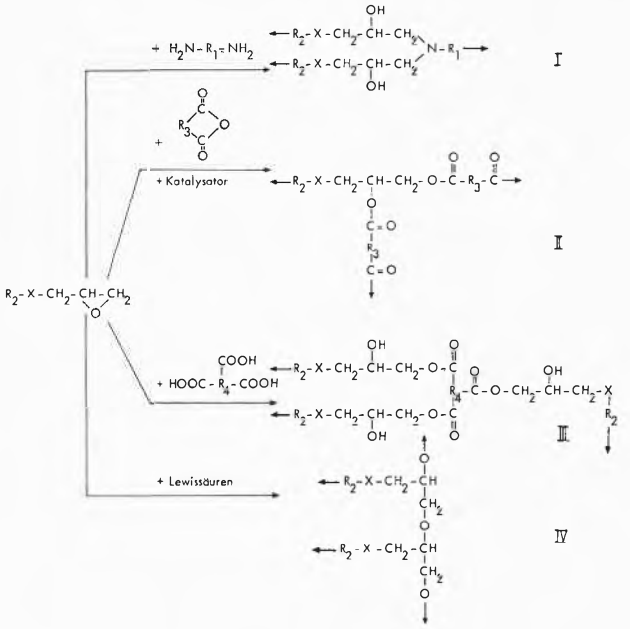


Abb. 3. Vernetzungsstellenfragmente, gebildet bei der Reaktion von Glycidylverbindungen mit Aminen, Anhydriden, Polycarbonsäuren und Lewis-Säuren

Im Gegensatz hierzu greifen bei der Anhydridvernetzung an einer Glycidylgruppe, besonders bei basisch katalysierten Systemen, zwei Mole Dicarbonsäureanhydrid unter Bildung einer Äthylenglycol-diester-Struktur (Fragment II) an, wobei das mittlere C-Atom des ehemaligen Glycidylrestes zur Verzweigungsstelle wird.

Bei Verwendung von Polycarbonsäuren erfolgt der Kettenaufbau durch Ausbildung von β-Hydroxyäthylesterstrukturen (Fragment III). Die Verzweigungsstelle liegt hier im Rumpfstück der eingesetzten Polysäure.

Beim Einsatz von Lewis-Säuren als Katalysatoren wird eine direkte Polymerisation der Epoxidgruppen bewirkt (Fragment IV).

Cycloaliphatische Epoxidharze (Cyclohexenoxid-Derivate) können nur mit Dicarbonsäureanhydriden oder Polycarbonsäuren vernetzt werden, wobei die in Abb. 4 dargestellten Vernetzungsstellenfragmente entstehen: Bei Netzwerken, welche aus Anhydriden aufgebaut sind, liegt die Vernetzungsstelle immer im cycloaliphatischen Ringsystem (Fragment V), wohingegen bei der Polycarbonsäurehärtung durch Auswahl des Rumpfstückes R_4 (Abb. 4, Fragment VI) beliebige Ziele verfolgt werden können.

Die Vernetzung eines epoxidierten Cycloolefins mit Hexahydrophthalsäureanhydrid führt wohl zur größten Ringanhäufung, die mit Epoxidharzen erzielt werden kann und die ausschließlich Estergruppen als Verknüpfungselemente besitzt. Derartige Körper sind sehr spröde, besitzen hohe Glasumwandlungstemperaturen (etwa 200°), während β-Relaxations-Erscheinungen kaum

* Differential Scanning Calorimetry.

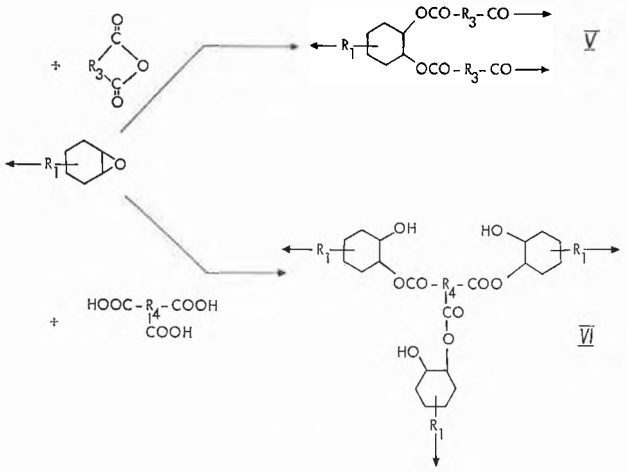


Abb. 4. Vernetzungsstellenfragmente, gebildet bei der Reaktion von cycloaliphatischen Epoxidverbindungen mit Anhydriden und Polycarbonsäuren

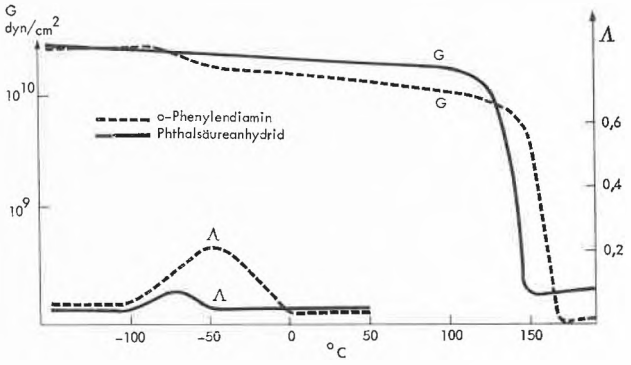


Abb. 5. Abhängigkeit des Schubmoduls G sowie des log. Dekrementes Λ von der Temperatur beim technischen Bisphenol-A-diglycidyläther, vernetzt mit Phthalsäureanhydrid bzw. *o*-Phenylendiamin

feststellbar sind; sie verfügen aber trotzdem noch über eine gewisse Ringbeweglichkeit, welche als γ-Relaxation bezeichnet werden kann.

3 Struktur und Relaxation

Wie aus den vorausgegangenen Ausführungen ersichtlich ist, unterscheiden sich die Amin- und Anhydridvernetzungen in der Struktur der Verknüpfungsstelle. Dieser Tatbestand spiegelt sich eindrücklich in den Schubmodul- und Dämpfungskurven eines vernetzten technischen Bisphenol-A-diglycidyläthers wider, welcher einerseits mit Phthalsäureanhydrid und andererseits mit einem aromatischen Amin vergleichbarer Struktur – dem *o*-Phenylendiamin – aufgebaut wurde (Abb. 5).

Höhere Schubmodul-Werte im gummielastischen Zustand weisen auf höhere Vernetzungsdichten hin. Trotz dieser höheren Vernetzungsdichte des anhydridgehärteten Systems liegt aber die Glasumwandlungstemperatur auffallenderweise um etwa 15° tiefer als beim strukturell vergleichbaren amingehärteten Körper. Zudem besitzt das Aminsystem ein auffallendes Dämpfungsmaximum bei etwa −50°C, woraus geschlossen werden darf, daß dieses Maximum der β-Relaxation der β-Hydroxypropylaminstruktur zuzuordnen ist, welche das einzige bewegliche Strukturensegment in den beiden verglichenen Netzwerken darstellt. Es gat sich gezeigt, daß β-Relaxationen immer dann auftreten, wenn mindestens wie hier drei hintereinander gelagerte aliphatische Kettenglieder im Netzwerk vorhanden sind. Sie bewirken trotz der erhöhten Glasumwandlungstemperatur erhöhte Flexibilität und Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur (Tabelle 1)[3], eine für viele Anwendungszwecke vorteilhafte Eigenschaftskombination. Auch die beweglichen Strukturfragmente im Äthylendiamin-Derivat (Tabelle 1, 3. Beispiel) kommen stärker zur Auswirkung als im Bernsteinsäure-Netzwerk (Tabelle 1, 4. Beispiel), wie aus der Änderung des Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich zwischen 200 und 300°K ($\Delta\alpha_{300\text{-}200\,°K}$) hervorgeht, und welche in direkter Relation zum Ausmaß der β-Relaxation steht[3]. Das anhydridvernetzte System zeigt damit wiederum geringere Flexibilität (reduzierte Durchbiegung DB und Schlagbiegefestigkeit SB), ein Effekt, der hier möglicherweise mit den Esterdipolen in Zusammenhang gebracht werden könnte. Aliphatische Vernetzungskomponente führen im Ver-

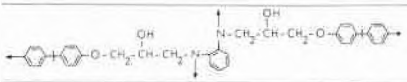
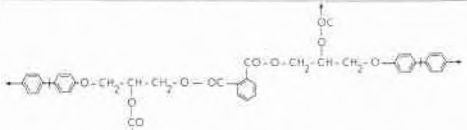
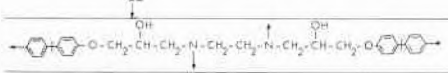
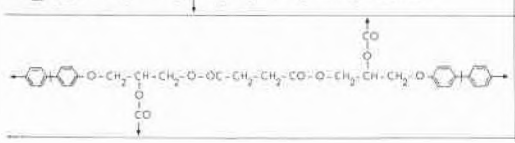
Strukturfragment	T_G °C	BF N/mm²	DB mm	SB N/mm	$\Delta\alpha$ 300–200°K $\frac{mm}{mm}10^{-5}$
	161	150	10	21	1,55
	147	120	5	12	0,77
	110	130	15	72	2,0
	96	110	10	32	1,65

Tabelle 1. Einfluß der Struktur des Verknüpfungssegmentes auf die physikalischen Eigenschaften (Bisphenol-A-diglycidyläther/Amin, Anhydrid)

T_g = Glasumwandlungstemperatur
BF = Biegefestigkeit (VSM 77103)
DB = Durchbiegung (VSM 77103)
SB = Schlagbiegefestigkeit (VSM 77105)
$\Delta\alpha_{300-200}$ = Änderung des Ausdehnungskoeffizienten zwischen 200 und 300°C

Tabelle 2. Einfluß heterozyklischer Strukturen auf die physikalischen Eigenschaften. Vernetzung heterozyklischer Epoxidharze mit Hexahydrophthalsäureanhydrid und 4,4′-Diamino-diphenylmethan

Epoxidharz		TG °C	BF N/mm²	DB mm	TG °C	BF N/mm²	DB mm
		136	140	11	158	135	13
		130	170	11	(169)186	191	12
		103	145	12	117	161	15
		150	60	6	(182)195	186	8
		135	170	7	(182)190	217	10

gleich zu den aromatischen Verbindungen zu niedrigeren Glasumwandlungstemperaturen bei höheren $\Delta\alpha$-Werten.

Im weiteren kann man sich fragen, welchen Einfluß heterozyklische Strukturelemente auf das physikalische und morphologische Verhalten ausüben. Heterozyklische Epoxidverbindungen stellen eine Neuentwicklung dar, welche die bestehende Palette an aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Glycidylverbindungen wertvoll ergänzt.

Auch bei diesen Ringsystemen läßt sich erkennen, daß bei der Aminhärtung generell höhere Glasumwandlungstemperaturen erzielt werden als bei der Anhydridvernetzung. Das Temperaturintervall ist stark variierend und scheint offensichtlich von der Ringanhäufung und Struktur (Spirostruktur, annellierte Systeme) der beiden Addenden sowie von der Polarität der Reaktionspartner abzuhängen (Tabelle 2).

Der Ersatz des Bisphenol-A-Rumpfstückes durch einen Hydantoinring[4] führt ferner zu einer deutlichen Erhöhung der Biegefestigkeit. Diese ist besonders bei der Aminhärtung ausgeprägt. Offenbar ist diese Erhöhung auf die Polarität des Heteroringsystems und auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bei den Aminsystemen zurückzuführen.

Eine Verlängerung der Seitenkette am N-3-Atom des Hydantoinringes[5] (Tabelle 2, 3. Beispiel) verursacht eine Erniedrigung der Glasumwandlungstemperatur und der Biegefestigkeit, d.h. das aliphatische Zwischensegment erleichtert offensichtlich das Abgleiten benachbarter Ketten.

Der zusätzliche Einbau eines cycloaliphatischen Ringes in Form einer Spirostruktur[4] erhöht auffallend die Glasumwandlungstemperatur. Das mit Anhydrid vernetzte System stellt jedoch ein sprödes Material dar, so daß der Bruch vor Erreichen der maximalen Spannung (Yield-Spannung) eintritt. Gerade bei diesem System wirkt sich die Einführung der β-Relaxation durch Aminvernetzung hervorragend aus. Es resultiert ein Werkstoff von hoher Festigkeit, da nun die maximale, für das Abgleiten benachbarter Kettensegmente notwendige Spannung vor dem Bruch erreicht werden kann. Beim Vergleich dieser Resultate mit dem in Tabelle 2 zuletzt genannten annellierten Ringsystem[6] sind auffallende Unterschiede zu verzeichnen. Die Formkörper weisen etwas niedrigere Glasumwandlungstemperaturen, jedoch höchste Biegefestigkeiten auf. Die Stereochemie erweist sich hier als bedeutungsvoll.

Heterozyklische Strukturelemente können nicht nur durch die Epoxidharzkomponente, sondern auch über das Härtermolekül ins Netzwerk eingebaut werden (Tabelle 3). Durch Reaktion von N,N′-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin mit N,N′-Bis-(γ-aminopropyl)-5,5-dimethylhydantoin[7] (Beispiel 1) bzw. mit N,N′-Bis-(γ-aminopropyl)5,5-pentamethylenhydantoin[7] (Beispiel 2) sowie N,N′-Diglycidyl-5,5-pentamethylenhydantoin[4] (Beispiele 3 und 4) mit denselben zuvor genannten

Strukturfragment	T_G °C	BF N/mm²	DB mm	T_G n. 7d H_2O-Dampf b. 23° °C	Wasseraufnahme nach Lagerung i. H_2O d. 7d/23° %
	(81) 103	165	12	(13) 16	2,1
	110	167	10	37	8,0
	(127) 145	134	6	(70) 127	2,4
	(144) 154	145	7	(118) 127	0,76

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften heterozyklischer Epoxidharze, vernetzt mit heterozyklischen Aminen vergleichbarer Struktur. Zwei Valenzen des zentralen N-Atoms im Strukturfragment werden je durch einen in Klammer gesetzten Rest belegt

Aminen werden relativ regelmäßig aufgebaute Netzwerke, welche ausschließlich heterozyklische Ringe mit kürzeren aliphatischen Zwischengliedern enthalten, aufgebaut. Die hohe Polarität derartiger Polymerer bewirkt zwar eine hohe Biegefestigkeit, die Körper sind jedoch mindestens teilweise äußerst wasserempfindlich. So nimmt z.B. das Netzwerk, das nur Dimethylhydantoin-Strukturen enthält, bei Lagerung während 4 Tagen bei 23 °C in Wasser 21 Gew.-% Wasser auf. Dieses bewirkt einen Weichmachereffekt, so daß die Körper bei Raumtemperatur in den gummielastischen Zustand übergehen. Die mechanischen Festigkeiten fallen um ein Vielfaches ab, und nach längerer Lagerung wird das Netzwerk zerstört. Der Einbau spirozyklischer Cyclohexanringe (Beispiele 2 bis 4) erhöht die Glasumwandlungstemperatur und die Feuchtigkeitsbeständigkeit der Harze. Bei größerem Anteil an spirozyklischen Strukturen sinkt jedoch die Biegefestigkeit infolge zunehmender Versprödung ab: die Körper brechen im Biegeversuch vor Erreichen der Yield-Spannung.

4 Netzwerkaufbau

In Zusammenhang mit dem Netzwerkaufbau soll die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der mittleren Maschengröße dargestellt und auf das Vorhandensein von Inhomogenitäten im Netzwerk hingewiesen werden.

In Tabelle 4 werden Bisphenol-A-diglycidyläther verschiedener Kettenlängen ($n = 2$, $n = 0{,}1$) mit Hexahydrophthalsäureanhydrid vernetzt. Die in der Kolonne Netzwerkaufbau beigefügten schematischen Netzwerkstrukturen sollen den Einfluß der Kettenlänge lediglich veranschaulichen. Aus den physikalischen Meßwerten geht eindeutig hervor, daß eine Erhöhung der Vernetzungsdichte (kleinere Maschengröße) eine deutliche Erhöhung der Glasumwandlungstemperatur und eine nur schwache Erhöhung der Biegefestigkeit bewirkt, während die Flexibilität (Durchbiegung) abnimmt. Wie zu erwarten, ist im gummielastischen Bereich ein Anstieg des E-Moduls beim stärker vernetzten System zu verzeichnen.

Die Erzielung eines theoretisch gleichmäßigen Netzwerkaufbaues gelingt z.B. mit cycloaliphatischen Epoxidverbindungen, welche mit aliphatischen Tri- oder Tetra-carbonsäuren (Anlagerungsprodukte von 3 Mol Glutarsäureanhydrid an Glycerin bzw. 4 Mol Glutarsäureanhydrid an Pentaerythrit[3,8] vernetzt werden (Tabelle 5). Die beigefügten schematischen Darstellungen sollen die Bedeutung der Polycarbonsäurehärtung veranschaulichen und insbesondere den unterschiedlichen Effekt von Tri- und Tetracarbonsäuren als Vernetzer demonstrieren. Bei der Tricarbonsäurehärtung resultieren Maschen von durchschnittlich doppelter Größe als bei der Tetracarbonsäurevernetzung. Trotzdem beträgt das Verhältnis der gemessenen E-Moduli im gummielastischen Bereich 2:3; eine interessante Tatsache, die auch im vorausgegangenen Beispiel zum Ausdruck kam und die im Zusammenhang mit der Berechnung von Vernetzungsdichten von großer Bedeutung ist. Sie steht scheinbar im Widerspruch zur bekannten Gummielastizitätstheorie, ist jedoch aufgrund des chemisch strukturellen Aufbaues dieser Systeme leicht verständlich. Diese Problematik soll in einer späteren Arbeit abgehandelt werden.

Für die übrigen physikalischen Meßwerte gelten wiederum dieselben Feststellungen wie beim voraus genannten vernetzten Bisphenol-A-diglycidyläther.

Die angeführten schematischen Netzwerkdarstellungen verleiten zur Auffassung, daß ein vernetzter Körper ein einziges Molekül mit regelmäßigem Aufbau darstellt. Verschiedenste Beobachtungen zeigen, daß diese Annahme unzutreffend ist[9].

Einen Einblick in diese Problematik kann die thermomechanische Analyse, z.B. die Penetrationsmethode, geben.

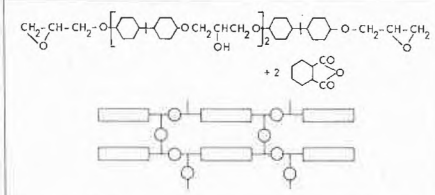
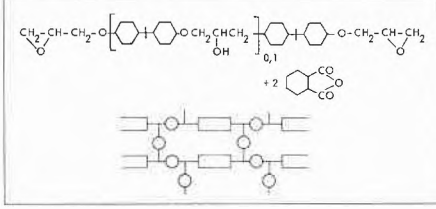
Netzwerkaufbau	T_G	Messung bei Raumtemp.			Messung i. gummielast. Bereich		
		BF N/mm²	DB mm	SB N/mm	E-Modul	ZF N/mm²	Bruchdehnung %
	119	130	12	29	8,7	1,2	17
	136	140	9	16	14,9	1,8	13

Tabelle 4. Physikalische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Netzwerkmaschengröße. Systeme: Bisphenol-A-Derivate / Hexahydrophthalsäureanhydrid

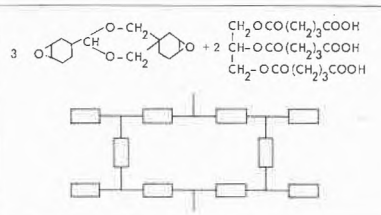
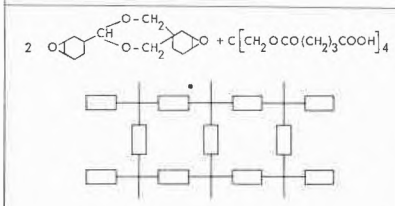
Netzwerkaufbau	T_G	Messung b. Raumtemp. BF N/mm²	DB mm	SB N/mm	Messung i. gummielast. Bereich E-Modus	ZF N/mm²	Bruchdehnung %
3  + 2	70	130	15	32	3,9	0,8	21
2 	84	140	13	28	6,3	1,5	29

Tabelle 5. Physikalische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Netzwerkmaschengröße. Systeme: Cycloaliphatisches Epoxidharz. Araldit® CY175/ Polycarbonsäuren

Wird ein Penetrationsstempel mit vorgegebener Belastung auf eine 1 mm dicke Probeplatte aufgesetzt und diese gesamte Versuchsanordnung gleichmäßig steigender Temperatur ausgesetzt, so beobachtet man bestimmte Temperaturintervalle, in denen die zeitliche Ableitung der Eindringtiefe-Temperaturkurve charakteristische Peaks aufweist, wie dies in Abb. 6 dargestellt wird.

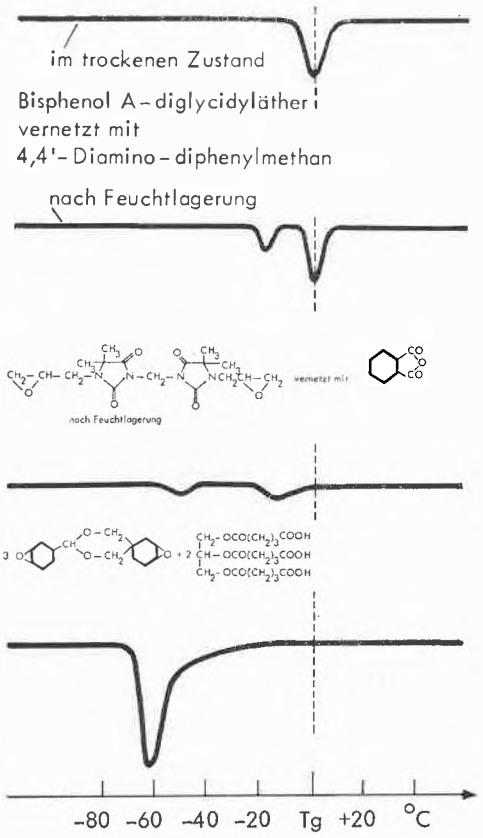


Abb. 6. Einfluß von chemischer Struktur und Feuchtigkeit auf die Glasumwandlung. Thermomechanische Analyse: Penetration/Derivate. Feuchtlagerung: Lagerung der Testproben 30 d in gesättigter Wasserdampfatmosphäre bei 23 °C

Epoxidharze zeigen direkt nach der Vernetzungsreaktion oder nach Trockenlagerung den auf der Abb. 6 zuoberst angeführten Kurvenverlauf mit nur einem Maximum bei der Glasumwandlungstemperatur. Nach Lagerung in gesättigter Wasserdampfatmosphäre (30 d) tritt ein zweites Maximum bei einer Temperatur unterhalb der ursprünglichen Glasumwandlung auf, das beim Trocknen des Körpers und erneuter Messung fast vollständig verschwindet; der Vorgang ist wiederholbar, was auf ein physikalisches Phänomen schließen läßt. Diese Beobachtungen können wohl dahingehend ausgelegt werden, daß im Netzwerk Bereiche vorliegen, die bevorzugt Wasser oder Lösungsmittel, allgemein niedermolekulare Verbindungen, aufnehmen können, wohingegen andere Bereiche diese Fähigkeit nicht oder weit weniger besitzen und demzufolge die Glasumwandlungstemperaturen beibehalten. Dies darf wohl als Bestätigung für das Postulat angesehen werden, daß in Netzwerken Gebiete höherer Vernetzungsdichte mit solchen geringerer Vernetzungsdichte abwechseln.

Bei stark polaren Netzwerken, wie sie z. B. durch Vernetzung von N_1,N_3-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin mit Hexahydrophthalsäureanhydrid erhalten werden, wandern beide Maxima (3. Kurve) zu tieferen Glasumwandlungstemperaturen. Während im voraus angeführten Fall die Wassermoleküle nicht in die stark vernetzten aromatenreichen Netzwerkbereiche eindringen konnten, scheint dies hier selbst auch in Gebieten mit kleinen Maschenweiten aufgrund der hohen Polarität der Vernetzungssegmente zu gelingen.

Systeme mit relativ geringer Vernetzungsdichte verhalten sich entsprechend dem untern Kurvenverlauf auf Abb. 6, d. h. ab einer bestimmten mittleren Segmentlänge von etwa 20 Kettengliedern leistet die Vernetzungsdichte keinen namhaften Widerstand mehr gegen das Eindringen von Wassermolekülen.

Diese Erscheinungen hängen einerseits von der Polarität und der Beweglichkeit der Netzwerksegmente wie von der Vernetzungsdichte ab, andererseits aber auch von

Polarität und Gestalt der eindringenden niedermolekularen Verbindungen.

Auf das Vorhandensein von Globularstrukturen haben E. H. Erath und M. Robinson[10] schon 1963 aufgrund elektronenmikroskopischer Untersuchungen hingewiesen, und sie stellen sich mit dieser Aussage in Gegensatz zu N. H. Carothers und P. J. Florys Postulat. Generell werden die Durchmesser dieser Globularstrukturen auf den Bruchflächen mit 800 bis 1000 Å angegeben. Es fällt jedoch auf, daß diese Werte je nach Reißgeschwindigkeit sehr stark variieren können (vgl. Abb. 7 und Abb. 8). Besonders bei langsam gebrochenen Proben erkennt man neben Partikeln der oben genannten Größe (500 bis 2000 Å) auch solche von 10000 bis 30000 Å, woraus erkennbar wird, daß noch viele Probleme offen

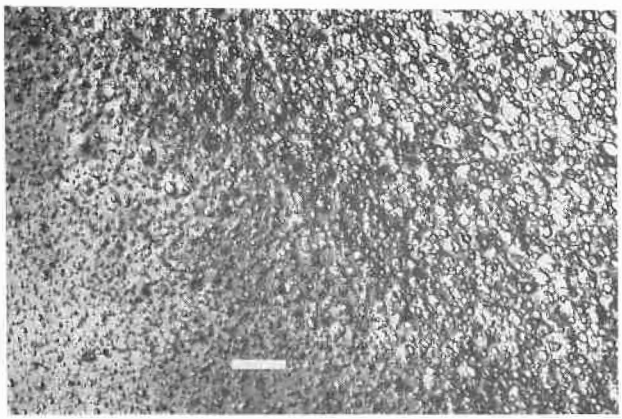


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche bei raschem Bruch (chrombeschatteter Kohleabdruck, weiß eingetragene Meßstrecke = 1 μ)

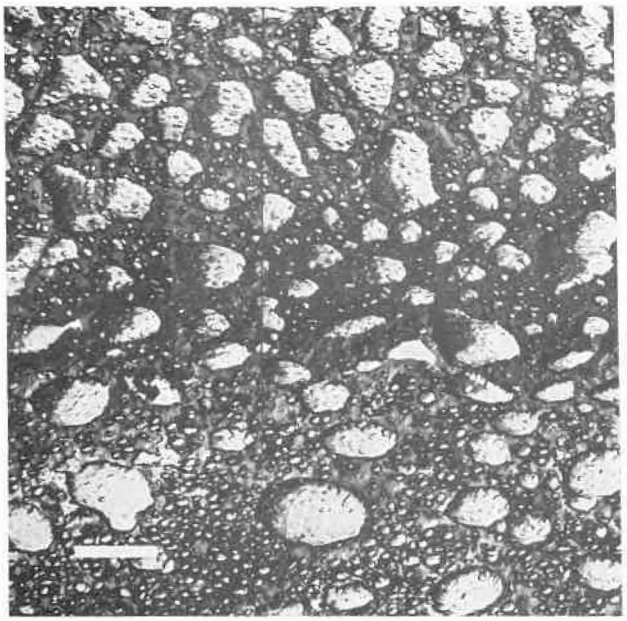


Abb. 8. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche, welche durch langsame Fortpflanzung eines Risses entstanden ist (chrombeschatteter Kohleabdruck, weiß eingetragene Meßstrecke = 2 μ)

und Zuordnungen ohne Zuhilfenahme weiterer Fakten mit großer Zurückhaltung aufzunehmen sind.

5 Ordnungszustände

Wird ein vernetztes Makromolekül im gummielastischen Zustand abgekühlt, so erstarrt es im Zustand der idealen Unordnung. Dies trifft grundsätzlich auch dann zu, wenn Strukturelemente höherer Symmetrie eingesetzt werden. Auch das DSC-Diagramm bestätigt dies, und der Kurvenverlauf entspricht dem normalen c_p-Sprung im Bereich der Glasumwandlung. Werden vernetzte Epoxidharze über bestimmte Zeitintervalle bei Temperaturen wenig unterhalb der Glasumwandlung gelagert, dann zeigt das DSC-Diagramm im Glasumwandlungsbereich einen auffallenden endothermen Peak (1. Durchgang, Abb. 9). Nach dem Abkühlen wird beim 2. Durchlauf wiederum nurmehr der bekannte c_p-Sprung amorpher Polymerer registriert. Diese Versuchsfolge kann beliebig wiederholt werden.

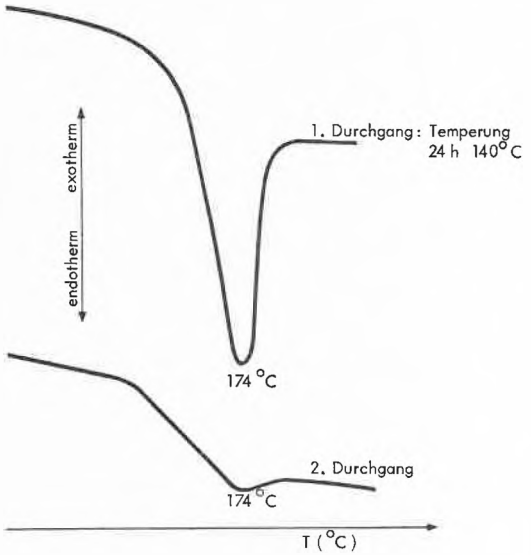


Abb. 9. DSC-Diagramm eines heterozyklischen Epoxidharzes nach Temperung (struktureller Aufbau: Abb. 10; Glasumwandlungstemperatur 174 °C)

Wird der Flächeninhalt des Peaks als Maß für die eingeführte Energie zur Zerstörung des Ordnungszustandes genommen, so läßt sich der Tempereffekt entsprechend Abb. 10 verfolgen. Nach bestimmten Temperzeiten strebt die erzielbare Ordnung ihrem Endwert zu. Das Ausmaß hängt auffallend mit der gewählten Tempertemperatur zusammen, wobei maximale Werte bei etwa 30° unter der Glasumwandlung erreicht werden.

Wie jede Ordnung mit einer Einschränkung der Bewegungsfreiheit verbunden ist, so bewirkt die Nahorientierung eine Abnahme der Flexibilität und eine Erhöhung des Abgleitwiderstandes benachbarter Kettensegmente, was bei ausreichender Flexibilität bzw.

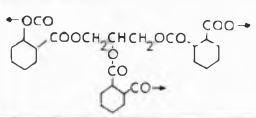
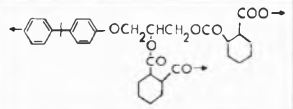
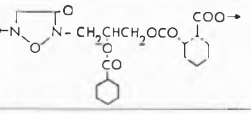
	System	TG Bereich °C	Temper-temperatur °C	BF N/mm²	DB mm	ΔBF N/mm²	ΔDB mm	ΔH cal/g
1		109 - 121	100	146	10,3	+ 14	-2,2	1,0
2		132 - 147	130	144	9,2	+ 8,4	-2,0	0,8
3		152 - 167	145	128	4,4	- 14	-0,6	0,8
4	Nr 3 + Zugabe von Pentaerythritpolyglycidyläther	115 - 135	110	150	5,7	- 1,5	-1,6	0,6
5	Nr 3 + Zugabe von Polyamiddicarbonsäure	74 - 106	70 u. 80	-	-	-		<0,1

Tabelle 6. Einfluß des strukturellen Aufbaues vernetzter Epoxidharze auf die erzielbare Nahorientierung (ΔH-Werte)

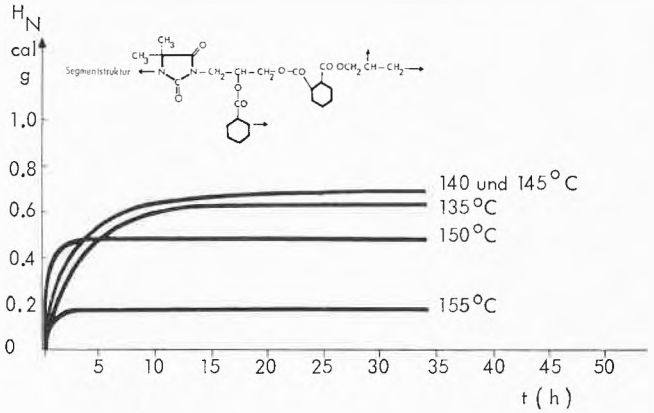


Abb. 10. Einfluß der Temperbedingungen auf das Ausmaß der Nahorientierung (Glasumwandlungstemperatur des vernetzten Systems: 174 °C)

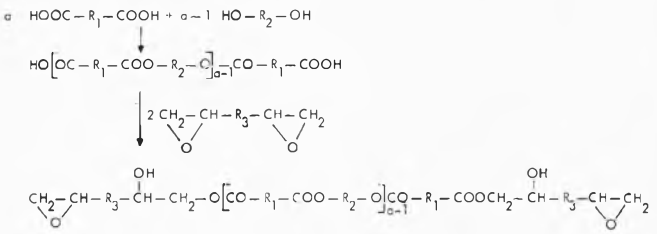
Durchbiegung einer Erhöhung der Biegefestigkeit (Yield-Spannung) gleichkommt. Tabelle 6 soll den Einfluß von Struktur und Symmetrie der Vernetzungssegmente auf das Ausmaß (ΔH) der Nahorientierung demonstrieren. Eher symmetrisch aufgebaute Strukturfragmente (1. Beispiel, Tabelle 6) führen zu Polymeren mit höheren ΔH-Werten (Vergleich mit Beispielen 2, 3 und 4). Interessanterweise wird durch Einbau von etwa 20 Gew.-% einer Oligoamiddicarbonsäure (Molekulargewicht 1040) überhaupt kein Tempereffekt erzielt (Tabelle 6, Beispiel 5).

Während die Auswirkungen der Nahorientierung stets in einem relativ bescheidenen Rahmen bleiben, können kristalline Bereiche das physikalische Verhalten eines Polymeren vollständig ändern.

Die Einführung von Kristalliten in Netzwerksysteme gelingt nur durch einen gezielten chemischen Aufbau der Endprodukte. Weder Epoxidharze noch Härter zeigen Kristallisationstendenzen im ausreagierten Makromolekül; dies ist verständlich, wenn man den Aufbau und das chemisch-physikalische Verhalten der Komponenten kennt. Für diese Zwecke mußten also Härtersegmente geschaffen werden, die ihren eigenen Charakter auch innerhalb eines Netzwerkes erhalten. Hierfür waren Polyester und Polyamidstrukturen an allererster Stelle geeignet. Sie können nach folgenden Synthesewegen gewonnen werden:

a) Oligoestersegmente

Durch Polykondensation von a Molen einer Dicarbonsäure mit $a-1$ Molen eines Glykols lassen sich gemäß folgendem Reaktionsschema Carboxylendgruppen enthaltende Härtersegmente von beliebigem strukturellem Aufbau und mittleren Molekulargewicht synthetisieren[11–16].

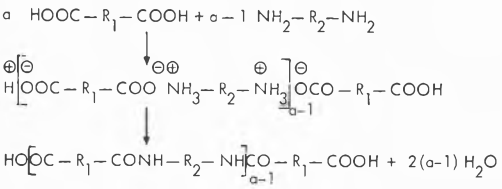


Sie können direkt als Härter in die Vernetzungsreaktionen eingesetzt werden. Damit lassen sich die Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften wie morphologischem Verhalten von vernetzten Polymeren in vollständigen Reihenentwicklungen untersuchen. Selbstverständlich müssen bei diesen bifunktionellen Segmenten Triepoxidverbindungen als vernetzende Komponenten verwendet oder beim Einsatz von Diepoxidverbindungen entsprechende Mengen Dicarbonsäureanhydrid zugesetzt werden. Durch Ersatz eines Mols Glykol durch eine Trihydroxyverbindung (Glycerin, 1,1,1-Tri-hydroxymethyl-propan usw.) lassen sich außerdem in bekannter Weise verzweigte Oligoester mit drei endständigen Carboxylgruppen gewinnen[17].

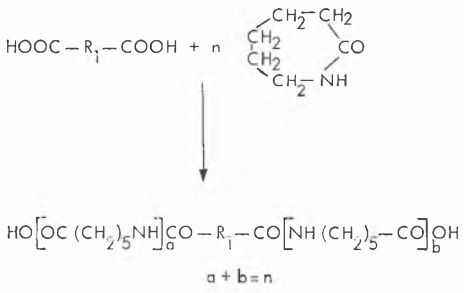
Der Umsatz der sauren Segmente mit einem Überschuß an Diepoxidverbindungen führt zu den im obigen Schema zuletzt genannten langkettigen Epoxidverbindungen[18–22]; dies ist eine weitere Möglichkeit, je nach Problem und Ziel, spezifische Strukturelemente in Netzwerke einzuführen.

b) Oligoamide

Auch Oligoamide können zur Vernetzung mit Epoxidharzen herangezogen werden. Ihre Synthese erfolgt in Anlehnung an die technischen Verfahren gemäß folgenden Gleichungen über die Aminsalze[23]:



oder unter Einsatz von ε-Caprolactam und Zusatz von katalytischen Mengen Wasser oder Phosphorsäure in Direktsynthese[23] nach folgender Darstellung:



Die synthetischen Variationsmöglichkeiten sind über die Salzstufe nahezu gleich wie bei den Oligoestern; jedoch liegen die Schmelzpunkte der Produkte meist so hoch, daß eine Verarbeitung mit Epoxidharzen über 100 bis 120° notwendig wird, wobei bereits unübersichtliche Aufbaureaktionen eintreten können.

Tabelle 7. Schmelzpunkte aliphatischer Polyester[24] (teilweise als Mittelwerte verschiedener Literaturangaben angegeben). Geordnet nach der Zahl der C-Atome im Glykol wie der Dicarbonsäure

Glykol / Säure	2	3	4	6	10
1			59	60	55
2	105 172	87		68	79
4	98	49	106	57	68
6	52	41	52	56	79
8	55	46	56	58	73
10	76	55	60	67	77

In Tabelle 7 sind die Schmelzpunkte verschiedener aliphatischer Polyester hohen Molekulargewichts zusammengestellt[24]. Die Schmelzbereiche der in dieser Arbeit verwendeten Oligoester liegen je nach eingestellter Kettenlänge 5 bis 10° tiefer, da aus praktischen wie verarbeitungstechnischen Gründen die mittleren Molekulargewichte vorteilhafterweise zwischen 700 und 5000 gewählt werden.

Vom Standpunkt der Gebrauchseigenschaften werden normalerweise höher schmelzende Produkte vorgezogen, um einen möglichst großen Anwendungstemperaturbereich zur Verfügung zu haben. Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß mit wenigen Ausnahmen die Schmelzpunkte mit wachsendem Molgewicht der Polyesterkomponenten ansteigen. Für die hier geführten Untersuchungen sind somit der 2,2-, 2,4-, 4,4- sowie der 6,10-Oligoester von Interesse.

Während beim Äthylenglycol-Oxalsäure-Oligoester bereits die Synthese Probleme stellt, dringt beim Äthylenglycol-Bernsteinsäure-Oligoester die Tendenz zur Kristallisation im Netzwerk – selbst bei Zugabe größtmöglicher Mengen – nicht mehr durch. Von besonderem Interesse sind der Butan-1,4-diol-Bernsteinsäure- (Smp. 106°) sowie der Hexan-1,6-diol-Sebacinsäure-Oligoester (Smp. 67°).

Für die folgenden Betrachtungen sollen die kristallinen Hexandiol-Sebacinsäure-Oligoester

$$HO\{OC(CH_2)_8COO(CH_2)_6O\}_nCO(CH_2)_8COOH$$

herangezogen werden.

Mit dem Einbau zunehmender Kettenlängen in ein Netzwerk nimmt die Vernetzungsdichte ab und die Weichheit der hergestellten Körper zu. Werden nun die Auswirkungen verschiedener Kettenlängen in Funktion der Anzahl n wiederkehrender Struktureinheiten des Polyesters verfolgt, so ergibt sich der in Abb. 11 wiedergegebene Kurvenverlauf des Elastizitätsmoduls.

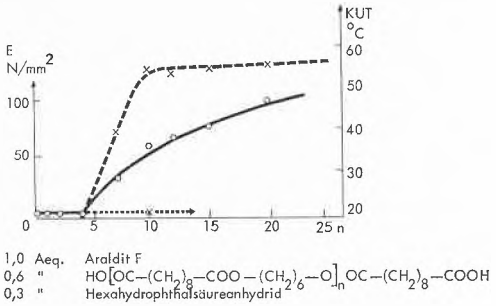


Abb. 11. Einfluß der Segmentlänge des kristallisierenden Oligoesters auf das physikalische Verhalten des vernetzten Epoxidharzes. E = Elastizitätsmodul (——), KUT = Kristallisationsumwandlungstemperatur der Kristallite (– – –), E-Modul-Verlauf bei Ersatz von Hexan-1,6-diol durch Neopentylglykol: ---

Von $n = 4$ an steigen die E-Modul-Werte an, und im vernetzten Körper beginnt die Ausbildung von Kristal-

liten, deren Schmelzbereich von $n = 4$ bis $n = 9$ auf mehr als 50° ansteigt (der Schmelzbereich des Oligoesters mit $n = 10$ beträgt etwa 58 bis 60°). Allgemein liegen die Schmelztemperaturen der Kristallite in Netzwerken schwach unterhalb der Schmelztemperaturen der eingesetzten, Carboxylendgruppen enthaltenden Oligoester. Während ein Körper mit Segmenten mit $n = 4$ noch sehr weich ist, weisen solche mit $n = 10$ bereits eine bemerkenswerte Härte und hohe Festigkeit auf.

Beim Einbau eines Polyesters, bei dem Hexan-1,6-diol durch Neopentylglykol ersetzt ist, werden auch bei steigenden Werten von n nur weichgummiartige Körper erhalten. Dieser Oligoester zeigt für sich von Natur aus keine Tendenz zur Kristallisation. Sowohl die 10,6- wie 6,6- und 4,6-Oligoester-Segmente ergeben – selbst eingebaut in vernetzte Polymere – ein gutes Faserdiagramm. Aus dem Abstand der Schichtlinien läßt sich die Periodizität der Faser in Streckrichtung berechnen. Daraus geht hervor, daß im gereckten 4,6-Polyester-Epoxid-Polymeren die Ketten linear gestreckt sind und keine merklichen Verdrehungen innerhalb der Kette auftreten. Die Polyester-Segmente bauen sich aus planaren Zickzackketten auf, die im kristallinen Zustand in Bündeln von parallel zur Streckrichtung laufenden Strängen geordnet sind (Abb. 12).

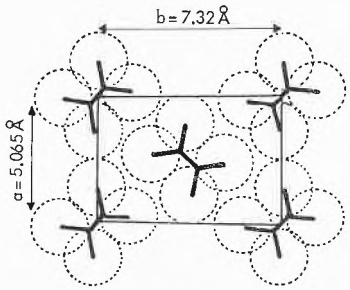
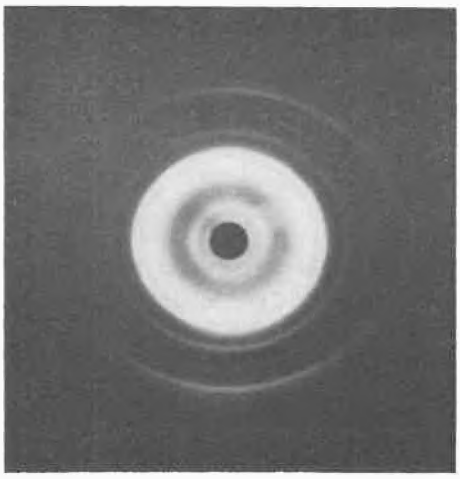


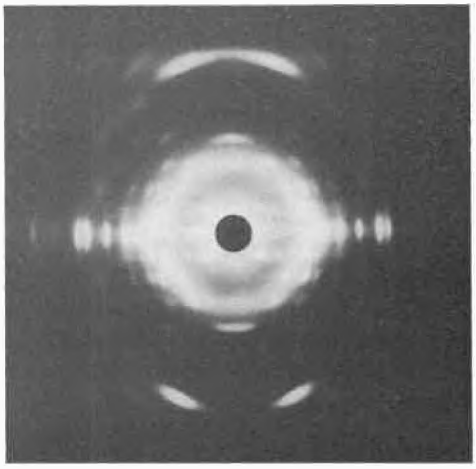
Abb. 12. Faserdiagramm eines gereckten vernetzten Epoxidharzes mit 4,6-Polyester-Segmenten. Projektion auf die Ebene normal zur Faserrichtung

Die 4,6-, 6,6- und 10,6-Polyester ergeben analoge Schichtlinien wie Polyäthylen. Aus den Äquatorreflexen kann abgeleitet werden, daß benachbarte Zickzackketten bzw. deren Carbonylgruppen gegeneinander längsverschoben sind. Nur jede 2., 4. oder 6. Zickzackkette ist bezüglich ihrer Längsverschiebung identisch mit der ursprünglichen.

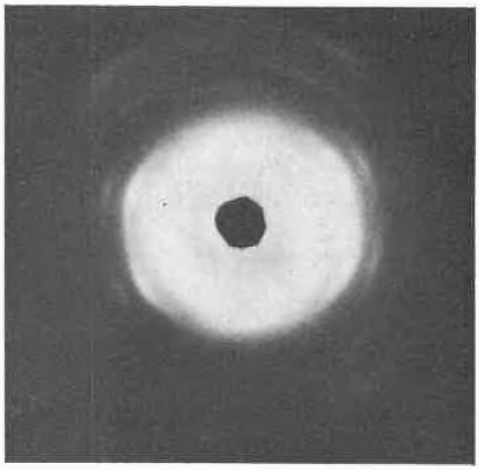
Die amorphen Bereiche zeigen nach der Rechnung keine bevorzugte Richtung. Die Verbindungen zwischen den kristallinen Segmenten sind willkürlich gestreckt. Es ist anzunehmen, daß durch diese Streckung der Glaspunkt der amorphen Bereiche ähnlich wie beim kristallinen Polyäthylenterephthalat angehoben wird. Eine Ausnahme bildet der 4,4-Oligoester mit einem Schmelzbereich von 100 bis 106° und einer ausgesprochen großen



Röntgendiagramm eines vernetzten kristallinen Epoxidharzes mit 4,6-Oligoester-Segmenten, ungereckt



Röntgendiagramm eines vernetzten kristallinen Epoxidharzes mit 4,6-Oligoester-Segmenten, gereckt



Röntgendiagramm eines vernetzten kristallinen Epoxidharzes mit 4,4-Oligoester-Segmenten, gereckt

Tendenz zur Kristallisation. Auch kurzkettige Segmente mit nur 4 wiederkehrenden Struktureinheiten ($-OCH_2CH_2CH_2CH_2OCOCH_2CH_2CO-$) führen zu Polymeren mit außerordentlich rascher Kristallitbildung, deren Schmelzbereiche nur knapp unter denjenigen der Oligoester liegen oder deren Werte direkt erreichen. Daß es sich tatsächlich auch im vernetzten Körper um kristalline Partikel handelt, geht aus den Volumen-Temperatur-Messungen sowie aus den Röntgendiagrammen hervor.

Diese Körper zeigen auch im gereckten Zustand kein Faserdiagramm, was als Hinweis genommen werden kann, daß die Ketten eventuell als Helixstrukturen vorliegen. Die Polymeren weisen eine auffallend hohe Steifigkeit auf und lassen sich nur in der Wärme recken!

6 Mehrphasensysteme

Es gibt eine größere Anzahl von Effekten, welche im Zusammenhang mit einer Phasentrennung stehen. Die Ausführungen zu diesem Thema sollen sich deshalb auf einige grundlegende Aspekte beschränken.

Werden aliphatische, relativ unpolare Segmente wie z. B. Polyester mit hohem CH_2-Gehalt (z. B. Hexan-1,6-diol-Sebacinsäure-Oligoester) mit cycloaliphatischen Epoxidharzen vernetzt, so resultieren Polymere mit zwei Glasumwandlungsbereichen, die als α_1- und α_2-Relaxation bezeichnet werden sollen. Die Umwandlungstemperatur der beweglichen linearen Segmente liegt dann oft in der Nähe der β-Relaxation, so daß Überlagerungen stattfinden können. Phänomenologisch müssen diese beiden Erweichungserscheinungen aber gänzlich unterschieden werden. Je länger die eingebauten aliphatischen Ketten sind (Molgewichtsbereich 700 bis 5000), desto ausgeprägter ist die Phasentrennung gegenüber denjenigen Netzwerksegmenten, welche weitgehend aus cycloaliphatischen Struktureinheiten aufgebaut sind, und um so weiter wandern auch α_1- und α_2-Relaxationen auseinander. α_1 strebt den Glasumwandlungstemperaturen der vernetzten cycloaliphatischen Epoxidverbindungen zu. Diese Resultate werden in der Abb. 13 festgehalten.

Bei einem mengenmäßigen Verhältnis von saurem Polyester zu cycloaliphatischer Epoxidverbindung wie 1:1 und Zugabe von Hexahydrophthalsäureanhydrid als Vernetzungskomponente überwiegt im Netzwerk der starre cycloaliphatische Strukturaufbau. Bei Variation der Kettenlänge des sauren aliphatischen Härtersegmentes ändert auch der Anteil an Anhydrid, und zwar im gleichen Sinne, wie die auf der Abbildung angegebenen Beispiele zeigen. Die verwendeten sauren Segmente bauen sich aus 3 Mol Sebacinsäure und 2 Mol Hexan-diol-1,6 bzw. 5/4 und 11/10 auf.

Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, wie gerade beim 11/10-Derivat die α_1-Relaxation über 160° liegt, beim 3/2-Derivat bei etwa 50° beginnt und wesentliche Unterschiede im Schubmodulverlauf bewirkt. Die α_2-Relaxation liegt bei allen diesen Strukturkombinationen im Bereich zwischen 0 und −50 °C. Auf Abb. 14 sollen die Vorteile einer intramolekularen Phasenentmischung durch spezielle Segmente herausgestellt werden. Die ausgezogenen Schubmodulkurven entsprechen den unflexibilisierten, vernetzten Harzsystemen auf der Basis von Bisphenol-A-diglycidyläther/Hexahydrophthalsäureanhydrid sowie dem cycloaliphatischen Epoxidharz/Hexahydrophthalsäureanhydrid-System. Der Effekt der konventionellen Flexibilisierung von Bisphenol-A-diglycidyläthern wie cycloaliphatischen Epoxidharzen mit Polypropylenglykol 425 geht aus den entsprechenden Schubmodulkurven eindeutig hervor; es wird jedesmal ein praktisch einphasiges System aufgebaut und ein Abfall der Glasumwandlungstemperatur um 100 °C bewirkt. Die angestrebte Flexibilisierung wird wohl erzielt, doch liegt – insbesondere beim Bisphenol-A-System – die Glasumwandlungstemperatur recht nahe den Gebrauchstemperaturen dieser Werkstoffe. Bei Er-

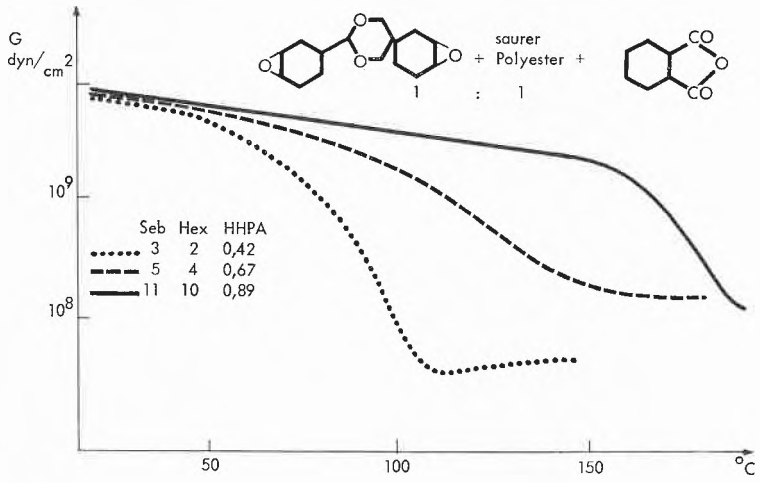


Abb. 13. Einfluß der Länge der Oligoestersegmente auf den Schubmodulverlauf im Bereich der α_1-Relaxation

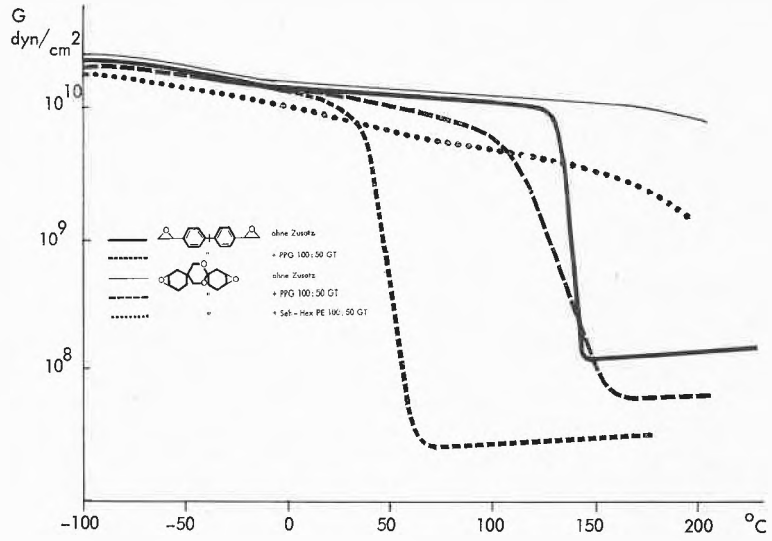


Abb. 14. Schubmodul-Temperatur-Verlauf von Epoxidharzen, vernetzt mit Hexahydrophthalsäureanhydrid. Einfluß des Flexibilisatorsegmentes

satz dieser Polyäther durch gleiche Mengen eines Hexandiol-Sebacinsäure-Oligoesters wird die Glasumwandlungstemperatur beim cycloaliphatischen Derivat weit weniger reduziert. Es entstehen bei Raumtemperatur relativ elastische Körper mit geringer Dämpfung. Aus dem Schubmodulverlauf ist ersichtlich, daß diese Körper bei tiefen Temperaturen bis Raumtemperatur flexibler, bei hohen Temperaturen wesentlich steifer und formstabiler sind als die mit Polypropylenglycol flexibilisierten Systeme.

Generell gilt hier: Je unpolarer die Segmente, um so ausgeprägter ist die α_2-Relaxation und desto flacher der Modulverlauf. Aufgrund der eingesetzten Harz/Härter-Mengenanteile dominieren in diesen Netzwerken die cycloaliphatischen Strukturelemente, so daß diese als harte Matrix die gummiartigen flexiblen Partikel in der Art eines räumlichen Gitters umfassen müssen, weshalb dieses zweiphasige System als Raumgitterpolymeres bezeichnet werden soll.

Mit diesen Ausführungen wurde versucht, überblicksmäßig die komplexen Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur einerseits und Morphologie und physikalischen Eigenschaften andererseits bei vernetzten Polymeren aufzuzeigen. Die große Auswahl an gezielt synthetisierten Segmenten bildet nahezu unbegrenzte Möglichkeiten zur Entwicklung von Werkstoffen mit charakteristischen Eigenschaften.

Wir sind der Forschungsleitung der Division Kunststoffe und Additive, Herrn Prof. Dr. H. Batzer, für die großzügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Ebenso möchten wir Herrn Dr. R. Müller für die röntgenographischen Untersuchungen, Dr. S. G. Lawrence für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie Fräulein Dr. U. Kreibich und Fräulein F. Hillebrand für die thermoanalytischen Messungen unseren herzlichen Dank aussprechen.

Literaturstellen

1 H. Batzer und W. Fisch, *Kaut. Gummi Kunstst. 17* (1964) 563.
2 H. Batzer, *Kunstst. Plast. 14* (3) (1967) 77, *14* (4) 1967) 177.
3 H. Batzer, F. Lohse und R. Schmid, *Angew. makromol. Chem. 29/30* (1973) 349.
4 DOS 1670439 (1966), CIBA, D. Porret und R. Aenishanslin.
5 DOS 2059623 (1969), CIBA, H. Batzer, J. Habermeier und D. Porret.
6 DOS 2300011 (1972), CIBA-GEIGY, D. Porret.
7 DOS 1954504 (1968), CIBA, D. Porret, J. Habermeier, W. Seiz und W. Fatzer.
8 Engl. Pat. 1304965 (1970), H. Batzer, F. Lohse und R. Schmid.
9 R. E. Cuthrell, *J. Appl. Polymer Sci. 12* (1968) 1263.
10 E. H. Erath und M. Robinson, *J. Polymer Sci. C3* (1963) 65.
11 DOS 1720427 (1967), CIBA, R. Schmid und W. Fisch.
12 DOS 1770024 (1967), CIBA, R. Schmid, H. Batzer und W. Fisch.
13 DOS 1931292 (1968), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch und H. Batzer.
14 DOS 1937715 (1968), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch und H. Batzer.
15 DOS 1938327 (1968), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch und H. Batzer.
16 DOS 2003077 (1969), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch und H. Batzer.
17 DOS 2015563 (1969), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, H. Batzer und W. Fisch.
18 DOS 1770032 (1967), CIBA, R. Schmid, H. Batzer und W. Fisch.
19 DP 1930108 (1968), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch und H. Batzer.
20 DOS 1942653 (1968), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, H. Batzer und W. Fisch.
21 DOS 2033625 (1969), CIBA, F. Lohse, R. Schmid, W. Fisch und H. Batzer.
22 DOS 2037701 (1969), CIBA, F. Lohse, R. Schmid, W. Fisch und H. Batzer.
23 DOS 1795318 (1967), CIBA, R. Schmid, F. Lohse und H. Batzer.
24 s. a. J. Brandrup und E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1966.
25 DOS 1900789 (1968), CIBA, R. Schmid, I. Bucher, W. Fisch und H. Batzer.

Praxis Technik Industrie

Es gehört zu den traditionellen Aufgaben des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, über das weitschichtige Gebiet der

Makromolekularen Chemie

besondere mehrtägige Symposien durchzuführen. Die erste Vortragsreihe über Hochpolymere fand 1958 statt. Ihr folgten solche in den Jahren 1961, 1964 und 1967. Diese regelmäßige Zeitfolge mußte aus verschiedenen Gründen verlassen werden, nicht zuletzt weil der Verband durch andere Veranstaltungen, wie das 50jährige Jubiläum 1970 und die Fachmessen ILMAC in Basel, stark beansprucht war. Sie soll aber in der Folge wieder eingeführt werden. Nachdem der erste Teil dieses Heftes die wissenschaftliche Ausbeute des Interlakener Symposiums wiedergibt, soll untenstehend noch kurz über den Rahmen berichtet werden.
Das Oktoberheft der *Chimia* wird sich mit Problemen der Nahrungsmittel befassen.

Das 5. Internationale Makromolekulare Symposium

6. und 7. Juni 1974 in Interlaken

Am 6. Juni 1974 wurde in der Aula des Sekundarschulhauses, dem sehr gut eingerichteten Kongreßsaal Interlakens, das 5. Internationale Makromolekulare Symposium durch den Vizepräsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Prof. Dr. Tino Gäumann von der ETH Lausanne, eröffnet. Der Vorsitzende des Wissenschaftlichen Komitees, Prof. Dr. H. Batzer, Basel, leitete kurz in das Thema der diesjährigen Tagung «Präparative Makromolekulare Chemie» ein.
Den Vorträgen folgten rund 250 Chemiker aus neun Ländern (Deutschland, Österreich, Frankreich, Niederlande, Großbritannien, Italien, USA, Kanada und aus der Schweiz). Darunter befinden sich Praktiker aus der chemischen Industrie und Wissenschafter von Hochschulen und Forschungsinstituten.
Eine Teilnehmerin wurde speziell begrüßt: Frau Dr. M. Staudinger aus Freiburg im Breisgau, die Gattin des verstorbenen, seinerzeit an der ETH Zürich tätigen Nobelpreisträgers Prof. Dr. Hermann Staudinger, der als der eigentliche Begründer der Makromolekularen Chemie gilt.
Am Bankett am Donnerstagabend im Grandhotel Victoria ergriff nach Professor Gäumann Gemeindepräsident Kurt Borter das Wort und schilderte kurz die Entstehung des Fremdenverkehrs in unserer Region. Da der Präsident des Chemiker-Verbandes, Dr. Max Rutishauser, wegen Auslandaufenthaltes nicht an der Tagung teilnehmen konnte, übergab er den Goldenen Schlüssel Interlakens an Dr. M. Lüthi aus Burgdorf, Ehrenpräsident und bis Frühjahr dieses Jahres Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Da er den Schlüssel letztes Jahr in Empfang nehmen durfte, konnte er «ohne Neid» versprechen, das Präsent an Dr. Rutishauser weiterzugeben.
Das Symposium war ein bedeutender Erfolg. Nicht zuletzt rühmten die Teilnehmer auch die prächtige Landschaft und die vielen Fazilitäten, die das gastliche Interlaken zu bieten vermag.

Wirtschaft

Was kostet der Umweltschutz der chemischen Industrie?

Der Entwurf zu einem Umweltschutzgesetz liegt zur Zeit zur Vernehmlassung bei den kantonalen Behörden und den Wirtschaftsgremien unseres Landes. Dieses Verfahren wird es dem Eidgenössischen Departement des Innern bis Ende 1974 gestatten, sich ein Bild über die Ansichten der Öffentlichkeit, der Behörden und der Industrie in bezug auf die Gesetzesentwürfe zu machen, deren Ziel einen besseren Schutz der Umwelt, in der wir leben, gewährleisten soll.

Wie die kommenden Vorschriften grundsätzlich auch ausfallen mögen – sie werden die chemische Industrie sowohl auf wissenschaftlicher und technischer Ebene wie auch in wirtschaftlicher Hinsicht herausfordern. Um die Bedeutung des Problems im richtigen Licht zu sehen, lohnt es sich, auf einige Betrachtungen zurückzukommen, die Dr. Yves Dunant, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, anläßlich eines Pressetages der Bundeshausjournalisten in der Region Basel im vergangenen Frühjahr anstellte.

Die Hauptmerkmale des Problems

Für die chemische Industrie ergeben sich vor allem drei Formen des Umweltschutzes: der Gewässerschutz, die Lufthygiene und der Schutz des Bodens.

Was die *Abwasserreinigung* anbelangt, so hat unsere Industrie schon sehr frühzeitig damit begonnen, entsprechende Anlagen zu bauen. Im Betrieb stehen Anlagen in Kaisten und in Monthey, im Bau sind die Anlagen Rhein für die Industrieagglomeration Schweizerhalle, Visp im Kanton Wallis und Attisholz im Kanton Solothurn. Weitere Abwasserreinigungsanlagen sind zur Zeit in Planung. Gesamthaft handelt es sich um Industrieanlagen, in denen auch kommunale Abwässer mitverarbeitet werden. Umgekehrt haben mittlere und kleinere Firmen der chemischen Industrie, zum Teil unter beträchtlichem Aufwand, Vorbehandlungsanlagen erstellt, um ihre Abwässer in kommunale ARA einleiten zu können.

Der Gewässerschutz in der chemischen Industrie beginnt bereits im Betriebe, und zwar durch Erziehung des Personals zu umweltbewußtem Arbeiten, durch Überarbeiten von Verfahren mit dem Ziel, die Abgabe von Schmutzstoffen an die Umwelt minimal zu halten, durch Entwicklung von neuen Technologien zur umweltfreundlichen Produktion.

Ebenfalls recht frühzeitig hat die chemische Industrie *Abluftreinigungsanlagen* erstellt und betrieben. Die höheren Anforderungen an den Umweltschutz verlangen nun aber von diesen Anlagen Wirkungsgrade, die zwischen 99,5 und 99,9% liegen. Dies bedeutet, daß in vielen Fällen drei verschiedene Abluftwäscher hintereinandergeschaltet werden müssen. Diese zusätzlich geforderte Sanierungsetappe ist im großen und ganzen für die Industrie abgeschlossen. Dennoch werden hier die Techniken weiter verfeinert, und die Entwicklung ist auf diesem Gebiet noch längst nicht abgeschlossen. Auch hier bemüht sich unser Industriezweig, die Luftverschmutzung innerbetrieblich zu reduzieren. So kaufen wir nach Möglichkeit schwefelarme Heizöle ein; die meisten großen Betriebe werden in den nächsten Monaten an die umweltfreundliche Erdgasversorgung angeschlossen und decken mit ihr etwa 60% ihres Wärmebedarfs.

Was die *festen Abfälle* betrifft, so kann gesagt werden, daß uns deren Beseitigung einige Sorgen macht. Es gibt hier folgende Alternativen: Die *Verbrennung* in Anlagen mit den entsprechenden Möglichkeiten der Abgasreinigung. Hier aber beginnt der Circulus vitiosus, indem aus dem Problem der Abgasreinigung wieder ein Abwasserreinigungsproblem wird, weil praktisch alle Abgasreinigungsanlagen in irgendeiner Weise mit Wasser oder wäßrigen Lösungen betrieben werden. Eine zweite Möglichkeit stellt die *Ablagerung* in geeigneten Deponien dar. Vorbedingung für solche geordneten Deponien ist der Schutz des Grundwassers; ferner müssen es transportmäßig günstig gelegene Örtlichkeiten sein, die erschlossen sind und für die Bevölkerung im Umkreis keinerlei Belästigungen bringen. Die Gegenden, die alle diese Bedingungen erfüllen, sind in der Schweiz ziemlich rar. Dazu kommt, daß die Projektierung solcher Deponien begreiflicherweise auf das Mißtrauen und den oft hartnäckigen Widerstand der Bevölkerung stößt. Für die Ablagerung von Chemierückständen beachten wir besondere Vorsichtsmaßnahmen, die von Fall zu Fall mit den eidgenössischen, kantonalen und den Gemeindebehörden abgesprochen werden.

Keinen übertriebenen Perfektionismus

Wir sind uns natürlich darüber in klaren, daß eine Reihe von Problemen – ich denke da beispielsweise an das Abwasserproblem – in einer ersten Sanierungsphase keineswegs endgültig werden können, und daß hier stets weitere Anstrengungen erbracht werden müssen. Sache der Behörden wird es dabei sein, eine Gesetzgebung auszuarbeiten, die einerseits den Forderungen des Umweltschutzes gerecht wird, andererseits aber nicht Unmögliches, technisch nicht Realisierbares verlangt. Es gilt hier ein Gleichgewicht zwischen Perfektionismus und erfüllbaren Bedingungen zu finden.

Auch diese erfüllbaren Forderungen kosten uns einiges, was abschließend mit ein paar Zeilen belegt sei: In einem von der Basler chemischen Industrie aufgestellten Fünfjahresplan wurden ungefähr 15% der Gesamtinvestitionen für den Umweltschutz reserviert. Nicht viel geringer ist der Aufwand bei der gesamtschweizerischen chemischen Industrie; hier sind es etwa 11% des Investitionsvolumens. Stehen in einer ersten Phase vor allem die Investitionen im Vordergrund, so werden mit der Zeit jedoch immer mehr die Betriebskosten eine Rolle spielen. Bei SANDOZ haben wir entsprechende Berechnungen angestellt und sind, was die Betriebskosten für Abwasser- und Abluftreinigungsanlagen anbelangt, auf einen Prozentsatz von etwa 7 bis 15% der Fabrikationskosten gekommen. Es dürfte indessen schwierig sein, alle Kosten für den Umweltschutz in Franken und Rappen zu erfassen. Denn es kommt auch der für die Überarbeitung der Fabrikationsverfahren zu leistende Aufwand hinzu, mit dem wir erreichen wollen, daß weniger Abfälle entstehen und diese an der Quelle erfaßt werden. Dazu braucht es eine beträchtliche Laboratoriumsarbeit des Chemikerstabes, ein Aufwand, der sich nur schwer in Zahlen ausdrücken läßt.

Infochemie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neues von Perkin-Elmer an der Ilmac 74

Atomabsorption
Zwei neue Zweistrahlgeräte 360 und 400, die auch mit Untergrundkompensator im Zweistrahlverfahren arbeiten, die neu konzipierte Graphitrohr-Küvette HGA-74 für flammenlose Atomabsorption sowie neue elektrodenlose Spektrallampen mit gesteigerter Emission.
Gaschromatographie
ein neuer, in seiner Leistung beachtenswerter Gaschromatograph F 33 der untersten Preisklasse, das Universalgerät Modell 3920 sowie alle modernen Arten der GC-Datensysteme.
Dieses Modell zeichnet sich durch Vielseitigkeit und Ausbaufähigkeit aus, die genau den heutigen Anforderungen in der Gaschromatographie entsprechen.
Kernresonanz
Das am einfachsten zu bedienende 60-MHz-Spektrometer R 24 A mit erstaunlicher Empfindlichkeit und Stabilität.
Destillation
Neben den neuen Teflondrehband-Automaten 151 und 251 die Microstill 131, eine vielseitig anwendbare Mikro-Destillationsapparatur.
Thermalanalyse
Das DSC-2 bleibt weiterhin der empfindlichste, schnellste und genaueste quantitative Analysator.
IR-Spektroskopie
Die Geräte der 77- und 700-Serie, ergänzt durch das neue Modell 735 für den Bereich 4000 bis 400 cm^{-1}.
Wägetechnik
Elektronische Mikrowaagen: Autobalance AD-2, besonders geeignet für die Elementaranalyse, die flammenlose Atomabsorption, die Thermalanalyse, die KBr- und Mikrotechnik in der IR-Spektroskopie.
UV-Spektroskopie
Das neue Einzelstrahl-Spektrophotometer 55, das durch besonders ausgezeichnete Langzeitstabilität und großen linearen Extinktionsbereich hervorsticht, sowie das Zwei-Wellenlängen-Spektrophotometer 156 für quantitative, genaue Bestimmung von Mehrkomponentengemischen.
Fluoreszenz-Spektrophotometrie
Das neueste Spitzengerät MPF-4 mit wesentlich verbesserter Auflösung, Empfindlichkeit und Stabilität, mit Zubehör für quantenergetisch korrigierte Spektren und für Phosphoreszenzspektren.
Polarimetrie
Präzisions-Polarimeter 241 mit vorzeichenrichtiger Leuchtziffernanzeige und beschleunigtem Analysatorabgleich.
Pulmonologie
Atemgas-Analysator MGA 1100 für momentane und genaue Simultanmessung von Stickstoff, Sauerstoff und CO_2.



Gaschromatograph 3920

Perkin-Elmer AG, ab 19. August an der Fähnlibrunnenstraße 15, 8700 Küsnacht ZH



Durchsichtiger Trocknungsofen für das Laboratorium

Der Trocknungsofen Büchi TO-50 ermöglicht eine mühelose Beobachtung der Substanz während des Trocknungsvorgangs. Die über die gesamte Ofenlänge auf ein Glasrohr aufgedampfte Heizschicht ist völlig transparent und beheizt direkt, also ohne flüssiges Übertragungsmedium, den Ofenraum. Dadurch ist sowohl eine große Betriebssicherheit als auch ein rasches Wechseln der Temperatur gewährleistet. Die Temperatur kann stufenlos von 20 bis 200 °C reguliert werden.
Das zur Substanzaufnahme bestimmte Trocknungsrohr hat einen Innendurchmesser von 43 mm und ist durch eine vakuumfeste Flanschverschraubung mit der Abschlußhaube verbunden. Dadurch läßt sich das Trocknungsrohr auch nach längerer Trocknungszeit bei hohen Temperaturen mühelos und erschütterungsfrei öffnen. Die Abschlußhaube kann außerdem in Stoffbeutel eingenähte Trocknungsmittel aufnehmen.

Neuer Wasser-Destillierapparat zur Destillation von normalem, teilweise entsalztem und total entsalztem Wasser

Der neue Wasser-Destillierapparat Büchi WD-50 in Kompaktbauweise erfüllt die Anforderungen für ein modernes Gerät. Um eine hohe Reinheit des Destillates zu gewährleisten, wurde speziell darauf geachtet, daß kein Metall/Wasser-Kontakt entsteht. Die Leistung des Büchi WD-50 beträgt 5 Liter/h bei Anschluß an 380 V oder 3 Liter/h bei Anschluß an 220 V, und das anfallende Destillat ist pyrogenfrei.
Das Gerät ist mit einer Trockengangsicherung ausgerüstet. Mittels eines eingebauten Timers kann bei unbeaufsichtigtem Betrieb die Destillationszeit vorgewählt werden. Das Gehäuse ist sowohl für Wand- wie auch für Tischmontage konstruiert.

Büchi Laboratoriums-Technik AG, 9230 Flawil

Lieferprogramm von Labofur, zum Teil aus eigener Produktion

- Schliff-Fett KWS: ohne Silikon, für Temperaturen von — 50 bis über 200 °C
- Siedesteinchen PZ: für Destillationen unentbehrlich
- Luftregler HM-1: zum vielseitigen Einsatz
- Universal-Kolbenringe aus Polyäthylen
- Schlauchklemmen SK-12 und 16: für die Sicherheit im Labor
- Rückschlagventile DW-4 und Oliv-T-Stücke AW-7 aus PVC (unzerbrechlich)
- Glasschneider, 3-Kant-, handlich
- Flachhähne «Vestale»: plangeschliffen und dicht
- Wärmeaustauscher «Calorex»: für alle Gefäße und Leitungen
- Intensivrührkolben «Rhema» für bessere Rührwirkung
- Metallwaren «Rhema», «R. & L.» und «Martin» aus ausgelesenem Material
- Gasbrenner
- Stativ-Muffen «Renaud»: befestigen besser
- Hebebühnen «Renaud»: stabiler gebaut
- Trockeneistablettler «Buse»: unabhängig
- Normallösungen «Titr-Fix»: fix und fertig
- Bleischnur «Handy-Blei»: zum Beschweren und provisorischen Befestigen
- Indikatorpapiere MN: in Plastikdose (5-m-Rolle)

Verlangen Sie unverbindlich Prospektsammelmappe von Labofur S. à r. l., chemin de Mancy 16, 1222 Vésaenz

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Anton Adam, dipl. Chemiker HTL, Mühlebrückestraße 22, 8400 Winterthur
Rudolf Eberle, stud. chem., Oberwiesstraße 8, 8645 Jona
Hanspeter Erdin, stud. chem., Haupstraße 100 B, 4346 Gansingen
Hans Felix, dipl. Chemiker HTL, Ober Brieschhalden 8, 4132 Muttenz
Max Hofer, dipl. Chemiker HTL, Oberholzweg 36, 4852 Rothrist
Peter Hoßli, dipl. Chemiker HTL, Weihermatte 531, 4335 Laufenburg
Fritz Kuenzi, dipl. Chemiker HTL, Grundbachstraße, 3135 Wattenwil
Albert Morgenthaler, dipl. Chemiker HTL, General-Guisan-Straße 28, 4054 Basel
Heinz Preisig, stud. chem., Thundorferstraße 16, 8500 Frauenfeld
Heinz Peter Schaub, dipl. Chemiker HTL, Lehenmattstraße 201, 4000 Basel
Robert Schwägler, stud. chem., Grundstraße 26, 8472 Seuzach
Beat Zehnder, stud. chem., Zelgstraße 20, 8212 Neuhausen

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

Chronik

Ernennungen

Universität Basel. Die Medizinische Fakultät hat Dr. *Hermann Bartels*, Ciba-Geigy AG Basel, die Venia docendi für klinische Chemie erteilt.

Universität Bern. Auf das neugeschaffene Ordinariat für Biochemie an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät wurde auf 1. Oktober 1974 Dr. *Peter Zahler*, zur Zeit Leiter der Forschungsabteilung und Vizedirektor des Zentrallaboratoriums beim Blutspendedienst des Schweizerischen Roten Kreuzes sowie Honorarprofessor der Universität Bern, gewählt. – PD Dr. *René Germanier*, Lehrbeauftragter am Institut für allgemeine Mikrobiologie und Leiter der bakteriologischen Forschungsabteilung am Schweizerischen Serum- und Impfinstitut in Bern, wird auf Beginn des Wintersemesters 1974/75 zum Honorarprofessor befördert.

Eidgenössisches Amt für Umweltschutz. Dr. *Hans-Ulrich Schweizer* wurde vom Bundesrat zum Leiter der Abteilung Naturwissenschaften und Fischerei des Eidgenössischen Amtes für Umweltschutz gewählt. Er ist Nachfolger von Dr. Bernhard Müller.

Rücktritt

Universität Lausanne. Professor *André Girardet* tritt altershalber von seiner Lehrtätigkeit zurück. Er wirkte während 39 Jahren als Dozent für pharmazeutische Chemie und war während 27 Jahren Leiter der Apothekerschule.

Gestorben

Sir James Chadwick. Im Alter von 82 Jahren ist am 24. Juli 1974 Sir James Chadwick gestorben. Er entdeckte 1935 das Neutron und erhielt dafür 1938 den Nobelpreis für Physik.

Berichte Informationen

Problematik der Spirituosenflaschen aus Kunststoff

Aus verständlichen Gründen streben die Spirituosenhersteller in den Vereinigten Staaten danach, ihre Erzeugnisse in Flaschen aus Kunststoff abzufüllen, weil damit für sie erhebliche wirtschaftliche Vorteile verbunden wären. Das Gewicht spielt eine große Rolle. Beispielsweise wiegt eine Glasflasche, die ½ Gallone (1809 cm^3) faßt, 1248 g, eine Flasche gleicher Größe aus PVC dagegen nur 130 g. Da letztere auch weniger Raum beansprucht, bedeutet das, daß ein Lastwagen um die Hälfte mehr Kisten mit solchen Flaschen befördern kann.

Die Getränkeindustrie, insbesondere die Brennereien in den Vereinigten Staaten, haben daher lebhaftes Interesse, ihre Erzeugnisse in Flaschen aus Kunststoff auf den Markt zu bringen. Deshalb hat das dem Bundesministerium für Finanzen unterstehende Bureau of Alcohol, Tobacco und Firearms zehn amerikanischen Brennereien die Genehmigung erteilt, Versuche mit zwei verschiedenen PVC-Ansätzen durchzuführen, die zu Flaschen verarbeitet worden sind. Die Anfänge dieser Versuche gehen bereits in das Jahr 1968 zurück. Bei der Dienststelle bestanden keine Bedenken, das Material zu Flaschen zu verarbeiten, so daß schließlich 21 Firmen dazu übergingen, ihre Spirituosen darin abzufüllen.

Die Mehrzahl war von der halbstarren Verpackung begeistert, die weniger als Glas wog, erheblich bruchfester war, eine Vielzahl von Formen und Farben zuläßt und weniger Raum beansprucht.

Auch bei den Verbrauchern sprachen die Flaschen aus Kunststoff gut an, bis eines Tages eine Brennerei der Food and Drug Administration die sensationelle Mitteilung machte, daß bei ihren letzten Versuchen Monomere aus dem Kunststoff ausgelaugt und in den alkoholhaltigen Füllinhalt übergegangen sind. Das bestätigte die Food and Drug Administration, und die Chemiker des Bureau of Alcohol, Tobacco und Firearms erklärten, daß die Möglichkeit bestehe, PVC verursache Krebs, wenn daraus hergestellte Hohlkörper Spirituosen enthalten. Darauf verbot das Bureau of Alcohol, Tobacco and Firearms mit sofortiger Wirkung das Abfüllen von alkoholischen Getränken in Flaschen aus Kunststoff, nachdem es von der Food and Drug Administration im Mai 1973 darüber benachrichtigt worden war.

Für die Kunststoffindustrie würde ein Abnehmer dieser Größenordnung eine erhebliche Umsatzsteigerung bedeuten. Deshalb ließ sie sich von diesem gescheiterten Versuch nicht entmutigen, wie die Tatsache zeigt, daß dem Bureau of Alcohol, Tobacco and Firearms bereits zwei neue Kunststoffansätze vorgelegt worden sind, die erwarten lassen, daß sie nicht mit den erwähnten Nachteilen behaftet sind. Die Dienststelle hat inzwischen wiederum ihre Zustimmung erteilt, aus dem neuen Material bestehende Flaschen in Zusammenarbeit mit zehn Brennereifirmen zu prüfen. Es ist indessen nicht beabsichtigt, aus dem neuen Material bestehende Flaschen in den Verkehr zu bringen. Die Versuche zielen darauf ab, festzustellen, ob sich in solchen Hohlkörpern der Alkoholgehalt verändert, ob der Inhalt nach Ablauf einiger Zeit trüb wird und ob sonst Nachteile zu beobachten sind. Bis diese Versuche abgeschlossen werden können, dauert es voraussichtlich ein Jahr.

Nach einer früheren Berechnung des Bureau of Alcohol, Tobacco and Firearms würde sich der Bedarf der amerikanischen Brennereien bis zum Jahre 1980 auf 100 Millionen Flaschen zu ½ Gallone und auf 1 Million zu 1 Gallone belaufen, wenn gegen die Verwendung von PVC keine gesundheitlichen Bedenken aufgetreten wären.

Genauere Angaben, woraus das Material bei den neuen Versuchen besteht, waren noch nicht zu erhalten, doch vermuten Fachleute, es handelt sich um ein Nitrilharz wie «Barex 210» der Standard Oil of Ohio, Vistron Division. Bi

Veranstaltungen

Inland

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

154. Jahresversammlung in Neuenburg

11. und 12. Oktober 1974

In Ergänzung unserer ersten Mitteilung *(Chimia 28* [1974] 372, Juliheft) veröffentlichen wir nachstehend das ausführliche Programm im Interessebereich des Chemikers:

Prof. Dr. M. Fétizon (Laboratoire de stéréochimie, Paris-Orsay) «Der Strukturbegriff» (Samstag, den 12. Oktober, 15.00 Uhr, im Vortragssaal der Cité Universitaire)

Im Rahmen der Jahresversammlung hält die Schweizerische Chemische Gesellschaft wie üblich ihre Herbstversammlung ab. Im Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel wickelt sich das nachfolgende wissenschaftliche Programm ab. Der geschäftliche Teil findet am Samstag, 12. Oktober 1974, im Grand auditoire de l'Institut de Chimie statt. Beginn: 8.00 Uhr.
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 11. Oktober

Gruppe A. Auditorium A, Anorganische Chemie

14.00, A 1 Guido Schetty und Eginhard Steiner*, Ciba-Geigy AG, Basel: «Die Aufklärung der Isomerie-Ursachen bei äquatorial koordinierten 2:1-Arylazo-Co(III)-Komplexen mit Hilfe der kernmagnetischen Protonenresonanz»

14.20, A 2 Alfred Wehrli*, ETH Zürich: «Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Komplexen»

14.40, A 3 John H. Ammeter*, Niklaus Oswald und René Bucher, ETH Zürich: «Elektronenspinresonanzstudien von Sandwich-Komplexen mit orbitalentarteten Grundzuständen»

15.00, A 4 G. Anderegg*, ETH Zürich: «Thermodynamik der Komplexbildung mit makrozyklischen Liganden»

15.20, A 5 W. Schneider*, R. Blöchlinger, K. Kläntschi, H. P. Schluep, Ch. Stern, ETH Zürich: «Der Mechanismus der Bildung von Metallporphyrinen»

15.40, A 6 A. Schoder* und W. Schneider, ETH Zürich: «Metallaustausch von Zink- und Eisenporphyrinen»

16.00 Pause

16.30, A 7 O. Haas* und A. v. Zelewsky, Université de Fribourg: «Kobalt(III)-Komplexe mit Radikalliganden»

16.50, A 8 J. Cl. Landry*, J. Buffle, W. Haerdi, Université de Genève: «Contribution à l'étude des hydroxocomplexes de Fe(III) en milieu aqueux»

17.10, A 9 W. Marty* und L. M. Venanzi, ETH Zürich: «Metallkomplexe eines *trans*-überbrückenden bidentaten Phosphinliganden»

17.30, A 10 M. Wermeille* und K. Bernauer, Université de Neuchâtel: «Isoméries et stéréochimie de complexes macrocycliques du nickel(II)»

17.50, A 11 A. Dell'Anna, F. P. Emmenegger, C. W. Schläpfer*, Université de Fribourg: «Ramanspektroskopische Untersuchung von gasförmigen Übergangsmetallhalogenid-, Aluminiumhalogenid-Komplexen»

18.10, A 12 F. P. Emmenegger*, Université de Fribourg: «Die Stabilität von Gasphasenkomplexen»

Gruppe B. Auditorium B, Physikalische Chemie

14.00, B 1 S. Vaccani*, ETH Zürich: «Mikrowellenspektroskopische Untersuchung der Reaktion von Ozon mit Äthylen»

14.20, B 2 H.-H. Itzel* und H. Fischer, Universität Zürich: «ESR-spektroskopische Untersuchung einer radikalischen 1,5-H-Verschiebung»

14.40, B 3 K. Loth*, ETH Zürich: «ESR-Spektren von Radikalen mit modulierter Anregung»

15.00, B 4 F. Graf und G. Cirelli, ETH Zürich: «ESR-Spektrum des Cyclopropenylradikals»

15.10, B 5 Vaman Bhujle* und Urs P. Wild, ETH Zürich: «The Electronic Spectrum of C-Nitrosocompounds»

15.40, B 6 J. P. Kintzinger*, H. Dahn, C. Delseth, Université de Lausanne: «Résonance magnétique nucléaire de ^{17}O. Corrélation de déplacements chimiques avec ceux du ^{13}C»

16.00 Pause

16.30, B 7 M. Märky* und W. Heinzelmann, Universität Zürich: «Polarisierte Spektren von Indazolen»

16.50, B 8 Otto Weibel* und Urs P. Wild, ETH Zürich: «Absorptionsspektren von angeregten Zuständen von Coumarinen und Psoralenen»

17.10, B 9 U. P. Fringeli*, F. Kopp, Hs. H. Günthard und K. Mühlethaler, ETH Zürich: «Strukturuntersuchungen an orientierten Phospholipidschichten mit Hilfe von Infrarotspektroskopie und Elektronenmikroskopie»

17.30, B 10 F. Kopp*, U. P. Fringeli, K. Mühlethaler und Hs. H. Günthard, ETH Zürich: «Umlagerungen von orientierten Schichten von Ba-Stearat, Cd-Arachidat und Tripalmitin (Langmuir-Blodgett-Schichten), untersucht mit Hilfe von Elektronenmikroskopie und Infrarotspektroskopie»

17.50, B 11 Christoph Grathwohl* und Kurt Wüthrich, ETH Zürich: «^{13}C-NMR-Studien des Gleichgewichts zwischen *cis*- und *trans*-Konformation der X-Pro-Peptidbindung in flexiblen linearen Peptiden»

18.10, B 12 G. Wagnière* und G. Blauer, Universität Zürich: «Über die Konformation von Bilirubin und Biliverdin im Komplex mit Serumalbumin»

Gruppe C. Auditorium C, Organische Chemie I

14.00, C 1 Hans Jörg Koch*, Christoph Lüthy, Hans-Rudofl Schlatter, Walter Graf, ETH Zürich: «Partialsynthetische Versuche auf dem Gebiet terpenoider Bitterstoffe»

14.20, C 2, M. Biollaz* und J. Kalvoda, Ciba-Geigy Basel: «18-Oxygenierte Cortexone»

14.40, C 3 Franz Dorn*, Pierclaudio Bernasconi und Duilio Arigoni, ETH Zürich: «Sesquiterpenoide Metaboliten aus Helminthosporium-Arten: Struktur und Biosynthese»

15.00, C 4 Thomas Scholl*, Antoine Gautier, Quirico Branca und Duilio Arigoni, ETH Zürich: «Eine konfigurationsbestimmende Synthese von optisch aktiven Allenen»

15.20, C 5 H.-J. Hansen* (Werner-Preis 1974), Université de Fribourg: «Ladungsbeeinflußte sigmatropische Reaktionen»

16.00 Pause

16.30, C 6 Robert W. Gray, Martin Karpf* und André S. Dreiding, Universität Zürich: «Beiträge zur Umwandlung von Cyclododecanon in Cyclopentadecanon-Derivate»

16.50, C 7 Ferdinand Näf* und René Decorzant, Firmenich SA, Genève: «Regiospezifische Acylierung, Alkylierung und Aldolkondensation unter Verwendung von Magnesiumenolaten aus der konjugierten Addition von Grignard-Reagenzien an α,β-ungesättigte Ketone»

17.10, C 8 J. Hartmann*, R. Muthukrishnan, V. David und M. Schlosser, Université de Lausanne: «Stereo- und regioselektive Synthesen mit Organometallen»

17.30, C 9 Bruno Martinoni* und Duilio Arigoni, ETH Zürich: «Zur Wirkungsweise Citramalat-Pyruvat-Lyase aus *Cl. tetanomorphum*»

17.50, C 10 W. Eichenberger und H. P. Siegrist*, Universität Bern: «Über die Bildung von Acyl-Steringlycosid durch ein lösliches Enzym aus Karotten»

Die Vortragenden sind mit * bezeichnet

Gruppe D. Auditorium D, Organische Chemie II

14.00, D 1 Hans R. Wolf*, Josef Ehrenfreund, ETH Zürich, und Josef Becker, Firmenich SA, Genève: «Photochemische Umwandlungen von Methyl-α-jonon»

14.20, D 2 Josef Ehrenfreund*, Yehiel Gaoni und O. Jeger, ETH Zürich: «Zur Photochemie des Dehydro-β-jonon-epoxids»

14.40, D 3 C. W. Jefford*, R. M. Moriarty, A. Roussel und S. Evans, Université de Genève: «Anomalous Oxidation of β-Pinene with Sodium Periodate. Cyclopropane Formation»

15.00, D 4 C. W. Jefford und A. F. Boschung*, Université de Genève: «Reaction of Singlet Oxygen with Norbornene. Evidence for Dioxetane Formation»

15.20, D 5 A. Jacot-Guillarmod, J. Porret und J. B. Weber*, Université de Neuchâtel: «Synthèse et réactivité du Tetracyclohexyltitane»

15.40, D 6 V. Rizzo*, R. Guarnaccia und P. L. Luisi, ETH Zürich: «Spektroskopische Eigenschaften von tryptophanenthaltenden Oligopeptiden»

16.00 Pause

16.30, D 7 Bruno C. Baumann* und André S. Dreiding, Universität Zürich: «Ist die Isomerisierung von 1,1-Dimethylcyclohexadienen wirklich eine (1,5)-Methylverschiebung?»

16.50, D 8 Peter Schieß* und Rolf Dinkel, Universität Basel: «Thermische Isomerisierung 1,1-disubstituierter Cyclohexa-2,4-diene»

17.10, D 9 R. Harder*, C. Mayor und C. Wentrup, Université de Lausanne: «Les pyridylcarbènes»

17.30, D 10 D. A. von Bézard*, G. Consiglio und P. Pino, ETH Zürich: «Die isomere Verteilung der Hydroformylierungsprodukte von 2-Pentenen-5,5,5-d_3»

17.50, D 11 Else Kloster-Jensen und J. Wirz*, Universität Basel: «Bildung und Reaktivität von 1,5-Cyclooctadiin»

18.10, D 12 Paul Müller*, Université de Genève: «Allylische Reaktionen von Benzocyclopropenen»

Samstag, den 12. Oktober

Gruppe A. Auditorium A, Anorganische Chemie

8.20, A 13 M. Zobrist* und A. v. Zelewsky, Université de Fribourg: «EPR-Spektren in nematischen Phasen»

8.40, A 14 H. U. Güdel*, Universität Bern: «Spektroskopische Untersuchungen an antiferromagnetischen zweikernigen Chrom(III)-Komplexen»

9.00, A 15 Mario Valloton* und André E. Merbach, Université de Lausanne: «Spectres électroniques d'adduits octaédriques d^0»

9.20, A 16 François Chastellain* und André E. Merbach, Université de Lausanne: «Comportement dynamique des hydroxyéthyliminodiacétates de praséodyme»

9.40, A 17 Th. A. Kaden* und A. Zuberbühler, Universität Basel: «Kinetik der Protonierung und Deprotonierung der an Cu(II) und Ni(II) koordinierten Amidgruppe»

10.00, A 18 A. Salzer*, Universität Zürich: «Neue Protonierungsreaktionen an Sandwich- und Halbsandwich-Komplexen»

10.20 Pause

10.50, A 19 J.-P. Kummer*, A. Delay und P. Lerch, EPF Lausanne: «Etude cristallographique et traitement thermique du phosphate octocalcique obtenu par double décomposition»

11.10, A 20 H. Do Duc* und P. Tissot, Université de Genève: «Etude de la corrosion d'alliages étain–mercure»

11.30, A 21 D. Tuna* und H. Werner, Universität Zürich: «Synthesis and Structure of a New Class of Binuclear Palladium Complexes»

Gruppe B. Auditorium B, Physikalische Chemie

8.20, B 13 P. Nösberger*, ETH Zürich: «Substitutionsstruktur von Nitroäthylen»

8.40, B 14 E. Walder*, ETH Zürich: «Interne Rotation in Nitromethan»

9.00, B 15 D. Quarroz, R. Delseth und P. Vogel*, Université de Lausanne: «Nature du cation norbornène-5 yle-2»

9.20, B 16 J. Hoigné* und H. Bader, EAWAG, Dübendorf: «Die Rolle der OH·-Radikale bei der Ozonbehandlung wässeriger Lösungen»

9.40, B 17 Jean-Claude Perlberger* und Paul Müller, Université de Genève: «Oxydation chromique des alcools; étude d'une relation isocinétique»

10.00, B 18 R. Geiger* und G. Wagnière, Universität Zürich: «MO-theoretische Untersuchungen zur optischen Aktivität von zyklischen Dipeptiden (Diketopiperazinen)»

10.20 Pause

10.50, B 19 M. Rossi* und E. Haselbach, Universität Basel: «Hinweise auf die Struktur von Donor-Akzeptor-Komplexen aus vergleichenden PE-, UV/VIS- und IR-spektroskopischen Untersuchungen»

11.10, B 20 F. Jachimowicz* und E. Haselbach, Universität Basel: «Die Protonierung des 3,5,8,10-Tetramethyl-aceheptylens: Ein Beispiel zur Verletzung der chemischen Nichtüberkreuzungs-Regel»

11.30, B 21 Gilles Dolivo* und Tino Gäumann, EPF Lausanne: «Etudes des électrons trappés dans le méthyl cyclohexane en phase solide irradié aux rayons X»

11.50, B 22 Daniel Stahl* und Tino Gäumann, EPF Lausanne: «Schéma de fragmentation de l'ion *n*-héptyle en spectrométrie de masse»

12.10, B 23 Martin Quack* und Jürgen Troe, EPF Lausanne: «Statistische Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten»

Gruppe C. Auditorium C, Organische Chemie

8.20, C 11 R. Tabacchi*, Université de Neuchâtel, J. Garnero und P. Buil, Ets. Robertet, Grasse-France: «Isolement et identification de composés terpéniques dans l'huile essentielle de cyprès d'Algérie (*Cupressus sempervirens* L. et *Cupressus fastigiata* D. C.)»

8.40, C 12 M. Gerecke*, R. Borer und A. Brossi, Roche, Basel: «Oxydation de dérivés de la bulbocapnine selon la méthode de Gadamer»

9.00, C 13 E. Kyburz*, Roche, Basel: «Über Methiothepin und verwandte Dibenzo[*b*,*f*]thiepin- und oxepin-Derivate»

9.20, C 14 Eugene Galantay*, Sandoz, Basel: «Beckmannsches Gemisch, nicht Beckmannsche Reaktionen»

9.40, C 15 C. Ganter* (Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft 1974), ETH Zürich: «Photolyse von 2-Oxobicyclo[3.3.1]nonanen»

10.20 Pause

10.50, C 16 J. M. Bourgeois*, Université de Neuchâtel: «Synthèse de sucres aminés ramifiés»

11.10, C 17 P. C. Wyß* und J. Kiß, Roche, Basel: «Synthese von Heparin-Sacchariden»

11.30, C 18 F. Kunz*, Sandoz, Basel: «Intramolekulare Mannich-Reaktionen»

11.50, C 19 R. Achini* und W. Oppolzer, Sandoz, Basel: «Synthese von Pyrrolidinen durch intramolekulare carbanionische Epoxid-Öffnungen»

12.10, C 20 E. Charollais* und E. Steiner, Université de Genève: «Etude de la biosynthèse de la phoénicine et de l'oosporéine, pigments de champignons inférieurs»

12.30, C 21 H. Kaufmann* und J. Kalvoda, Ciba-Geigy, Basel: «Cycloaddition-Cycloreversion – eine neue Methode zur Spaltung von C–C-Doppelbindungen»

Ausland

Deutscher Lebensmittelchemikertag 1974

Gesellschaft Deutscher Chemiker
Fachgruppe «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie»
Wiesbaden, 18. bis 20. September 1974
Auskunft: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, D-6000 Frankfurt am Main 90, Postfach 900440

Woche der Korrosion

74. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion
Budapest, October 14–19, 1974
Auskunft: Wissenschaftlicher Verein für Maschinenbau, 1372 Budapest, Postfach 451

mac '74

14ª mostra internazionale delle apparecchiature chimiche e per analisi, ricerca e controlli di laboratorio
8–12 ottobre 1974
Quartiere Fiera Milano
Padiglione 14
Ingresso Via Gattamelata
Informazioni: segreteria generale, Via Tiziano 19, I-20125 Milano

GVC/AIChE-Joint Meeting und Jahrestreffen 1974 der Verfahrens-Ingenieure München

17. bis 20. September 1974
VDI-Gesellschaft
Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
Auskünfte: Verein Deutscher Ingenieure, Abteilung Organisation, D-4 Düsseldorf 1, Postfach 1139

Euchem-Konferenz 67
«Elektrochemie und Festkörperchemie, insbesondere im Zusammenhang mit Batterien»

April 1975
In der Zeit vom 13. bis 17. April 1975 findet auf Schloß Elmau bei Mittenwald, BRD, eine Euchem-Konferenz über «Elektrochemie und Festkörperchemie, insbesondere im Zusammenhang mit Batterien» statt. Als Chairman fungiert Prof. Dr. K.-H. Euler, Kassel, und als Co-Chairmen wirken die Professoren J. P. Brenet, Strasbourg, M. Groß, Strasbourg, H. Rickert, Dortmund, und H. Seifert, Kassel. Die Veranstaltung wird von der Gesellschaft Deutscher Chemiker organisiert.
Vorläufige Anmeldeunterlagen können bei Dr. W. Fritsche, Gesellschaft Deutscher Chemiker, D-6000 Frankfurt am Main 90, Postfach 900440, angefordert werden.

Bücher

Fermente – Hormone – Vitamine und die Beziehungen dieser Wirkstoffe zueinander

Herausgegeben von *R. Ammon* und *W. Dirscherl*. Band III/1: *Vitamine*. 3., erweiterte Auflage. XXIV + 1000 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1974. Gebunden DM 348,– (Subskriptionspreis DM 295,50).

Die nun vorliegende 3. Auflage ist das Werk einer ganzen Reihe von Autoren. Dementsprechend dürfte es schwerfallen, das Buch gesamthaft zu beurteilen. Wie in der Einleitung von R. Ammon und W. Dirscherl hervorgehoben, haben widrige Umstände die Herausgabe des Buches um etwa zwölf Jahre hinausgeschoben, so daß einige Beiträge nicht mehr dem neuesten Stand der Wissenschaft entsprechen. Mit der Spezialisierung der Wissenschaft dürfte es immer schwieriger sein, enzyklopädische Werke von diesem Umfang herauszubringen. Trotz dieser Einschränkung dürften alle, die mit Vitaminen zu tun haben, das Erscheinen des Werkes lebhaft begrüßen, bringt es doch alle relevanten Tatsachen, so daß es vor allem als Nachschlagwerk wertvolle Dienste leistet. – Nach einem allgemeinen Kapitel von W. Dirscherl wird das Problem der Antivitamine von J. C. Somogyi und K. Trautner recht umfangreich dargestellt, wobei vor allem die Vitamin-B_1-Antagonisten ausführlich behandelt werden. Als besonders wertvoll darf die Literatursammlung am Schluß dieses Kapitels angesehen werden, doch muß festgehalten werden, daß diese offenbar mit dem Jahr 1969 abgeschlossen wurde. Dies mag mit den oben erwähnten Schwierigkeiten zusammenhängen, sollte aber vom Benützer des Buches stets im Auge behalten werden. Schließlich werden die einleitenden Kapitel mit einem Beitrag von R. Ammon über Bedeutung der Vitamine für Therapie und Ernährung abgeschlossen. – Der Reihe nach werden nun die Vitamine A (E. C. Grob), D (H. Bekemeier und G. Pfennigsdorf), E (J. F. Diehl), K (E. Zoch), B_1 (G. Snatzke und R. Tschesche), B_2 (Th. Wagner-Jauregg), Pyridoxin (P. György und F.-W. Zilliken), Pantothensäure (Th. Wieland und E. F. Möller), Nicotinsäure (H. Kating und G. Drephal), Biotin (P. György und F.-W. Zilliken), Folsäure (F. Korte, P. N. Rangachari und H.-D. Scharf) und Vitamin C (G. Mohn) behandelt. – Hierzu gesellen sich Kapitel über weitere vitaminartige Stoffe oder über Stoffe, deren Vitaminnatur umstritten ist, nämlich Vitamin F (K.-H. Wagner), α-Liponsäure (W. F. Körner und F. Kunze), Ubichinone (W. F. Körner), weitere B-Vitamine (Th. Wagner-Jauregg und F. W. van Klaveren), Cholin (H. Bockendahl), *myo*-Inosit (H. J. Haas) und Bioflavonoide (H. Lahann und H. Purucker). – Es fehlt ein Kapitel über Vitamin B_{12}. Dieses soll als eigene Monographie als Band III/2, verfaßt von W. Friedrich, im Laufe des Jahres 1974 erscheinen, und schließlich soll ein Band III/3 mit einer zusammenhängenden Darstellung das Werk beenden. – Von den einzelnen Kapiteln sei vor allem das Kapitel von E. C. Grob über Vitamin A hervorgehoben. Hier wird auf knappem Raum ein Maximum an Information vermittelt, ohne daß der Leser durch eine verwirrende Fülle von Einzeltatsachen verwirrt wird. Ähnlich auf das Wesentliche konzentriert und übersichtlich ist die Darstellung von P. György und F.-W. Zilliken über Pyridoxin. Schwergewicht ist hier das biologische Geschehen, während alle anderen Aspekte, wie Geschichte, Isolierung, Synthese, nur beinahe stichwortartig Erwähnung finden, was im Sinne des Gesamtwerkes sicher nur von Nutzen ist. – Eine Monographie über Ubichinon schließlich, wie das von W. F. Körner verfaßte Kapitel, füllt eine echte Lücke in der biochemischen Literatur aus. Die Tatsache mag rechtfertigen, daß Ubichinon, obwohl nicht zu den Vitaminen gehörend, hier behandelt wird. Die Literatur ist beinahe vollständig bis zum Erscheinungsjahr mit verarbeitet. Das Kapitel darf damit als eines der modernsten dieses Werkes angesehen werden.

G. Brubacher

Weitere eingegangene Bücher

Keller Plan for Self-Paced Study using Masterton and Slowinski's Chemical Principles. Von *J. L. Clouser*. 104 pages. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1974. £ 2.15

Chemistry—A Modern Introduction. Von *F. Brescia, S. Mehlman, F. C. Pellegrini* und *S. Stambler*. XVII + 644 pages. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1974. Gebunden £ 6.90

Chemical Separations and Measurements. Von *W. E. Harris* und *B. Kratochvil*. IX + 284 pages. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1974. £ 3.10

Chemical Principles in the Laboratory—with Qualitative Analysis. Von *E. J. Slowinski, W. C. Wolsey* und *W. L. Masterton*. X + 351 pages. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1974. £ 3.00

Introduction to Chemical Principles—A Laboratory Approach. Von *S. A. Weiner* und *E. I. Peters*. V + 253 pages. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1974. £ 2.60

Introduction to Chemical Principles. Von *E. I. Peters*. XI + 551 pages. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1974. Gebunden £ 5.95

Die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie – Eine Gebrauchsanweisung. Von *D. Hellwinkel*. VIII + 170 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Cloth DM 14,80

Chemical Thermodynamics—A Course of Study. Von *F. T. Wall*. IX + 493 Seiten. Freeman, London 1974. Gebunden £ 7.10

Angewandte Statistik – Planung und Auswertung, Methoden und Modelle. Von *L. Sachs*. XX + 548 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Cloth DM 58,–

Experimental Elementary Organic Chemistry. Von *J. A. Moore*. VI + 243 pages. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1974. £ 2.85

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. 14, 86. Jahrgang, Zweites Juli-Heft 1974: Das Cyclobutadien-Problem, G. Maier. – Röntgen-Absorptionsspektroskopie an freien Molekülen, W. H. E. Schwarz.

Nr. 15, 86. Jahrgang, Erstes August-Heft 1974: Kohlensuboxid in der präparativen Organischen Chemie, Th. Kappe und E. Ziegler. – Entwicklungsstand der Atomabsorptionsspektrometrie, H. Maßmann.

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, 46. Jahrgang, Juli 1974: Recycling der Kunststoffe, H.-J. Sinn. – Recycling-Prozesse für Schwefel-Verbindungen, A. Heitmann und P. Reher. – Probleme der elektrochemischen Hydrierung, aufgezeigt am Beispiel der Hydrierung von Phthalsäure zu Dihydrophthalsäure, H. Nohe. – *Synopse:* Der pyrolytische Abbau von Kunststoffen in einer Wirbelschicht (Masse und Stoffbilanzierung), J. Menzel. – Katalytische Hydrierung von festen kohlenhydrat-haltigen Abfällen zu Heizöl, J. A. Kaufmann und Mitarbeiter. – Reinigung von Claus-Restgasen in technischem Maßstab, H. van Landeghem und Y. Barthel. – Physikalisch-chemische Gesichtspunkte bei der Verwendung von Gips aus der Phosphorsäure-Herstellung als Rohmaterial, S.-E. Dahlgren. – Optimierende Reaktionsführung lebender Polymerer: Vorausberechnung von Molmassenverteilungen bei Reaktionssteuerung durch Initiator-Dosierung, F. Bandermann und Mitarbeiter. – Optimierende Reaktionsführung lebender Polymerer: Vorausberechnung optimaler Reaktionsverläufe zur Darstellung von Polymeren mit definierten Molmassenverteilungen, F. Bandermann und R. Dunsing.

Nr. 15, 46. Jahrgang, August 1974: Phasengleichgewichte bei hohen Drücken und Möglichkeiten ihrer technischen Anwendung, S. Peter, G. Brunner und R. Riha. – Verfahren und Probleme der Ammoniak-Vernichtung, K. Tippmer. – Elektrochemische Benzol-Oxidation, ein nebenproduktfreier Weg zum Hydrochinon, M. Fremery, H. Höver und G. Schwarzlose. – Teilchengrößenanalyse, K. Leschonski, W. Alex und B. Koglin. – *Synopse:* Der Einfluß der Porenvernetzung auf den Labyrinth-Faktor von Preßlingen und Sinterkörpern, P. Hugo. – Beeinflussung der effektiven Geschwindigkeit heterogen-katalytischer Reaktionen durch aufgezwungene Konzentrationsschwankungen, H. Helmrich, A. Renken und K. Schügerl. – Modellrechnungen zur Gasphasen-Polymerisation, G. Padberg. – Mechanistische Geschwindigkeitsgleichungen – kritisch gesehen am Beispiel der Boudouard-Reaktion, A. Löwe. – Gegenüberstellung kinetischer Messungen in Kreislauf- und Integralreaktor am Beispiel der *o*-Xylol-Oxidation, R. Römer und G. Luft. – Experimentelle und theoretische Untersuchung zur Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid, R. Müller. – Zur Äquivalenz von Ein- und Zweiphasenmodellen bei der mathematischen Behandlung von thermischen Prozessen in gasdurchströmten Festbetten, D. Vortmeyer und R. J. Schaefer. – Die Auflösungsgeschwindigkeit von hydrargillit- und böhmit-haltigen Bauxiten in Natronlauge, A. Bornträger, D. Knirsch und F. Fetting. – Zur Kinetik der Reaktionen von Sauerstoff-Atomen mit Aminen, K. Kirchner, N. Merget und Ch. Schmidt. – Hold-up relationships in solvent extraction and ion exchange equipment, M. J. Slater.

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, 98. Jahrgang, Juli 1974: Entwicklung von Polykondensationsrohstoffen für Synthesefasern, P. Janssen. – Erzeugung von Polymeren für Synthesefasern durch Polykondensation und Polymerisation, M. Armbruster und Mitarbeiter. – Die Herstellung von Fasern aus synthetischen Polymeren, H. Langanke. – Dorlastan-Elastomer-Filamentgarne. Ein Beispiel für Struktur und Eigenschaften segmentierter linearer Polyurethan-Elastomerer, H. Oertel. – Zum heutigen Stand der Textilausrüstung, U. Rall und Mitarbeiter. – Qualitative und quantitative Faseranalysen, Maria Stratmann. – Naturwissenschaftlich-kriminalistische Faseranalytik, K. D. Pohl und Maria-Lotte Bumiller.

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, 3. Jahrgang, Juli 1974: Über die Bedeutung der spezifischen Mischenergie bei der Auslegung von Mischanlagen, H. B. Ries. – Statisches Mischen – erläutert an ausgewählten Anwendungsbeispielen, G. Schütz. – Automatisierung diskontinuierlicher Prozesse der Erzeugung reaktionsfreudiger Chemikalien in Rührkesselanlagen, R. Schwanecke. – Zur Anwendung der Brikettierung in der chemischen Industrie, H. Rieschel. – Zu den vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Hydrowerkzeugen in der chemischen Industrie, A. Kosmowski. – Zum Angebot an Mischgeräten für das Labor, H.-J. Schulze.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 7, 61. Jahrgang, Juli 1974: Schwere solare kosmische Strahlen, D. Hovestadt. – Magmenevolution auf atlantischen Vulkaninseln, H.-U. Schminke und M. J. F. Flover. – Die akute Virushepatitis beim Menschen, J. Eisenburg. – Energiekonservierung in der photosynthetischen Membran der Chloroplasten, A. Trebst und G. Hauska. – Zur Struktur und Funktion der Chromosomen, J. Sonnenbichler.

verfahrens-technik. Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußgold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 7, 8. Jahrgang, Juli 1974: Neue Methode zur Berechnung der Makrokinetik von heterogenen Gaskatalysen, K.-J. Hinger und H. Blenke. – Optimierung der Prozeßführung in Rührkesseln bei Semi-Batch-Betrieb, H.-J. Röhm und E. Blaß. – Rechnergestütztes Entwickeln und Konstruieren im Chemieapparatebau, E. Klapp. – Optimal Design of Autothermic Reactors, H. J. Fontein und J. Groot. – Scherbeneisproduktionshilfsmittel im Chemiebetrieb, H. Böhler. – Auslegung rotierender poröser Zerstäubungskörper, P. Schmidt. – Hannover-Messe '74.

Biochimie de la coagulation enzymatique du lait*

Par Charles Alais**

Service de Biochimie Appliqué, Université de Nancy-I, France

Summary

The primary enzymatic phase of chymosin (or rennin, EC. 3, 4, 4, 3) on cow casein is confined to the $\varkappa$-casein fraction; the protective colloid is so destroyed. The digestion yields a very soluble "caseino-peptide" having special properties; it forms the C-terminal moiety of the $\varkappa$-casein molecule containing all the sugars; the insoluble moiety "*para*-$\varkappa$-casein" is linked to the caseino-peptide by a peptidic bond (Phe-Met); it is probably the unique linkage splitted off during this reaction. There is a relationship between the limited proteolysis of $\varkappa$-casein and the clotting time of milk.

The limited proteolysis occurs also with pepsin. Some fungal proteases having a low proteolytic activity on casein can be used as chymosin substitutes for milk coagulation.

I Introduction

Cet article pourrait être regardé comme une contribution à la célébration d'un centenaire! L'étude biochimique de la coagulation du lait a été entreprise il y a environ cent ans par le suédois Hammarsten. Avant lui, il n'y avait que des hypothèses confuses; avec lui, est venu l'éclaircissement fondamental: la coagulation du lait par la chymosine est la conséquence d'une protéolyse limitée, en milieu neutre, indépendante du processus de coagulation proprement dit[1]; et, pour accroître l'intérêt de cette découverte, à quelques années d'intervalle, il fit les mêmes observations sur la coagulation du sang par la thrombine[2]. Le lait et le sang présentent des similitudes; ces deux liquides biologiques contiennent chacun une protéine de faible solubilité: la caséine et le fibrinogène, capables de former un coagulum par l'action d'un enzyme particulier. Après Hammarsten, on trouve d'autres hommes de science qui ont étudié parallèlement le lait et le sang; à l'époque actuelle, on peut citer D. F. Waugh en Amérique du Nord et Hs. Nitschmann en Suisse.

Il y a exactement cent ans, Hammarsten mettait en évidence un petit fragment détaché de la caséine par la chymosine, et qu'il avait dénommé «Molkenalbumose».[3] Il est curieux de constater que pendant 50 ans cet état de nos connaissances a très peu évolué, si bien que dans un ouvrage classique, Oppenheimer pouvait écrire à cette époque: «Mit der Besprechung des Labfermentes treten wir in eines der dunkelsten Gebiete der Fermentlehre ein».[4] Heureusement, beaucoup de progrès ont été accomplis depuis dans les trois domaines que nous examinerons au cours de cet exposé:

- Connaissance du substrat
- Connaissance de l'enzyme
- Nature de la réaction

II Le substrat – la caséine entière – la caséine $\varkappa$

L'action de la chymosine se porte sur la protéine précipitée par acidification du lait de vache à *p*H 4,6; c'est la caséine isoélectrique, que les catalogues dénomment souvent «Caséine de Hammarsten» (ce qui est historiquement inexact, la première description de cette substance a été donnée 40 ans auparavant par Braconnot[5], savant nancéien peu connu malgré la découverte de substance importantes: le «caséum», le glycocolle, etc.). Cette protéine a longtemps été considérée comme une substance homogène, mais à partir de 1925, Linderstrom-Lang et Kodama[6,7] ont démontré son hétérogénéité par des études de solubilité: ils ont ainsi isolé 7 fractions K_1, K_2, K_3... se différenciant par leur teneur en phosphore et leur sensibilité aux ions Ca^{++}; données qui ont pris toute leur importance 30 ans plus tard! Au début de l'application de la méthode électrophorétique en veine liquide, Mellander[8] a identifié 3 fractions, les caséines α, β et γ qui ont eu des destins variés. Seule, la caséine β est restée immuable; la caséine γ représente un curieux mélange de fragments de β et la caséine α a été dissociée en deux nouveaux constituants importants, les caséines α_s et $\varkappa$.

La figure 1 représente l'évolution des connaissances sur la caséine bovine, récemment schématisée par Guérin[9], et le tableau 1 résume les propriétés essentielles des principales caséines, avec leur proportion approximative. Un fait remarquable est la petitesse et la similitude des poids moléculaires, entre 20 et 25000; cependant, en solution à *p*H neutre, et encore plus à l'état natif dans le lait, on a affaire à d'énormes agrégats maintenus par des valences secondaires. Il faut savoir que d'autres caséines existent, mais en quantité minime; notamment, dans le groupe rapide ou α_{s1} est largement prédominant. La figure 2 présente des diagrammes d'électrophorèse montrant la complexité des caséines de différentes espè-

* Article dédié à l'Union Centrale des Producteurs Suisses de Lait (Berne), fondatrice du «Prix International de l'Alimentation Moderne», qui a été attribué à l'auteur en 1971. Manuscrit reçu par la rédaction le 15 septembre 1974.

** Adresse: Professeur Ch. Alais, Case Officielle N° 140, F-54037 Nancy.

Tableau 1. Principales caractéristiques des constituants de la caséine de vache

	Caséine α_{s-1} *	Caséine β **	Caséine $\varkappa$	Caséine γ
Proportion moyenne %	40	30	15	5
Poids moléculaire	23,600	24,200	20,000	21,000
Nombre de résidus d'acides aminés	199	209	169	181
Phosphore % (atomes/mole).	1,10 (8)	0,56 (5)	0,22 (2)	0,10 (1)
Glucides %	0	0	5	0
Cystéine %	0	0	1,4	0
Solubilité à 20° en présence de calcium	insoluble	insoluble	soluble	insoluble
Absorption: E 280/1 cm/0,1 %	1,0	0,46	1,2	
Variants génétiques connus:	A, B, C, D	A1, A2, A3, B, C	A, B	A1, A2, A3, B
Hydrophobicité (Kcal/résidu)	1,170	1,330	1,285	
Excès des groupements acides à *p*H 7,0	+ 15	+ 6	+ 14	− 2

* Données pour le variant α_{S1-B}.
** Données pour le variant β_{-A2}.

ces. Ainsi, l'ancien substrat de la chymosine mis en évidence par Hammarsten, est un mélange d'une quinzaine d'espèces protéiques!

Une des propriétés les plus importantes est le comportement en présence de calcium; elle a été exploitée par Waugh et v. Hippel[11] pour séparer deux groupes bien distincts:

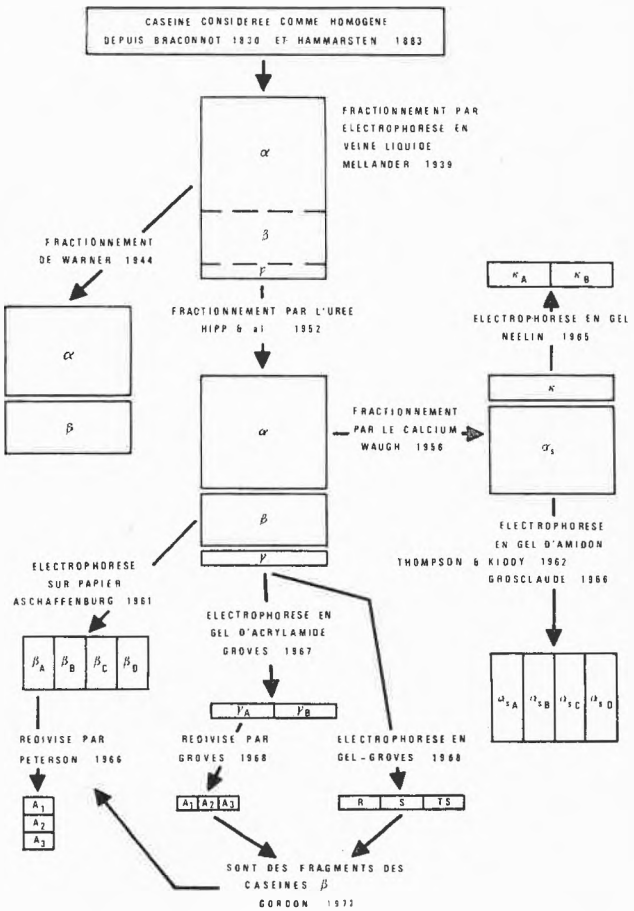


Fig. 1. Evolution des connaissances sur la caséine bovine

1. Caséines sensibles au calcium, c'est-à-dire insolubles en présence d'ions Ca^{++}; c'est le groupe dominant, avec les caséines α_s et β; mais, du point de vue qui nous occupe, c'est un groupe passif.

2. Caséines insensibles au calcium; en fait, une seule est bien connue, la caséine $\varkappa$: c'est le constituant le plus important dans le cadre de cette étude, bien qu'elle ne représente que 15 % environ de l'ensemble; elle occupe une position exceptionnelle pour les raisons suivantes:

a) La caséine $\varkappa$ est soluble en présence de calcium à toutes températures. Lorsqu'on ajoute à une solution de caséine entière à *p*H 7 et à 20° du chlorure de calcium à la concentration de 0,4 M, le complexe se dissocie, les caséines α_s et β précipitent, la caséine $\varkappa$ reste dans le surnageant.

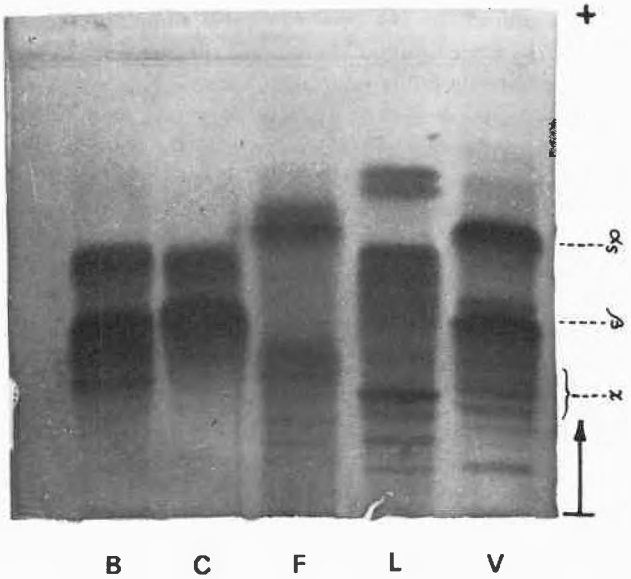


Fig. 2. Electrophorèse en gel d'amidon à *p*H 8,6, en présence d'urée 7 M et de 2-mercaptoéthanol, de caséines de diverses espèces; de droite à gauche: vache (V), lapine (L), femme (F), chèvre (C), brebis (B); 15 heures, 15 volts/cm (Alais et Jollès[10])

b) La caséine $\varkappa$ possède un pouvoir stabilisant vis-à-vis du calcium, pour les autres caséines. Elle joue le rôle de «colloïde protecteur»; elle permet la formation de micelles stables en présence de calcium.

c) La molécule de caséine $\varkappa$ contient une liaison Phe-Met très labile; elle constitue le substrat spécifique de la chymosine (présure), au cours de la phase primaire qui précède la coagulation du lait.

d) La caséine $\varkappa$ contient deux résidus de cystéine par molécule à l'état natif. Au cours de la préparation, des ponts disulfures se forment au hasard et l'on observe une zone diffuse sur les diagrammes d'électrophorèse. En présence de réactifs réducteurs, cette zone se résout en bandes nettes.

e) La caséine $\varkappa$ contient des glucides; les proportions moyennes dans la substance préparée par les méthodes de précipitations sont:

– Galactose	1,3 %
– Galactosamine	1,4 %
– Acide N-acétylneuraminique (ou sialique)	2,0 %

Un type spécial d'hétérogénéité est dû à cette composition particulière, car le nombre de résidus de glucides fixés sur la chaîne peptidique peut varier, ce qui explique la présence de plusieurs bandes électrophorétiques, la plus lente correspondant à la protéine dépourvue de glucides et les plus rapides, à la protéine portant de 1 à 5 groupements prosthétiques glucidiques (Mackinlay et Wake[12] et Pujolle et al.[13]).

La structure primaire de la caséine $\varkappa$ bovine est maintenant connue; elle résulte d'une longue série de travaux, dont les plus nombreux ont été effectués par Jollès et al. Les premiers éléments de structures (acides aminés C-terminaux) datent de 1959[14]; ensuite, la structure des peptides constitutifs, dont deux sont en relation directe avec l'action de la chymosine, a été établie, puis ils furent reliés entre-eux[15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22]; dans plusieurs de ces études, des comparaisons ont été faites entre les caséines K ovine et bovine. Plus récemment, d'autres chercheurs ont apporté leur contribution à l'élucidation des derniers points obscurs de la structure de cette protéine: Mercier et al.[23, 24]. Brignon et al.[25] ont montré que l'acide aminé N-terminal était l'acide pyro-glutamique. La présence des glucides dans la partie C-terminale de la caséine $\varkappa$ a été démontrée en premier lieu par Nitschmann et al.[26, 27], puis par Alais et Jollès[28]; la structure de la partie glycannique et son rattachement à la chaîne peptidique ont été étudiées par Jollès et al.[29] et par Fiat et al.[30, 31]; il s'agit d'une liaison O-glycosidique entre la galactosamine et la thréonine.

La figure 3 présente un raccourci de la structure primaire de la caséine $\varkappa$, qui ne peut être bien comprise qu'après avoir étudié le mode d'action de la chymosine.

III La chymosine

Cette peptide-peptidohydrolase a eu des ennuis dans son existence d'enzyme! Tout d'abord, on a voulu la confondre avec la pepsine, ce qui était une erreur; ensuite, il y a eu des problèmes de dénomination. La Commission Internationale qui a établi la classification des enzymes a retenu le nom d'origine anglaise: *Rennin* (E.C.3.4.4.3.); mais ce terme a été beaucoup critiqué à cause du risque de confusion avec une autre protéase du même groupe: *Renin* (E.C.3.4.4.15). C'est pourquoi, sur la recommandation du meilleur spécialiste actuel de la question, Foltmann[32], on revient au terme qui a la priorité chronologique: *chymosine*.

Chacun connaît la fonction naturelle de la chymosine, qui est la digestion du lait dans l'estomac du jeune ruminant avant le sevrage; elle paraît être absente des sécrétions stomacales chez les mammifrères monogastriques. Son milieu naturel est acide; son *p*H optimum d'activité protéolytique est un peu moins bas que celui de la pepsine; pour Nitschmann et Bohren[33], il doit être compris entre 3,5 et 5,5 et pour Foltmann[34] il est

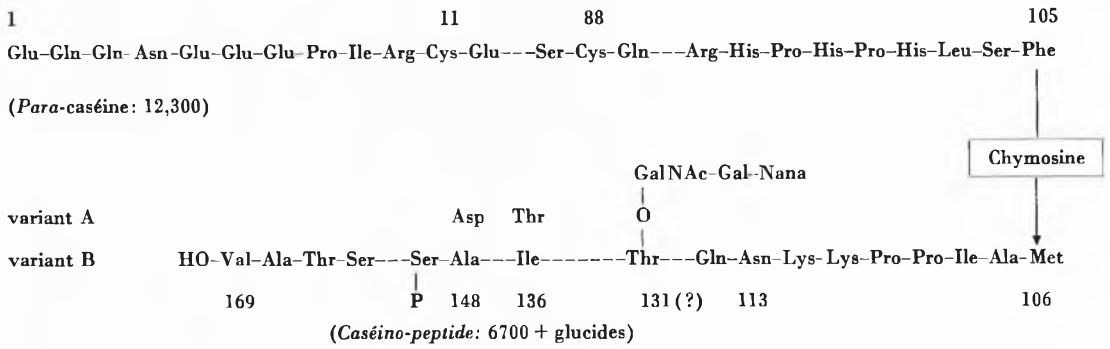
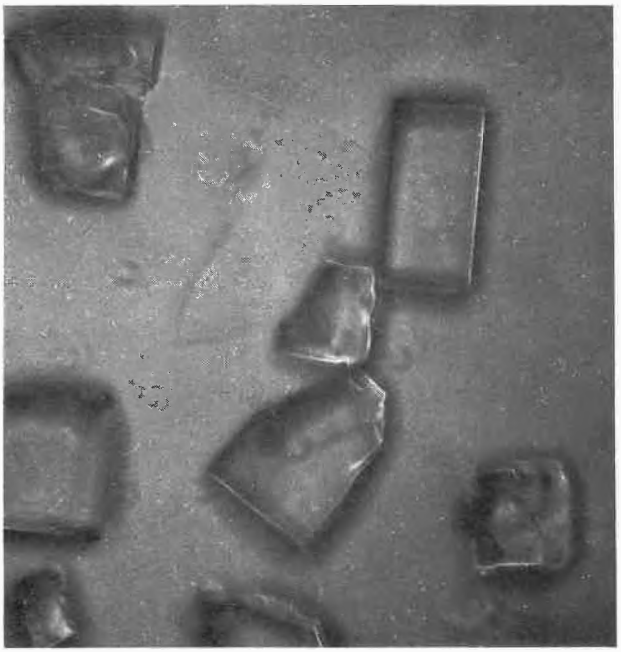
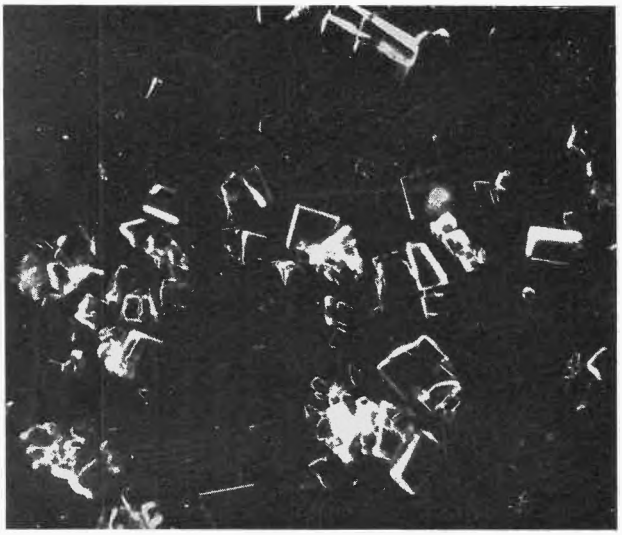


Fig. 3. Parties de la structure primaire de la caséine $\varkappa$, montrant la coupure de la molécule par la chymosine, la position des cystéines et des variations génétiques. Le résidu N-terminal se présente sous forme pyro-glutaminyl dans l'analyse. Il existe des différences minimes dans la partie N-terminale de cette structure (Jollès et al.[21]) et celle établie par Mercier et al.[24]

– P: acide phosphorique – GalNAc: N-acétylgalactosamine
– Nana: acide N-acétylneuraminique – Gal: galactose



(a)



(b)

Fig. 4. Cristaux de chymosine, × 500; (a) en contraste de phase, (b) en éclairage superficiel (Alais[40])

près de 4,0, en prenant la caséine entière comme substrat. Cependant la coagulation du lait par la chymosine se produit rapidement à des valeurs de *p*H proches de la neutralité, donc dans des conditions ou la protéolyse est lente.

Dans la caillette (abomasum), c'est une forme inactive qui est sécrétée; en milieu acide, la prochymosine est rapidement transformée en chymosine par un processus autocatalytique activé par les ions H^+, comme dans le cas de la pepsine. Il y a libération de peptides basiques dans la partie N-terminale et une légère baisse du point isoélectrique de 5,0 à 4,7. La chymosine est une holoprotéine de poids moléculaire 31000; elle a été bien décrite par Foltmann[32, 35]. Il existe trois isoenzymes se distinguant par leur activité spécifique. Sa structure primaire est en partie connue[36]. Un fait remarquable est la similitude entre des segments connus de la chymosine et des pepsines[37, 38].

La chymosine a été obtenue à l'état cristallisé pour la première fois par Berridge[39]. La figure 4 montre des cristaux obtenus par Alais[40] à partir d'un extrait de caillette de veau.

La chymosine n'appartient pas au grand groupe des protéases à sérine dans le centre actif; par contre, il est probable que des résidus d'acides dicarboxyliques (Asp, Glu) et un résidu de lysine et de tyrosine jouent un rôle dans l'activité protéolytique.

Il faut souligner le fait que la chymosine est un enzyme de médiocre stabilité; elle n'est vraiment stable que de *p*H 5,3 à *p*H 6,3; vers *p*H 3,5 et au-dessus de *p*H 8 elle est rapidement inactivée.

Après le sevrage, l'estomac des bovins sécrète en réalité deux enzymes de type pepsine; l'un (pepsine II) est abondant et se rapproche de la pepsine de porc, l'autre (pepsine I) est un constituant mineur dont les propriétés le placent entre la chymosine et la pepsine[41]. Le tableau 2 présente quelques caractéristiques des protéases gastriques, qui peuvent toutes être utilisées pour la coagulation du lait.

La chymosine est extraite habituellement des caillettes séchées par macération dans l'eau salée. Mais on peut aussi l'extraire par fistulation des veaux vivants, pratique encore peu répandue.

Tableau 2. Propriétés des enzymes gastriques*

	Chymosine	Pepsines bovines		Pepsine porcine
		I	II	
*p*H optimum d'activité protéolytique sur l'hémoglobine	3,4	2,8	≤ 2	≤ 2
Rapport des activités protéolytiques: *p*H 2,0/*p*H 5,6	1,4	7,0	18,5	48
*p*H pour lequel il y a 50% d'inactivation	8,15	7,45	7,85	7
Poids moléculaire	31,400	?	33,400	34,500

* D'après les données de Antonini et Ribadeau-Dumas (41) sauf les P.M.

IV Le mode d'action de la chymosine sur la caséine

Linderstrom-Lang[7] puis Holter[42] ont précisé le mécanisme de la coagulation du lait d'une manière qui est encore acceptable aujourd'hui; la caséine entière renferme un constituant (K_3) qui doit jouer le rôle de colloïde protecteur, en maintenant à l'état dispersé l'ensemble des constituants de la caséine originelle en milieu calcique; la chymosine, dans un premier stade, dégrade spécifiquement ce constituant qui perd ses propriétés; dans un deuxième stade, la suspension est détruite et le caséinate de calcium modifié flocule.

Cette théorie a reçu par la suite des appuis sérieux, en particulier par les travaux de Nitschmann et Lehmann[43]. Berridge a précisé les deux phases du phénomène de la coagulation[39]:

1. Réaction «primaire», stade enzymatique indépendant des ions Ca^{++}, au cours duquel la chymosine solubilise une petite partie de la caséine; le coefficient de température (Q_{10}) est voisin de 3; la réaction se produit à une vitesse appréciable à 0 °C.
2. Réaction «secondaire» qui est le stade de coagulation proprement-dite, le calcium est nécessaire à son accomplissement; le coefficient de température est élevé: 1,3 à 1,6 par degré; la coagulation ne se produit pratiquement plus vers 0 °C.

La réaction primaire est trop limitée pour pouvoir être suivie par les méthodes titrimétriques habituelles; on n'observe pas d'augmentation notable des groupes basiques et acides comme l'ont montré Holter[42] et Nitschmann et Varin[44]. L'étude séparée de la réaction primaire a été rendue possible par la détermination de l'azote non protéique (soluble dans l'acide trichloracétique) en fonction de la durée l'action de la chymosine sur une solution de caséinate de sodium. Ainsi, Alais et al.[45] ont mis deux réactions enzymatiques en évidence, comme le montre la figure 5:

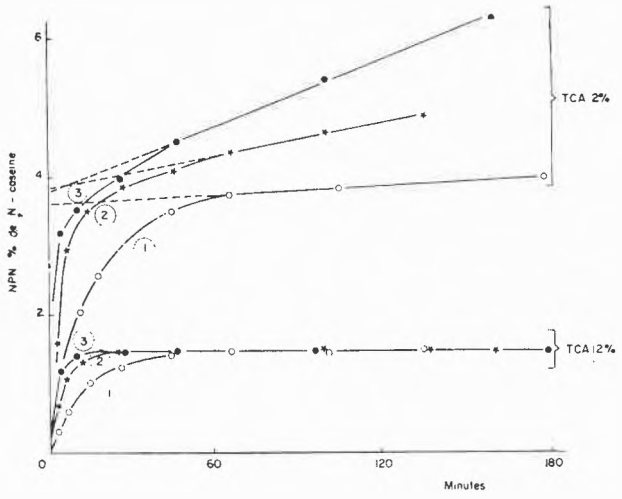


Fig. 5. Protéolyse de la caséine entière de vache (3 %), à 25° et à *p*H 6,7, par la chymosine cristallisée (1 : 0,4 μg/ml; 2 : 1,6 μg/ml; 3 : 4 μg/ml), mesurée par l'augmentation de l'azote soluble dans 2 et dans 12 % d'acide trichloracétique (Alais et al.[45])

a) Réaction primaire spécifique, se produisant à vitesse initiale élevée et se terminant au bout d'une durée correspondant au temps de coagulation, avec libération de 1,5 à 2 % de l'azote de la caséine soluble dans 12 % d'acide trichloracétique.
b) Réaction de protéolyse générale, se produisant à faible vitesse, dans les conditions habituellement suivies pour la coagulation du lait; elle a été plus tard dénommée «réaction tertiaire». Elle apparaît par la libération d'azote non protéique soluble dans 2 % d'acide trichloracétique.

Il faut tenir compte d'un fait important, lorsque l'on coagule le lait par la chymosine, on en emploie des doses anormalement faibles; le rapport enzyme/substrat (caséine entière) étant de l'ordre de 1/100000 à 1/200000, c'est-à-dire beaucoup moins (environ 300 à 500 fois) que dans les études de protéases, comme la trypsine. Si l'on emploie des doses de chymosine plus élevées, la réaction non spécifique devient plus rapide, mais la coagulation du lait à 30–35° est presque instantanée. De toute évidence, il existe dans le substrat une ou des liaisons très facilement coupées d'une manière spécifique, et des liaisons moins labiles. Avec la chaîne B de l'insuline comme substrat, et des doses d'enzyme élevées, Fish[46] a montré que la chymosine a une spécificité voisine de celle de la pepsine.

La cinétique de la réaction primaire a été étudiée au moyen de la méthode à l'acide trichloracétique par Nitschmann et ses collaborateurs[33, 47, 48] et ainsi une première approche du substrat a été accomplie en montrant que la chymosine agit sur la caséine α et non sur la caséine β. Un peu plus tard, la caséine α a été scindée en α_s et $\varkappa$, et Waugh et v. Hippel[11] ont émis l'hypothèse que la chymosine agirait spécifiquement sur la caséine $\varkappa$, après avoir démontré son pouvoir stabilisateur vis-à-vis des autres caséines en présence de calcium. Cette hypothèse a été confirmée par Garnier[49] et Wake[50]. Donc, un seul constituant de la caséine entière est attaqué au cours de la réaction primaire; les caséines α_s et β ne jouent aucun rôle. La méthode titrimétrique à *p*H constant n'a révélé l'apparition que d'un groupe ionisable pour 55000 g de caséine $\varkappa$, après action de la présure[51]; c'est-à-dire pour une quantité représentant environ 3 fois le poids moléculaire, ce qui est difficile à expliquer. A la suite de ces travaux et de l'étude de la réaction de l'hydroborure de lithium[52], l'hypothèse de la coupure d'une liaison non-peptidique avait été émise.

Après action de la chymosine sur la caséine il se forme essentiellement deux substances, l'une insoluble, la *para*-caséine $\varkappa$, l'autre soluble, un peptide acide qui a été dénommé «caséinoglycopeptide» ou «glycomacropeptide», étudié par Alais[53] puis par Nitschmann et al.[26, 27]. Le peptide a la même séquence C-terminale que la caséine $\varkappa$; mais, pendant plusieurs années, on n'a pu mettre en évidence de groupe N-terminal, ce qui avait incliné à penser à une liaison ester entre les deux moi-

Table 3. Amino acid and sugar composition of caseino-glycopeptides*

	Cow		Sheep		Goat	
	%	r	%	r	%	r
Amino acids						
Aspartic acid	8.15	4	12.0	8	11.5	7
Threonine	16.1	9	11.5	9	14.75	10
Serine	9.8	6	10.6	7	8.2	6
Glutamic acid	19.8	9	18.0	10	17.55	9
Proline	11.15	7	10.7	7	10.6	7
Glycine	1.2	1	0	0	0	0
Alanine	6.5	5	12.0	10	11.5	10
Valine	8.35	3	7.2	5	8.1	5
Isoleucine	9.7	5	8.7	5	8.7	5
Leucine	2.1	1	0.8	0.5	0	0
Lysine	6.4	3	4.95	3	6.05	3
Histidine	0	0	1.3	1	2.05	1
Total	99.25		97.75		99.0	
Non pepitidic moiety						
Galactose	6.0	3.0	2.1	1.0	3.6	1.6
Galactosamine	6.5	3.0	2.4	1.0	3.4	1.5
Sialic acid**	10.2	3.0	1.0	0.3	2.8	0.7
Phosphorus	0.37		0.65		0.72	

* % of dry matter. r: molecular ratio. ** in N-acetylneuraminic acid. (Jollès and Alais, [54]; Jollès et al.[29]).

tiés. Cependant, la séquence N-terminale du peptide a pu être mise en évidence[15, 16] et le résidu N-terminal est une méthionine très labile. La *para*-caséine étant terminée par la phénylalanine (−COOH)[52] la liaison est donc bien de nature peptidique: -Phe-Met-. Il ne semble pas qu'il ait d'autre coupure dans les conditions propres à la coagulation (faible dose, courte durée). La figure 3 met en évidence le point d'impact de la chymosine.

La molécule de caséine $\varkappa$ est monocaténaire, mais elle est plutôt déséquilibrée; la partie C-terminale, libérée par la chymosine, représente environ le tiers de la molécule; elle ne contient aucun acide aminé aromatique, ni histidine, ni arginine, ni cytéine; par contre, elle renferme tous les résidus glycidiques comme l'ont montré Jollès et Alais[54, 29] et Nitschmann et al.[26, 27]. Le tableau 3 présente la composition des caséino-glycopeptides de 3 espèces de ruminants; les similitudes sont grandes, mais on note l'absence de glycine et la présence d'histidine dans ceux de chèvre et de brebis. Il s'agit de caséino-glycopeptides provenant de l'action de la chymosine sur des caséines de mélange; les teneurs en glucide représentent une valeur moyenne puisque l'on a établi que la caséine $\varkappa$ se présentait sous la forme de variants glucidiques ayant la même chaîne peptidique mais portant 0, 1, 2, 3... chaînes glucidiques latérales.

La moitié insoluble (*para*-caséine) renferme de larges parties hydrophobes et l'on observe de fréquentes duplications d'un même acide aminé; par exemple Glu-Gln-Glu-Asn-Glu-Glu-Glu dans le début N-terminal. Les deux résidus de cystéine se trouvent de ce côté; ils sont probablement libres à l'état natif.

L'étude électrophorétique, en gel d'amidon riche en urée, de la caséine $\varkappa$ traitée par la chymosine a montré l'apparence de deux *para*-caséines migrant vers la cathode à *p*H 9,0[55]. C'était un résultat plutôt ennuyeux; mais il semble que l'un d'eux est un artefact; il renferme un résidu de citrulline formé aux dépens d'une lysine.

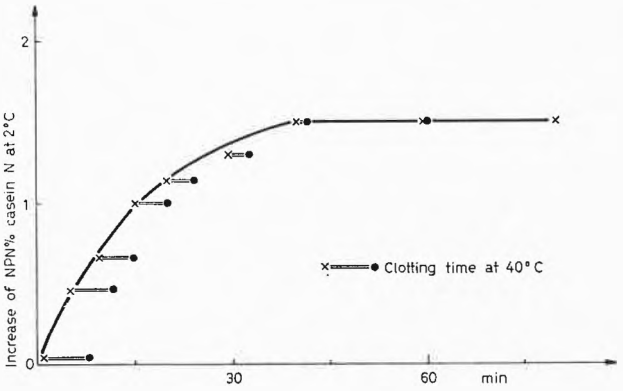


Fig. 6. Libération de l'azote non-protéique (NPN soluble dans 12% d'acide trichloracétique) et raccourcissement du temps de coagulation à 40° (Alais[56])

La figure 6 montre la corrélation entre la protéolyse primaire et la coagulation proprement-dite[56]. D'autres expériences ont montré que la première, non seulement précède, mais est nécessaire à la coagulation.

V Les autres enzymes coagulants

La pénurie de chymosine dans le monde a activé la recherche d'enzymes de remplacement, de même que des raisons religieuses dans certains pays (Israël, Inde). On

peut penser que beaucoup d'endopeptidases peuvent couper la liaison Phe-Met et provoquer la coagulation. La pepsine de porc est un produit moins coûteux, mais sa sensibilité aux variations du *p*H limite son emploi dans l'industrie fromagère; elle est très peu active aux valeurs du *p*H que l'on trouve habituellement dans le lait, vers 6,7; on l'emploie en mélange avec la chymosine. Ces deux enzymes ont le même mode d'action sur la caséine[48].

Les autres enzymes digestifs, trypsine, chymotrypsine, sont trop fortement protéolytiques pour cet usage.

Les enzymes végétaux, du groupe de la papaine (ficine, broméline...) ont été essayés; leur activité protéolytique est également trop grande par rapport à leur activité coagulante.

C'est parmi les enzymes fongiques que l'on trouve les agents coagulants les plus intéressants, car leur rapport d'activité protéolytique/activité coagulante est assez faible, égal ou un peu supérieur à celui de la chymosine dans les conditions pratiques de la coagulation du lait. Nous donnons ci-dessous le nom des trois espèces actuellement exploitées et quelques références concernant leurs activités enzymatiques:

1. *Endothia parasitica*, moisissure du châtaignier, produit une protéase qui est extraite par Pfizer (Suparen); étudiée notamment par Alais et Novak[57], Mickelsen et Fisch[58] et Larson et Whitaker[59].

2. *Mucor pusillus*, moisissure mésophile banale du sol dont la protéase est extraite par Meito-Sangyo (Noury-Rennet); étudiée notamment par Iwasaki et al.[60] et par Richardson et al.[61]; elle a été obtenue dans un état semi-cristallin et un poids moléculaire de 30000 a été donné par Yu et al.[62].

3. *Mucor miehei*, moisissure thermophile banale du sol, utilisé par plusieurs firmes de fermentation. La protéase la mieux étudiée est celle de Novo (Rennilase). Ottesen et Rickert[63] ont étudié ses caractéristiques moléculaires (P.M. 38000); Rickert[64] a étudié son mode d'action sur la chaîne B de l'insuline, qui se rapproche de celui de la pepsine et de la chymosine, et Alais et Lagrange[65] ont étudié son activité sur la caséine. Sternberg[66] a obtenu cette protéase à l'état cristallisé.

Un fait important est que ces différents enzymes sont difficiles à comparer entre eux, à la pepsine et à la chymosine, parce que leur sensibilité aux variations du *p*H, de la température et de la concentration en certains ions, comme Na^+ et Ca^{++}, est très différente. Ceci explique en partie des résultats discordants de plusieurs auteurs. En outre, pour certains enzymes, on ne dispose pas d'une substance complètement purifiée et les études de protéolyse sont souvent faites sur la base de l'activité coagulante et non sur la base du poids, ce qui conduit à des erreurs d'interprétation.

On ne connaît encore que peu de chose sur la spécificité de ces nouvelles protéases vis-à-vis des liaisons peptidiques. Une récente étude de Oka et Morihara[67] sur l'action des protéinases microbiennes acides sur des peptides synthétiques est un début dans cette voie.

Il n'a pas encore été démontré que ces protéases coagulantes coupent préférentiellement la liaison Phe-Met de la caséine $\varkappa$, comme la chymosine. Il est possible qu'une coupure à un autre endroit, à proximité du précédent, conduise également à la coagulation. Une telle différence dans le mode de protéolyse pourrait expliquer les différences observées sur le plan de l'activité coagulante.

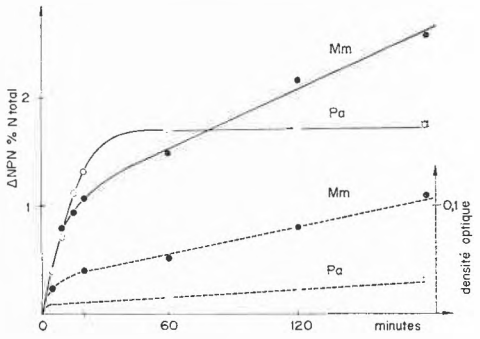


Fig. 7. Courbes de protéolyse de la caséine entière de vache (2%, *p*H 6,7, 30°) par l'enzyme de *Mucor miehei* Novo (Mm) et la chymosine (Pa), précipitation avec 12% d'acide trichloracétique (Alais et Lagrange[65])

La figure 7 donne un exemple de différences dans le déroulement de la protéolyse par la chymosine et par une protéase, celle de *Mucor miehei* (Novo). On remarque que cette protéase libère des substances non-protéiques ayant une absorption notable dans l'ultra-violet, contrairement à la chymosine. L'inflexion de la courbe du «NPN» avec la protéase correspond à un achèvement plus précoce de la réaction primaire; ensuite il n'y a pas de palier; la réaction se manifeste ici, alors qu'avec la présure, elle est inapparente.

VI Conclusions

Le schéma de la figure 8 résume d'une manière un peu simpliste, mais claire, les phases de la coagulation du lait par la chymosine[68]:

1. La «réaction primaire» de la chymosine est une protéolyse très limitée et spécifique; la caséine $\varkappa$ est seule touchée et une liaison très labile (Phe-Met) paraît être l'unique point de rupture.

2. La coagulation proprement-dite, ou phase secondaire, consiste en une sorte de polymérisation des micelles de caséine, dont les propriétés physico-chimiques sont modifiées après le départ d'un peptide hydrophile et chargé négativement (présence d'acide sialique).

3. La «réaction tertiaire» est une protéolyse non spécifique, lente dans les conditions de la coagulation.

La réaction primaire de la chymosine sur la caséine $\varkappa$ est un des meilleurs exemples de protéolyse très limitée.

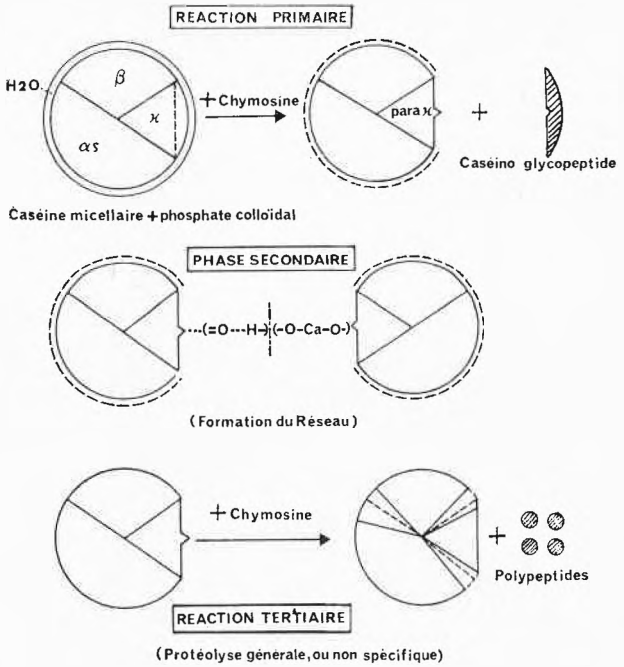


Fig. 8. Représentation schématique des trois phases de la coagulation enzymatique du lait (H_2O: eau liée aux protéines)

Une longue série de travaux a été nécessaire pour en connaître le mécanisme, et il faut souligner le fait qu'une bonne partie a été effectuée ou publiée en Suisse.

Dans cet article, l'étude de la coagulation proprement dite n'a pas été envisagée; c'est une autre partie du phénomène dont la nature est plus biophysique que biochimique. Son mécanisme a été expliqué grâce aux travaux de plusieurs chercheurs, parmi lesquels le professeur H. Hostettler, de Berne, a joué un rôle éminent.

Bibliographie

1 O. Hammarsten, *Jber. Fortschr. Thierchem. 2* (1872) 118.
2 O. Hammarsten, *Upsala Läkareförhandl. 11* (1876) 538.
3 O. Hammarsten, *Jber. Fortschr. Thierchem. 4* (1874) 135.
4 C. Oppenheimer, *Die Fermente und ihre Wirkungen*, Leipzig 1926.
5 H. Braconnot, *Ann. Chim. Physique 43* (1830) 337.
6 L. Linderstrom-Lang et S. Kodama, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg 16* (1925) n° 1.
7 L. Linderstrom-Lang, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg 17* (1929) n° 9.
8 O. Mellander, *Biochem. Z. 300* (1939) 240.
9 J. Guérin, *Thesis Sci.*, Nancy 1974.
10 C. Alais et P. Jollès, *Internat. J. Biochem. 1* (1970) 546.
11 D. F. Waugh et P. H. v. Hippel, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4.576.
12 A. G. Mackinlay et R. G. Wake, *Biochem. Biophys. Acta 104* (1965) 167.
13 J. Pujolle, B. Ribadeau-Dumas, J. Garnier et R. Pion, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 25* (1966) 285.
14 P. Jollès et C. Alais, *Biochim. Biophys. Acta 34* (1959) 565.
15 A. Delfour, J. Jollès, C. Alais et P. Jollès, *Biochim. Biophys. Res. Comm. 19* (1965) 452.
16 A. Delfour, C. Alais et P. Jollès, *Chimia 20* (1966) 148.
17 J. Jollès, C. Alais et P. Jollès, *Biochem. Biophys. Acta 168* (1968) 591.
18 J. Jollès, P. Jollès et C. Alais, *Nature 222* (1969) 668.
19 J. Jollès, C. Alais et P. Jollès, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 1918.
20 J. Jollès, F. Schoentgen, C. Alais, A. M. Fiat et P. Jollès, *Helv. Chim. Acta 55* (1972) 2872.
21 J. Jollès, F. Schoentgen, C. Alais et P. Jollès, *Chimia 26* (1972) 645.
22 J. Jollès, A. M. Fiat, C. Alais et P. Jollès, *FEBS Letters 30* (1973) 173.
23 J. C. Mercier, J. Uro, B. Ribadeau-Dumas et F. Grosclaude, *Eur. J. Biochem. 27* (1972) 535.
24 J. C. Mercier, G. Brignon et B. Ribadeau-Dumas, *Eur. J. Biochem. 35* (1973) 222.
25 G. Brignon, J. C. Mercier, B. Ribadeau-Dumas et D. C. Das, *FEBS Letters 27* (1972) 301.
26 Hs. Nitschmann, H. Wißmann et R. Henzi, *Chimia 11* (1957) 76.
27 Hs. Nitschmann et R. Henzi, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1985.
28 C. Alais et P. Jollès, *Biochim. Biophys. Acta 51* (1961) 315.
29 P. Jollès, C. Alais, A. Adam, A. Delfour et J. Jollès, *Chimia 18* (1964) 357.
30 A. M. Fiat, C. Alais et P. Jollès, *Chimia 22* (1968) 137.
31 A. M. Fiat, C. Alais et P. Jollès, *Eur. J. Biochem. 27* (1972) 408.
32 B. Foltmann, in *Methods in Enzymology*, Academic Press, 1970.
33 Hs. Nitschmann et H. U. Bohren, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 1953.
34 B. Foltmann, *Acta Chem. Scand. 13* (1959) 1927.
35 B. Foltmann, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg 35* (1966) 143.
36 B. Foltmann et B. S. Hartley, *Biochem. J. 104* (1967) 1064.
37 B. Foltmann et B. Andersen, *FEBS Letters 17* (1971) 87.
38 K. T. Rasmussen et B. Foltmann, *Acta Chem. Scand. 25* (1971) 3873.
39 N. J. Berridge, *Biochem. J. 39* (1945) 179.
40 C. Alais, *Ann. Technol. Agric. 4* (1955) 113.
41 J. Antonini et B. Ribadeau-Dumas, *Biochimie 53* (1971) 321.
42 H. Holter, *Biochem. Z. 255* (1932) 160.
43 Hs. Nitschmann et W. Lehmann, *Helv. Chim. Acta 30* (1947) 804.
44 Hs. Nitschmann et R. Varin, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 1421.
45 C. Alais, G. Mocquot, Hs. Nitschmann et P. Zahler, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1955.
46 J. C. Fisch, *Nature 180* (1957) 345.
47 Hs. Nitschmann et W. Keller, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 942.
48 H. Mattenheimer et Hs. Nitschmann, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 687.
49 J. Garnier, *Proceedings of the International Symposium on Enzyme Chemistry, Tokyo 1957*, p. 525.
50 R. G. Wake, *Austral. J. Sci. 20* (1957) 167.
51 J. Garnier, G. Mocquot et G. Brignon, *C. R. Acad. Sci. 254* (1962) 372.
52 P. Jollès, C. Alais et J. Jollès, *Biochim. Biophys. Acta 69* (1963) 511.
53 C. Alais, *XIVth International Dairy Congress 2* (1956) 823.
54 P. Jollès, C. Alais et J. Jollès, *Biochim. Biophys. Acta 51* (1961) 309.
55 A. G. Mackinlay, R. Hill et R. G. Wake, *Biochim. Biophys. Acta 115* (1966) 103.
56 C. Alais, *Ann. Biol. Anim. Biochim. Biophys. 3* (1963) 391.
57 C. Alais et G. Novak, *Le Lait 48* (1968) 393.
58 R. Mickelsen et N. L. Fisch, *J. Dairy Sci. 53* (1970) 704.
59 M. L. Larson et J. R. Whitaker, *J. Dairy Sci. 53* (1970) 253.
60 S. Iwasaki, G. Tamura et K. Arima, *Agric. Biol. Chem. 31* (1967) 546.
61 G. H. Richardson, J. H. Nelson, R. E. Lubnow et R. L. Schwarberg, *J. Dairy Sci. 50* (1967) 1066.
62 J. Yu, G. Tamura et K. Arima, *Biochim. Biophys. Acta 171* (1969) 138.
63 M. Ottesen et W. Rickert, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg 37* (1970) 301.
64 W. Rickert, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg 38* (1970) 1.
65 C. Alais et A. Lagrange, *Le Lait 52* (1972) 407.
66 M. Z. Sternberg, *J. Dairy Sci. 54* (1971) 159.
67 T. Oka et K. Morihara, *Arch. Biochem. Biophys. 156* (1973) 543 et 552.
68 C. Alais, *La Science du lait*, 3e édition, SEPAIC, Paris 1974.

The Distinction Between Anti-bases (Electron-pair Acceptors) and Oxidizing Species (Electron Acceptors) *

By Christian Klixbüll Jørgensen
Département de Chimie Physique, Université de Genève, 1211 Geneva 4

Dedicated to Professor Bernard Susz on occasion of his 70th birthday (5.10.74)

Summary

Electron pairs, as first discussed by Kossel and Lewis, are not as easy to identify with coordinative links in bridged halides and complexes with high coordination number. The fractional atomic charges evaluated for approximate wave-functions do not help much in this respect, whereas the classificatory aspects of oxidation states derived from spectroscopic properties and stereochemistry may be significant. The coordination number of uranium (IV) is discussed.

In the time interval between the hydrogen atom model of Niels Bohr sixty years ago and actual quantum mechanics now fifty years old, two ideas were emitted almost simultaneously which influenced all chemists profoundly. Kossel[1] pointed out most of the stable oxidation states of elements outside the transition groups are isoelectronic with noble gases, such as N(−III), O(−II), F(−I), Na(I), Mg(II), Al(III), Si(IV), P(V), S(VI) and Cl(VII) isoelectronic with neon. At the end of each transition group, similar series occur, such as Fe(−II), Co(−I), Ni(0), Cu(I), Zn(II)... now known up to Br(VII) or Yb(II), Lu(III), Hf(IV), Ta(V), W(VI), Re(VII) and Os(VIII) not corresponding to noble gases. In a few instances, even two additional *s*-electrons produce chemically stable series such as Tl(I), Pb(II) and Bi(III). Many crystals containing members of these isoelectronic series with charges from −1 to +3 seem pretty electrovalent, but it cannot be argued that all compounds of this class are ionic. Thus the oxo and fluoro complexes of the high oxidation states look rather covalent, and the negative and zero oxidation numbers of the transition groups are only known with specific ligands such as CO and PF_3. Lewis[2] suggested that all the valence lines connecting two atoms in chemical formulae correspond to electron pairs responsible for the covalent bonding. By the same token as deviations from the coordination number $N = 4$ in carbon compounds are satisfactorily explained by double and triple bonds, it is necessary to introduce one (CH_3^-, NH_3), two (NH_2^-, H_2O) or three (OH^-, HF) lone-pairs to keep the number of adjacent electron-pairs invariantly 4. This classification works admirably for carbon, nitrogen and oxygen compounds but many difficulties occur for N above 4, and extreme cases[3] are oxides, nitrides and carbides cristallizing in NaCl type with six equivalent neighbour atoms and the colourless (or at most, amber-yellow) fluorite-type Be_2C where carbon has $N = 8$.

* Received March 6, 1974.

Subsequently, two parallel theories for *acidities* were developed. Brønsted considered the transfer of a proton as the fundamental reaction,[4] and the solvents capable of shielding acid-base reactions are those where a characteristic acid is constituted by the adduct of one proton with a neutral solvent molecule. Whereas the detailed neighbourhood of H_3O^+ in aqueous solution (as contrasted to crystalline perchlorates and *p*-toluenesulphonates of this cation) is rather uncertain[5] and that such species only subsist for a very short time, a good case of a proton adduct is NH_4^+ in liquid ammonia. Lewis wanted a much more general treatment of acids and suggested that the essential property is their capability of accepting electron pairs donated by bases. Seen from a historical point of view, it was clear that *anhydro-acids* show acidic properties and can neutralize indiscutable bases. Thus, CO_2, SO_2 and OsO_4 can add OH^- increasing N in species such as $HOCO_2^-$, $HOSO_2^-$ and $OsO_4(OH)_2^{-2}$ which may further deprotonate, *e.g.* to CO_3^{-2}. In the symmetric description suggested by Arrhenius of H^+ and OH^- as the characteristic ions in water, NH_3 was also a problem and was later called an anhydro-base. It is clear that a sufficient condition for possibly being an acid according to Lewis but not according to Brønsted is to contain no mobile protons, such as the anhydro-acids, whereas any Lewis base is potentially a Brønsted base being able to add a proton. The common class of bases is the reason why Jannik Bjerrum[6] proposed to call the Lewis acids *anti-bases* being able to neutralize, to react with bases. One may discuss a few marginal cases. Thus, the proton affinity of CO in the gaseous state is not much higher than of krypton or xenon atoms and comparable to diatomic HCl and HI, but it may also be argued that (with exception of H_3BCO) the CO ligands in complexes are Lewis acids rather than bases, accepting *d*-electron density from the central atom. Already Brønsted pointed out that the two related reactions

$$\begin{aligned} 2\,H^+ + 2\,e^- &= H_2 \\ H^+ + H^- &= H_2 \end{aligned} \qquad (1)$$

are the inevitable link between acid-base and redox reactions, inspiring the subversive question whether the electron is a kind of base. Thus, when aqueous acid is neutralized with metallic magnesium, one may argue that crystals containing Mg^{+2} and conduction electrons are a base because of the latter constituent.

The chemists would like to distinguish clearly[7] between electron donors (reducing species) and electron-pair donors (Lewis bases). At one hand, it is perfectly clear that F^- and NH_3 rather belong to the latter category, but present quantum chemistry makes the distinction less clear-cut in many cases. Since Werner introduced the concept *coordination*, it is true that books[8,9] classify complexes according to ligands (such as NH_3, F^-, $P(C_6H_5)_3$ and I^-) which can be recovered, and only very rare examples (O_2, O_2^-, O_2^{-2}; NO^+, NO, NO^-; certain sulphur-containing ligands[10]) do not suggest a well-defined charge of the ligand recovered. However, one should not be trapped by the automatic classification by conditional reflexes, and the reason why ammonia complexes of cobalt(III), rhodium(III) and iridium(III) are thus classified is not the easy recovery of NH_3 but absorption spectra and other low-spin d^6 characteristics. An extreme case of impossible recovery is the discovery by Delépine that iridium compounds deprotonate NH_4^+ in boiling sulphuric acid to dark green $NIr_3(SO_4)_6(H_2O)_3^{-4}$ containing[11,12] one Ir(III) and two Ir(IV) bound to the central nitride known as unidentate ligand in $NOsO_3^-$.

Seen from the point of view of the organic chemist the question how to apply coordination concepts is whether it is a better approximation to leave the Lewis electron pair to the more electronegative partner by heterolytic bond-breaking (H_3CCF_3 to CH_3^+ and CF_3^-) rather than divide the electron pair homolytically (to CH_3 and CF_3 in the example). It would not be practical to consider loosely bound complexes of ammonia and chloride as derivatives of NH_3^+ and Cl, nor bridging chloride as Cl^+. In cases of comparable electronegativity, the two opposite directions of heterolysis (CH_4 to CH_3^+ and H^- or to CH_3^- and H^+; CH_3I to CH_3^+ and I^- or CH_3^- and I^+) can both be defended, producing the ackward question[13] whether pyramidal $Te(CH_3)_3^+$ contains tellurium(IV) like $TeCl_3^+$ (isoelectronic with $SbCl_3$ and $SnCl_3^-$) or tellurium (−II). It is necessary to make a distinction between physical metallicity (being a question of the electric resistivity being roughly independent of the absolute temperature T, or, as in typical metals, proportional to T, but not strongly decreasing like in semi-conductors) occurring not only in most elements and in alloys, but also in stoichiometric compounds[10] such as LaS, ThS, $CuRh_2S_4$ and LaI_2, and the chemical properties characterizing metallic elements. It is well-known that chemical metallicity is a pronounced function of the oxidation state. Thus, Cr(VI) and Mn(VII) are closely similar to S(VI) and Cl(VII) whereas the behaviour of Cr(III) and Mn(II) is analogous to Al(III) and Mg(II) with exception of the absorption spectra and magnetic properties. A typical non-metallic (let us here use the old word metalloïd) characteristic is the chasing away of protons from aqua ligands forming hydroxo and oxo ligands. It is possible[9] to introduce the oxidation state divided with the ionic radius as a parameter to describe, together with pH, the occurrence of these three ligands. The consecutive pK values of protons bound to the same atom differ strongly, such as 17 units between H_3O^+ and H_2O as Brønsted acids in water. The protonated and deprotonated forms of phosphoric acid $P(OH)_4^+$, $OP(OH)_3$, $O_2P(OH)_2^-$ and O_3POH^{-2} have an equidistant series of pK values −3, 2, 7 and 12 showing the influence of adjacent hydroxo ligands. The parameter (z/r) is so high for Cl(VII) and Os(VIII) that only oxo ligands occur in aqueous solution. This description must accept a few exceptions, such as the co-existence of aqua and oxo ligands in $VO(H_2O)_4^{+2}$ and UO_2^{+2}. Quite generally, the central atoms soft in the sense of Pearson[14] such as Cl(I), Br(I), Pd(II), I(I) and Hg(II) have aqua ions more acidic than one would expect from their values of (z/r).

It is well known that water or ammonia coordinated to gold(III) and platinum(IV) have low to moderate pK values readily forming complexes of OH^- and NH_2^-. By the same token, protonated methanol $CH_3OH_2^+$ has an acidity comparable with hydrated protons, and methylammonium $CH_3NH_3^+$ is a marginally weaker Brønsted acid than NH_4^+. The organic chemist would not normally think about these two species as an aqua and ammonia complex of carbon(IV) but there is the important content in this description that other carbonium ions such as $C(C_6H_5)_3^+$ are anhydrous and anhydro-acids by forming the carbinol $(C_6H_5)_3COH$ which would be called a leuko-base in dyestuff chemistry[15]. The molecule $(C_6H_5)_3CCl$ dissolves in organic solvents[7] and reacts with $SbCl_5$ loosing Cl^- to form $SbCl_6^-$. This brings us to an important point of certain molecules functioning as Lewis bases to a point being stretched too much and forming related anti-bases by loosing a halide anion. Thus, acetyl fluoride CH_3COF might react with BF_3 like a multitude of other oxygen-containing molecules such as ketones and ethers, but it actually rearranges to the BF_4^- salt of CH_3CO^+. The analogous formyl cation HCO^+ is not known, as discussed in the beginning.

It is not always easy to make a clear distinction between asymmetric halide bridges and salt formation. In condensed matter (solutions, vitreous and crystalline solids) there is always some other atoms in a given direction, and considerable interest is attached to the rare cases of interatomic distances in the interval between normal chemical bonds and the much longer distances determined by Van der Waals interactions. Such intermediate distances sometimes correspond to strong hydrogen bonds[16] and in other cases to physical metallicity[17]. In analogy to adducts between a Brønsted acid and its corresponding base (such as FHF^-) anti-bases frequently react with fractional amounts of base. Molten aluminium chloride contains $Cl_2AlCl_2AlCl_2$ (this molecule consists of two joined tetrahedra like B_2H_6 but in contrast to rectangular I_2Cl_6 and Au_2Cl_6) and reacts with excess Cl^- to form tetrahedral $AlCl_4^-$ like

the quadratic ICl_4^- and $AuCl_4^-$. However, with a smaller amount of Cl^-, the $Al_2Cl_7^-$ formed probably has one chloride bridge isosteric with $S_2O_7^{-2}$. In aqueous solution, it is obvious that the number of ligands either increases or stays constant as a function of increasing concentration of the free ligand. This statement is less clear-cut in molten salts. Thus, the absorption spectrum of UCl_4 in aluminium chloride gives the impression of the chromophore $U(IV)Cl_8$ compatible with bridged species such as $U(Cl_2AlCl_2)_4$ or $U(ClAlCl_3)_8$. This bridging may be compared with the pink modification of $U(H_3BH)_4$ syncrystallized in hafnium(IV) borohydride[18] whereas green undiluted $U(BH_4)_4$ has $N = 14$. Other examples of high coordination number of uranium(IV) is $N = 16$ in the cyclopentadienide $U(C_5H_5)_3Cl$ and the cyclo-octatetraenide $U(C_8H_8)_2$. When CsCl is added to the solution in Al_2Cl_6 having $N = 8$, *N decreases* to six in octahedral UCl_6^{-2}.

Other instances of a partly neutralized anti-base are $FXeFXeF^+$ (a symmetric, bent adduct[19] of XeF^+ and XeF_2) and recently[20] detected $FKrFKrF^+$. When preparing salts such as $XeF^+SbF_6^-$ or $XeF^+TaF_6^-$ it is never certain before the crystal structure is known whether halide-bridging such as XeFTa occurs. Actually, dinuclear anions such as $F_5SbFSbF_5^-$ and the corresponding platinum(V) fluoro complex are also cases of partly neutralized anti-bases, and the reaction between gaseous PtF_6 and Xe reported by Bartlett in 1962 is now known to produce a mixture of $XeF^+PtF_6^-$, $XeF^+Pt_2F_{11}^-$ and $Xe_2F_3^+PtF_6^-$.

Like high external pressure, the choice of non-aqueous solvents can be seen from the electron transfer spectra[21] to decrease the MX distance[22] in octahedral MX_6^{+z-6}. Whereas the mixed chloro-bromo complexes $UCl_{6-x}Br_x^{-2}$ can be studied in nitromethane[23] it was previously thought that UF_6^{-2} could not exist. Crystalline double fluorides[24] with the stoichiometry A_2UF_6 are fluoride-bridged with $N = 8$ or 9. However, tetra(alkyl)ammonium fluoride in propylene carbonate[25] dissolves UF_4 as UF_6^{-2}. The success of this solvent is partly connected with decreased U—F distances and partly by the absence of hydrogen bonding between the solvent and the rear side of the fluoro ligands. A comparable situation is known with lanthanide MCl_6^{-3} which were previously known in solution mixtures of acetonitrile and succinonitrile[26] and in highly hygroscopic salts of large organic cations, but which have now turned up to exist[27,28] in the cubic crystal Cs_2NaMCl_6.

Though more or less approximate quantum-mechanical calculations are not in particularly good shape for polyatomic molecules and ions, at least it has been made clear that the distinction between coordinative (dative) and conventional covalent bonds does not depend on an objective property of the individual wave-function. The question is not here the mode of formation (say BF_3 reacting with F^- or NH_3) or way of dissociation of a complex, but the static properties of the groundstate. In the same way as the *preponderant electron configuration*[10] serves to define the (spectroscopic or conditional) oxidation state, one may look for higher-type properties in the sense of Bertrand Russell. It cannot be argued that a complex such as H_3BNH_3 in an absolute sense contains B^- and N^+ though the molecule is the final result of a perturbation of moving one proton from one carbon nucleus to the other in ethane. This can, at most, counteract the usual tendencies toward distribution of fractional atomic charges in the same way as CO tends toward C^- and O^+ in order to retain the triple bond known from the isoelectronic nitrogen molecule, or cristalline GaAs a tendency toward Ga^- and As^+ in order to remain analogous to Ge. In both cases, the atoms in the actual groundstate are roughly neutral, whereas the isoelectronic BF molecule and solid CuBr have the charge separations expected from relative electronegativity[29]. Daudel[30] also agrees that the classification of H_3BNH_3 as a coordination complex is a higher-type property based on the optimized probability for the presence of two electrons in spatial regions called "loges". This recognition of moderate fractional atomic charges (even after inclusion of the Madelung potential[10,29]) makes the distinction between electron-pair donors and reducing electron donors difficult. The other way round, it is clear to the chemists that certain anti-bases are not oxidizing electron acceptors to any significant extent, *e.g.* boron(III) and aluminium(III) compounds. This argument should not be swept under the rug in the general acceptation of most central atoms having accessible empty orbitals producing affinity for ligands and oxidizing character.

Recently, Jannik Bjerrum[31] suggested to compare anti-bases with their adducts with an electron pair, somewhat in analogy to corresponding Brønsted acids acids and bases differing by a proton. Some such pairs are fairly straightforward, such as I^+ and I^- or the simplest conceivable, H^+ and H^-. Many oligo-atomic systems change stereochemistry to a large extent, such as planar SO_3 and pyramidal SO_3^{-2}; B_2H_6 with two hydride bridges* compared with $B_2H_6^{-2}$ isosteric with ethane; tetragonal-pyramidal $Mn(CO)_5^+$ considered part of octahedral $Mn(CO)_5X$ compared with trigonal-bipyramidal $Mn(CO)_5^-$. It is typical[10] for sulphur, chlorine and all the post-transition group elements that the oxidation number has the same parity as the atomic number, or said in other words, the corresponding gaseous ion contains an even number of electrons. The same is true for some of the last transition group elements, such as palladium and gold. These changes two electrons at a time are frequently accompanied[13] by characteristic changes in N and symmetry.

Several attempts[31,32] have been made to correlate formation constants of complexes in aqueous solution

* This is less unexpected than the perovskite $BaLiH_3$ containing each hydride bound octahedrally to two lithium (I) and four barium (II).

with the hard and soft character of the anti-bases and bases according to Pearson[14]. Among the bases, OH^- does not possess a well-defined position like hard F^- or soft I^-, RS^- and R_3P. As far as goes H^+_{aq} as anti-base, it is rather on the soft side, having high affinity to CN^- and even more so to CH_3^- and H^- (the latter anion is an interesting case of a soft ligand without possibilities for back-bonding to discrete, empty orbitals. Like phosphines and PF_3, it may be a case[33] of continuum effects, which also show up as decreased ionization energies measured in photo-electron spectra[34]). This interpretation needs the lower pK of HCl than HF and of H_2Te and H_2S than of H_2O to be explained by specific solvation effects on the deprotonated anions.

Many authors speak about electrons as if they have a specific attraction making them occurring in pairs. There is the truth in this statement that the high values of S for a large number q of electrons [the possible total spin quantum number being $S = 0, 1, 2, 3 \ldots (q/2)$ for even q and $S = {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2, \ldots (q/2)$ for odd q] are not known in practice. Already in the gaseous lithium atom, the lowest level with $S = {}^3/_2$ (belonging to the configuration $1s2s2p$) though metastable is high up in the continuum above the groundstate of Li^+. However, in systems containing two or more orbitals with identically or approximately the same energy (as is true for C_2^+, O_2 and most transition-group compounds) containing 2, 3, ... electrons, but two less than the maximum, the spin-pairing energy originating in interelectronic repulsion[29,33] produces the *lowest* energy for the highest S compatible with the occupation of the degenerate orbitals. Organic molecules (with exception of $C(C_6H_5)_3$ and $[(CH_3)_3C]_2NO$ and related species) contain an even number of electrons and show $S = 0$ either because they have low symmetry without degenerate frontier orbitals or because there is a large gap between the highest filled and the lowest empty orbitals, as is the case for methane. This fact cannot be translated to a tendency of chemical bonds each corresponding to a definite pair of electrons, and it is much more important that the standard form of recoverable ligands normally has $S = 0$ than that it contains definite lone-pairs able to coordinate, though it is true that photo-electron and electron transfer spectra[21] frequently show ionization or excitation energies of orbitals essentially being lone-pairs. Recently, ten different dilemmas and paradoxes in quantum chemistry[35] were discussed with particular emphasis on possible restrictions on the validity of the Copenhagen interpretation. Though the most appropriate object for quantum mechanics has remained the structure of line spectra of monatomic entities, there is no doubt that the understanding of chemical bonding hesitantly starts at a primitive but promising level.

Acknowledgements. The present paper is the last by the writer before his translocation to Département de chimie minérale et analytique. The writer would like to express his gratitude for having been selected as a successor to Professor Susz and also for the most pleasant five years in the Département de chimie physique, where all the five sub-departments are so different and do so much to promote the development of the individual scientist.

References

1 W. Kossel, *Ann. Physik 49* (1916) 229.
2 G. N. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc. 38* (1916) 762.
3 C. K. Jørgensen, *Chimia 25* (1971) 109.
4 R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Chapman and Hall, London 1973.
5 H. Zimmermann, *Chimia 23* (1969) 363.
6 J. Bjerrum, *Naturwiss. 38* (1951) 461.
7 V. Gutmann, *Chemische Funktionslehre*, Springer-Verlag, Wien 1971.
8 F. Hein, *Chemische Koordinationslehre*, Hirzel, Zürich 1950.
9 C. K. Jørgensen, *Inorganic Complexes*, Academic Press, London 1963.
10 C. K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin 1969.
11 C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand. 13* (1959) 196.
12 M. Ciechanowicz, W. P. Griffith, D. Pawson, A. F. Skapski and M. J. Cleare, *Chem. Comm.* (London) *1971*, 876.
13 C. K. Jørgensen, *Chem. Physic. Letters 3* (1969) 380.
14 R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 3533.
15 P. Rys and H. Zollinger, *Leitfaden der Farbstoffchemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
16 J. C. Speakman, *Structure & Bonding 12* (1972) 141.
17 F. Hulliger, *Structure & Bonding 4* (1968) 83.
18 E. R. Bernstein and T. A. Keiderling, *J. Chem. Physics 59* (1973) 2105.
19 F. O. Sladky, P. A. Bulliner and N. Bartlett, *J. Chem. Soc.* (A) *1969*, 2179.
20 R. J. Gillespie and G. J. Schrobilgen, *Chem. Comm.* (London) *1974*, 90.
21 C. K. Jørgensen, *Progress Inorg. Chem. 12* (1970) 101.
22 C. K. Jørgensen, *J. Inorg. Nucl. Chem. 24* (1962) 1587.
23 C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand. 17* (1963) 251.
24 R. A. Penneman, R. R. Ryan and A. Rosenzweig, *Structure & Bonding 13* (1973) 1.
25 J. L. Ryan, J. M. Cleveland and G. H. Bryan, *Inorg. Chem. 13* (1974) 214.
26 J. L. Ryan and C. K. Jørgensen, *J. Physic. Chem. 70* (1966) 2845.
27 L. R. Morss, M. Siegal, L. Stenger and N. Edelstein, *Inorg. Chem. 9* (1970) 1771.
28 R. W. Schwartz and N. J. Hill, *Trans. Faraday Soc. (II) 70* (1974) 124.
29 C. K. Jørgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London 1962.
30 F. Gallais and R. Daudel (editors), *La Nature et les Propriétés des Liaisons de Coordination*, Colloques Internationaux du CNRS n° 191, Paris 1970.
31 J. Bjerrum, *Fysisk Tidsskrift* (Copenhagen), *71* (1973) 113.
32 S. Ahrland, *Structure & Bonding 5* (1968) 118 and *15* (1973) 167.
33 C. K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1971.
34 C. K. Jørgensen, *Adv. Quantum Chem. 8* (1974) 137.
35 C. K. Jørgensen, *Theoret. Chim. Acta 34* (1974) 189.

Kurze Mitteilungen

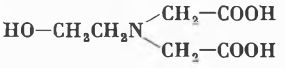
Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen, Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen).

Stability and Hydrolysis Constants of N-Hydroxyethyliminodiacetates of the Rare Earths*

Summary

The stability constants for the 1:1 and 1:2 complexes formed between the tetradentate ligand N-hydroxyethyliminodiacetate (HIMDA) and the rare earth ions have been determined at 20°C and at a metal concentration of 0.1 M. The hydrolysis of the 1:2 complexes has been investigated at 20°C in 0.15 M rare earth solutions; the protonation constants of the $M(HIMDA)_2OH^{2-}$ complexes have approximately the same values between La and Gd, but decrease strongly from Gd through Lu.

A large number of complexes of the tetradentate ligand N-hydroxy-ethyliminodiacetate (HIMDA) were investi-



HIMDA acid

gated and their formation constants reported[1,2]. With the rare earths M^{3+} stable complexes $[M(HIMDA)]^+$ and $[M(HIMDA)_2]^-$ are formed. Their formation constants at 25°C and at ionic strenth 0.1 (KNO_3) are known[3].
The hydrolysis of some 1:1 and 1:2 bivalent metal HIMDA complexes[1], of the 1:2 uranium(IV) complex[4], as well as the formation[5] of [La(HIMDA)OH] were studied by Martell and coworkers.
In connection with a series of papers dealing with NMR studies of rare earth polyaminocarboxylates[6], we have determined by *p*H titration, at high concentration, the formation constants of their 1:1 and 1:2 HIMDA complexes and the protonation constants of their ternary complexes $[M(HIMDA)_2OH]^{2-}$.

Experimental**

Syntheses. HIMDA acid was prepared by hydroxyethylation of the Na-imino-diacetate (Fluka) with ethylene oxide[8], and recrystallised twice from hot water.

Measurements. Potentiometric titration curves were obtained with a Compensator E 388, fitted with a combined glass-calomel Microelectrode EA 125 U; the sample solutions were placed in a 5 or 20 ml cell EA 876 equipped with a thermostatic jacket (20.00 ± 0,02 °C), and the titrant added with a Microburette E 457 under CO_2 free nitrogen (Metrohm equipment). The *p*H standardization was done by titration of HNO_3 with KOH (μ = 1, KNO_3; adopting a pK_t value of 13.94[9]). K_{ML} and K_{ML2} were established by titration of a $K[M(HIMDA)_2]$ solution with HNO_3 4M (metal concentration at 50% titration = 0.1M), and K^H_{ML2} by titration of a similar solution with carbonate free KOH 0.7M[10] (metal concentration at 50% titration = 0.15M). The $K[M(HIMDA)_2]$ solutions were prepared by adding KOH to the stoichiometric mixture of rare earth nitrate and KH(HIMDA). Each experiment was run at least twice.

Calculations. The simultaneous calculation of several stability constants from the titration curve was carried out according to the VARIAT programme with the approximate constants introduced as initial values. The subprogrammes NEWRAP[11] and APPROX[12] evaluate the theoretical quantities of base or acid required to obtain the *p*H values measured in the sample during titration.

APPROX is an adaptation of the programme described by Perrin and Sayce[13]. The metal and ligand concentrations are calculated with the recurrent equations (1) and (2) without accounting for the formation of complexes in the initial approximation.

$$[M_{a+1}] = [M_a] \sqrt{CM_{exp}/CM_{cal}} \quad (1)$$

$$[L_{a+1}] = [L_a] \sqrt{CL_{exp}/CL_{cal}} \quad (2)$$

CM, CL: total concentration of the metal (ligand),
$[M_a]$, $[L_a]$: approximate value for the free metal (ligand) concentration.

Table 1. Formation and protonation constants of N-hydroxyethyliminodiacetate (I.) rare earths complexes at 20°, and high concentration (log K^H_1 = 8.79, log K^H_2 = 2.44*)

M^{3+}	log K_{ML}** ± 0.2	log K_{ML2}***	log K_{ML2}**** ± 0.03
La	7.6	5.63 ± 0.03	10.56
Ce	7.9	6.22 ± 0.03	10.50
Pr	8.0	6.63 ± 0.03	10.52
Nd	8.1	6.94 ± 0.03	10.75
Sm	8.4	7.49 ± 0.03	10.62
Eu	8.3	7.72 ± 0.03	10.64
Gd	–	–	10.72
Tb	8.2	7.95 ± 0.05	10.48
Dy	8.2	7.96 ± 0.05	10.18
Ho	8.2	7.95 ± 0.05	10.08
Er	8.3	7.79 ± 0.05	9.73
Tm	8.5	7.79 ± 0.05	9.34
Yb	8.5	7.71 ± 0.05	9.12
Lu	8.6	7.83 ± 0.05	9.04
Y	8.1	7.70 ± 0.05	10.15

* $K^H_1 = [HL]/[H][L]$ and $K^H_2 = [H_2L]/[H][HL]$, with μ = 1 (KNO_3)
** $K_{ML} = [ML]/[M][L]$, with $[M]_{total}$ = 0.1 M
*** $K_{ML2} = [ML_2]/[ML][L]$, with $[M]_{total}$ = 0.1 M
**** $K^H_{ML2} = [ML_2]/[ML_2OH][H]$, with $[M]_{total}$ = 0.15 M

* Received September 13, 1974.
** For more details refer to the Ph. D. thesis of F. Chastellain[7].

Results and discussion

The results which were calculated for the HIMDA protonation constants, the rare earth-HIMDA 1 : 1 and 1 : 2 formation constants, and the $[M(HIMDA)_2OH]^{2-}$ protonation constants are listed in the Table.

The formation constants of $[M(HIMDA)]^+$ determined in concentrated solutions are smaller by 0.45 to 0.84 log K unit for the light rare earths and by approximately 0.9 unit for the heavy rare earths with respect to those[3] determined at an ionic strength of 0.1. Though the absolute values of the stability constants are not comparable, the media being too different, the relative change in the stability along the rare earth series is maintained. Thompson and Loraas[3] admit that HIMDA is tetradentate in these complexes with the hydroxyethyl group coordinated to the metal.

The formation constants of $[M(HIMDA)_2]^-$ are smaller by at most 0.32 log K unit with respect to those established in dilute solution. They increase steadily with the charge density of the cation from lanthanum to dysprosium (2.33 units) and decrease from dysprosium to ytterbium as the result of steric hindrance.

The protonation constants of the ternary complexes $[M(HIMDA)_2OH]^{2-}$ may be classified into two groups. In the first group (La to Gd) the constants vary less than 0.2 log K unit, while for the second group (Tb to Lu) they decrease by 1.7 unit. Gupta and Powell[14] showed a similar decrease of the protonation constants of $[M(HEDTA)OH]^-$, where HEDTA = hydroxyethylethylenediaminetriacetate, in the middle of the rare earth series. In both cases it is not possible to decide whether the reacting proton is exchanging with a coordinated hydroxyethyl group, or a coordinated water molecule.

We acknowledge the generous support of the Fonds national suisse de la recherche scientifique through grant 2.0490.73.

F. Chastellain and André E. Merbach

Institut de chimie minérale et analytique
Université de Lausanne, Place du Château 3,
CH-1005 Lausanne

Bibliography

1 S. Chaberek Jr., R. C. Courtney and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 5057.
2 G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider and H. Senn, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 1147.
3 L. C. Thompson and J. A. Loraas, *Inorg. Chem. 2* (1963) 594.
4 G. H. Carey and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 32.
5 R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. Chaberek Jr., and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 2121.
6 Part I: A. Merbach and F. Gnägi, *Chimia 23* (1969) 271; Part II: A. Merbach and F. Gnägi, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 691; Part III: F. Chastellain and A. E. Merbach, to be submitted to *Helv. Chim. Acta*.
7 F. Chastellain, Ph. D. Thesis No. 176, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1974.
8 J. P. Quinche, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 1073.
9 M. S. Harned and W. J. Hamer, *J. Amer. Chem. Soc. 55* (1933) 2194; R. Näsänen and P. Meriläinen, *Suomen Kemistilethi B 33* (1960) 229.
10 J. E. Powell and M. A. Hiller, *J. Chem. Educat. 34* (1957) 330.
11 T. Kaden and A. Zuberbühler, *Talanta 18* (1971) 61.
12 Y. Gfeller, Ph. D. Thesis No. 175, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1974.
13 D. D. Perrin and I. G. Sayce, *Talanta 14* (1967) 833.
14 A. K. Gupta and J. E. Powell, *Inorg. Chem. 1* (1962) 955.

The Hydroformylation of 2-Pentene-5,5,5-d_3*

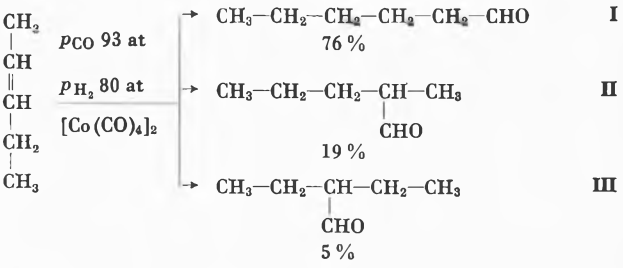
Summary

In the title reaction, at low p_{CO} (5 at), rapid isomerisation of the substrate occurs and a random distribution of deuterium in the reaction products has been found. At 100 at p_{CO}, about $^2/_3$ of *n*-hexanal arises from formylation at position 1 and $^1/_3$ from formylation at position 5.

In the cobalt catalysed hydroformylation of 2-pentene [mixture of *cis* (43 %) and *trans* (57 %) isomers] under conditions in which no isomerisation of the olefinic substrate can be detected[1], 76 % of *n*-hexanal, 19 % of 2-methylpentanal and 5 % of 2-ethylbutanal are obtained (Scheme 1).

In principle *n*-hexanal can be formed by attack of CO either at position 1 or 5 and 2-methylpentanal can be formed by attack of CO either at position 2 or 4, but up to now these alternatives have not been investigated.

This aspect of hydroformylation is possibly connected with isomerisation of the olefin-catalyst complex[3, 2] which might influence the isomeric composition of the reaction products and has therefore not only theoretical but also practical interest. In order to monitor the formation of *n*-hexanal from 2-pentene, hydroformylation of 2-pentene-5,5,5-d_3 was investigated at low and high carbon monoxide partial pressure[5]. The content and distribution of deuterium in the reaction products was investigated by mass and nmr spectroscopy.



* Received September 16, 1974

Table 1. Hydroformylation of 2-pentene-5,5,5-d_3[a] at different CO partial pressures
[Olefin (2 g); $[Co(CO)_4]_2$ (0.3 g); mesitylene (20 ml); p_{H_2} 100 at; temperature 100°C]

p_{CO}(at)	Reaction Time (hrs.)	Carbonyl compounds yields, %[c]	Pentane, yield, %[c]	Aldehydes	Distribution	
				I	II	III
5.5	2	76	22	70	25	5
100	4.5	85	4	75	19	6
400[b]	6	79	2	59	29	12

[a] 58% *trans*, 42% *cis*
[b] 0.9 g $[Co(CO)_4]_2$ were used
[c] Determined by g.l.c.

The reaction was carried out as previously described[1] and gave the results reported in Table 1. As it is already known, the percent of linear isomer increases with increasing p_{CO} from 5.5 to 100 at[1], but remarkably at 400 at p_{CO} it is smaller than at 100 at.

The deuterium content of the reaction products mixture was determined by mass spectroscopy on the anilide derived from *n*-hexanal, *via* *n*-hexanoic acid, and is compared in Table 2 with that of the starting 2-pentene.

Table 2. Deuterium content (%)[a] in the n-hexanoanilide

p_{CO}	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	D.N.[b]
5.5	1.5	1.7	10.0	80.0	5.9	0.8	0.2	2.90
100	2.1	0.5	4.3	91.8	~ 0	1.2	0.1	2.91
Initial pent-2-ene	2.2	0.3	2.3	95.4	–	–	–	2.91

[a] Value uncertain to ± 2%
[b] D.N. = average number of deuterium atoms per molecule

The results show that at low partial pressure of CO, relatively high intermolecular deuterium/hydrogen transfer takes place, while at high CO partial pressure it is much lower. In no case was a decrease of total deuterium content noticed, showing that practically no exchange between deuterium of the substrate and gaseous hydrogen takes place.

The methyl esters of the acids obtained from the aldehydes by an already described procedure[4] were separated by g.l.c. and analysed by nmr [in the presence of $Eu(dpm)_3$] to determine the average deuterium content at each carbon atom of the 2-pentene backbone.

In Table 3 the results obtained for the esters derived from deuterated *n*-hexanals are reported.

The spectrum of the products obtained at low partial pressure of CO shows no resolved signals and the deuterium location approximates a random distribution. On the contrary, for the product obtained at high partial pressure of CO, the signals are well resolved. As the intensity of the signal of the methyl group corresponds to 1 proton, the amount of aldehyde formed by formylation at position 1 of the starting olefin is about twice as large as the one arising from formylation at position 5*. The formylation rate at position 5 is higher than that at each of the three positions 2,3 or 4. This confirms that, probably for steric reasons, the catalytic complex largely prefers the two terminal positions of the substrate. Assuming that the catalyst migration along the substrate backbone occurs by an 1,2-hydrogen shift[8], the fact that, within the limits of errors, no deuterium has been found at position 4 of the ester indicates that the catalytic complex migrates along the substrate backbone substantially only once before formylation occurs. This is also confirmed by the rather low deuterium content found for the methylene group at position 5. The percent of deuterium at position 2 in the ester is also in line with this interpretation.

This work confirms that the identical isomeric composition of the reaction products formed at low p_{CO} starting with terminal or internal olefins depends on the fact that, at low p_{CO}, isomerisation of the olefin-catalyst complex is much faster than hydroformylation.

Table 3. NMR-analysis of methyl *n*-hexanoate: mean number of hydrogen atoms at each carbon atom[a]

p_{CO} (at)	CH_3—	CH_2—	CH_2—	CH_2—	CH_2—	COOR
5.5	1.91	1.63	1.66	1.40	1.40	–
100	1.04	1.91	2.00	1.53	1.53	–
Calculated for a product resulting from attack of CO at position 1 of the substrate[b]	0	2	2	2	2	–
Calculated random distribution	2.18	1.45	1.45	1.45	1.45	–

[a] Values uncertain to ± 5%
[b] Only one isomerisation step

* Similar results were briefly reported for the 1-butene-4,4,4-d_3 hydroformylation by M. Bianchi, U. Matteoli and F. Piacenti at a recent meeting (International Symposium on Metals in Organic Chemistry, Venice, 2 to 5 September, 1974).

The different isomeric composition of the reaction products starting with 1-pentene and 2-pentene[1] at high p_{CO} (100 to 400 at) is in keeping with the competition between formylation and olefin-catalyst complex isomerisation occurring, under high p_{CO}, at similar overall rates.

As previously stated[5] the above mentioned differences in hydroformylation at low and high p_{CO} are probably connected to the existence of an equilibrium, influenced by p_{CO}, between different catalytic complexes.

We are continuing our investigation in order to clarify the structure of the catalytic complexes prevailing at high and low p_{CO} respectively and the factors influencing the rate of isomerisation of the catalyst-substrate complex and hence the isomeric composition of the hydroformylation products.

Denis A. von Bézard, Giambattista Consiglio and Piero Pino

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Technisch-Chemisches Laboratorium
Universitätstrasse 6, 8006 Zürich
Switzerland

Literature

1 F. Piacenti, P. Pino, R. Lazzaroni, M. Bianchi, *J. Chem. Soc.* (C) *1966*, 488.
2 F. Piacenti, S. Pucci, M. Bianchi, R. Lazzaroni, P. Pino, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 6847.
3 C. P. Casey, C. R. Cyr, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 2240.
4 P. Pino, S. Pucci, F. Piacenti, G. Dell'Amico, *J. Chem. Soc.* (C) *1971*, 1640.
5 P. Pino, F. Piacenti, P. P. Neggiani, *Chem. Ind.* (London) *1961*, 1400.

Vortragsreferate

Institut de Chimie Physique Lausanne

5. Juni 1974

Werner F. Schmidt (Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Strahlenchemie, 1 Berlin 39, West Germany)

Dynamics of Excess Electrons in Liquid Hydrocarbons

The investigation of excess electrons in liquids began over 100 years ago with the experiments by Weyl on the dissolution of alkali metal in liquid ammonia (Lille 1863) and the formation of stable solvated electrons

$$Na \xrightarrow[NH_3]{} Na^+_{am} + e^-_{am}$$

About 100 years later solvated electrons were discovered in the pulse radiolysis of water (1962 Hart, Boag; 1963 Keene):

$$H_2O \xrightarrow[\text{radiation}]{\sim\sim} H_2O^+_{hydr.} + e^-_{hydr.}$$

At the same time studies on the physical properties of excess electrons in liquid rare gases began and due to the simple structure of atomic liquids the physical state of the electron in these liquids is pretty well understood. Recently the electronic properties of disordered or amorphous materials have received increasing attention by physicists and chemists. Especially electronic conduction processes in glasses (Orshinsky effect) have stimulated many theoretical and experimental investigations.

The investigation of electronic conduction in liquid hydrocarbons has become possible only during the last five years. For several decades the motion of charge carriers in liquid hydrocarbons, especially n-hexane, has been investigated, however, the scatter of the results was tremendous and no consistent picture on the nature of the charge carriers evolved. With the advancement of electronic and chemical experimental techniques the observation of excess electrons in highly purified liquid hydrocarbons became possible.

Since liquid hydrocarbons in the pure state are perfect insulators, some external influence (high field, radiation) has to be applied in order to bring the material into a conducting state. We produce charge carriers by ionizing the liquid with a short burst of X-ray bremsstrahlung from a 15 MeV linear electron accelerator. After the X-ray pulse a uniform distribution of excess electrons and positive charge carriers exists between the plates of a conductivity cell. Under the influence of the applied electric field the charge carriers move towards the respective electrodes and if no recombination occurs all carriers will reach the electrodes and the insulating state of the liquid is restored again. The drift velocity of the charge carriers v in the electric field is proportional to the electric field strength F and the proportionality constant is called mobility

$$v = \mu \cdot F$$

The drift velocity is measured by observing the decay of the radiation induced current after the pulse. Since the mobility of excess electrons is generally greater than that of ionic species the current decays first fast due to neutralization of the electrons on the positive electrode and then solwer due to the ions. Drift times are obtained from the breaks in the decay curve.

The magnitude of the mobility is a measure of the interaction of the excess electrons with the molecules of the liquid.

Although excess electron mobilities have been measured for a number of liquids we should like to concentrate on the first two members of the alkanes: liquid methane and liquid ethane.

In liquid methane at $T = 110$ °K an excess electron mobility of $\mu = 400$ cm^2 V^{-1} s^{-1} was measured while in liquid ethane the mobility at $T = 200$ °K was 0,8 cm^2 V^{-1}s^{-1}. The temperature coefficient of $\mu_{el}(CH_4)$ is negative while in liquid ethane the mobility increased with temperature with an activation energy of 2 kcal/mole.

An interesting behavior was observed at higher field strengths. While in liquid methane the mobility $\mu = v/F$ decreased above 1,5 kV cm^{-1} in liquid ethane we found an increase of μ above 50 to 80 kV cm^{-1}.

These observations are consistent with a model depicting the excess electron in liquid methane as delocalized. It can be described quantummechanically as a plane wave which is scattered by methane molecules. On the contrary the excess electron in liquid ethane is localized in traps formed by the liquid and the motion proceeds by jumps from one trap to another.

The reasons for this different behavior of excess electrons in methane and ethane are not known and more detailed investigations and theoretical hypothesis are necessary to come to a firm understanding of excess electrons in these special disordered systems.

Summarized by the author

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne

19. Juni 1974

Dr. Kurt W. Egger (Amt für Umweltschutz und Lebensmittelkontrolle der Stadt Bern)

Polar-concerted Reactions in the Gas Phase

Gas Phase thermochemical and kinetic studies have widely been used particularly in organic reaction kinetics to obtain quantitative information about the entropy changes, energetics etc. involved in particular reactions with both apparent partial or complete bond breaking and bond making in the transition state[1].

In the last ten years we have become particularly interested in the studies of the kinetics and the mechanisms of "polar-concerted" i.e. "concerted" reactions with a more or less pronounced polar character[2].

The term "concert" is used in its original meaning[3], i.e. "two or more bonds are made or broken simultaneously" whereby "bonding of the reactive sites is maintained throughout".

The original proposition by Woodward and Hoffmann[4] that orbital symmetries are conserved in concerted reactions has often be wrongly interpreted in the dogmatic sense that reactions in which orbital symmetry is *not* conserved, cannot be concerted or that "concert" should be equaited with "allowed". In other words: "Orbital symmetry is conserved in some but not all concerted reactions and not conserved in some but not all nonconcerted reactions".[5]

It has been shown, that transition states of cycloaddition reactions e.g. are in general likely to be nonsymmetric, i.e. we are dealing with a non-synchroneous process but not necessarily with a non-concerted (stepwise) reaction mechanism[6].

It should be remembered, that orbital symmetry restrictions are a consequence of covalent bonding and therefore tend to be obliterated upon introducing ionic character into the reacting species. For the time being it then appears reasonable to abstain from orbital symmetry considerations in the discussion of "polar-concerted" reactions, until MO-considerations will provide a solid basis for the proper treatment of "polar" effects.

Heteropolar—Homopolar Bond Breakage

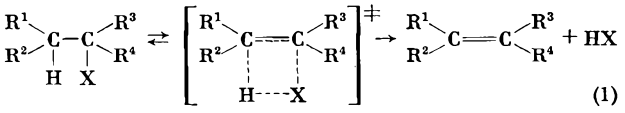
The energy price for complete heteropolar bond breakage is much higher than for homopolar breakage whereby heteropolar bond dissociation energies decrease with increasing polarity of the bond while the opposite is true for the homopolar bond dissociation energies[7]. Partial homopolar bond breakage in gas phase then always requires much less energy than breaking the bond heteropolarly to the same extent. Considering non concerted two-step mechanism for cyclic compounds e.g. the formulation of a *true* "zwitterion" in the gas phase is then *a priori* a much less realistic concept compared with the concept of biradicals, which has been shown to be a valid working model both on entropic and energetic grounds[1].

It can therefore be concluded, that in the gas phase two-step nonconcerted mechanisms are much less likely to occur with polar reactions compared to homopolar processes.

The relative extent of bond breakage and bond formation and the question of stabilization effects e.g. *via* electron delocalization involving neighboring groups or atoms plays an important role.

We therefore were particularly interested in obtaining evidence for pronounced substituent effects in concerted reactions believed to generate a transition state with a significantly larger polar character compared to the ground state molecules. In this respect it is important to realize, that the available data for homopolar synchronous concerted processes show only very small—if any—substituent effects.

Alkylhalides



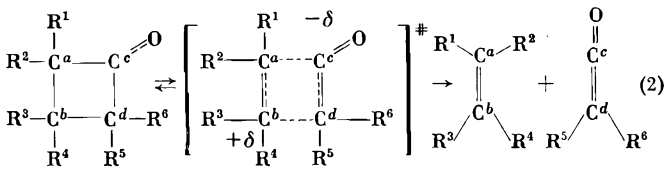
(1)

Table 1. Stabilizing Effects in HX-Eliminations (taken from reference 8) in kcal mole^{-1}

Substituent	Alkyl	Vinyl	Phenyl	Alkoxy	MeCO	Cl
$C^{+\delta}$-Center	5.5±0.9	8.2±3	12.9±1.2	20.2±0.4	6.0±2	1.2±1
$C^{-\delta}$-Center	1.5±04	1.5±1			4.8	−2.9

On the basis of the available kinetic data for more than one hundred individual reaction systems of the type (1) the quadrupolar nature of this orbital symmetry "forbidden", polar-concerted process is well documented with the observed substituent effects which are incremental, i.e. additive[8] and operating on both carbon centers with either a positive or a negative charge in the transition state. This is perfectly in line with the observations[9] that gas phase anions are stabilized by adjacent alkyl groups rather than "destabilized" as has been assumed from liquid phase data (overriding solvent effects). The observed stabilization effects, considered to originate from a "polarizability"-stabilization i.e. partial dissipation of the charge into the substituent, are summarized in table 1.

Cyclobutanones



(2)

One of the most interesting features of the reaction is the fact, that diolefins like cyclopentadiene exclusively add to ketenes in a $_{\pi}2_{s}+_{\pi}2_{a}$ fashion to the exclusion of any 2+4 addition expected on orbital symmetry considerations for non polar ground states.

The relevant experimental data[10,11] can be used to draw the following conclusions:

- While the data for the hydrocarbon analogues can be consistently interpreted with the formation of a biradical intermediate, the cyclobutanones proceed in general *via a* polar-concerted mechanism.
- Substituents can bring about a "switch" in mechanism through stabilizing effects. Depending on the structure of the molecule, either "radical" or "ionic" stabilization energies are predominant. Based on the experimental data the following stabilization energies are calculated:

Table 2. Stabilizing Effects in Ketene Elimination from Cyclobutanones

	Alkyl	Vinyl	Alkoxy
+ Center	3	11	11,5
− Center	0	4,6	

- The substituent effects are negligible on the carbon center *c*, small for carbon center *a*, and very large for the carbon atom *b*. This is taken to mean, that carbon center *b* evolves with a significant positive charge in the transition state, the countercharge residing predominantly with the carbonyl center. We have used the term "quasi-zwitterionic" transition state[10] to represent this apparent dipolar character.

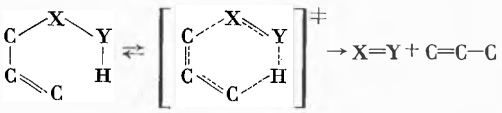
Conclusions

The kinetic parameters and mechanistic information observed for the reactions discussed can indeed be taken as evidence for "polar-concerted" mechanisms. The amount of the charge densities of the reactive centers directly involved in the formation of transition states varies as expected on the basis of relatively simple electrostatic, polarity and polarizability considerations. The observed quantitative substituent effects are incrementally additive, i.e. 2 substituents bonded to the same center excercise twice the effect of only one substituent.

For concerted reactions in the gas phase with a significant polar character the concept of "polarizability stabilization" provides both qualitatively and quantitatively a very useful predictive tool.

N-Allyl, N-Alkylamines

The kinetics and thermochemistry of a series of 6-center addition-elimination reactions of the general type



(3)

where X = CH_2, NH, O, CO and Y = CR_2, O have been investigated by various people using a variety of methods. Depending on the heteroatoms present and the structure of the molecule these reactions show a more or less pronounced polar character. We have particularly been involved with studies of the N-allyl substituted, N-alkylamines[12–14], the results of which can be summarized as follows:

- The substituent effects are in general smaller than for either alkylhalides or cyclobutanones which is indicative of a less polar character of the processes.
- The vinyl substituent effect on the presumably positively charged carbon center, adjacent to the nitrogen atom is 5.2 kcal $mole^{-1}$ compared with 8.2 for alkylhalides and 11 for cyclobutanones. The alkyl substituent effect is very small.
- The 6-center transition state is demonstrated with the low A-factors corresponding to the expected loss in entropy (mostly rotational entropy).
- Introducing a N-phenylgroup into the molecule brings about a change in mechanism from concerted to radical due to the stabilizing effect of about 13 kcal $mole^{-1}$ in the Ph—$\dot{N}$—C radical[15].

It is then evident, that the N-allyl-N-alkylamine 6-center "hydrogen transfer" involves comparably little additional charge separation in the transition state. Autoreferat

Metalalkyls

The gas phase kinetics and thermochemistry of group III A metal alkyls has been extensively studied[16–18] particularly with aluminium alkyls. The data show the expected very pronounced substituent effects for these apparently very tight 4-center "polar-concerted" reactions. Autoreferat

References

1 S.W.Benson, *Thermochemical Kinetics*, John Wiley & Sons, New York 1969.
2 K.W.Egger, *Chem. Accounts*, to be published.
3 J.A.Berson, *Chem. Accounts 5* (1972) 407.
4 R.B.Woodward and R.Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, 1970.
5 J.F.Baldwin, A.H.Andrist and R.K.Pinschmidt, *Chem. Accounts 5* (1972) 402.
6 J.W.McIver, *J. Amer. Chem. Soc.94* (1972) 4784.
7 K.W.Egger and A.T.Cocks, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 1516.
8 K.W.Egger and A.T.Cocks, in *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond* (S.Patai Ed.) Chapter 10, p.677. (1973)
9 J.I.Brauman, J.M.Riveros and L.K.Blair, *J. Amer. Chem. Soc. 93* (1971) 3914.
10 K.W.Egger, *J. Amer. Chem. Soc.95* (1973) 1745.
11 H.M.Frey and H.Hopf, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1973) 2016.
12 K.W.Egger, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1973) 2007.
13 P.Vitins and K.W.Egger, *Helv. Chim. Acta 57* (1974) 17.
14 K.W.Egger and P.Vitins, *Helv. Chim. Acta 57* (1974) 214.
15 A.T.Cocks and K.W.Egger, *Helv. Chim. Acta 55* (1972) 680.
16 K.W.Egger, *J. Amer. Chem. Soc.91* (1969) 2867.
17 A.T.Cocks and K.W.Egger, *J. Chem. Soc. 1971*, A3606.
18 K.W.Egger, *J. Chem. Soc. Faraday I, 68* (1972) 1017.

Die Vorträge des

5. Internationalen Makromolekularen Symposiums

wie sie in der stark erweiterten Ausgabe der Chimia Nr. 9/74 erschienen sind, können als Einzelnummer zum Preise von Sfr. 25.– bezogen werden vom Verlag Sauerländer, CH-5001 Aarau

Eine Sondernummer

für den Leser – eine eigene Ausgabe wird Ihnen nützen.

für Ihre Kollegen – sie werden Ihnen für den Tip dankbar sein.

für Ihre Kunden – diese Aufmerksamkeit wird sich lohnen.

für Ihre Bibliothek – Mitarbeiter werden davon profitieren.

Bestellschein

Ich / Wir bestellen

_____ Expl. Sondernummer Chimia 9/74 zum Preise von Sfr. 25.– + Porto

Die Rechnung lautet auf:

Die Sendung geht an:

Sauerländer AG, Postfach, CH-5001 Aarau

Die Arbeit «Biochimie de la coagulation enzymatique du lait» behandelt mehr wissenschaftliche Aspekte und wurde deshalb in den Teil «Forschung – Wissenschaft» (Seite 597 dieses Heftes) eingeordnet. Sie zeugt dafür, wie subtil Probleme der

Nahrungsmittelchemie

behandelt werden müssen. – Es dürfte besonders wertvoll sein, in das Gebiet der zahlreichen Nahrungsfette einen Einblick zu erhalten, zumal die Erkenntnisse hier gegenüber den Proteinquellen oder auch der Kohlehydrate eher etwas zurückstehen. – Wein mag auf der Grenze zwischen Genuß- und Nahrungsmittel stehen. Presseberichte besagen immer wieder, daß hier die Echtheit der Produkte in Zweifel gezogen werden müssen. Um so wertvoller ist die Gewißheit, daß eine eidgenössische Instanz mit modernen Mitteln der Analytik die Qualität dieses Produktes sorgfältig verfolgt.

Das Novemberheft der *Chimia* wird Probleme der Petrochemie behandeln und die zwei Vorträge über Flüssig-Chromatographie des Schweizerischen Treffens für Chemie an der ILMAC 74 wiedergeben.

Rückblick auf die ILMAC 1974

Am 10. September 1974 wurde die ILMAC zum 6. Mal zu der diesmal nur 4tägigen Dauer eröffnet. Den Gruß der Schweizer Mustermesse überbrachte ihr kaufmännischer Direktor Georges E. Kindhauser, und Dr. Max Lüthi, seit Bestehen der ILMAC Präsident ihres Organisationskomitees, führte in die Fachmesse und das Schweizerische Treffen für Chemie ein.

Den Eröffnungsvortrag hielt Pierre Biedermann, Abteilungsdirektor der Sandoz AG, Basel, über das Thema

Versorgung, Versorgungspolitik und Einkaufsstrategie in der chemischen Industrie.

Ausgehend von der Erdölkrise vom letzten Oktober, welche die Einkaufs- und Lagerhaltungspolitik jeder Einkaufsabteilung, namentlich auch in der weitgehend von Erdöl und Erdölderivaten abhängigen chemischen Industrie, einer harten Bewährungsprobe ausgesetzt hat, erläuterte der Referent die Grundfragen und die Prinzipien der Einkaufspolitik in einem Großunternehmen der chemischen Industrie.

Der Lagerhaltung sind sowohl von der Lagerkapazität wie auch von der finanziellen Seite her Grenzen gesetzt. Ebenso dürfte eine Absicherung der Versorgung durch «Rückwärtsintegration», d.h. durch den Erwerb und Ausbau eigener Rohstoffquellen und Zulieferanten, problematisch sein, weil auch hier die finanziellen, personellen und insbesondere die politischen Voraussetzungen fehlen. Jeder Produktionsbetrieb ist deshalb auf eine kontinuierliche Zulieferung und eine schlagkräftige Einkaufsorganisation angewiesen.

Angesichts der heutigen und möglichen zukünftigen Knappheit an Grundchemikalien und Zwischenprodukten genügt es dabei nicht mehr, den Bedarf auf 6 bis 18 Monate abzuschätzen, sondern eine langfristige Planung und ein Übereinkommen mit Produzenten werden notwendig. In vertrauensvoller Zusammenarbeit müssen sich Lieferanten und Abnehmer gegenseitig über langfristige Pläne und Entwicklungsmöglichkeiten informieren. Dabei geht es nicht um einen ungebändigten Wissensdrang, der dem Partner Geheimnisse zu entlocken versucht, sondern um einen Erfahrungsaustausch, der zu gegenseitigen Anregungen führt. Planungsperioden müssen sich auf fünf oder zehn Jahre erstrecken, die Realisierbarkeit von Projekten wird offen mit Lieferanten diskutiert und die Versorgung wenn nötig im Rahmen von langfristigen Verträgen abgesichert. Eine gute Planung funktioniert nur, wenn alle involvierten Stellen, insbesondere Marketing, Produktion, Einkauf und Forschung, zusammenarbeiten.

Um die Leistungsfähigkeit der einzelnen Lieferwerke beurteilen zu können, sind auch die wirtschaftlichen und politischen Risiken der Standortländer zu berücksichtigen. Eine geographische breite Streuung der Bezugs-

quellen dient einer Verminderung dieser spezifischen Risiken.
Mit der ständig offeneren Informationspolitik aller Großfirmen wächst auch ihre Bereitschaft, vermehrt über eigene Investitionsprojekte zu orientieren. Solche Angaben vervollständigen das Bild über künftige Möglichkeiten eines Lieferanten und helfen bei der Versorgungsplanung.
Trotz aller vorausschauenden Planung werden aber unvorausgesehene Ereignisse immer wieder eine wendige Anpassung an neue Gegebenheiten erfordern. So haben die letzten zwölf Monate der chemischen Industrie massive Preiserhöhungen und Engpässe beschert, und zwar in einem Ausmaß wie nie zuvor in den letzten Jahrzehnten. Dennoch äußerte sich der Referent zuversichtlich in bezug auf die weitere Entwicklung der Versorgungslage für die schweizerische chemische Industrie, u.a. weil alle erdölabhängigen Staaten ihren Export zur Deckung ihrer Zahlungsbilanz weiter fördern müssen und Länder wie die Schweiz mit einer gesunden Währung vorziehen.

*

Die großen Basler Zeitungen widmeten Messe und Fachtagungen ausführliche Berichte. Die NZZ schilderte in ihrer technischen Beilage ausführlich das Ausstellungsgut. Wenn der Widerhall in der Fachpresse sehr erfreulich war, erschien die ILMAC der Tagespresse wohl eher zu wenig sensationell. Beispielsweise nahm der Berner «Bund» keine Notiz von ihr.

Der liebenswürdige Betreuer der Presse der Schweizer Mustermesse und damit auch der ILMAC, Dr. M. Trottmann, Vizedirektor, äußerte sich in einer Schlußbetrachtung unter der Überschrift

ILMAC 74, erprobtes Konzept erneut bewährt.

Die ILMAC 74 stand erneut im Zeichen eines klaren Erfolgs. Das Konzept dieser Fachmesse, den Chemikern aller Tätigkeitsgebiete und Betätigungsstufen in Basel, dem Zentrum der schweizerischen chemischen Industrie, einen leicht faßbaren und möglichst vollständigen Überblick über den neuesten Stand der für ihre Arbeit verfügbaren Instrumente und Apparate zu vermitteln, hat sich damit wiederum aufs beste bewährt.
359 Aussteller aus 14 Ländern haben diesmal die Gelegenheit wahrgenommen, ihre Erzeugnisse sowie einschlägige Produkte von 311 zusätzlich vertretenen Lieferwerken aus 17 Ländern vorzustellen. Und dieses reichhaltige, besonders auf den schweizerischen Markt und seine Bedürfnisse ausgerichtete Angebot fand das volle Interesse bei allen Stufen der einzelnen Unternehmen und der angesprochenen Fachwelt: Es waren wiederum rund 25000 Interessenten, insbesondere Fachein-käufer, Chemiker, Ingenieure und Laboranten, welche die ILMAC besuchten. Sie kamen nicht nur aus der chemischen Industrie im engern Sinne, sondern ebenso aus allen andern Industriezweigen und öffentlichen Werken, zu deren Ausrüstung chemische Laboratorien gehören und deren Produktion Prozesse der chemischen Verfahrenstechnik zur Anwendung gelangen.
In einer mündlichen Umfrage wurde von mehreren Ausstellern ein gegenüber früheren Veranstaltungen deutlich verstärkter Besuch aus der ganzen Schweiz, und namentlich auch aus der «Suisse Romande» besonders hervorgehoben. Abgesehen von der Attraktion der schweizerischen chemischen Industrie bestätigte sich auch einmal mehr die Anziehungskraft Basels als Messestadt für den süddeutschen Raum und für die französischen Nachbargebiete. Darüber hinaus wurden zahlreiche interessante Besucher aus allen andern europäischen Ländern sowie aus Übersee registriert. Besonders vermerkt wurden auch Einkäufer aus den Comecon-Ländern, die übrigens auch im Angebot vertreten waren.
Als willkommene Auflockerung und Bereicherung in der kompakten Vielfalt des technisch-kommerziellen Angebots wurden die beiden

Sonderschauen

«Zur Geschichte der Chemie» und «Lehre und Forschung» von den Besuchern offensichtlich sehr geschätzt und entsprechend viel beachtet.
Die mit der Vorführung von Experimenten lebendig gestalteten Stände der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich sowie der chemischen Institute der Universitäten von Zürich und Genf (diese mit Beteiligung der Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne) und der Chemie-Abteilungen der HTL (Höheren Technischen Lehranstalten) von Burgdorf und Winterthur waren ständig von Interessenten aller Altersstufen umlagert. So haben die beteiligten Institute nicht nur den im Vordergrund stehenden Zweck der Berufsinformation für jugendliche Interessenten voll erreicht, sondern sich allgemein vorteilhaft in Erinnerung gebracht*.
Die von Dr. Bernhard Prijs, Lektor für Chemiegeschichte an der Universität Basel, mit Dokumenten der Basler Universitätsbibliothek und Leihgaben des Historischen Museums, des Pharmazie-historischen Museums und des Basler Staatsarchivs sowie Medaillen aus der Sammlung von Dr. Lauffenburger zusammengestellte Sonderschau «Zur Geschichte der Chemie» verband mit einem instruktiven Überblick über den weiten Weg von der Alchimie zur heutigen wissenschaftlichen Chemie auch einen eindrücklichen Hinweis auf die vielen wertvollen Schätze der Vergangenheit, die in Basel zu finden sind.
Mit insgesamt gegen 2000 Besuchern hatte das mit der Fachmesse verbundene

* Leider waren den Anstrengungen, der Nachwuchsförderung zu dienen, nur ein sehr bescheidener, aber vielleicht aufschlußreicher Erfolg beschieden. Von 435 eingeladenen Chemiedozenten schweizerischer Mittelschulen, die ILMAC mit ihren Schülern bei freiem Eintritt zu besuchen, folgten nur 9 mit gesamthaft rund 200 Schülern. Wie an der Sonderschau über die Ausbildungsstätten, dort die Universität, fehlten auch hier selbst die Basler Mittelschulen.

4. Schweizerische Treffen für Chemie

eine weit über die früheren Veranstaltungen hinausreichende Teilnehmerzahl zu verzeichnen. Einen Hauptanteil an diesem überragenden Erfolg hatte die am Freitag das Treffen abschließende Tagung über moderne Sicherheitsuntersuchungen in der chemischen Industrie, bei der die Erklärungen, Demonstrationen und Experimente in «Life»-Sendungen aus einem in den Messehallen aufgebauten Studio mit Eidophor-Großprojektion in den bis auf den letzten Platz besetzten Vortragssaal übertragen wurden. Die von den vier Großunternehmen der Basler chemischen Industrie, Ciba-Geigy, Lonza, Roche und Sandoz, mit großem finanziellem und personellem Aufwand gemeinsam gestaltete Demonstration war in ihrer technischen Durchführung eine beeindruckende Leistung der Zusammenarbeit und zugleich Zeugnis dafür, welche Bedeutung den Sicherheitsuntersuchungen und Sicherheitsmaßnahmen in den modernen Industrieunternehmen beigemessen wird. Zudem wurde damit das zunehmende Interesse der schweizerischen chemischen Industrie an der ILMAC unterstrichen.

Vortragstexte

Die vom Schweizerischen Chemiker-Verband mit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft zusammen organisierten Vorträge am 4. Schweizerischen Treffen für Chemie

- Prof. Dr. K. Unger, Technische Hochschule Darmstadt, «Flüssig-Chromatographie: eine Übersicht über den heutigen Stand»,
- Dr. A. Wehrli, Sandoz AG, Basel, «Die instrumentelle Ausrüstung»,

werden in Nr. 11 der *Chimia* erscheinen.

Die 7. ILMAC

wird Ende September 1977 wiederum in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfinden.



Fett-Technologie, Ernährung und Gesundheit

Von F. Kieffer*

"Pure Food is Poor Food".
Henry A. Schroeder[1]

1 Einleitung

«Der Mensch lebt nicht vom Brot allein.» Noch selten in der Geschichte der Menschheit war diese Aussage so zutreffend wie heute, ist doch der Brotkonsum seit Jahrzehnten rückläufig, der Anteil der Nahrungskalorien hingegen, welche durch Fette und Öle gedeckt wird, in vielen Industrieländern bereits auf über 40% angestiegen. Das entspricht rund 50 kg pro Person und Jahr. Diese Tendenz schreitet mit zunehmendem Wohlstand offenbar noch immer weiter fort, und zwar unter Verminderung des Kohlenhydratanteils, während der Proteinanteil annähernd konstant bei 11 bis 13% bleibt[2]. Parallel zur Erhöhung des Fettverbrauchs geht auch eine Verschiebung vom Stärkekonsum zu den raffinierten Kohlenhydraten, wie Zucker, Invertzucker, Traubenzucker und Stärkesirup, einher.

* Dr. Felix Kieffer, Wander AG, Bern

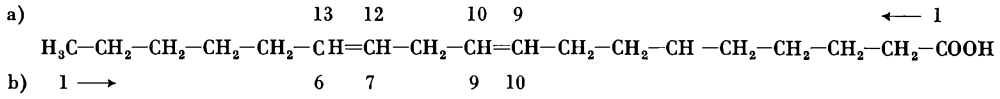
Über die Zusammensetzung, biologische Wertigkeit und Wirkungsweise der wichtigsten Proteinquellen, wie z. B. Fleisch, Fisch, Eier, Milch, Käse, Soja, Weizen usw., weiß man heute recht gut Bescheid; es wird darüber auch ausgiebig geschrieben. Die Kohlenhydrate sind im Vergleich zu den Proteinen einfacher aufgebaut. Auch hier beginnt sich allmählich das Wissen zu verbreiten, wonach sich Stärke, Traubenzucker, Fruchtzucker und Saccharose (= «Zucker») im Organismus nicht etwa gleichartig, sondern recht verschiedenartig verhalten. Demgegenüber ist die Zusammensetzung und Stoffwechselwirkung der zahlreichen Nahrungsfette für fast alle Konsumenten noch weitgehend von einem Schleier des Unbekannten umhüllt, einem Schleier, der bisher nur im Verlaufe von interessengebundenen Kontroversen manchmal etwas gelüftet worden ist. Im Vordergrund steht dabei natürlich der anhaltende Streit zwischen der Butter- und der Margarineindustrie.

Die Gründe, weshalb über die Fette so wenig Gesichertes bekannt ist, sind vielfältig. Lipide sind nun einmal ziemlich kompliziert aufgebaute biologische Verbindungen, deren Erforschung bis vor kurzem methodisch große Schwierigkeiten bereitet hat. Ein weiterer Grund liegt in der Tatsache begründet, daß die Elite der Ernährungswissenschaftler mit ihren Ansichten über den Gesundheitswert der verschiedenen Fette und Öle in zwei Lager gespalten ist, die sich gegenseitig vehement bekämpfen. Darüber, wie weit die angeblich sachliche Auseinandersetzung z. B. in den USA gediehen ist, kann sich der interessierte Leser anhand von neuerer Literatur selbst informieren[3, 4, 5]. In Europa sind es vor allem die Autoren A. Lembke, H. Glatzel, A. Seher, H. A. Schweigart (†), W. Halden und andere mehr, welche der etwas zu stark simplifizierenden, von namhaften Wissenschaftlern vertretenen «Fett-Theorie» den Kampf angesagt haben. Es ist einleuchtend, daß durch diese Polarisation der Fachleute die Verbreitung und Anerkennung von Wissen um den wahren Wert der verschiedenen Öle und Fette behindert wird. Im weiteren hat die fett- und ölverarbeitende Industrie ihre umfangreiche Technologie ständig weiterentwickelt, so daß sie, anders als die Zuckerraffination, für den Laien unverständlich und deshalb unbekannt geblieben ist. Die heute üblichen Verarbeitungsverfahren haben demgegenüber zu Produkten geführt, an die sich der Konsument gewöhnt hat. Wohl kaum jemand wünscht sich wieder in die alte Zeit zurückversetzt, wo alle diese Verfahren noch fehlten. Trotzdem scheint es an der Zeit zu sein, sich einmal Gedanken darüber zu machen, ob sich die technologische Verarbeitung der Fette und Öle eigentlich zum Nutzen oder zum Schaden für die menschliche Gesundheit auswirkt, denn Fette und Öle sind letztlich wichtige Nahrungsmittel und Kalorienquellen, und an einem Zusammenhang zwischen Ernährung und Gesundheit zweifelt heute ja kaum jemand mehr ernstlich.

Eine weltweite, oft tendenziöse Propaganda hat dem Durchschnittsbürger, aber auch den Ärzten, jahrzehntelang eingehämmert, daß die Pflanzenöle reich an Linolsäure sind, welche angeblich den oft überhöhten Cholesterinspiegel im Blut zu senken vermag und daher vorbeugend gegen Arteriosklerose wirke. Obschon dadurch der Margarine- und Ölkonsum erheblich gesteigert worden ist, bleibt die Tatsache bestehen, daß bei uns immer noch 30 bis 35% der Nahrungskalorien aus gesättigten und einfachungesättigten Fettsäuren bestehen. Dieser ziemlich heterogene Teil unserer täglichen Nahrung wird in der Wertbeurteilung entweder völlig vernachlässigt, oder aber gesamthaft als ungesundes, «tierisches Fett» verteufelt. So einfach ist die Situation jedoch nicht. In den nachfolgenden Ausführungen sollen deshalb die Unterschiede in der Zusammensetzung der Fettrohstoffe, die Veränderungen dieser Rohstoffe durch die üblichen Raffinationsverfahren und die dadurch möglicherweise verursachten Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit einer kritischen Betrachtung unterzogen werden.

2 Nomenklatur und Struktur der Fette

Ohne Kenntnis der Nomenklatur bleibt das Fettgebiet auch dem erfahrenen Chemiker stets etwas undurchsichtig. Der beschränkte hier zur Verfügung stehende Raum verbietet es allerdings, der Klassifikation und Nomenklatur der Lipide viel Raum zu widmen. Eine Zusammenfassung hierüber findet sich bei [6]. Für die Namen und Formeln der einzelnen Fettsäuren muß auf Lehrbücher verwiesen werden, z. B.[7, 8, 9]. Detaillierte Angaben finden sich z. B. bei [10] und [11]. Auf die zwei möglichen Arten der Bezeichnung für die Lage der Doppelbindungen sei hier aber doch hingewiesen. Die C-Atome in der Linolsäure z. B. können a) von der Carboxylgruppe her oder b) vom Methylgruppenende her numeriert werden:



Dann heißt die Linolsäure (C18 : 2) in Kurzschreibweise entweder

a) $\Delta^{9,12}$-Octadecadiensäure oder
b) $\Delta^{6,9}$-Octadecadiensäure (auch C18 : 2ω6,9 geschrieben).

In der Praxis ist die zweite Art einfacher und übersichtlicher, weil sich bei der biologischen Kettenverlängerung die Stellung der Doppelbindungen zahlenmäßig nicht verändert, während der ständige Zahlenwechsel im ersten Fall die Übersicht beim Lesen von Texten sehr erschwert. Nach IUPAC-Regeln ist a) die richtige Zählweise. Aus den obengenannten Gründen wird jedoch die Zählweise nach b) häufig verwendet, so auch in der vorliegenden Arbeit.

Es sei noch erwähnt, daß Fette und Öle im Prinzip chemisch gleich aufgebaut sind. Der Unterschied liegt nur im Schmelzpunkt, wobei empirisch als Abgrenzung die Umgebungstemperatur von 20 bis 25 °C gewählt worden ist. Um nicht ständig die Begriffe wechseln zu müssen, spricht man deshalb in der Biochemie häufig nur von Triglyceriden. Diese enthalten, wie der Name sagt, pro drei Fettsäuren jeweils ein Glycerinmolekül. Beim Genuß von 100 g Reinfett (900 bis 930 Kalorien) wird dem Organismus neben 87 bis 90 g Fettsäuren also jeweils auch 10 bis 13 g Glycerin zugeführt, welches zur vollständigen Oxidation in den Weg der Glykolyse eingeschleust und wie ein Kohlenhydrat zur Energiege-

winnung verwertet wird. Im Körper verhält sich natürlich das Glycerin aus allen Fettarten genau gleich. Anders die rund 300 bisher bekanntgewordenen Fettsäuren. Ihre chemische und räumliche Verschiedenheit, sowie die Variationsmöglichkeiten der Bindungsstellen am Glycerinmolekül, bewirken die außerordentliche Vielfalt der Strukturen und Funktionen von Triglyceriden.

3 Die heutigen Fettquellen

Wie bereits gesagt worden ist, hat der Konsument über die Zusammensetzung der von ihm verzehrten Fette nur ein verschleiertes Bild. Dies gilt ebenso für die Herkunft dieser Fette. Während die Stärke- und Zuckerdepots der verschiedenen Pflanzenarten chemisch genau die gleichen Stoffe beinhalten und daher die Herkunft, wenn überhaupt, nur eine verschwindend kleine Rolle spielt, erzeugt fast jede Pflanzenart für sie spezifische Triglyceride. Bei den Tieren ist die Artspezifität des Depotfettes viel geringer, dafür ist dessen Zusammensetzung in hohem Maß von der Nahrung und der Lebensweise abhängig. Das hat M. Crawford durch seine ausgedehnten Forschungen auf eindrückliche Weise deutlich gemacht[12,13]. Die Strukturlipide (Membranfette) der Muskeln sind dagegen auch bei den Tieren artspezifisch.
Die Weltproduktion an Fetten und Ölen für das Jahr 1965 ist in der Tabelle 1 angegeben[9].

Tabelle 1. Weltproduktion an Fetten und Ölen 1965[9]

Land	Millionen Tonnen
USA	8,755
Übriges Amerika	3,655
Europa	6,255
Afrika	3,210
UdSSR	4,505
China	2,940
Indien und Pakistan	3,185
Übrige Länder	4,130
Welt total	36,635

Nach neueren Schätzungen lag die Weltproduktion 1972 bereits über 40 Millionen Tonnen.
So eindrücklich diese Zahlen auch sein mögen, besagen sie doch noch nichts über die Art und Qualität der erzeugten Fette. In der Tabelle 2 sind deshalb die Zahlen für die Produktion nach Sorten angegeben[9].
In diesen Zahlen sind die Industriefette (2 Mio t) sowie jene Fettmengen nicht enthalten, welche der Mensch in unbehandelter Form direkt zu sich nimmt, wie z. B. in Fleisch, Fisch, Würsten, Nüssen, Getreide, Milch, Käse, Schokolade usw. Sie geben somit noch kein exaktes Bild von den tatsächlich verzehrten Mengen. Wahrscheinlich ist es gar nicht möglich, eine Gesamtübersicht über alle verzehrten Fette zu erstellen, und selbst dann wäre sie ohne große Aussagekraft, weil der Fettkonsum infolge von regionalen Lebensgewohnheiten und sozio-ökonomischen Unterschieden auch innerhalb eines Landes stark variiert. Trotzdem ist es gerechtfertigt, für unsere westlichen Länder, in denen ja erstmals eine Korrelation zwischen dem Fettkonsum und den Herz- und Gefäßkrankheiten postuliert worden ist, die üblicherweise konsumierten Fette und Öle nach Art und Menge etwas eingehender zu betrachten.

Tabelle 2. Weltproduktion an Nahrungsfetten und -ölen nach Sorten für 1965[9]

Pflanzenfette	Mio t	Tierfette	Mio t
Soja	4,86	Butter	5,0
Erdnuß (Arachid)	3,16	Schmalz (Schweine-)	4,33
Baumwollsaat	2,57	Talg (Rinder-)	4,15
Sonnenblumen	2,37	Fischöle	0,76
Cocos	2,22	Walöle	0,33
Raps	1,46		
Palm	1,11		
Oliven	1,00		
Sesam	0,61		
Palmkern	0,48		
Mais	0,23		
Total Pflanzenfette etwa	20,00	Total Tierfette etwa	14,60

4 Eigenschaften und Zusammensetzung der Fette und Öle

Für den Fettchemiker ist die Bestimmung und Angabe einer Anzahl von physikalischen und chemischen Größen zur Charakterisierung eines Fettes ausreichend. Hierzu gehören insbesondere der Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt, der Brechungsindex, die Dichte, die Jodzahl (g addiertes Jod pro 100 g Fett = Maß für die im Fett vorhandene Anzahl an Doppelbindungen), die Peroxidzahl (Maß für den Gehalt an Fettsäureperoxiden), die Verseifungszahl (Maß für das mittlere Molekulargewicht), die Säurezahl (Maß für die vorhandenen freien Fettsäuren), der Rauchpunkt und andere mehr. Da insbesondere der Jodzahl und dem Schmelzpunkt in vielen ernährungswissenschaftlichen Abhandlungen besondere Beachtung geschenkt wird, sind die entsprechenden Zahlen in der Tabelle 3 angeführt[9].
Die Jodzahl sagt nur etwas über die gesamthaft in einem Fett vorhandenen Doppelbindungen aus, hingegen nichts über die Verteilung auf die einzelnen Fettsäuren oder deren Konfiguration (*cis* oder *trans*). So hat ein Öl, das aus reinem Triolein besteht, also nur Ölsäure enthält, dieselbe Jodzahl (85) wie ein Gemisch, das aus gleichen Teilen eines total hydrierten Fettes und reinem Trilinoleat (nur Linolsäure enthaltend) besteht. Bei gleicher Jodzahl üben diese zwei Ölsorten jedoch stark voneinander abweichende Wirkungen auf den Säugetierorganismus aus. Trotz dieser Einschränkung läßt eine hohe Jodzahl mit großer Wahrscheinlichkeit auf das

Tabelle 3. Jodzahlen, Schmelzpunkte bzw. Erstarrungspunkte (*) einiger Speisefette und -öle[9]

Fettsorte	Jodzahl, etwa	Schmelzpunkt (°C)
Cocosfett	9	20 bis 28
Palmkernfett	17	23 bis 30
Kakaobutter	37	28 bis 36
Palmöl	51	43 bis 27*
Olivenöl	85	− 5 bis − 9*
Erdnußöl	96	0 bis − 3*
Rapsöl	102	0 bis − 2*
Baumwollsaatöl	107	0 bis − 4*
Maiskeimöl	121	− 10 bis − 12*
Sonnenblumenöl	128	− 16 bis − 18*
Safloröl (Distel)	145	− 8 bis − 15*
Walnußöl	146	− 13 bis − 25*
Sojaöl	150	− 12 bis − 29*
Leinöl	185	− 20 bis − 25*
Butterfett	35	28 bis 38
Rindertalg	40	40 bis 50
Schweineschmalz	56	28 bis 40
Walöl	130	< 0
Dorschleberöl	166	< 0

Vorhandensein von Linol- oder Linolensäure schließen, weil für reines Triolein die Jodzahl von 85 nicht überschritten werden kann.

Der physiologische Wert der als Nahrungsmittel verwendeten Fette und Öle läßt sich nur aus der genauen Kenntnis der darin enthaltenen Fettsäuren und dem nichtverseifbaren Anteil, sowie der Wirkung dieser Stoffe auf den Organismus, ableiten. Phytosterole z. B. vermögen den Blutcholesterinspiegel unabhängig vom Linolsäuregehalt des Öles zu senken. Hinsichtlich der Analytik sind wir heute schon sehr weit fortgeschritten, hier läßt das bisher Erreichte kaum mehr Wünsche offen. Die Stoffwechselwirkung der einzelnen Fettsäuren und der verschiedenartigen Triglyceride ist dagegen noch ungenügend bekannt und deshalb weiterhin Gegenstand intensiver, aber schwieriger Forschung. Da die Fettsäurezusammensetzung der wichtigsten Fette und Öle, welche man heute mit Hilfe der Gaschromatographie ermittelt, für die späteren Betrachtungen wichtig ist, wurde sie in einer Tabelle festgehalten (siehe Tabelle 4). Die Zahlen sind Mittelwerte und unterliegen geographischen und jahreszeitlichen Schwankungen. Sie haben vorwiegend für in der Schweiz erhältliche Rohstoffe Gültigkeit[16, 9].

Es gibt in der Literatur natürlich auch andere gute Quellen für solche Tabellen[17, 18] u. a., aber die Unterschiede sind nicht groß. Auffallender ist die zum Teil erhebliche Streuung der Werte für gleiche Öle verschiedener Herkunft[15]. Neben den in der Tabelle 4 angegebenen Säuren kommen in einigen Ölen auch gewisse seltene Fettsäuren in kleinen Mengen vor, wie z. B. ungeradzahlige, verzweigte, hydroxylierte, methylierte und an der oder den Doppelbindungen isomerisierte (*cis*, *trans*). Einzelheiten darüber siehe bei[10, 11].

5 Die Gewinnung der Fette und Öle

Zur Gewinnung der Pflanzenöle werden die Samen oder Nüsse vorerst zerkleinert (geschrotet) und dann ausgepreßt, wobei der Prozeß kalt oder warm durchgeführt

Tabelle 4. Fettsäurespektrum einiger Fette und Öle[16, 9] in Prozenten der Gesamtfettsäuren

Fettsäure	Kurzzeichen*	Cocosfett	Palmkernfett	Kakaobutter	Palmöl	Olivenöl	Erdnußöl	Rapsöl	Baumwollsaatöl	Maiskeimöl	Sonnenblumenöl	Sojaöl	Safloröl	Walnußöl	Leinöl	Butterfett	Rindertalg	Schweineschmalz
Buttersäure	C4 : 0															3		
Capronsäure	C6 : 0	1,2														2		
Caprylsäure	C8 : 0	9,7	4,8													1,5		
Caprinsäure	C10 : 0	6,3	3,8													2,5		
Laurylsäure	C12 : 5	45,5	48,5													3,5	0,2	
Myristinsäure	C14 : 0	18,2	16,5	0,1	1,5		0,3	0,1	0,8			0,1	0,1			11,5	4,0	0,5
Palmitinsäure	C16 : 0	8,7	7,7	27,0	47,5	11,5	9,6	4,6	23,1	12,0	6,5	10,5	7,5	7,3	5,0	26	32	28
Stearinsäure	C18 : 0	1,8	2,3	33,0	5,2	2,8	3,7	1,6	2,2	2,1	3,8	3,9	2,6	1,8	3,5	11	22	11
Arachinsäure	C20 : 0			1,0	0,5	0,5	1,8	0,8	0,3	0,6	0,6	0,7	0,7		0,2	1	0,5	
Behensäure	C22 : 0						3,5	0,6			0,8	0,4	0,2					
Lignocerinsäure	C24 : 0						1,6											
Palmitoleinsäure	Δ^7-C16 : 1			0,4		0,8	0,1	0,2	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	5	3,5	3,0
Ölsäure	Δ^9-C18 : 1	6,9	15,5	35,0	36,0	75,0	54,0	15,5	17,4	30,0	28,0	22,0	12,5	17,6	13,0	28	38	45,0
Gadolensäure	Δ^9-C20 : 1							10,0										
Erucasäure	Δ^9-C22 : 1				0,2			43,5**							0,2			
Linolsäure	$\Delta^{6,9}$-C18 : 2	1,8	2,3	3,6	9,3	8,5	22,0	13,5	54,0	54,0	59,5	54,0	75,0	57,0	17.5	2,5	1,6	8,5
Linolensäure	$\Delta^{3,6,9}$-C18 : 3				0,5	0,8	1,4	8,5	0,2	1,5	0,3	9,0	1,3	15,1	60,7	2	0,4	0,7

* Die Doppelbindungen sind vom Methylgruppenende her gezählt.

** Sehr schwankend, 33 bis 53%, neue Varietäten 1 bis 5%. Andere Schwankungsbreiten siehe Literatur.

werden kann. Warmpressung ist üblich, gibt sie doch deutlich höhere Ausbeuten. Der erste Preßrückstand wird wieder gemahlen und einer zweiten Pressung zugeführt. Der hierbei anfallende immer noch 10 bis 15 % Fett enthaltende Rückstand wird anschließend einer Gegenstromextraktion mit Benzin (Hexanfraktion) unterworfen, wo ihm das Fett bis auf einen Restgehalt von etwa 0,5 % entzogen wird. Das Lösungsmittel wird zum Schluß in komplizierten Anlagen bis auf minimale Reste im Vakuum wieder aus den Preßrückständen entfernt und zurückgewonnen. Diese dienen als wertvoller, eiweißreicher Bestandteil von Futtermischungen. Der fetthaltige Extrakt wird eingedampft und durch Einblasen von Wasserdampf im Vakuum von Lösungsmittelrückständen völlig befreit.

Öle der ersten Pressung wären sehr gesunde Speiseöle. Sie gelangen denn auch in kleinen Mengen direkt in den Handel (Reformhäuser). Ihr Geschmack ist bei gewissen Ölsorten vorzüglich, aber leider nur während kurzer Zeit, weil die vielen darin enthaltenen Begleitstoffe die Autoxidation und damit das Ranzigwerden stark beschleunigen. Es handelt sich um Wasser, freie Fettsäuren, Staubpartikel, Schleimstoffe, Carotinoide, Phosphatide, Schwermetalle, Harze, Farbstoffe, Aldehyde und andere. Zweck der Raffination ist es ja gerade, alle diese Stoffe zu entfernen, wodurch die Haltbarkeit enorm verbessert wird.

Öle der zweiten Pressung sind noch reicher an Begleitstoffen. Sie werden meistens mit dem Öl erster Pressung vereinigt. Dazu kommen auch die Anteile aus der Lösungsmittelextraktion, welche zwar ziemlich rein, aber geschmacklich unbefriedigend sind. Aus einer bestimmten Ölsaat werden somit alle Fraktionen vereinigt und einige Zeit als Rohöl gelagert. Dieses einheitliche Öl wird sodann der Raffination unterworfen.

Feste Tierfette gewinnt man durch Ausschmelzen in trockenem Zustand, oder besser mit direktem Frischdampf in Autoklaven. Das flüssige, auf der Wasserphase schwimmende Fett kann leicht abdekantiert werden. Die weitere Verarbeitung und Raffination erfolgt weitgehend analog den Pflanzenölen, wobei allerdings die Hydrierung und Umesterung einen wichtigeren Platz einnimmt als bei den Pflanzenölen. Gewöhnlich verarbeitet ein bestimmter Fettbetrieb entweder nur Pflanzenfette oder nur Tierfette.

6 Die heute üblichen Raffinationsverfahren

Raffination bedeutet Verfeinerung, Veredlung. Sicher möchten sowohl die Erdölindustrie als auch die Zuckerindustrie und die Fettindustrie ihre Arbeit so verstanden wissen. Und doch geschieht in den drei Arten von Raffinerien etwas grundsätzlich Verschiedenes. Beim Raffinieren von Erdöl erfolgt weitgehend eine Trennung des komplexen Rohöls in dessen Einzelfraktionen durch Anwendung der fraktionierten Destillation. Bei der Raffination des Zuckers wird einzig der Hauptbestandteil des Extrakts, die Saccharose, durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt und in chemisch reiner Form isoliert. Als Nebenprodukt tritt dabei nur die Melasse auf, welche sämtliche Begleitstoffe enthält. Die Fettraffination hat hingegen zum Ziel, das aus Pflanzensamen und Tierresten durch Auspressen, Extrahieren oder Schmelzen gewonnene Fettgemisch optisch und geschmacklich zu verfeinern sowie haltbar zu machen. Hier findet nebst der Reinigung tatsächlich auch eine Verfeinerung und Veredlung im herkömmlichen Sinne statt, sowie eine Haltbarkeitsverbesserung, auf die man heute gar nicht mehr verzichten kann. Es fragt sich bloß, ob dies zum Nutzen oder zum Schaden für die Gesundheit des Menschen erfolgt. Dieses Problem soll im Kapitel 8 erläutert werden. Zuvor sollte man sich Klarheit darüber verschaffen, wie die Fette und Öle raffiniert werden, und was dabei verlorengeht oder verändert wird. Erst dann wird man aufgrund von neueren wissenschaftlichen Erkenntnissen die Folgen der heutigen Praxis mehr oder weniger objektiv beurteilen können.

Die Raffination der Rohöle umfaßt vier Stufen:

a) Entschleimung
b) Entsäuerung oder Neutralisation
c) Entfärbung
d) Desodorierung

Zur *Entschleimung* wird das Öl mit einigen Prozenten seines Volumens an wässeriger Kochsalz- oder Natriumphosphatlösung innig verrührt. Dabei gehen die Harze, Schleimstoffe und Phosphatide in die wässerige Phase über und können mit dieser abzentrifugiert werden. Aus diesem «Schlamm» kann das Roh-Lecithin gewonnen werden, aber das ist nur bei sehr großer Sojaölproduktion wirtschaftlich. Soja- und Rapsöl enthalten 2 bis 3 % Lecithin. Sojalecithin war wegen der großen verfügbaren Mengen bis vor kurzem fast ebenso billig wie das Öl. Es wird in der Lebensmittelindustrie ausgiebig als Emulgator verwendet. Die Entfernung der Phosphatide während dem Entschleimungsprozeß ist eine Vorbedingung, damit die Öle nachträglich hydriert werden können, da diese die Nickelkatalysatoren rasch vergiften würden. Die Entschleimung ist auch der wichtigste Schritt, um die Haltbarkeit zu verbessern.

Das entschleimte Öl enthält noch freie Fettsäuren und andere Pflanzensäuren. Zur *Entsäuerung* wird es mit einer aufgrund der Säurezahl berechneten Menge 4-normaler Natronlauge verrührt, wobei sich halbfeste Seifen bilden, die sich unten abscheiden. Sie reißen auch die meisten Farbstoffe und Schwermetallspuren mit. Dabei ist besonders die Entfernung von Kupfer und Eisen von Bedeutung, weil diese die wichtigsten Oxidationspromotoren für die Fette sind. Der Rückstand des Entsäurungsprozesses, der Seifenstock, kann in der Seifenindustrie weiterverarbeitet oder mit Schwefelsäure zu Fettsäuren gespalten werden, welche als Zusatz zu Geflügelfutter Verwendung finden.

Aus Gründen der Rationalisierung werden die Entschleimung und die Neutralisation häufig zusammengelegt. Das Rohöl wird mit der aus der Säurezahl berechneten Menge 4 N-Natronlauge verrührt und der gesamte Seifenstock, der auch das Lecithin enthält, der Säurespaltung unterworfen. Dabei wird das Lecithin natürlich zerstört.

Das entschleimte und entsäuerte Öl muß nun entfärbt werden. Zur *Entfärbung* werden ihm unter Rühren Bleicherden (Bentonit, Kieselgur) beigemischt. Diese adsorbieren Farbstoffe, Seifenreste, Schleimstoffe und letzte Schwermetallspuren. Zur Beseitigung der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe im Sonnenblumenöl muß diesem auch noch Aktivkohle zugefügt werden. Beim Entfärben können kleine Mengen an neuen Polymerisationsprodukten entstehen, was beim Arbeiten im Vakuum weitgehend vermieden wird. Die heiße Suspension wird anschließend durch Filterpressen filtriert, aus denen ein helles, ganz klares Öl fließt, dessen Geschmack jedoch noch nicht ganz befriedigt.

Deshalb schließt sich als letzte Raffinationsstufe die *Desodorierung* oder das Dämpfen an. Hierbei werden in einer Art Wasserdampfdestillation bei 5 bis 20 mm Hg Vakuum und 170 bis 200 °C die letzten Reste von geruchsaktiven Aldehyden, Ketonen und freien Fettsäuren entfernt. Der Prozeß ist sehr heikel; die Apparatur muß völlig dicht und der Wasserdampf absolut sauerstofffrei sein, weil sonst die Autoxidation wieder in Gang gesetzt würde. Anschließend erfolgt die Kühlung des Öles noch unter Vakuum, bis die Temperatur auf etwa 50 °C gesunken ist. Das fertig raffinierte Öl wird alsdann in Vorratsbehälter geleitet und bis zum Abfüllen gelagert.

Manchmal schließt sich allerdings noch eine Winterisierung an. Dabei wird das Öl während 2 bis 4 Tagen kühl gelagert, was zur Abscheidung von höherschmelzenden Triglyceriden und Wachsen führt. Diese werden abfiltriert und für Spezialzwecke verwendet. Winterisiertes Sonnenblumenöl z. B. bleibt im Haushalt auch bei kühler Lagerung klar. Erdnußöl enthält dagegen so hohe Anteile an langkettigen Fettsäuren (siehe Tabelle 4), daß es überhaupt nicht winterfest zu machen ist. Sein Erstarrungspunkt liegt bei 8 bis 10 °C.

7 Fetthärtung und Umesterung

Härten und Umestern zählen nicht zum Raffinationsprozeß, weil sie chemische Umwandlungen an den Fettsäure- und Triglyceridmolekülen bewirken. Beim *Härten* (Hydrieren) wird dem Öl 0,05 bis 0,2 % feinverteiltes Nickel als Katalysator beigemischt, und danach erfolgt unter Druck mit Wasserstoff (2 bis 6 at) in einem Rührkessel die Hydrierung. Dazu sind Temperaturen bis zu 200 °C erforderlich. Der Katalysator wird in Filterpressen wieder abfiltriert. Er kann öfters verwendet werden. Anschließend an die Hydrierung muß das Öl noch teilweise raffiniert werden (hauptsächlich entsäuert und desodoriert), um die während dem Hydrierungsvorgang entstandenen unangenehmen Geschmackskomponenten, sowie die letzten Nickelspuren, wieder zu entfernen.

Das Ziel der Fetthärtung ist die Überführung von flüssigen Ölen in bei Zimmertemperatur feste Fettstoffe. Das natürliche Angebot an Ölen übertrifft den Ölbedarf bei weitem. Deshalb ist die Fetthärtung ein Erfordernis der heutigen Konsumsituation. Die großen Mengen an Fisch- und Seetierölen wären trotz Raffination nicht konsumfähig. Für sie ist die Härtung aus geschmacklichen Gründen unumgänglich. Durch eine partielle, d. h. schwache Hydrierung können Speisefette mit einem breiten Schmelzintervall von z. B. 30 bis 37 °C erzeugt werden, welche im Darm noch gut resorbierbar sind und sich für die Margarineherstellung ausgezeichnet eignen. Dabei treten aber auch sehr viele Isomerisierungsreaktionen ein, durch welche ein Gemisch von sogenannten Isoölsäuren entsteht. Die natürlichen *cis*-Doppelbindungen der Ölsäure und Linolsäure werden dabei zu 20 bis 40 % in *trans*-Formen übergeführt, was allein schon den Schmelzpunkt erhöht. Eine vollständige Hydrierung (totale Absättigung der Doppelbindungen) wird praktisch niemals durchgeführt, weil sie zu sehr harten, schwer verdaulichen Fettprodukten führen würde.

Auch das *Umestern* hat zum Ziel, den Schmelzpunkt eines Fettes zu erhöhen. Bei der Einphasen-Umesterung wird dem auf 70 bis 200 °C erhitzten Fett etwa 0,5 % Natriummethylat oder -äthylat als Katalysator zugesetzt. Das Gemisch wird unter Vakuum 1 bis 2 Stunden gerührt, wobei die Esterbindungen sämtlicher Fettsäuren jeweils für kurze Zeit labil werden, so daß sich die in einem Batch befindlichen Fettsäuren in allen statistisch möglichen Verteilungsmustern auf die vorhandenen Glycerinmoleküle verteilen. Der Katalysator kann durch einfaches Waschen mit Wasser wieder vollständig entfernt werden. Das Endprodukt muß alsdann wieder teilweise raffiniert werden. Der Sinn des Verfahrens liegt darin, den Schmelzbereich zu vergrößern und dadurch die Streichfähigkeit und andere Eigenschaften zu verbessern, wofür die zahlreichen neugebildeten Triglyceride verantwortlich sind. Das Umesterungsverfahren ist außerordentlich vielseitig anwendbar, indem alle möglichen Gemische von Fetten und Ölen in streichfähige Massen umgewandelt werden können, z. B. Gemische aus Rindertalg oder Kokosfett und Baumwollsaatöl usw.

Bei der gelenkten Umesterung dienen flüssige Alkalimetall-Legierungen als Katalysator. Man arbeitet bei Temperaturen nahe beim Schmelzpunkt des Fettes. Der Vorgang läuft rasch ab und hat zur Folge, daß aus den natürlichen Triglyceriden solche entstehen, welche vorwiegend nur eine einzige Art von Fettsäuren enthalten. Es bilden sich also Kristalle von hochschmelzenden, gesättigten Triglyceriden, welche durch Filtration aus der neugebildeten, vorwiegend ungesättigten Ölphase abgetrennt werden können. Das Verfahren

liefert Fette und Öle mit Eigenschaften, die natürliche Rohstoffe nicht besitzen. In den USA wird vor allem Schweineschmalz auf diese Art veredelt. Man kann die hier erwähnte Fettfraktionierung aber auch bei natürlichem Kokosfett oder Palmkernfett durchführen, wobei z.B. die für kühlschmelzende Waffelfüllungen beliebten Spezial-Kokosfette entstehen.

8 Physiologische Auswirkungen der Raffination, Härtung und Umesterung von Fetten und Ölen

Nachfolgend sei der Versuch gemacht, die Auswirkungen der technologischen Fettverarbeitung auf die Ernährung und den Stoffwechsel von Mensch und Tier ein wenig zu beleuchten. Ein solches Unterfangen muß natürlich stets unvollständig bleiben, einmal weil die Vorgänge im Körper sehr komplex und auch noch ungenügend aufgeklärt sind, und weil der hier verfügbare Raum beschränkt ist. Einige neuere Befunde sollen aber doch helfen, das herkömmliche Bild über die Fetternährung abzurunden und wenn nötig zu modifizieren.

a) *Entwicklungsgeschichte der Tiere*

Die Nahrungsbedürfnisse des Menschen sind ohne Zweifel entwicklungsgeschichtlich determiniert. Unter den reinen Pflanzenfressern gibt es keine einzige Tierart mit einer im Verhältnis zum Körpergewicht großen Hirnmasse. Pflanzen enthalten offenbar nicht genügend Fettsäuren von jener Art, wie sie das Gehirn und das Nervensystem während der prä- und postnatalen Periode unbedingt zu ihrem raschen Aufbau benötigen. Kleine Fische und pflanzenfressende Tiere haben aber die Möglichkeit, während Jahren die geringen, im Plankton bzw. den Blättern und Samen vorkommenden Mengen an essentiellen Fettsäuren in ihren Geweben zu akkumulieren. Zudem findet im Tierkörper auch eine Umwandlung der Linol- und Linolensäure in die höheren Glieder der entsprechenden «Familien» statt (siehe unten). Deshalb sind Tiere als Futter bessere Quellen für essentielle Fettsäuren als Pflanzen. Erst der Übergang von der pflanzlichen auf die gemischte oder vorwiegend tierische Nahrung ermöglichte die Entwicklung der höheren Tierspezies und der Hominiden[12, 13]. Wie läßt sich das erklären? Ohne etwas Fettsäurebiochemie geht es nicht, deshalb folgt hier eine kurze Übersicht.

b) *Die mehrfachungesättigten Fettsäuren*

Es gibt vier Familien oder Reihen von mehrfachungesättigten Fettsäuren, entsprechend den vier Basis-Fettsäuren, von denen sie sich ableiten:

Palmitoleinsäurereihe:

1	Δ^{7}-C 16 : 1	CCCCCCC=CCCCCCCCCOOH
2	$\Delta^{7,10}$-C 16 : 2	CCCCCCC=CCC=CCCCCCOOH
3	$\Delta^{7,10}$-C 18 : 2	CCCCCCC=CCC=CCCCCCCCOOH
4	$\Delta^{7,10,13}$-C 18 : 3	CCCCCCC=CCC=CCC=CCCCCOOH
5	$\Delta^{7,10,13}$-C 20 : 3	CCCCCCC=CCC=CCC=CCCCCCCOOH

Ölsäurereihe:

6	Δ^{9}-C 18 : 1	CCCCCCCCC=CCCCCCCCCOOH
7	$\Delta^{9,12}$-C 18 : 2	CCCCCCCCC=CCC=CCCCCCOOH
8	$\Delta^{9,12}$-C 20 : 2	CCCCCCCCC=CCC=CCCCCCCCOOH
9	$\Delta^{9,12,15}$-C 20 : 3	CCCCCCCCC=CCC=CCC=CCCCCOOH

Linolsäurereihe:

10	$\Delta^{6,9}$-C 18 : 2	CCCCCC=CCC=CCCCCCCCOOH
11	$\Delta^{6,9,12}$-C 18 : 3	CCCCCC=CCC=CCC=CCCCCOOH
12	$\Delta^{6,9}$-C 20 : 2	CCCCCC=CCC=CCCCCCCCCCOOH
13	$\Delta^{6,9,12}$-C 20 : 3	CCCCCC=CCC=CCC=CCCCCCCOOH
14	$\Delta^{6,9,12,15}$-C 20 : 4	CCCCCC=CCC=CCC=CCC=CCCCOOH

Linolensäurereihe:

15	$\Delta^{3,6,9}$-C 18 : 3	CCC=CCC=CCC=CCCCCCCCOOH
16	$\Delta^{3,6,9,12}$-C 18 : 4	CCC=CCC=CCC=CCC=CCCCCOOH
17	$\Delta^{3,6,9}$-C 20 : 3	CCC=CCC=CCC=CCCCCCCCCOOH
18	$\Delta^{3,6,9,12}$-C 20 : 4	CCC=CCC=CCC=CCC=CCCCCCCOOH
19	$\Delta^{3,6,9,12,15}$-C 20 : 5	CCC=CCC=CCC=CCC=CCC=CCCCOOH
20	$\Delta^{3,6,9,12,15}$-C 22 : 5	CCC=CCC=CCC=CCC=CCC=CCCCCCOOH
21	$\Delta^{3,6,9,12,15,18}$-C 22 : 6	CCC=CCC=CCC=CCC=CCC=CCC=CCCOOH

P.S. Alle C-Atome sind mit Wasserstoffatomen abgesättigt zu denken. Wie oben angegeben, wurden hier die Doppelbindungen vom Methylende her gezählt, wodurch die «Familienzugehörigkeit» klar zutage tritt. Sämtliche Doppelbindungen in natürlichen Fettsäuren liegen ursprünglich in der *cis*-Form vor, d.h. die Substituenten an einer Doppelbindung ragen räumlich auf die gleiche Seite der C=C-Bindung.
1 ist Palmitoleinsäure, 6 Ölsäure, 10 Linolsäure, 11 γ-Linolensäure, 14 Arachidonsäure, 15 Linolensäure.

Der menschliche Körper besitzt in der Leber die notwendigen Enzymsysteme, um die Kohlenstoffkette am Carboxylende jeweils um zwei C-Atome (aus Acetyl-Coenzym A) nach Bedarf zu verlängern, sowie um neue Doppelbindungen zwischen dem Carboxylende und der ersten von hier ab gezählten Doppelbindung in die Kette einzuführen. Dabei sind die Doppelbindungen in den natürlichen mehrfachungesättigten Fettsäuren nie konjugiert, sondern stets durch eine Methylengruppe getrennt. Die Dehydrierung benötigt übrigens molekularen Sauerstoff. Der tierische Organismus ist nicht imstande, zwischen der endständigen Methylgruppe und der ersten von dort her gezählten Doppelbindung neue Doppelbindungen einzuführen.

Visuell fettfreies Muskelgewebe enthält bis zu 15% Lipide, Mitochondrien 30%, die graue Hirnsubstanz 50% und die weiße sogar 70%. Diese Lipide sind keineswegs Depotfett, sondern sie sind integrierende Bestandteile der Strukturen von Membranen und Zellen. Ohne diese Lipide könnten die betreffenden Zellen ihre spezifischen Funktionen gar nicht ausüben. Man nennt sie deshalb Strukturlipide. Sie haben mit den Triglyceriden der Depotfette nicht viel gemeinsam, denn sie bestehen fast ausschließlich aus Cholesterinfettsäureestern, Äthanolamin- und Cholin-phospholipiden, sowie Sphingomyelin, wobei in der β-Stellung des Glycerins jeweils eine

vielfachungesättigte Fettsäure mit 20 und 22 C-Atomen eingebaut ist, und zwar hauptsächlich jene der Linolensäurefamilie[13, 14, 15]! Die α-Stellung dagegen ist meistens durch eine gesättigte Fettsäure oder Ölsäure besetzt. Eigenartigerweise enthalten die Triglyceride von Schweinefett die gesättigten Fettsäuren vorwiegend in der β-Position[19], während im Depotfett der anderen Säugetiere diese fast ausschließlich in der α-Position verankert sind.

Das Nervengewebe und das Gehirn des Menschen enthalten praktisch alle Fettsäuren der Linolsäure- und der Linolensäurefamilien in wechselnden Mengen. Da weder die Synthese von Linolsäure aus einfachungesättigten Fettsäuren noch deren Umwandlung in Linolensäure im menschlichen Körper in nennenswerten Mengen stattfindet, sind diese beiden Fettsäuren für den Menschen offensichtlich essentiell. Mit anderen Worten ist, analog den essentiellen Aminosäuren, eine äußere Zufuhr dieser beiden Fettsäuren oder ihrer höheren Homologen notwendig, um die normalen Körperfunktionen aufrechtzuerhalten. Dies gilt ganz speziell für die Periode des raschen Gehirn-Wachstums, also pränatal und in den ersten Lebensjahren[12, 13]. Demgegenüber vermag keine der Fettsäuren aus der Palmitolein- und der Ölsäuregruppe essentielle Funktionen zu übernehmen. Zudem verlieren die essentiellen Fettsäuren sofort ihre essentiellen Eigenschaften, sobald auch nur eine ihrer *cis*-Doppelbindungen zur *trans*-Form isomerisiert wird.

c) *Mangelkrankheiten*

Linolsäure kommt im Pflanzenreich vorwiegend in Samen und Keimlingen vor, wogegen die grünen Blätter und Triebe nur wenig Linolsäure, aber viel Linolensäure enthalten (etwa 60% des Gesamtfettes). Herbivore Tiere erhalten in ihrer Nahrung somit beide in genügenden Mengen. Daß die Karnivoren besonders durch den Verzehr von Eingeweiden der erlegten Tiere reichlich mit essentiellen Fettsäuren versorgt sind, leuchtet aufgrund der obigen Ausführungen ein. Es gibt in der ganzen Natur kein frei lebendes Tier, das sich auf eine solche Art ernähren könnte, daß es ihm an den beiden essentiellen Fettsäuren Linolsäure und Linolensäure mangeln würde. Es bedurfte der technischen Entwicklungen der Neuzeit und der mangelnden Einsicht des Menschen in die natürlichen Zusammenhänge, das entwicklungsgeschichtlich traditionelle Nahrungsangebot so zu verändern, daß immer wieder neue und andere Nährstoffmängel auftraten, deren Ursachen schließlich entdeckt, dann aber auch weitgehend behoben wurden. Es sei hier an die Geschichte der 13 Vitamine, der 8 essentiellen Aminosäuren und der zahlreichen Spurenelemente erinnert, deren unerkannter Mangel wiederholt zu verbreiteten Gesundheitskrisen geführt hat. In den meisten Fällen lag die Ursache in der bedenkenlosen technologischen Verarbeitung von Grundnahrungsmitteln, in deren Verlauf unbekannte, aber lebensnotwendige Spurenstoffe entfernt worden sind. Es läßt sich wissenschaftlich belegen, daß unsere westliche Gesellschaft im Begriff ist, infolge der konsequenten Anwendung von Raffinationsprozessen bei den drei Hauptnahrungsmitteln, nämlich beim Zucker, bei den Speisefetten und -ölen und beim Mehl (Weißmehl), die größte Mangelernährungssituation aller Zeiten zu erzeugen. Vermutlich liegt darin auch die Hauptursache für die bisher nicht besiegte Zivilisationskrankheit Arteriosklerose. Es gibt viele Gründe, weshalb diese Situation nicht erkannt wird. Einer besteht gewiß darin, daß unsere Hauptlebensmittel durch drei verschiedene mächtige Industrien unabhängig voneinander verarbeitet werden, wobei in jedem Fall die ernährungsphysiologischen Belange in den Hintergrund verdrängt worden sind. Im weiteren ist die Entstehung der Gefäßkrankheiten ein so langsamer Prozeß, daß, ähnlich wie beim Krebs, ein eigentlicher Verursacher niemals wird gefunden werden können. Dabei ist sich der Verfasser vollauf bewußt, daß weder die Raffinationsverfahren an sich, noch die Industrien, die sie durchführen, deswegen verurteilt werden können. Der Mensch gefährdet seine Gesundheit, seitdem er dazu übergegangen ist – in vielen Ländern wenigstens –, seinen Kalorienbedarf durch den Konsum von 15 bis 22% Zucker, 20 bis 25% Weißmehl und 37 bis 43% zumeist raffinierten und stabilisierten Fetten und Ölen zu decken. Für naturbelassene, komplex zusammengesetzte Nahrungsmittel bleiben tatsächlich heute nur noch 15 bis 20%! Es betrifft dies die Kalorien aus Fleisch, Fisch, Eiern, Milch und Milchprodukten, Früchten und Gemüsen, seltener auch Nüssen. Diese Bilanz ist erschreckend und ruft dringend nach Abhilfe.

Der eigentliche Linolsäurebedarf von Mensch und Tier ist schon öfters und mit verschiedenen Methoden gemessen worden. Größenordnungsmäßig führten alle Untersuchungen ungefähr zum gleichen Befund. Erstmals wurden schwere Hautschäden bei völlig fettfrei ernährten Tieren festgestellt. Es zeigte sich bald, daß nur der Linolsäuremangel hierfür verantwortlich war. Eine genauere Methode zur Ermittlung des optimalen Linolsäurebedarfs als die Beurteilung der Hautbeschaffenheit ergab sich, als bekannt wurde, daß sich bei Linolsäuremangel im Blutplasma und in den Erythrocytenmembranen die $\Delta^{9,12,15}$-Docosatriensäure anreichert. Der Körper erzeugt sie aus Ölsäure offenbar als Abwehrreaktion, um den Bedarf an vielfachungesättigten Fettsäuren für die Strukturlipide einigermaßen zu decken. Beim Fehlen von Linolsäure in der Nahrung kann der Organismus keine $\Delta^{6,9,12}$-Docosatrien- und Arachidonsäure mehr bilden. Die beiden sind aber die Ausgangssubstanzen zur Biosynthese der Prostaglandine. Diese wichtigen Zellhormone haben zahlreiche und verschiedenartige Funktionen im Stoffwechsel zu erfüllen. Sie wirken schon in äußerst geringen Konzentrationen. Die Linolsäure ist eminent wichtig, weil ohne Arachidonsäure und deren partielle Umwandlung zu Prostaglan-

dinen der tierische Organismus auf die Dauer nicht lebensfähig ist. Daneben ist die Arachidonsäure ein wichtiger Baustoff für die funktionellen Lipide aller Membransysteme in den Erythrocyten, Mitochondrien, Nerven- und Gehirnzellen, usw. Obschon im Linolsäuremangel aus Ölsäure große Mengen an $\Delta^{9,12,15}$-Docosatriensäure gebildet werden, vermag diese die Arachidonsäure auch als Baustein nicht zu ersetzen. Das zeigt sich elektronenmikroskopisch an den abnormen Mitochondrien- und Membranstrukturen. Die geringste Konzentration an dieser Triensäure tritt auf, wenn in der Nahrung 1% der Kalorien als Linolsäure vorliegen. Daraus ergibt sich für den Menschen ein täglicher Linolsäurebedarf von 2,5 bis 3 g. Aus verschiedenen neueren Untersuchungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, geht jedoch hervor, daß die optimale Zufuhr höher liegt, nämlich bei 6 bis 10 g pro Tag. Eine noch höhere Zufuhr ist physiologisch nicht zu rechtfertigen, führt sie doch zu erhöhten Harnsäurespiegeln im Blut[20] und vermehrter Gallensteinbildung[21]. Die vielgepriesene cholesterinsenkende Wirkung der Linolsäure tritt nur vorübergehend auf[22], und als alleinige Maßnahme zur Prophylaxe der Gefäßkrankheiten ist die Einnahme von großen Mengen an Linolsäure von sehr zweifelhaftem Wert. Sie kann ein Übermaß an gesättigten Fettsäuren, Zucker und Gesamtkalorien niemals kompensieren.

Die Linolensäure wird in den Lehrbüchern als nicht essentiell bezeichnet, wohl vor allem deshalb, weil aus ihr keines der so wichtigen Prostaglandine entstehen kann, und weil man ja die Qualität eines Gehirns nicht direkt messen kann. Außer der Tatsache, daß Linolensäure und ihre Homologen Bestandteile der Strukturlipide von allen zellulären und subzellulären Membranen des Tierreichs sind, kennt man für sie noch keine anderen biochemischen Funktionen. Man darf aber nicht vergessen, daß die Linolensäure während der ganzen erdgeschichtlichen Entwicklung der Tierarten allen Tieren immer in der Nahrung zur Verfügung gestanden hat und offensichtlich bei der Höherentwicklung der Arten eine entscheidende Rolle gespielt hat[12,13,14]. Deshalb zählt sie Crawford[13] zu den essentiellen Fettsäuren. Die Klärung der spezifischen Funktion der Polyensäuren aus der Linolensäurefamilie bleibt allerdings zukünftigen Forschungen vorbehalten.

d) *Folgen der Raffination*

Bei der Raffination von Ölen und Fetten werden weder die Fettsäuren noch die Triglyceridstrukturen verändert. Die Triglyceride, aus welchen das Rohöl hauptsächlich besteht, werden dabei bloß von fast sämtlichen Begleitstoffen befreit, so daß sie als helles, klares, geschmacklich angenehmes und haltbares Öl erscheinen. Die abgetrennten Stoffe fallen an verschiedenen Orten an, meistens in Form von nicht mehr ohne weiteres für die menschliche Ernährung verwertbaren Rückständen. Diese enthalten die cholin- und inosithaltigen Phosphatide, freie Fettsäuren, Wachse, Harze, Farbstoffe, Spurenelemente, Phenole, Aromastoffe (gute und schlechte), Carotinoide und 20 bis 40% des α-Tocopherols, alles Stoffe also, welche aus den Zellen der Ölsamen stammen und die Triglyceride begleiten. Dabei sind die Mengen dieser Begleitstoffe stark von der Ölsorte abhängig. Mitunter sind sie recht bedeutend, so bei Soja- und Rapsöl, deren Lecithingehalt 2 bis 3% ausmacht. Es gibt heute viele Hinweise dafür, daß diese natürlichen Fettbegleitstoffe für die Ernährung und Gesundheit von Mensch und Tier nicht belanglos sind. Man muß sich deshalb fragen, ob es denn nicht sinnvoll wäre, zumindest einen Teil der geschälten Ölsaaten integral der menschlichen Ernährung zuzuführen. Dieser Anteil müßte natürlich mengenmäßig die verminderte Ölmenge als Nahrungsquelle ersetzen. Dies möglich zu machen, erfordert allerdings noch viel Kreativität und großen Mut zu ganz neuen Produktentwicklungen, wovon bisher weder an Hochschulen noch in der Fettindustrie viel zu spüren ist. Kleinproduzenten von Reformkost sind auf diesem Gebiet offensichtlich weiter fortgeschritten.

In dem Bestreben, reine, neutrale Grundlebensmittel zu schaffen, liegt eine gewisse Tragik des menschlichen Fortschritts. Die Nebenprodukte der Zuckerindustrie, der Müllereien und der Fettwerke sollten, in ansprechender Form natürlich, vollumfänglich als Nahrungsmittel verwendet werden. Nur so käme unsere Ernährung wieder in das natürliche Gleichgewicht. Dann könnte gegen die Raffination auch kaum mehr etwas eingewendet werden. Weil aber an höheren Stellen das Interesse fehlt, die Nahrung möglichst reich an Vitaminen, Spurenelementen und dergleichen zu belassen, weil die meisten Konsumenten nicht nach naturbelassenen Nahrungsmitteln rufen und folglich auch keine Gesetze sie fordern, werden sich die Reformkostanhänger mit der Zeit wahrscheinlich immer besser organisieren und die Versorgung mit physiologisch hochwertigen Lebensmitteln in eigener Regie besorgen. Dieser Trend ist in gewissen Ländern, wie z.B. den USA, regional schon sehr ausgeprägt. Ob er sich durchsetzen wird, ist allerdings eine noch offene Frage.

Die ethische Verpflichtung der Industrie, ernährungsphysiologisch «ganze Arbeit» zu leisten, läßt sich heute erst in einer verschwindend kleinen Zahl von Großprodukten der Lebensmittelindustrie erkennen. Crawford[12, S. 151] schreibt deshalb mit einer gewissen Berechtigung: «In der pharmazeutischen Industrie nehmen die neuen Erkenntnisse so rasch zu, und der Mangel an Verständnis für Ernährungsprobleme ist in der Lebensmittelindustrie derart groß, daß es uns nicht überraschen würde, wenn die Aufgabe und das Geschäft, die Nation zu ernähren, eines Tages von der pharmazeutischen Industrie übernommen würde.» Diese prophetische Aussage sollte für die Verantwortlichen in der Lebensmittelindustrie mehr als nur ein Denkanstoß sein.

e) *Folgen der Hydrierung*

Wie oben bereits gesagt worden ist, sind es gerade die langkettigen und vielfachungesättigten, aber essentiellen Fettsäuren, welche die Haltbarkeit der Fette und Öle am meisten beeinträchtigen. Der oxidative Verderb wird aber erst dann nennenswert, wenn das Öl aus dem Zellverband herausgelöst worden ist. In der Zellstruktur der Ölsaaten (übrigens auch im Fleisch) sind offenbar genügend natürliche Antioxidantien vorhanden, damit selbst sehr ungesättigte Fettsäuren ziemlich lange haltbar sind. Man denke nur etwa an die Leinsamen, deren Ölphase rund 60% Linolensäure enthält.

Aber da nun einmal das Öl eine viel universellere Verwendung findet als die rohe Ölsaat, muß die Industrie zwangsläufig zu jenem Verfahren greifen, welches die Erzeugung von haltbaren Ölen sowie Fetten mit speziellen Eigenschaften gewährleistet, nämlich zur katalytischen Härtung, und diese setzt eben eine vorherige Raffination voraus. Ohne Hydrierung ist es zur Zeit offenbar nicht möglich, Streichfette mit den heute geforderten Eigenschaften zu erzeugen. Partiell hydrierte Öle sind deshalb Bestandteile von fast sämtlichen Margarinen und industriell verwendeten Fetten.

Die Hydrierung verbessert eindeutig die Fettqualität vom praktischen Standpunkt her. Dabei werden aber zahlreiche essentielle Fettsäuren (in den Pflanzenölen vorwiegend die Linolsäure) als solche wirkungslos, weil sie zu Ölsäure oder Elaidinsäure hydriert und isomerisiert werden, oder weil eine oder beide ihrer Doppelbindungen von der *cis*- zur *trans*-Konfiguration isomerisieren. Weiterhin entstehen durch die Verschiebung vorhandener Doppelbindungen geringe Mengen an konjugierten Polyensäuren, die natürlich nicht mehr essentiell, aber auch nicht schädlich sind.

Trans-Fettsäuren kommen in tierischen Fetten regelmäßig in gewissen Mengen vor, so besonders in Milch, Butter und Rinderfett (5 bis 12%). Der Hauptteil davon entsteht im Wiederkäuermagen der Kühe bei der Hydrierung von Polyensäuren durch Bakterien, ein kleiner Teil stammt aus dem Futter. Faeces enthalten aus demselben Grund stets ein wenig *trans*-Fettsäuren, auch beim Menschen. *Trans*-Fettsäuren haben aber offensichtlich keine physiologische Funktion. Das geht z.B. daraus hervor, daß Foeten frei davon bleiben. Die Placenta-Schranke schützt sie vor dem Eindringen dieser unphysiologischen Substanzen. Im normalen Organismus verläuft ihr Abbau jedoch ungehindert und gleich wie jener der *cis*-Fettsäuren. Bleibt die Zufuhr mit der Nahrung aus, so verschwinden sie allmählich aus dem Organismus. Ihr Energieinhalt ist natürlich gleich wie jener der *cis*-Fettsäuren (9,3 kcal/g).

Trans-Fettsäuren werden vorwiegend an die α-Stellung des Glycerins gebunden. Bei reichlicher Zufuhr vermögen sie die Biosynthese der Arachidonsäure und Prostaglandine aus Linolsäure zu hemmen. Vermutlich bewirkt der räumliche Strukturunterschied z.B. zwischen Ölsäure (*cis*) und der häufigsten *trans*-Säure, der Elaidinsäure (= *trans*-Ölsäure), eine Behinderung des Zugangs der Dehydrierungsenzyme an die in β-Stellung des Glycerins gebundene Linolsäure[23]. Obschon die Nachteile der *trans*-Fettsäuren gering erscheinen, sind sie nicht zu vernachlässigen, ist doch deren Anteil am gesamten Nahrungsfett im Zunehmen begriffen. Daß dies nicht ohne Folgen sein dürfte, zeigt sich schon darin, daß der Körper die *trans*-Fettsäuren auch von den Strukturlipiden des Gehirns und des Nervengewebes fernhält und dort praktisch nicht einbaut, dagegen reichlich in die Cholesterinester der Darmschleimhaut und Arterien. Wegen ihrem hohen Schmelzpunkt dürfte hier ein enger Zusammenhang mit der Bildung von Cholesterinablagerungen in den Gefäßen bestehen. Außerdem erhöhen die *trans*-Fettsäuren den Bedarf des Organismus an essentiellen Fettsäuren[24] und damit an Vitamin E, dessen Bedarf mit der heutigen Nahrung ohnehin nur ungenügend gedeckt ist. *Trans*-Fettsäuren sind somit Nahrungsfaktoren, welche indirekt die Arteriosklerose fördern, weil sie die Bildung der Arachidonsäure behindern, was sich *de facto* gleich wie ein relativer Linolsäuremangel auswirkt, und weil sie hochschmelzende Cholesterinester bilden. Margarinen und Backfette mit einem geringeren Linolsäuregehalt, als er heute üblich ist, die aber frei von *trans*-Fettsäuren sind, wären den heutigen Produkten, welche 20 bis 40% davon enthalten, vom ernährungsphysiologischen Standpunkt aus vermutlich überlegen.

f) *Folgen der Umesterung*

Da beim Umestern weder essentielle Fettsäuren inaktiviert noch *cis*-Doppelbindungen isomerisiert werden, hat dieser Prozeß physiologisch viel geringere Folgen als die Hydrierung. Bei der Verdauung der Fette gelangen 30 bis 60% der Triglyceride unhydrolysiert in Form von Fetttröpfchen (Chylomikronen) in die Lymphbahnen. Der Rest wird durch Pankreaslipase meistens nur bis zu den Di- und Monoglyceriden gespalten, welche für die intakten Triglyceride als Emulgatoren funktionieren und mit diesen zusammen durch die Darmmucosa hindurchtreten. Die Lipase greift bevorzugt die α-ständigen Esterbindungen an, was dazu führt, daß die normalerweise in der β-Stellung sitzende Linolsäure ihren Platz am Glycerinmolekül gar nie verläßt. Obschon die Mono- und Diglyceride im Inneren der Darmschleimhautzellen wieder mit freien Fettsäuren zu Triglyceriden verestert werden, unterliegen die im Darmlumen freigesetzten Fettsäuren bevorzugt dem oxidativen Abbau zur Energiegewinnung. So fanden Yamamoto u.a.[25], daß Schweineschmalz, dessen Linolsäure in α-Stellung an das Glycerin gebunden ist, bei gleichem Linolsäuregehalt eine geringere cholesterinsenkende Wirkung als z.B. Sojaöl (Linolsäure in β-Stellung) besitzt. Beim Umestern eines Gemisches von Schweineschmalz mit wenig Sojaöl oder dergleichen dürfte somit ein Endprodukt mit verbesserter Linolsäurewirkung entstehen, weil β-Positionen

neu mit Linolsäure besetzt würden. Umgekehrt sollte das bloße Umestern von linolsäurereichen Ölen, wie Sojaöl, Sonnenblumenöl, Erdnußöl und dergleichen, vermieden oder zumindest sparsam angewendet werden, weil dabei die Linolsäure vermehrt in die α-Stellung gelangt und dadurch ihre physiologische Wirksamkeit vermutlich auf 30 bis 50% des ursprünglichen Wertes gesenkt wird. Unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßnahmen kann die Umesterung jedoch nicht genug empfohlen werden, soweit mit ihr die partielle Fetthydrierung ersetzt werden kann. Daß auch ohne hydrierte Fette brauchbare Margarinen hergestellt werden können, ist in der Praxis längst bewiesen. Es sollte die Zeit nicht mehr fern sein, wo alle Speisefette frei von hydrierten Fettkomponenten sind, mit Ausnahme von jenen Ölen, welche ohne Hydrierung nicht konsumfähig wären (Trane, Fisch- und Walöle). Alle anderen Konsistenzprobleme müßten in Zukunft zum Vorteil der Volksgesundheit *via* Fettmischungen, Fettfraktionierung und Umesterung gelöst werden, wobei die Linolensäure eben nicht durch Hydrierung, sondern durch wirksamere Konservierung mit Antioxidantien haltbar gemacht werden sollte. Daß ausgerechnet der Gesetzgeber diese die Gesundheit fördernde Maßnahme behindert, ist sehr bedauerlich.

9 Schlußfolgerungen

Die Fett- und Ölwerke erfüllen eine Aufgabe, auf die man heute nicht mehr verzichten kann. Durch die Raffination der rohen Fette und Öle werden schlecht haltbare und teilweise kaum eßbare Rohstoffe in feine Speiseöle und -fette übergeführt, die ohne technologische Bearbeitung für die menschliche Ernährung nicht zur Verfügung stünden. In den meisten Fällen werden dabei auch Benzpyren natürlichen Ursprungs, beim Erdnußöl eventuell vorhandenes Aflatoxin, und ganz allgemein ein Teil der Pestizide verschiedenster Art aus dem Rohöl entfernt. Bei der Raffination gehen aber physiologisch wertvolle Bestandteile der Ölsaaten verloren. Diese Ansicht wird neuerdings auch von führenden Fachleuten anerkannt (z.B.[8], S.427). In der Zukunft sollten deshalb neue Wege gefunden werden, um die abgetrennten, wertvollen Nebenprodukte wieder in die Nahrungskette zurückzuführen. Eine weitere Einbuße an Nährwert erleiden die natürlichen Öle durch die beim Hydrieren erfolgende *cis-trans*-Isomerisierung und Absättigung von Doppelbindungen. Isomerisierte Linolsäure und ihre Homologen haben keine essentielle Wirkung mehr. Leider machen sie einen gewissen Teil der meisten modernen Margarinen aus und täuschen darin einen Gehalt an aktiver Linolsäure vor, der nicht unbedingt der tatsächlichen physiologischen Wirkung entspricht. Der Gesetzgeber läßt es theoretisch heute noch zu, *trans*-Linolsäure als cholesterinsenkende, essentielle Fettsäure anzupreisen und zu verkaufen, obschon sie diese Wirkung gar nicht besitzt. Hier klafft also noch eine Gesetzeslücke, deren Schließung eigentlich Aufgabe der Verantwortlichen wäre, und zwar noch bevor die Konsumentenorganisationen dazu aufrufen.

Das einseitige Hervorheben der essentiellen Wirkung von Linolsäure sollte künftig durch eine viel breitere Propaganda für alle essentiellen Fettsäuren abgelöst werden. Es betrifft dies sowohl die Linolsäure und ihre höheren Homologen als auch die Linolensäure und die ganze daraus abgeleitete Familie. Da Linolensäure nur in wenigen frischen Pflanzenölen vorkommt (Soja, Raps, Walnuß, Lebertran 5 bis 15%, Leinöl 55 bis 60%), sollten solche Öle oder Gemische, die diese enthalten, dem Volk viel mehr angepriesen und leichter zugänglich gemacht werden, als das bisher der Fall war. Voraussetzung wäre allerdings die Möglichkeit eines Zusatzes von synthetischen Antioxidantien (BHA, BHT). Ein solcher Zusatz ist jedoch gesetzlich verboten. Warum eigentlich? Es liegen doch genügend Beweise vor, daß Tiere, denen Antioxidantien ins Futter beigemischt werden, eine um 20 bis 40% verlängerte Lebensdauer gegenüber der Vergleichsgruppe aufweisen, eben gerade weil bei ihnen die lebenswichtigen Strukturlipide, welche die 4-, 5- und 6fach ungesättigten Fettsäuren enthalten, vor der biologischen Oxidation bewahrt werden und deshalb die Mitochondrien- und Nervenzellmembranen viel länger in funktionsfähigem Zustand erhalten bleiben. Idealerweise müßte in der gesamten Fettindustrie die Anreicherung aller erzeugten Produkte mit 0,2 bis 0,5 mg von dem erlaubten α-Tocopherol pro Gramm Fett zur Norm werden, und zwar unabhängig vom Linolsäuregehalt, weil der Tocopherolbedarf nicht mit der Linolsäureeinnahme korreliert ist[26]. Die Herstellung von linolensäurehaltigen Säuglingsnährmitteln, Margarinen und Sauermilchprodukten müßte ebenfalls in Angriff genommen werden. Fettkonsistenz und Streicheigenschaften sollten künftig fast ausschließlich durch Mischen von natürlichen Fetten und mittels Umesterungsprozessen, nicht durch Hydrierung und «Elaidinierung», in der gewünschten Art verändert werden.

Auch bei der Rohstoffauswahl müßten die neuen Befunde der Ernährungswissenschaft vermehrt berücksichtigt werden. So ist in Versuchen mit 7 verschiedenen Tierarten nachgewiesen worden, daß die Fütterung von Rapsöl (20% der Kalorien) wegen dessen hohem Erucasäuregehalt (35 bis 50% Δ^9-C22:1) zu massiven Herzschädigungen führt[27, 28]. Obschon beim Menschen und bei geringeren Erucasäurekonzentrationen bisher noch keine direkten Schäden beobachtet worden sind, darf daraus nicht auf dessen Unschädlichkeit geschlossen werden. Bei Lebensmittelzusatzstoffen wird schließlich generell eine Sicherheitsmarge von 1:100 gefordert. Das Gesetz, welches die Landwirtschaft zum Rapsanbau verpflichtet und damit den Rapsölkonsum erzwingt, muß so lange als gesundheitsfeindlich betrachtet werden, bis auch die Schweizer Bauern nur noch die neuen erucasäurearmen Rapsvarietäten kultivieren. Die Aussichten

stehen gut, daß in den nächsten Jahren eine solche Umstellung tatsächlich stattfindet. Aus ähnlichen Gründen hat sich übrigens Erdnußöl bei Affen und Kaninchen als stark atherogen erwiesen[29], und zwar wegen dessen einzig in der Natur dastehenden hohen Gesamtgehaltes an langkettigen, gesättigten Fettsäuren (1,8% C20; 3,1% C22; 1,9% C24). Wie nutzlos es ist, der Arteriosklerose durch den Genuß von linolsäurereichem Speiseöl vorbeugen zu wollen, wenn man das falsche Öl erwischt (Erdnußöl enthält immerhin etwa 23% Linolsäure), wird durch diesen Sachverhalt sehr schön veranschaulicht. Aber wer macht die Konsumenten schon darauf aufmerksam?

Sollten diese Anregungen eines Tages ernst genommen und in die Praxis umgesetzt werden, so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß Margarine und ähnliche Produkte gegenüber der heutigen Butter – auch diese könnte natürlich in Zukunft manipuliert werden – ernährungsphysiologische Vorteile aufweisen würde. Heute sind die jeweiligen Vorteile von Butter und Konsum-Margarine verschiedenartig und nicht mit einem einzigen Produkt vereinbar. Der Reklamekrieg zwischen den beiden Industrien ist überflüssig, weil er mit andersartigen Argumenten und erst noch unsachlich geführt wird. In den kommenden Jahren ist aber eine Bereinigung der Situation zu erwarten, da neue Forschungen und eine objektive Beurteilung der vorhandenen Resultate zum Umdenken zwingen[3].

Der Verbraucher hat eigentlich ein Recht, darüber informiert zu werden. Auch eine führende englische Medizinzeitschrift hat kürzlich in einem Editorial gefordert, daß die Geheimniskrämerei um die tatsächliche Zusammensetzung unserer Speisefette und -öle aufhören müsse[30]. In den neuen Richtlinien für Diätmargarine und Diätöle der Diätverordnung der Bundesrepublik Deutschland sind übrigens praktisch alle hier angeregten Verbesserungen auf dem Gebiet der Fetternährung in beispielhafter Weise bereits vorweggenommen.

Die zur Zeit noch gegensätzlichen Auffassungen über Fetternährung und Gesundheit werden sich mit großer Wahrscheinlichkeit eines Tages versöhnen lassen. Falls die vorliegenden Ausführungen einen kleinen Beitrag hierzu leisten konnten, haben sie ihren Zweck erfüllt.

Literatur

1 H. A. Schroeder, in *The poisons around us*, Indiana University Press, Bloomington/London 1974, S. 111.
2 J. Perissé et al., *FAO Nutr. Newsletter 7* (1969) Nr. 3, S. 1.
3 R. Reiser, Saturated fat in the diet and serum cholesterol concentration: A critical examination of the literature, *Amer. J. Clin. Nutr. 26* (1973) 524–55.
4 A. Keys, F. Grande, J. T. Anderson, Bias and misrepresentation revisited: "Perspective" on saturated fat, *Amer. J. Clin. Nutr. 27* (1974) 188–212.
5 R. Reiser, Saturated fat: A rebuttal, *Amer. J. Clin. Nutr. 27* (1974) 228.
6 A. L. Prabucki, in: J. Solms (Ed.), *Fette als funktionelle Bestandteile von Lebensmitteln*, Forster Verlag, Zürich 1973, S. 11–25.
7 W. Heimann, *Grundzüge der Lebensmittelchemie*, 2. Auflage, Steinkopf, Darmstadt 1972.
8 J. Schormüller, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 2. Auflage, Springer, Berlin 1974.
9 J. Schormüller (Ed.), *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Band IV, Springer, Berlin 1969.
10 P. Pohl, H. Wagner, Fettsäuren im Pflanzen- und Tierreich, *Fette, Seifen, Anstrichmittel 74* (1972) I: 424–35, II: 541–50.
11 A. K. SenGupta, Recent advances in the chemistry of methyl branched fatty acids, *Fette, Seifen, Anstrichmittel 74* (1972) 693–705.
12 M. and S. Crawford, *What we eat today*, N. Spearman, London 1972.
13 M. A. Crawford, A. J. Sinclair, Nutritional influences in the evolution of mammalian brain, in *Lipids, malnutrition and the developing brain*. A Ciba Foundation Symposium, October 1971, Elsevier, S. 267–92.
14 M. A. Crawford et al., Comparative studies on fatty acid composition of wild and domestic meat, *Int. J. Biochem. 1* (1970) 295.
15 M. A. Crawford et al., Linoleic acid and linolenic acid elongation products in muscle tissue of Syncerus caffer and other ruminant species, *Biochem. J. 115* (1969) 25–7.
16 H. Hadorn, K. Zürcher, Beitrag zur gaschromatographischen Untersuchung von Fetten und Ölen, *Mitt. Lebensm. Hyg. 58* (1967) 351–84.
17 V. R. Goddard et al., Fatty acids in animal and plant products, *Agric. Res. Serv.*, US Department of Agriculture, 1959.
18 H. Schön et al., Die gaschromatographische Untersuchung von Nahrungsfetten, *Med. u. Ern. 5* (1964) 243–5.
19 M. H. Coleman, Further studies on the pancreatic hydrolysis of some natural fats, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 38* (1961) 685–8.
20 W. S. Wilson et al., Serial lipid and lipoprotein responses to the American Heart Association fat-controlled diet, *Amer. J. Med. 51* (1971) 491–503.
21 R. A. Sturdevant et al., Increased gallstone prevalence in men on serum-cholesterol lowering diets, *New England J. Med. 288* (1973) 24–7.
22 P. Nestel, Mit ungesättigten Fettsäuren angereicherte Diät verändert Cholesterinstoffwechsel nur vorübergehend, *Med. Tribune*, 15. 3. 1974, S. 5.
23 P. O. Egwim, D. S. Sgoutas, The fatty acids of lipids from rats fed partially hydrogenated soybean fat, *J. Nutr. 101* (1971) 307, 315.
24 J. P. Funch et al., The effects of diets with no fat or with hydrogenated or unhydrogenated fat on growth and tissue pathology of rats, *Brit. J. Nutr. 14* (1960) 171.
25 I. Yamamoto et al., Hypocholesterolemic effect of animal and plant fats in rats, *Atherosclerosis 13* (1971) 171–84.
26 F. C. Jager, Effect of dietary linoleic acid and selenium on the requirement of vitamin E in ducklings, *Nutr. Metabol. 14* (1972) 210–27.
27 M. Krämer, Untersuchungen über die biologischen Wirkungen des Rapsöls, *Die Nahrung 17* (1973) 643–51.
28 A. Abdellatif, Cardiopathogenic effects of rapeseed oil, *Nutr. Rev. 30* (1972) 2–6. Auch in *Nutr. Metabol. 12* (1970) 285–95.
29 Atherogenicity of peanut oil in the rabbit, *Nutr. Rev. 30* (1972) 70–2.
30 Are polyunsaturated fatty acids harmful? Editorial, *Brit. Med. J. No. 5883* (6. October 1973) S. 1–2.

Weitere Literatur zum Thema:

D. Swern (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Interscience 1964.
L. Ludwig, *Fett und Ernährung*, Margarine-Institut für gesunde Ernährung, 248 Seiten, Hamburg 1968.
H. A. Schweigart, *Butter und Margarine*, 72 Seiten, Verlag G. Pinkvoß, Hannover 1966.



Die Weinanalyse im Dienste des Konsumenten und gegenwärtiger Stand der Weintechnologie

Von H. Tanner*

Es sind Anzeichen vorhanden, daß Weine seit Jahrhunderten analytisch untersucht worden sind, wenngleich auch damals die erzielten Resultate ungenau und unspezifisch ausfielen. Ein Wendepunkt in der Analytik des Weines ist in den ersten Dezennien dieses Jahrhunderts festzustellen. In der Schweiz haben sich zu dieser Zeit einige über die Landesgrenzen hinaus bekanntgewordene Forscher wie Baragiola, Kelhofer und Huber eingehend mit der Erforschung und fundierten Analyse des Weines befaßt. Auf mikrobiologischem Gebiete waren es die beiden Wädenswiler Müller-Thurgau und Osterwalder, deren Arbeiten zur Klassierung von Mikroorganismen des Traubensaftes und des Weines gleichzeitig auch den Grundstein bildeten für die Aufklärung vieler Weinfehler und Weinkrankheiten.

Ein Durchbruch in die moderne Analyse erfolgte nach dem Zweiten Weltkrieg mit der Entdeckung der Verteilungschromatographie auf Papier, der sogenannten Papierchromatographie. Die chromatographischen Verfahren haben im Verlaufe der letzten 15 Jahre durch die Entdeckung der Dünnschichtchromatographie und unlängst der Gaschromatographie eine weitere Verfeinerung erlangt.

Ganz allgemein ist zu bemerken, daß die ursprünglich rein chemischen Methoden immer mehr verdrängt werden. Im folgenden wollen wir uns vorerst die Entwicklung der Weinanalyse während dieses Jahrhunderts an einigen ausgesuchten Beispielen vergegenwärtigen. Baragiola, der Leiter des getränkechemischen Laboratoriums des damals noch als «Schweizerische Versuchsanstalt Wädenswil» bezeichneten Forschungsinstitutes, hatte frühzeitig die Bedeutung des *p*H-Wertes als Funktion der Bekömmlichkeit eines Weines erkannt. Daß die Messung dieser physikalischen Größe, welche aus der Konzentration an Wasserstoffionen abgeleitet werden kann, nicht früher Eingang in die Weinanalyse gefunden hat, ist darin zu suchen, daß die Ausführung der Bestimmung allzu umständlich und zeitraubend war (ungefähr ein Tag pro Bestimmung). Die Überwachung des biologischen Abbaues der Äpfelsäure konnte lediglich

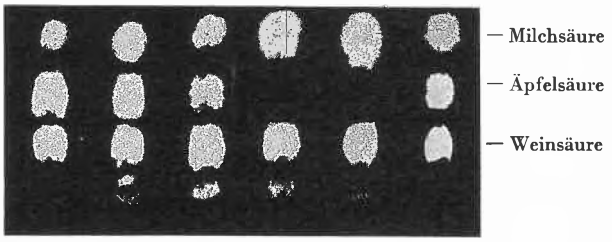


Abb. 1. Papierchromatogramm zur Bestimmung des Äpfelsäure-Milchsäure-Verhältnisses in Weinen

1 Wein 1/5 abgebaut, 2 Wein 1/2 abgebaut, 3 Wein 1/2 abgebaut
4 Wein vollständig abgebaut, 5 Wein vollständig abgebaut
6 Kontrollgemisch: Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure

am Rückgang der titrierbaren Gesamtsäure kontrolliert werden, welch ersterer durch die Überführung der zweibasischen Äpfelsäure in die einbasische Milchsäure zustande kommt. Für wissenschaftliche Experimente wurde vereinzelt eine selektive analytische Bestimmung der Äpfelsäure herangezogen, eine Arbeit, für welche aber mindestens zwei Arbeitstage benötigt wurden. Nicht weniger aufwendig und umständlich waren die Bestimmungen der Bernsteinsäure, der Weinsäure und der Milchsäure. Eine größere Zahl von organischen Säuren und anderen Inhaltsstoffen des Weines war damals noch unbekannt. Ihre Anwesenheit konnte wohl vermutet, die Säuren aber nicht identifiziert werden. Diese Spekulationen über mögliche unbekannte Weininhaltsstoffe wurden dadurch noch bekräftigt, daß bei Weinbilanzen im Extrakt immer ein Manko an nicht identifizierbaren Stoffen verblieb. Zu solchen Stoffen gehören auch die Polyphenole oder, einfacher ausgedrückt, die «Gerbstoffe» des Weines. Da ihre Zusammensetzung wenig bekannt war und die in Weinen enthaltenen Mengen für damalige Verhältnisse zu gering waren, entzogen sie sich dem Nachweis bzw. der Bestimmung. Immerhin ist hier die Arbeit von W. Kelhofer, dem Vorgänger des später an die Eidgenössische Technische Hochschule berufenen Getränkeforschers und Professors W. Baragiola, zu erwähnen. Bei seinen Bemühungen, die Konstitution des Birnengerbstoffes mit Hilfe der Alkalischmelze aufzuklären, gelang es Kelhofer, aus den erhaltenen Spaltprodukten Phloroglucin, Protocatechusäure und Brenzcate-

* Hans Tanner, dipl. Chemiker
Leiter des getränkechemischen Laboratoriums
Eidgenössische Forschungsanstalt, CH-8820 Wädenswil

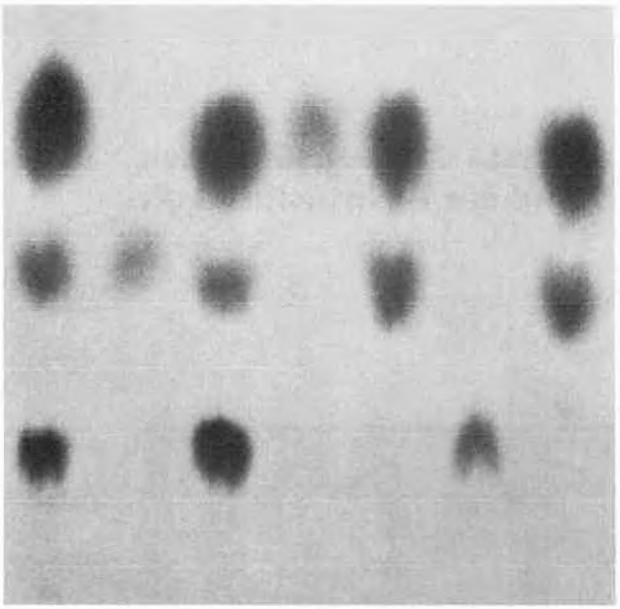


Abb. 2. Die papierchromatographische Charakterisierung von Zucker in süßen und vergorenen Getränken

1	Birnensüßmost	20 µl	3	Traubensüßmost	10 µl
Gl	Glucose (5 g/l)	40 µl	Sa	Saccharose (5 g/l)	20 µl
2	Apfelsüßmost	20 µl	4	Wein (halbvergoren)	20 µl
Fr	Fructose (5 g/l)	40 µl			

chin, alles Bausteine des Gerbstoffes, nachzuweisen. Wenn es diesem Wädenswiler Forscher infolge einer ernsten Erkrankung, welche zu seinem frühen Tode führte, nicht mehr vergönnt war, seine Untersuchungen bis zur Ermittlung der wahren Konstitution des Gerbstoffmoleküls weiterzuführen, so stimmen dennoch seine sauberen experimentellen Arbeiten mit unserem heutigen Wissen um die Gerbstoffe des Obstes und der Trauben überein. Erst viel später hat sich nämlich ergeben, daß die von Kelhofer gefundenen Spaltprodukte des Obstgerbstoffes in gleicher Weise auch als Teilbestandteile des Weingerbstoffes zu betrachten sind.

Ein weiteres, in sehr engem Kontakt mit der Weinanalyse stehendes Kapitel betrifft die *Weinfälschung*. Weinfälschung ist ein Gebiet, auf welchem gar mancher Laie sach- und fachkundig mitsprechen zu können glaubte und heute noch glaubt. In weinseliger Laune wird bei Vorliegen eines wenig begeisternden Weines der «guten alten Zeit» gedacht, wo nur unverfälschter Wein zum Ausschank gelangte. Um das Märchen der guten alten Zeit Lügen zu strafen, sei auf einen Auszug des Weinhistorikers Bassermann-Jordan verwiesen, der unter anderem ausführliche Rezepte zur Kunstweinfabrikation von Dioskurides, Plinius dem Älteren und Palladius aufführte! Im allgemeinen sollen die Römer die Fertigkeit auf diesem Gebiete mit anderen Kulturvorzügen von Griechenland übernommen haben.

Baragiola stellte am 4. März 1911 seine Antrittsvorlesung am Polytechnikum Zürich unter das Motto:

Es lebe das Wasser! Das Glycerin!
Die Weinsteinsäure! Das Anilin!
Es lebe der Zimmt! Der Spiritus!
Der Rübensamen! Die Muskatnuß!
Es lebe der Bleizucker, aber rein
Mit einem Wort: Es lebe der Wein!

Aus seinen Ausführungen zum «Thema Weinfälschung» mag man dazumal schon die Überzeugung gewonnen haben, daß von alters her an diesem kostbaren und köstlichen Erzeugnis, dem Wein, herumgefälscht wurde, daß also die Weinfälschung keine der verderblichen Errungenschaften der Neuzeit darstellt. Wenn aber die Menschheit im Altertum und im Mittelalter ohne Lebensmittelkontrolle sich des Weines erfreute, so dürfen wir es heute um so eher mit einem Gefühl der Sicherheit tun und mit der Gewißheit, daß eine *Wissenschaft* – die moderne Nahrungsmittelchemie – in strenger Aufsicht den schlimmsten Auswüchsen einen Riegel schiebt.

Tabelle 1. Mittlere Zusammensetzung von Traubenmosten und Weinen

		Traubenmoste	Ausgebaute Weine
Spezifisches Gewicht (20/20 °C)		1,080	0,996
Öchslegrade		80	−4
Alkohol (als Äthanol) Vol.-%		0,2	10,8
Methylalkohol	g/l	0,1	0,1
Gesamtextrakt	g/l	208	20–25
Reduzierende Zucker	g/l	175	1,5
Saccharose	g/l	1–5	0
Traubenzucker	g/l	94	0,3
Fruchtzucker	g/l	81	0,8
Pentosen (inkl. Methylpentosen)	g/l	0,6	0,4
Polysaccharide	g/l	0,3	0,2
Zuckerfreier Extrakt	g/l	32	20–25
Extraktrest	g/l	17	16,5
Titrierbare Gesamtsäure, als Weinsäure berechnet	g/l	12–16	4–5
*p*H-Wert		3,2	3,6–3,9
Säuren, einzeln			
Weinsäure	g/l	5,6	0,8–1,5
Äpfelsäure	g/l	11,1	0–1
Milchsäure	g/l	0,1	7,0
Bernsteinsäure	g/l	0	0,8
Zitronensäure	g/l	0,3	0,2
α-Ketoglutarsäure	mg/l	0	66
Brenztraubensäure	mg/l	0	250
Galakturonsäure	g/l	0.8	0,8
Gluconsäure	g/l	0,3	0,3
Anglicerinsäure	g/l	0	0,25
Flüchtige Säure (als Essigsäure)	g/l	0,1	0,5
Gerbstoffe und Farbstoffe			
weiße Gewächse	mg/l	100	100
rote Gewächse	mg/l	100–400	1000–1500
Pflanzenphenole	mg/l	800	600
Glycerin	g/l	0,5	8,0
2,3-Butylenglykol	g/l	0	0,7
Höhere Alkohole und Ester	g/l	0,2	0,7
Aminosäuren	g/l	4–7	3–5
Biogene Amine			
Tyramin	mg/l	0	7
Putrescin	mg/l	0	6
Histamin	mg/l	0	3

		Traubenmoste	Ausgebaute Weine
Freie SO_2	mg/l	0	25
Gesamte SO_2	mg/l	0	80
Sorbit	g/l	0,1	0,1
Mannit	g/l	0,05	0,05
Stärke		Spur	0
Pektin als Ca-Pektinat	g/l	0,6	0,1
Eiweiß	g/l	0,9	0,4
Asche	g/l	2–5	3,9
Aschenalkalität	ml *n*-Lauge/l	42	39
Chloride	mg/l	28	35
Nitrate, berechnet als N_2O_5	mg/l	2	6,5
Sulfate, berechnet als K_2SO_4	g/l	0,5	0,81
Metalle			
Kalium	g/l	2,2	1–1,6
Calcium	mg/l	160	106
Magnesium	mg/l	120	110
Eisen	mg/l	2,5	5–7
Kupfer	mg/l	5	0,3
Mangan	mg/l	0,6	0,1
Natrium	mg/l	10–20	10–20
Acetaldehyd	mg/l	5	20
Phosphat, berechnet als P_2O_5	mg/l	500	450
Vitamine			
Thiamin	µg/l	300	10
Riboflavine	µg/l	40	20
Pantothensäure	mg/l	0,8	0,8
Nicotinamid	mg/l	1,3	3
Biotin	µg/l	2,9	0,4
Mesoinosit	mg/l	550	300
Ascorbinsäure	mg/l	55	8
Aromastoffe (bisher nachgewiesene einzelne Komponenten)		150	120

Wir haben gesehen, daß bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts, dank geeigneter Weinkontrolle, wirksam der Weinfälschung begegnet werden konnte. Heute, also 60 bis 70 Jahre später, scheint uns die Technik der Weinanalyse wie noch manch andere Forschungsdisziplin der Kontrolle zu entgleiten. Intensiveres Studium der Literatur allein vermag uns davor zu bewahren, den Anschluß an die sich selbst überbietende Technik zu verlieren.

Nachdem wir in einem Rückblick der Schwierigkeiten gedacht haben, die unsere Vorgänger zu überwinden hatten, wollen wir die Errungenschaften der letzten zwei Dezennien auf dem Gebiete der Getränkeanalyse in Form einiger Beispiele an uns vorüberziehen lassen: Die *p*H-Bestimmung hat heute bei der Prüfung von Weinen durchwegs Eingang gefunden, und zwar als Kriterium für die Beurteilung des sauren Geschmackes der Weine, ihrer Haltbarkeit und nicht zuletzt als Forderung eines für die erfolgreiche Einleitung des biologischen Säureabbaues unerläßlichen Basiswertes (*p*H 3,3). Relativ einfache und stabile *p*H-Meßgeräte werden heute nicht nur in großen, sondern auch in mittleren Weinhandelsbetrieben mit Erfolg eingesetzt. Die Bestimmungen der freien schwefligen Säure und der titrierbaren Gesamtsäure, insbesondere in roten Getränken, ist heute dank der Verwendung elektrometrischer Methoden problemlos geworden. Mit dem gleichen Gerät läßt sich die titrierbare Gesamtsäure eines Weines exakt und ohne durch die Eigenfarbe des Getränkes verursachte Fehlablesungen bestimmen.

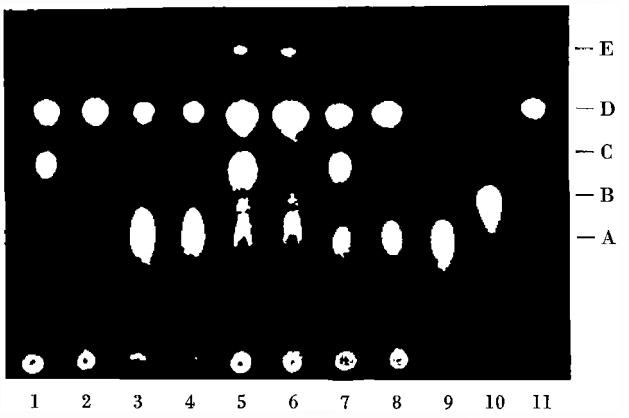


Abb. 3. Dünnschichtchromatographische Charakterisierung von Zucker und Polyhydroxyverbindungen

1. Weißwein mit Restzucker 2 µl
2. Rotwein 2 µl
3. Obstwein (Birnen) 1 µl
4. Obstwein (Äpfel) 1 µl
5. Weißwein mit Restzucker + 5 Prozent Obstwein 5 µl
6. Rotwein + 5 Prozent Obstwein 5 µl
7. Weißwein mit Restzucker + 10 Prozent Obstwein 2 µl
8. Rotwein + 10 Prozent Obstwein 2 µl
9. Sorbit 5 g/l 1 µl
10. Mannit 5 g/l 1 µl
11. Glycerin 5 g/l 1 µl

A. Sorbit
B. Mannit
C. Glucose/Fructose
D. Glycerin
E. 2,3-Butylenglykol

Reagens: Dichlorfluoreszein/Bleitetraacetat
Aufnahme im UV

Mit dem Bekanntwerden der Papierchromatographie wurde erstmals eine wirksame Beurteilung und Verfolgung des Standes des biologischen Säureabbaues möglich. Das durch seine Einfachheit verblüffende Verfahren machte es möglich, daß es von allen Weinproduzenten, ob groß oder klein, für die Überwachung des biologischen Säureabbaues verwendet wird und unentbehrlich geworden ist. Damit ist es möglich geworden, den Weinen zeitgerecht die richtige Kellerbehandlung (Abfüllen oder eventuelle Nachentsäuerung) zukommen zu lassen, ohne daß «Nachgärungen» auf der Flasche befürchtet werden müssen (siehe Abb. 1).

Mit der Papierchromatographie gelang es aber auch, erstmals vertieften Einblick in die *Zusammensetzung* der Obst- und Traubenweine zu erhalten. Die Entdeckung der Kaffeesäure, der Chlorogensäure und der Chinasäure als Bestandteile von Apfel- und Birnensäften wäre beispielsweise ohne dieses chromatographische Verfahren der Spurenanalyse nicht durchführbar gewesen.

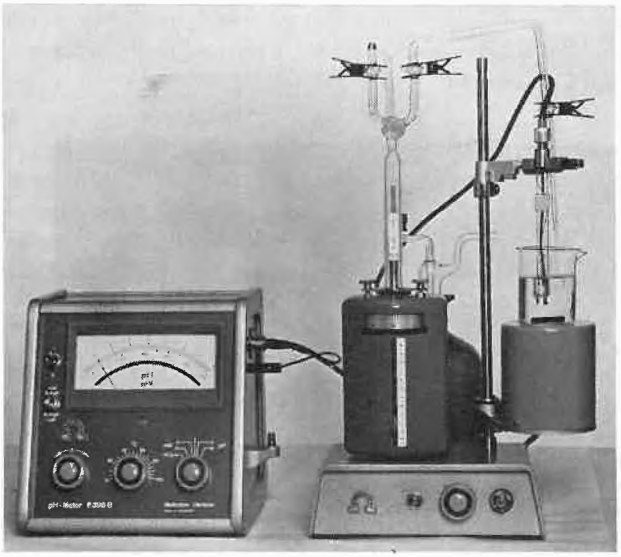


Abb. 4. Elektrometrische Bestimmung der schwefligen Säure im Wein (Dead-Stop-Verfahren)

Eine Weiterentwicklung erfuhr die Papierchromatographie durch das Bekanntwerden der Dünnschichtchromatographie. Bei diesem Verfahren genügt es in der Regel, den millionsten Teil eines Liters Getränk auf eine mit einem Sorptionsmittel beschichtete Glasplatte zu deponieren und durch eine organische Flüssigkeit (das sogenannte Laufmittel) in Richtung der gegenüberliegenden Seite transportieren zu lassen. Die nach der Auftrennung erhaltenen Flecken können qualitativ und quantitativ verschiedenen Weininhaltsstoffen zugeordnet werden. Beispielsweise sei hier auf unsere Methode verwiesen, mit der in einem Arbeitsgang innerhalb von zwei bis drei Stunden ein sogenannter «Fingerprint» erstellt werden kann; dieser gibt Aufschluß darüber, ob der Wein mit mehr als 5% Kernobstwein verfälscht worden ist, ob er noch Restzucker enthält, ob Glycerin und Butylenglykol in der richtigen Größenordnung vorhanden sind oder ob neben Sorbit noch Mannit (ein als Folge des Milchsäurestiches auftretender Zuckeralkohol) vorhanden sind.

Selbstverständlich gelingt mit dieser Methode auch die Auftrennung von Pflanzenphenolen und von Anthocyanfarbstoffen, von deren letzteren je nach Traubenart bis zu 15 einzelne Komponenten am Aufbau des roten Weinfarbstoffes beteiligt sein können. In letzter Zeit wurde wiederholt auf das in Mengen von 0 bis 20 mg/l im Wein vorkommende Histamin verwiesen, ein biogenes Amin, welches in größeren Konzentrationen die Bekömmlichkeit des Getränkes in Frage stellen kann. Auch diese Analysen wären ohne die Methode der Dünnschichtchromatographie nicht durchführbar gewesen.

Eine chromatographische Analyse besonderer Art stellt die Gaschromatographie dar. Bei diesem Verfahren werden insbesondere flüchtige Getränkeinhaltsstoffe wie Ester, Aldehyde, Ketone, Säuren, ätherische Öle usw. in einem Gasstrom auf einer speziellen Trennsäule in ihre Bestandteile zerlegt und mittels eines geeigneten Detektors erfaßt. Der besondere Vorteil dieser rein physikalischen Analysenmethode liegt darin, daß unter Einsatz minimalster Ausgangsmengen (weniger als ein millionstel Liter) innert einer Stunde sowohl qualitative wie mengenmäßige Bestimmungen vorgenommen werden können. So ist es mittels dieser Methode gelungen, die Bouquetstoffe der Äpfel zu untersuchen, wobei über 160 verschiedene Komponenten (im Wein über 120) nachgewiesen werden konnten. Die bisher sehr zeitraubenden und teils unspezifischen Analysen von Methanol und von höheren Alkoholen (Fuselöl) in Spirituosen können nunmehr in einem Arbeitsgang innert kürzester Zeit ausgeführt werden. Es ist verständlich, daß sich beim Vorliegen solcher Methoden die Kontrolle auf Fälschungen bedeutend einfacher gestaltet. Durch Koppelung der den Gaschromatographen verlassenden Aromakomponenten mit der Infrarotspektroskopie oder der Massenspektrometrie ist es möglich geworden, die einzelnen Komponenten strukturell zu erfassen (Aufklärung der Konstitution).

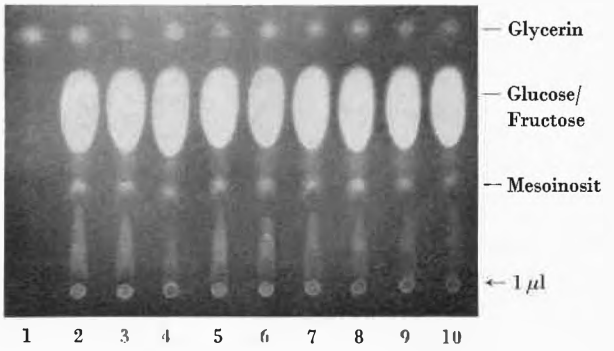


Abb. 5. DC-Chromatogramm von Traubensäften
1 Glycerin 1 g/l, 2–10 Traubensäfte
Reagens: Dichlorfluoreszein/Bleitetraacetat; UV-Aufnahme

Ein weiteres Beispiel, wie die «naßchemische» Methode einem rein physikalischen Verfahren weichen mußte, ist die neuerdings übliche Bestimmung der Metalle. Heute genügt es, die Aschenprobe eines Weines in eine Flamme einzusprühen. Das hierfür benötigte Gerät wird als Atom-Absorptionsspektralphotometer bezeichnet und erlaubt es, den Gehalt an Kalium, Natrium, Kupfer, Eisen, Nickel usw. minutenschnell zu bestimmen. Unter enzymatischen Analysenmethoden – um hier noch eine letzte Kategorie von neuzeitlichen Analysenverfahren vorzustellen – verstehen wir die Überführung von Weininhaltsstoffen mit Hilfe von spezifischen Enzymen in Umsetzungsprodukte. Die Konzentrationsänderungen werden anhand eines Spektrophotometers verfolgt. Diese Analysierart ist sehr spezifisch und überaus rasch – es können beispielsweise bis zu 30 Äpfelsäurebestimmungen pro Tag ausgeführt werden. Ein gewisser Nachteil liegt darin, daß die benötigten Enzyme relativ teuer sind und daß infolge des hohen Verdünnungsfaktors äußerst exaktes Arbeiten erforderlich ist. Wir können die Liste

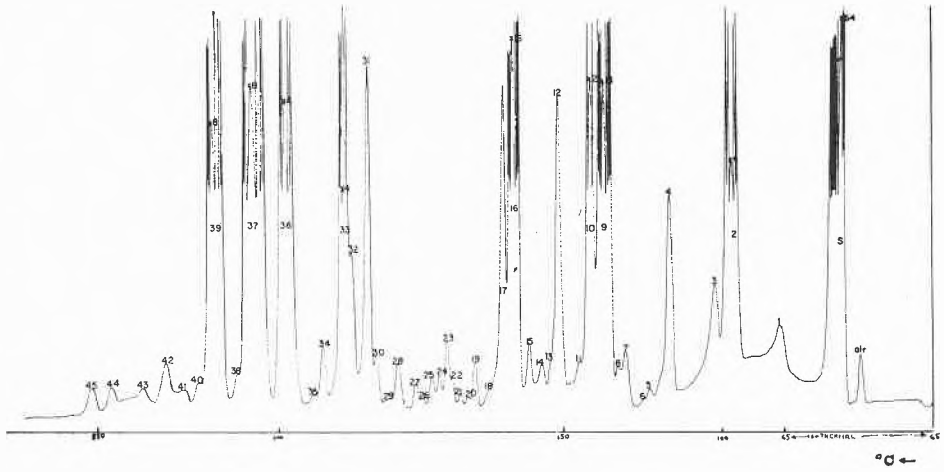


Abb. 6
Gaschromatische Auftrennung des Aromas von Williamsbirnen

der modernen für die Untersuchung des Weines zur Verfügung stehenden Analysenmethoden noch weiter ergänzen. Wir beschränken uns aber darauf, einige weitere Methoden rein summarisch anzuführen: Polarographische Methoden erlauben die Bestimmung von Schwermetallen. Eiweißhaltige Proben und Gerbstoffe laßen sich mittels elektrophoretischer Verfahren trennen, Verdikkungsmittel, Gelatinen usw. werden neuerdings mittels Gelchromatographie getrennt. Für Serienanalysen existieren heute bereits vollautomatische Analysiersysteme, die beispielsweise die selbsttätige Trennung und Bestimmung von Aminosäuren- oder Zuckergemischen erlauben. Zum Schluß der «weinchemischen Exkursion» sei in Dankbarkeit unserer Vorgänger gedacht, die zum Teil unter Einsatz primitivster Hilfsmittel die Grundlage für die heutige Weinuntersuchung geschaffen haben. Ihnen gebührt unser großer Dank dafür, daß sie das Reinheitsgebot, das heißt die Naturreinheit des Weines, respektiert und uns ein Arbeitsfeld hinterlassen haben, auf dem wir ihre ideellen Grundsätze mit besseren und modernsten Mitteln zu verwirklichen in der Lage sind. Die Qualitätsverbesserung unserer Weine im Verlauf der letzten beiden Jahrzehnte ist die eindeutige Widerspiegelung der in der Weinchemie erzielten Fortschritte in bezug auf die bessere Kenntnis der Zusammensetzung dieser Getränke. Die tägliche Forschung und Praxis, die Überwachung und die genaue Einhaltung der Gesetze sind eng verbunden mit der Chemie: Weinchemie im Dienste von Verbraucher und Erzeuger zugleich!

Gegenwärtiger Stand der Weintechnologie

Mit dem uns heute zur Verfügung stehenden modernisierten Analyseninstrumentarium bieten sich ganz neue Möglichkeiten, um die schrittweise vorangetriebene Weintechnologie auch von der analytischen und degustativen Seite her zu unterstützen und damit Nuancierungen der resultierenden Versuchsproben besser zu klassieren und auszuwerten. Wir wollen im folgenden einige neuere Techniken etwas genauer betrachten.

Die Maischeerwärmung

Bekanntlich werden die blauen Trauben bei der traditionellen Herstellung von Rotweinen entrappt, gemahlen und in offenen Standen nach Zusatz von Reinhefe vergoren. Leider ist dieses Maischeverfahren sehr arbeitsintensiv, da die sich bildenden Tresterhüte fast stündlich gestoßen werden müssen. Mit der Zunahme an sich bildendem Alkohol wird immer mehr an Traubenfarbstoff (und Gerbstoff) aus den Traubenhäuten ausgelaugt. Zwei weitere Hauptnachteile kennzeichnen dieses Verfahren:

1. Die Infektionsgefahr. Sie ist infolge der großen Oberfläche sehr bedeutend und führt dazu, daß durch die Einwirkung von Essigfliegen der Gehalt an Essigsäure und Ester gefährlich hoch ansteigen kann.
2. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes stellen sich Oxydationen ein, die zum Braunwerden des Farbstoffes führen und einen hohen Gehalt an Acetaldehyd bewirken.

Gegen Abschluß der Gärung, meistens beim Erreichen eines Öchslegewichtes von 15 bis 20° werden die Maischen abgepreßt und in Fässer verbracht, wo sich die vollständige Vergärung vollzieht.

Die erwähnten Nachteile und der Umstand, daß nach diesem Verfahren verarbeitete Trauben vorgängig des Einmaischens fein säuberlich ausgesöndert, d.h. von

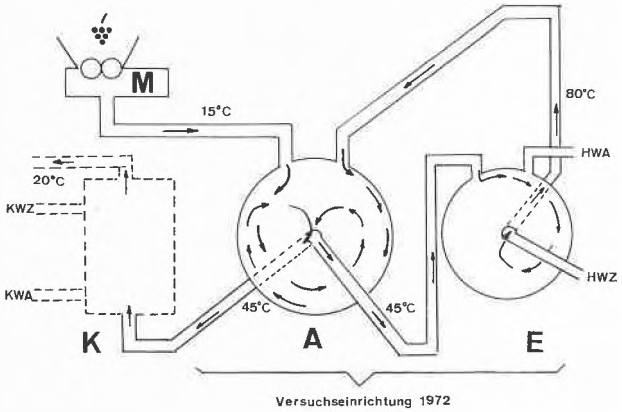


Abb. 7. Versuchsanordnung für die Maischeerwärmung

M:	Maische	E:	Rosenblads-Erhitzer
KWZ:	Kühlwasserzulauf	HWA:	Heißwasserablauf
KWA:	Kühlwasserablauf	HWZ:	Heißwasserzulauf
A:	Regenerativaustauscher		

angefaultem Rohmaterial getrennt werden müssen, haben uns veranlaßt, in den letzten Jahren nach einer verbesserten Maischetechnik zu suchen.

Die sogenannte *Maischeerwärmung* stellt nun das Verfahren der Zukunft dar.

Im Prinzip wird wie folgt verfahren: Die blauen Trauben werden lediglich nach Sönderung der naßfaulen Trauben abgebeert, gemahlen, mittels speziellen Durchlauferhitzern während weniger Minuten auf etwa 75 °C erwärmt und anschließend auf die Ausgangstemperatur rückgekühlt. Ein schwedischer Zentrifugal-Durchlauferwärmer hat sich dazu bestens bewährt; mit einem solchen Apparat ist es möglich, auf der einen Seite die Maische aufzuwärmen und im Gegenstrom wieder herunterzukühlen. Die Farbauslaugung erfolgt hier ausschließlich durch die Wärme, da die Maische ja noch im unvergorenen Zustand vorliegt. Die Farbzunahme in Abhängigkeit von der Temperatur ist aus Abb. 9 ersichtlich.

Mit der Erwärmung auf 75 °C ist nicht nur die Farbstoff- und Gerbstoffausbeute gesichert, sondern es findet auch eine Inaktivierung der Polyphenoloxydasen statt, also der Enzyme, die für das Oxydieren (Braunwerden) der Farbstoffe verantwortlich gemacht werden müssen. Tatsächlich sind die nach dem Abpressen erhaltenen Traubensäfte von kräftig voller Farbe. Die Gärung wird – wie im Falle weißer Trauben – in Fässern oder Tanks durchgeführt. Gegen die Einwirkung von Luftsauerstoff bedient man sich der Gärtrichter (CO_2 kann entweichen, das Flüssigkeitssperrfilter vereitelt aber den Eintritt von Sauerstoff). Die derart resultierenden Weine sind von bester Qualität.

Versuche zur Herstellung von SO_2-freien Weinen

Im Zusammenhang mit dem immer stärker werdenden Ruf nach giftfreier Nahrung befassen sich die Forschungsinstitute in ganz Europa mit dem Problem der Eliminierung der SO_2 bei der Weinbereitung. Bekanntlich wird schweflige Säure seit undenklichen Zeiten als

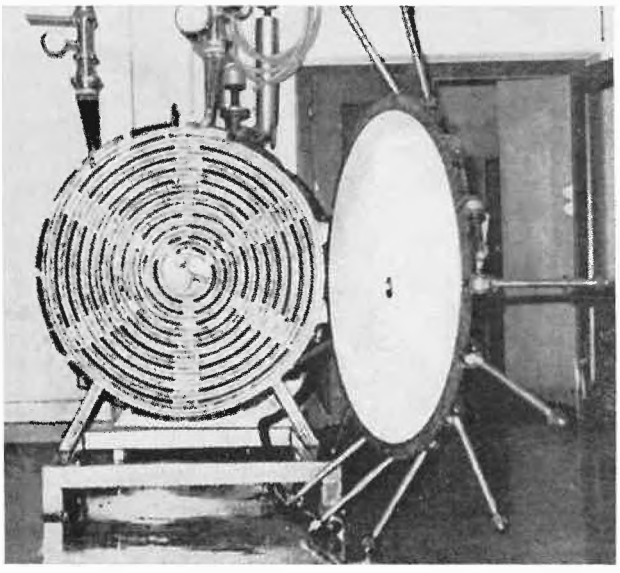


Abb. 8. Rosenblads-Maischeerwärmer-Kühler (geöffnet)

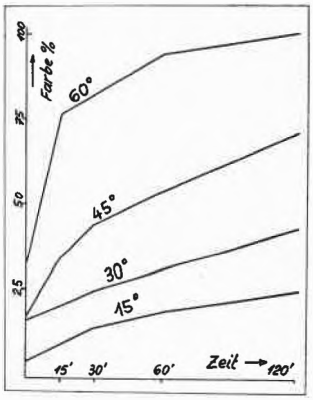


Abb. 9
Farbstoff-Zeit-Diagramm für verschiedene Maische-Temperaturen

Traubensorte: Blauburgunder, 1. Qualität
86° Ö
14,0‰ titrierbare Gesamtsäure (*p*H 3,22)

Kellerbehandlungsmittel bei der Weinbereitung eingesetzt. Unzählige Versuche, die schweflige Säure durch andere, weniger aggressive Konservierungs- und Stabilisierungsmittel zu ersetzen, sind daran gescheitert, daß die erprobten Mittel nicht die der schwefligen Säure eigenen Eigenschaften, nämlich konservierende Wirkung einerseits und antioxydative Wirkung anderseits, aufwiesen. Zu solchen Mitteln, die nur eine der beiden Eigenschaften besitzen, gehören u. a. der in Deutschland längere Zeit angewendete, kürzlich aber wegen seiner cancerogenen Wirkung verbotene PKE (Pyrokohlensäurediäthylester) oder neuerdings die Sorbinsäure, die aber durch ihre Eigenschaft, einen Geranium-ähnlichen Geruch hervorzurufen, nur noch bedingt angewendet wird. Ascorbinsäure ist als Antioxydans von Interesse, da diesem harmlosen Stoff aber die bakterizide Wirkung fehlt, muß er immer in Kombination mit schwefliger Säure angewendet werden. Die heute in Bearbeitung stehenden Verfahren bedienen sich ausschließlich physikalischer Methoden. Im Prinzip wird das Verfahren der Maischeerhitzung herangezogen. Da hierbei die für das Braunwerden verantwortlichen Oxydationsfermente infolge der Erhitzung der Trauben auf 75 °C weitgehend inaktiviert werden können, ist die Gefahr des späteren Braunwerdens der Weine nahezu gebannt. Von mikrobieller Seite her dürften ebenfalls keine Schwierigkeiten entstehen, da praktisch alle unerwünschten Mikroorganismen (Hefen und Bakterien) durch den Hitzeschock abgetötet werden. Um den Luftsauerstoff während des Ausbaues der Weine völlig auszuschließen, hat sich das Überlagern von Fässern und Tanks mit chemisch reinem Stickstoff bestens bewährt. Auf Flaschen gezogene Weine erhalten als Schutz gegen möglichen Luftzutritt durch die Korken einen Ascorbinsäurezusatz von 10 bis 15 g/hl. Die auf diese Weise hergestellten Weine weichen in degustativer Hinsicht nicht von solchen ab, die unter Verwendung von SO_2 bereitet wurden. Die Problematik liegt heute allerdings darin, daß es noch an geeigneten preisgünstigen Apparaturen fehlt, die insbesondere in den vielen Kleinbetrieben eingesetzt werden können.

Der biologische Säureabbau und die chemische Entsäuerung

Die Schweiz ist neben Frankreich und Süddeutschland praktisch das einzige Land, in welchem der Säureabbau

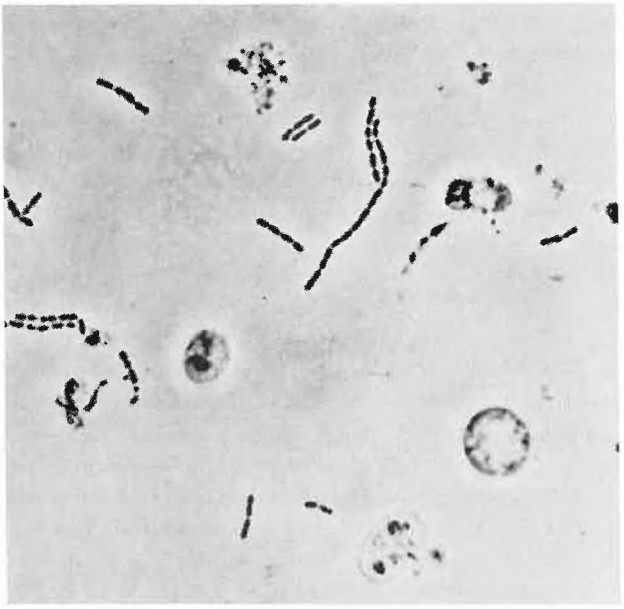


Abb. 10. Kettenformen von *Leuconostoc oenos*, alten Hefezellen (große Gebilde) und Trubpartikeln in einem zu drei Viertel abgebauten Wein. Vergrößerung 1000fach; Phasenkontrast (Aufnahme: U. Vetsch)



Abb. 11. Mischkultur zum Größenvergleich von 1 *Leuconostoc oenos*, 2 *Pediococcus cerevisiae*, 3 *Lactobacillus brevis*. Vergrößerung 1000-fach; Phasenkontrast (Aufnahme: U. Vetsch)

der Weine, die sogenannte zweite Gärung, fast ausnahmslos durchgeführt wird. Unter diesem Säureabbau versteht man den biologischen Abbau der Äpfelsäure zu Milchsäure und Kohlensäure. Das für den Abbau verantwortliche Bakterium wird als *Bact. gracile* oder neuerdings genauer als *Leuconostoc oenos* bezeichnet. In der letzten Zeit hat sich gezeigt, daß sich diese Säureverminderung auch unter der Einwirkung von Milchsäurekokken (*Pediococcus cerevisiae*) oder volkstümlich ausgedrückt unter dem Einfluß von «Lindkokken» einstellt. Solche Weine erweisen sich meistens als lind (fadenziehend) und sind zudem mit dem typischen, aber unerwünschten «Abbauton» oder «Lindton» behaftet. Ein weiterer Nachteil, der ebenfalls auf die Tätigkeit von Kokken zurückzuführen ist, besteht darin, daß der Diacetylgehalt solcher Weine bis auf das Zwanzigfache ansteigen kann. Bedenken wir, daß der Geschmacksschwellenwert für Diacetyl z. B. bei Bier bei 0,1 mg/l liegt, so ist verständlich, daß Kokkenweine ein ungünstig verändertes Aroma besitzen können. Schließlich haben neueste Versuche von K. Mayer gezeigt, daß durch Pediokokken, im Gegensatz zu einem Abbau mit Bakterien vom Typ *Leuconostoc oenos*, der Gehalt an biogenen Aminen beträchtlich ansteigen kann. Zu den biogenen Aminen zählen wir z. B. Histamin, Tyramin und Phenyläthylamin, alles Stoffe, die auf mikrobiologischem Wege aus den im Wein enthaltenen entsprechenden Aminosäuren gebildet werden. Erwiesenermaßen sind diese Stoffe die Ursache von gelegentlich im Anschluß an den Weinkonsum auftretenden Unbekömmlichkeiten, wie Migräne, Kreislaufstörungen, Kopfschmerzen und Magen-Darm-Beschwerden.

Im Zusammenhang mit der Erzielung eines einwandfreien biologischen Säureabbaues wurden die Möglichkeiten geprüft, die zur Eliminierung der unerwünschten Kokken führen können. Es zeigte sich dabei, daß Kokken, im Gegensatz zu *Leuconostoc oenos* *p*H-empfindlich sind, d. h. bei *p*H-Werten unter 3,3 keine Chance für das Aufkommen besitzen. In unseren Empfehlungen für die Weinhersteller haben wir jahrzehntelang empfohlen, die allzusauren Traubenmoste vor Beginn der Gärung auf titrierbare Gesamtsäurewerte von 10 g/l hinunter mittels Kalk chemisch zu entsäuren. Durch diese Maßnahme wurde erreicht, daß das in den Trauben enthaltene Kalium dem späteren Wein weitgehend erhalten blieb und nicht in Form von Weinstein ausgefällt wurde. Leider wurde nicht realisiert, daß mit dieser Entsäuerung bisweilen ein bedeutender Anstieg des *p*H-Wertes einherging und dadurch den Lindkokken die Vermehrung ermöglicht wurde. In Abänderung der alten Weintechnologie empfehlen wir heute, Traubensäfte nur noch bis zu einem *p*H-Wert von 3,3 chemisch zu entsäuern. Der Kalkbedarf wird durch Zusatz einer Kalksuspension und anschließende *p*H-Messung ermittelt. Im Anschluß an die Gärung steht den Weinbauern die Möglichkeit offen, Muster ihrer Jungweine auf die Art der Bakterien untersuchen zu lassen. Jene Weinproben, die nur reine Säureabbaubakterien vom Typ *Leuconostoc oenos* enthalten, werden für die Impfung der anderen Weine herangezogen. Weine mit unerwünschten Bakterien müssen vorgängig der Impfung einer Sterilfiltration oder einer Hochkurzzeiterhitzung unterzogen werden. Wir hoffen, mit diesen Maßnahmen ab Herbst 1974 den Lind- und Kokkenton aus den Weinen verdrängen zu können. Ein positives Argument, welches dem reinen Säureabbau mit Gracile-Bakterien weitere Zukunft verleihen dürfte, liegt nach neuesten Erkenntnissen von Mayer darin, daß bei dieser Art von Säureabbau das in großer Menge im Trau-

bensaft enthaltene Arginin in Ornithin umgewandelt wird. Letzteres kann im abgebauten Wein bis zu 1 g/l vorliegen. Dieses Ornithin ist nun aber bereits in Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 g/l befähigt, Weinhefen und eigentliche Infektionshefen stark zu hemmen, ein Vorteil, der sich insbesondere bei leicht zuckerhaltigen Weinen vorteilhaft auswirken dürfte.

In diesem Zusammenhang sei noch auf die neuesten Versuchsergebnisse hingewiesen, welche aufzeigen, daß die Traubenmoste bis zu 5 bis 7 g/l *freie* Aminosäuren enthalten. Im Verlaufe der Gärung sinkt der Aminosäuregehalt allerdings leicht ab; er liegt aber in ausgebauten Weinen immer noch bei 3 bis 5 g/l. Damit dürfte eine weitere Substanzgruppe gefunden worden sein, die den unbekannten Verbindungen im Extraktrest zugeordnet werden kann.

Die Stabilität eines Weines wird heute noch weitgehend durch schweflige Säure erreicht. Auch hierbei haben sich kürzlich sehr interessante Neuerungen gezeigt (U. Vetsch). Es ist vorauszuschicken, daß die im Wein vorhandene schweflige Säure entweder als freie SO_2 oder aber an Acetaldehyd, Glucose, Ketosäuren usw. gebunden, vorliegen kann. Während die freie SO_2 den eigentlichen Oxydationsschutz, also reduzierende Eigenschaften, aufweist, liegt die mikrobielle Wirksamkeit allein im Anteil an nichtdissoziierter schwefliger Säure. Dieser Anteil ist aber stark *p*H-abhängig. Es konnte gezeigt werden, daß im Bereiche von *p*H 3 bis *p*H 4 nur höchstens 10% der freien SO_2 diese biologische Aktivität aufweisen. Bei einem *p*H von 3,0 sind 10% aktiv, bei einem *p*H von 4,0 ist die Aktivität (bakterizides Verhalten) sogar gleich Null. Dies besagt, daß bei ausgebauten Weinen, deren *p*H durch die chemische Entsäuerung stark angehoben worden ist und die dadurch einem Kokkenabbau verfallen waren, nur wenig nichtdissoziierte SO_2 vorhanden ist und somit kein bakterizider Schutz mehr geleistet werden kann. Auch dieses Problem dürfte mit der Einführung des Säureabbaues unter Einhaltung der neuesten Entsäuerungspraxis und unter Verwendung von *Leuconostoc oenos* als Impfmasse zukünftig gelöst werden.

Es wäre falsch, annehmen zu wollen, daß die im Verlaufe der letzten Jahre gewonnenen Erkenntnisse den Abschluß einer gelungenen Entwicklungsarbeit darstellen. Daß dem nicht so ist, beweisen verschiedene uns bisher unbekannte Probleme, deren Ursachen ausschließlich in der neuen Weintechnologie zu suchen sind. Beispielsweise zeigte sich, daß maischeerwärmte Weine nach der Vergärung zu Filtrationsschwierigkeiten neigen, was auf die Freilegung hochmolekularer Weininhaltsstoffe infolge der Hitzeeinwirkung zurückzuführen sein dürfte. Durch den Einsatz enzymatischer Präparate dürfte es allerdings möglich sein, die störenden Effekte zu beheben. Wir haben erkannt, daß nur durch zielbewußte Forschung, im Kontakt mit der Praxis und in Koordination mit schweizerischen und ausländischen Spezialinstituten fruchtbringende Neuerungen erzielt werden können.

Diese Zeilen erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Viele Arbeiten konnten nicht erwähnt werden, wichtige Probleme harren einer Lösung. Immerhin dürfte aber klar zum Ausdruck gebracht worden sein, daß die auf dem Gebiete des Weines bestehenden Aufgaben nur in enger Zusammenarbeit mit Weinchemikern, Weinmikrobiologen und den Technologen gelöst werden können. Nur so wird es möglich sein, den immer höheren Qualitätsanforderungen unserer Konsumentenschaft zu genügen.

Kernenergie-Streiflichter

Kernbrennstoffe

Die US Atomic Energy Commission (AEC) war bis vor kurzem praktisch der einzige Lieferant von angereichertem Uran auf den westlichen Märkten. Auf Grund der bisher von der AEC eingegangenen langfristigen Anreicherungsverträge ist die Kapazität der drei amerikanischen Anreicherungsanlagen bald ausgebucht. Die AEC wird deshalb nur noch eine beschränkte Anzahl langfristige Kontrakte unterzeichnen, für welche die Gesuche bis zum 30. Juni 1974 eingereicht wurden und für die die ersten Lieferungen bis zum 30. Juni 1982 benötigt werden. Nach dem Abschluß dieser Kontrakte wird die AEC keine langfristigen Anreicherungsverträge mehr unterzeichnen, da sie über ihre gegenwärtigen Kapazitäten hinaus keine weiteren Verpflichtungen eingehen darf. Gemäß der Politik der AEC soll sie jetzt die Privatwirtschaft im Anreicherungsgeschäft ablösen. Allerdings sind die Projekte der verschiedenen Interessengruppen noch nicht soweit gediehen, daß diese demnächst in die Lücke springen könnten. Deshalb ist in den USA bezüglich Versorgung mit angereichertem Uran in nächster Zeit mit einer gewissen Unsicherheit zu rechnen. Auch in Europa sieht die Situation momentan wenig rosig aus, indem die auf 1980 geplanten Kapazitäten der Eurodif und der Urenco ebenfalls weitgehend vertraglich gebunden sind. Immerhin scheint eine Erhöhung oder sogar eine Verdoppelung der Eurodif-Kapazitäten ohne große Schwierigkeiten möglich. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß Frankreich mit Kanada ein Abkommen unterzeichnet hat zum Studium der Möglichkeit des Baus einer auf der französischen Diffusionstechnologie basierenden Anreicherungsanlage in Quebec.

Kernkraftwerke

In den USA hat das bisher größte Kernkraftwerk der Welt den kommerziellen Betrieb aufgenommen. Es handelt sich um die von General Electric für die Tennessee Valley Authority gebaute Anlage Browns Ferry-1 von 1152 MW Leistung. In Europa wurde mit dem Block Biblis A des RWE Mitte Juli erstmals ein Kernkraftwerk der 1200-MW-Klasse kritisch.

Inzwischen gehen die Bestellungen für neue Kernkraftwerke weltweit in unvermindert raschem Rhythmus weiter. Interessant ist dabei, daß sich mit dem Iran erstmals ein Erdöl-Großproduzent für ein breitangelegtes Kernkraftwerk-Bauprogramm entschieden hat. Die Hauptüberlegung dabei war, daß das Erdöl zu kostbar sei, um für die Elektrizitätsproduktion verbrannt zu werden. Iran projektiert vorläufig eine nukleare Kapazität von 20000 bis 280000 MW. Bereits wurde mit Frankreich ein Abkommen über die Lieferung von Kernkraftwerken mit einer Leistung von insgesamt 5000 MW abgeschlossen. Weitere Kernkraftwerke will der Iran aus den USA und der Bundesrepublik Deutschland beziehen. Je ein Kernkraftwerk von 600 MW soll demnächst von Ägypten und Israel bestellt werden, wobei die USA das angereicherte Uran zugesagt haben.

Einen Beweis dafür, daß infolge der Erdölkrise die Kernenergie auch für Entwicklungsländer wirtschaftlich interessant geworden ist, lieferten die Philippinen mit der Bestellung von zwei 600-MW-Kernkraftwerken bei der amerikanischen Westinghouse.

Als einziges wichtiges Industrieland der westlichen Welt geht Großbritannien in der Reaktorpolitik nach wie vor seine eigenen Wege. Die staatliche Elektrizitätsbehörde hatte beabsichtigt, ebenfalls auf Leichtwasserreaktoren des amerikanischen Typs hinüberzuwechseln. Die Labour-Regierung will jedoch einen Reaktor «made in England». Da man beim Bau des bisherigen fortgeschrittenen gasgekühlten Reaktors AGR auf bedeutende Schwierigkeiten stieß, soll nun auf einen andern in Großbritannien entwickelten Typ hinübergewechselt werden, von dem lediglich eine Anlage von 100 MW in Betrieb steht. Es handelt sich um einen schwerwassermoderierten, mit Leichtwasserdampf gekühlten Reaktor, den sogenannten SGHWR. Die Regierung bewilligte ein limitiertes Bauprogramm von 4000 MW, was wirtschaftlich äußerst fragwürdig ist. Wer wird schon bereit sein, ohne Regierungsbeihilfe Investitionen, z.B. für Spezialkomponenten, vorzunehmen, wenn der Markt derart beschränkt ist. Ein Anschlußprogramm für die späteren siebziger Jahre ist wohl in Aussicht gestellt, jedoch keineswegs garantiert.

In Italien wurden das siebente und achte Kernkraftwerk des Landes in Auftrag gegeben. Es wird sich dabei um Zwillingsanlagen der Anfang dieses Jahr durch die ENEL bestellten fünften und sechsten Kernkraftwerke handeln. Die Aufträge sind auf Siede- und Druckwasserreaktoren der 900- bis 1000-MW-Klasse aufgeteilt. Die Siedewasserreaktoren werden von Ansaldo Meccanico-Nucleare geliefert und die Druckwasserreaktoren von Elettronucleare Italiana (Fiat, Breda, Tosi).

In den USA geht der Auftragsboom trotz finanziellen Schwierigkeiten der Elektrizitätswirtschaft und trotz einer abflachenden Konsumzunahme unvermindert weiter. In den letzten Monaten hat davon in erster Linie die Babcock & Wilcox profitiert, die eine spektakuläre Auftragsserie von sechs Einheiten mit einer Gesamtkapazität von rund 7500 MW verzeichnen konnte. Aber auch die drei andern Leichtwasserreaktor-Konstrukteure hatten große Bestellungen zu verbuchen. Besonders erwähnenswert ist ein Auftrag der Tennessee Valley Authority für vier nukleare Einheiten von zusammen 5000 MW, der je zur Hälfte an General Electric und Combustion Engineering ging.

Radioisotope

Die japanische Agency of Industrial Science and Technology hat – wie *Nuclear News* in seiner Ausgabe Nr. 4/1973 berichtet – ein computergesteuertes System für die gleichzeitige Analyse von zehn und mehr Elementen entwickelt. Das Grundprinzip beruht auf der Neutronenaktivierung und funktioniert wie folgt: Die Probe wird mit Neutronen bestrahlt. In Sekundenabständen wird die Neutronenintensität hinter der Probe gemessen, wobei die erhaltenen Werte in einem Rechner gespeichert werden. Die bestrahlte Probe wird mit einem Vielkanal-Impulshöhenanalysator gemessen. Aus der Kombination der Analysatormeßwerte und der gespeicherten Neutronenintensität können die Elemente und ihre Menge bestimmt werden. Der Zerfall der aktivierten Elemente während des Analysevorganges wird mit Hilfe des Computers berücksichtigt. Die Analysedauer liegt bei einigen Minuten, so daß das System zur industriellen Prozeßkontrolle eingesetzt werden kann. P. Feuz

Wirtschaft

Bestrebt, die Information im Sektor Chemie zu intensivieren, hat die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie kürzlich die Wirtschaftsjournalisten aus der Deutschen Schweiz und der Westschweiz zu einem Gespräch mit den Mitgliedern ihres Vorstandes und ihrer Direktion eingeladen.

Hier, zusammengefaßt, die Antworten auf die wichtigsten Fragen:

Optimismus oder Pessimismus

Zur Frage, ob es der chemischen Industrie heute nicht doch besser gehe als in den Jahren 1971, 1972, 1973:

Fünf Fragen, die man sich stellt

Wahrscheinlich besser als 1973. Wir dürfen wohl eher optimistisch als pessimistisch sein, doch ist dies mit einem sehr großen Risiko verbunden, denn wir haben keine Rohstoffvorkommen und sind also vom Ausland abhängig. Wir haben als Land keine politische Macht, unsere Währung steht fast allein in der Höhe (vielleicht ist der Schweizer Franken überwertet!). Es müßten also logischerweise mehr negative Faktoren auf uns zukommen – aber glücklicherweise stimmt die Logik nicht immer mit der Wirklichkeit überein.

Die monetäre Lage ist 1974 etwas besser als 1973. Der Unterschied gegenüber dem Dollar ist heute weniger

groß als vor Jahresfrist. Schlecht gestellt sind die Lira und der französische Franc, aber auch das englische Pfund und der Yen. Dies werden speziell die Tochtergesellschaften zu spüren bekommen, und die Sorgen der Tochtergesellschaften wirken sich auf die Muttergesellschaften aus. Ferner möchte der ausländische Fiskus, daß die Tochtergesellschaften dort etwas abwerfen, wo sie etabliert sind; dem muß in der Chemie Rechnung getragen werden.

In bezug auf die außerordentliche Zuwachsrate der Chemieausfuhr ist folgendes zu sagen: Zu Beginn dieses Jahres haben die Kunden der chemischen Industrie mehr bezogen, um Vorräte anzulegen, deshalb lassen sich aus den gegenwärtigen Zahlen auch keine Schlüsse ziehen.

Petrochemie und Versorgung

Zur Frage, ob sich die Schweiz nicht auf dem Wege bilateraler Abkommen ihre Rohstoffversorgung sichern könnte:

Wir haben auch in kritischen Zeiten die Möglichkeit, uns zu versorgen, aber vielleicht nicht durch bilaterale Abkommen, und auch nicht zu 100%. Wir haben es anläßlich der letzten Krise gesehen: jeder Staat sorgt für sich selbst. Das Schwergewicht muß demzufolge auf der Lagerhaltung in der Schweiz liegen, und wir versuchen, diese Lager möglichst hoch zu halten.

Zur Frage, ob die Schweiz im Sektor Petrochemie eine gewisse Unabhängigkeit erlangen könnte:

Die in den letzten Jahren auf diesem Gebiet gemachten Fortschritte dürfen kaum eine Weiterentwicklung erlauben; die Petrochemie braucht petrochemische Rohstoffe, eine petrochemische Industrie nützt in der Schweiz nichts, da in unserem Lande keine petrochemischen Rohstoffe vorkommen. Wir müssen Vorräte anlegen, damit wir der Nachfrage genügen können – mehr können wir nicht tun.

Die Grenzen der Pharma-Forschung

Zur Frage, ob die Anzahl erfolgsträchtiger Pharma-Produkte zurückgehe:

In den sechziger Jahren sind die Gesundheitsbehörden viel strenger geworden; dies geht teilweise so weit, daß es fast unmöglich geworden ist, ein neues Produkt auf den Markt zu bringen. Andererseits ist aber festzustellen, daß seit Ende des Krieges doch eine Anzahl neuer Pharma-Produkte auf den Markt gekommen sind, die Erfolg haben. Heute aber müssen neue Medikamente besser untersucht werden, sie werden also geringer in der Zahl. Deshalb muß die Forschung ausgebaut werden; so sind wir heute besser in der Lage, die Stabilität der Produkte zu prüfen, heute können wir feststellen, ob ein Wirkstoff zwei oder fünf Jahre halten kann, was früher nicht möglich war. Für einige hundert neue Wirkstoffe, die früher auf den Markt kamen, sind es heute unter 50 (11 oder 12). Aber man muß betonen, daß man im Suchen nach neuen Produkten etwas an den Grenzen der Medizin ankommt.

Die Probleme der kleineren und mittleren Firmen

Zur Frage, wie die Zukunftsaussichten für die Mehrheit der kleineren und mittleren Firmen aussehen:

Das Hauptproblem ist die Währungskrise; die Abwertung verschiedener ausländischer Währungen war für die mittleren und kleineren Betriebe ein harter Schlag. Aber auch der Preisanstieg im Sektor Petrochemie und die drei- bis viermal teurer gewordenen Rohmaterialien bereiten diesen Unternehmen Sorgen, ebenso die Personalprobleme. Zusammengefaßt: die mittleren und kleineren Unternehmen sehen sich mit drei Hauptproblemen konfrontiert:

- der internationalen Währungslage,
- der Rohmaterialversorgung,
- der Personalfrage.

Die Probleme, wie man sie aus der Sicht der Lack- und Farbenfabrikanten kennt: Der Zollabbau begünstigt die Konkurrenzierung; es wird eine Strukturbereinigung nötig sein, mehr Investitionen für die Forschung und eine Konzentration der Kundschaft. Für die Zukunft sieht man eine mögliche Bereinigung durch Kooperation, Fusion – oder gar Stillegung. Als weitere Probleme sind die Rohstoffversorgung, die Liquiditätsfrage und die Lagerhaltung zu erwähnen. Für die inländische Rohstoffindustrie stellen sich Probleme in der Produktion; eine mittlere Firma muß ihre optimalen Möglichkeiten finden und versuchen, mit Hochschulen zusammenzuarbeiten, zumal sie nicht in der Lage ist, wie die Großfirmen allein zu arbeiten.

Die Auswirkungen der Überfremdungsinitiative

Zur Frage, wie die Folgen einer Annahme der Initiative der Nationalen Aktion abzuschätzen sind:

In der Tat beschäftigt die chemische Industrie sehr viele ausländische Arbeitskräfte (über 12000), die z.T. sehr wichtige Funktionen ausfüllen wie etwa in der Direktion und in der Forschung. Ein überwiegendes «ja» am 20. Oktober würde bedeuten, daß etwa 7000 dieser ausländischen Mitarbeiter entlassen werden müßten. Dies würde namentlich auch den Sektor Marketing treffen: da etwa 80% der Produktion exportiert werden, ist man gerade dort auf Mitarbeiter angewiesen, die das Ausland gut kennen.

Als weitere Konsequenz ist noch die Tatsache zu erwähnen, daß eine Anzahl Departemente – namentlich in der Forschung – geschlossen und ins Ausland verlegt werden müßten. Dies hätte z.T. schwerwiegende Folgen: die Schweiz würde an Kapazität nicht nur in der Produktion, sondern auch in der Neuerung und Entwicklung einbüßen, unser Lebensnerv würde getroffen. Sicher würde sich die Chemie anpassen – aber es würde für uns eine Verarmung bedeuten.

Schließlich ist zu betonen, daß die Annahme der Überfremdungsinitiative nicht nur die großen, sondern auch die mittleren und kleineren Unternehmen treffen würde.

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

René Amstutz, stud. chem., Oberfeldstraße 75, 8408 Winterthur
Daniel Bauer, Dr. sc. techn., Dipl. Chem. ETH-Z, Forsterstraße 40, 8044 Zürich
Werner Bieherschulte, Dipl. Chemiker HTL, Schönbühl 283, 9492 Eschen FL
Frans C. J. Brandt, dipl. Ing. Chem., Hintere Höhenstraße 5, 5430 Wettingen
Sievie Caviezel, stud. chem., Wartstraße 145, 8400 Winterthur
Roland Eichenberger, stud. chem., Bützíackerstraße 45, 8406 Winterthur
Ernst Emmenegger, dipl. Chemiker HTL, Aescherweg 10, 4144 Arlesheim
Dieter Fröhlich, Dipl. Chemiker HTL, Fuhrstraße 23, 8820 Wädenswil
Robert Hauser, dipl. Chem. HTL, 1321 Fenley Street, Pekin, Illinois 61554 (USA)
Hanspeter Horst, stud. chem., Postfach 5245, 8411 Winterthur
Konrad Imhof, stud. chem., Alte Schulstraße 7, 8590 Romanshorn
Franz Jaquemet, stud. chem., Laboratoriumsstraße 8, 8400 Winterthur
Ernst Kägi, dipl. Chemiker HTL, 18b, chemin du Levant, 1870 Monthey
Heinz Kastien, Ing. chem. grad., Gerliswilstraße 64, 6020 Emmenbrücke
Jean-Paul Kehrli, stud. chem., Hulfteggstraße 39/9, 8400 Winterthur
Ulrich Keller, stud. chem., Albrechtstraße 4, 8406 Winterthur
August Koch, dipl. Chemiker HTL, Grabenmattweg 61, 4123 Allschwil
Jörg Gottfried Michel, stud. chem., Winkel 57, 8501 Hagenbuch
Michael Oehme, Dipl. Chem. ETH (Doktorand), Alte Landstraße 59, 8942 Oberrieden
Peter Oggenfuß, Dipl. Chem. ETH (Doktorand), Zürcherstraße 20, 8242 Uitikon
Hans Oßwald, dipl. Chemiker ETH (Doktorand), Espi B, 8492 Wila
Dr. Christoph Rentsch, Wiesenstraße 8, 3098 Köniz
Etienne Rochat, stud. chem., Spitalstraße 111, 8620 Wetzikon
Jürg Steiger, Dr. sc. techn. Dipl. Ing. Chem. ETH, Hechtstraße 4, 8942 Oberrieden
Rudolf Steiner, stud. chem., Feldstraße 1262, 8172 Niederglatt
Maurus Voegeli, stud. chem., Schaffhauserstraße 3, 8400 Winterthur
Bruno Wegmann, dipl. Chemiker HTL, Ifangstraße 13, 8104 Weiningen
Jakob Wirz, Dr. sc. techn. ETH, Klingelbergstraße 80, 4056 Basel
Robert C. Wydler, stud. chem., Murwiesenstraße 22, 8057 Zürich
René Ziegler, Dipl. Chem. (Doktorand), Lehenmattstraße 193, 4052 Basel
Erwin Zürcher, dipl. Chemiker HTL, Großackerstraße, 9542 Münchwilen

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

Chronik



Professor
Bernard Susz, Geneva.

To his 70th birthday

After obtaining his diploma "Ingénieur-chimiste" 1928 and the Degree of Doctor in Physical Sciences 1929 at the University of Geneva, *Bernard Susz* worked as teacher at the most prominent Secondary School of Geneva, Collège Calvin. This part of his life has influenced him strongly in direction of being the meticulous lecturer and scrupulous critic of accepted beliefs, but certainly not in any scholastic tendency of supposed infallibility. He entered University of Geneva part-time 1947 exemplifying an osmosis one might desire to occur to a larger extent today between secondary teaching and the universities. June 1954, he was appointed full professor of physical chemistry, and served as Dean of the Faculty of Sciences 1960 to 1964 and as Prorector 1964 to 1966. July 1968, he started two years of intense activity as the "Président de l'Ecole de Chimie". He is also the Swiss Secretary of "Société de Chimie physique" in Paris. His research interests started with Raman spectra which have remained a valuable technique, in particular for colourless inorganic compounds; and one of his successors, Anthony Lucken, makes micro-wave spectrometry involving spin resonance of un-paired electrons and of nuclei, as well as nuclear quadrupole resonance. It is certainly along this line of exploiting new techniques of physical measurements that another colleague, Roger Lacroix, studies lanthanides and ligand field theory, a third, Desimir Janjic, microcalorimetry and oscillating reactions, Armand Buchs, mass spectra, and a fifth photo-electron spectra. Professor Susz has published more than 105 papers, mainly about the adducts of anti-bases (Lewis acids) such as boron (III), aluminium (III), titanium (IV), zinc (II), and antimony (V) halides with ketones, ethers, acyl chlorides and esters.

Susz has an eminent sense of justice, and also an open mind prepared to discuss any scientific hypothesis and a Socratic attitude ready to change his own ideas. He is quite xenophilic, as appropriate for the University of Geneva containing a substantial minority of foreigners, both students and professors. He contributes significantly to the Cosmopolitan brillance of a town seeking liberty and the truth. For instance, he has frequently made conferences at the University of Teheran, from where several of his students have come, and participated in many international meetings on coordination chemistry.

Bernard Susz chose to retire already October 1970, but fortunately, he is in good health and quite active in the library of the new building Sciences II at the river Arve, which it took him so many hours to plan. His colleagues and former students hope to meet him there for many years to come, and listen to his wise comments and clever advice.

ChJ

Ehrungen

Hans-Krebs-Medaille. An der Jahresversammlung der Europäischen Föderation der Biochemischen Gesellschaften in Budapest wurde Prof. Dr. *Charles Weißmann* die Hans-Krebs-Medaille überreicht. Er hielt bei diesem Anlaß einen Vortrag über die kürzlich von Erfolg gekrönten Versuche seiner Gruppe, in der RNS eines Virus einen Baustein (Nukleotid) durch einen anderen, falschen zu ersetzen. Charles Weißmann ist Direktor des Instituts für Molekularbiologie I (chemisch-genetischer Richtung) der Universität Zürich. Im Jahre 1972 hatte Professor Weißmann den Marcel-Benoist-Preis erhalten.

Centenary-Medaille der Chemical Society London. Prof. Dr. *Hanns Fischer*, Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Zürich, erhielt die Centenary-Medaille der Chemical Society in London für seine Arbeiten über chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation.

Ernennungen

Universität Fribourg. Jean-Luc Fauchère wurde ein Lektorat am Institut für physikalische Chemie erteilt.

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Dr. *Jean Alfred Louis Buttet*, Forschungsbeauftragter der Universität Genf, wurde vom Bundesrat zum außerordentlichen Professor für Physik an der Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne, gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. PD Dr. *Hans-Christoph Siegmann* wurde zum ordentlichen Professor für Experimentalphysik ernannt.

Gestorben

Professor Josef Jauch. Am 30. August 1974 verstarb Professor Josef Jauch, Mitglied des Nationalen Forschungsrates und Vizepräsident der Abteilung Exakte und Naturwissenschaften des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 7. November: Prof. Dr. *Sven Lindskog* (Institute of Biochemistry, University of Göteborg), The catalytic mechanism of carbonic anhydrase. Diffusion-limited reactions and rapid proton transfers (16.45 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 25. Oktober: Prof. Dr. *L. M. Venanzi* (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), Nuclear Magnetic Resonance Studies of Coordination Compounds. – 8. November: Dr. *R. Keese*, Institut für Organische Chemie der Universität Bern), Die Bredtsche Regel (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie).

Chemische Gesellschaft Zürich. 6. November: Prof. Dr. *L. Horner* (Institut für Organische Chemie der Universität Mainz), Über einige Probleme und Ergebnisse der präparativen Elektrochemie (17.15 Uhr im Hörsaal D 2, Chemiegebäude der ETH).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 7. November: Dr. *G. Groh* (Philips Forschungslaboratorium Hamburg), Neue Wege zur Darstellung 3-dimensionaler Röntgenbilder. (17.15 Uhr im Hörsaal F 82, Clausiusstraße 25).

CRE – First International Conference on Conversion of Refuse to Energy

3. bis 5. November 1975 in Montreux (Schweiz)

Eine aktuelle Konferenz, deren Schwerpunkt auf den technischen und wirtschaftlichen Aspekten der Umwandlung von Haus- und Industrieabfällen in Energie unter Berücksichtigung der Umweltprobleme liegt.

Auskünfte: Prof. Dr. Fritz Widmer, Institut für Verfahrenstechnik Eidgenössische Technische Hochschule, Sonneggstraße 3, CH-8006 Zürich.

Euchem-Konferenz über Stereochemie

27. April bis 3. Mai 1975, Bürgenstock bei Luzern

10. Euchem-Konferenz über Stereochemie. Die Teilnehmerzahl ist begrenzt. Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldungen bis spätestens 15. Januar 1975 an den Präsidenten: Professor J. Dale, Department of Chemistry, University of Oslo, Blindern, Oslo, Norway, zu richten.

Berichte Informationen

Auszeichnungen für bedeutende Chemiker

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker hat anläßlich der Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Berlin vier wissenschaftliche Auszeichnungen verliehen.

Die traditionsreichste Auszeichnung, welche die Gesellschaft zu vergeben hat, die 1902 gestiftete goldene August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmünze, erhielt der Schweizer Chemiker Professor *Edgar Heilbronner* für seine Verdienste um die Entwicklung der physikalischen organischen Chemie, einer Grenzdisziplin zwischen Chemie und Physik, die durch Anwendung physikalischer Methoden auf chemische Probleme zum Verständnis der Eigenschaften, des Verhaltens und der Wirkungen der vom Chemiker synthetisierten Substanzen beiträgt. Heilbronner, 1921 in München geboren, lehrt heute an der Universität Basel.

Der 1950 gestiftete Alfred-Stock-Gedächtnispreis wurde dem Gießener Professor *Rudolf Hoppe* verliehen. Seine Arbeiten, die sich durch schöpferische Phantasie ebenso auszeichnen wie durch experimentelle Meisterschaft, haben vor allem zur Entwicklung der heute für viele Bereiche der Technik so wichtigen Festkörperchemie beigetragen. Ihm gelang es erstmals, aus einem Edelgas eine chemische Verbindung zu bilden, was damals einer Revolution gleichkam, denn Edelgase hatten bis dahin Jahrzehnte hindurch als so «edel» gegolten, daß sie sich mit keinem anderen Element verbinden würden.

Mit der Otto-Wallach-Plakette wurde Professor *Ferdinand Bohlmann*, Direktor des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, ausgezeichnet. Die Ehrung gilt Bohlmanns Arbeiten zur Isolierung und Analyse neuartiger, ungewöhnlicher und meist nur in geringsten Mengen vorhandener Substanzen aus Pflanzen. Durch diese Untersuchungen hat man unter anderem Aufschluß über die innere Verwandtschaft pflanzlicher Familien bei den Korbblütlern und Doldenblütlern erhalten.

Den Preis der Dr.-Carl-Duisberg-Stiftung, der zur Prämiierung besonderer Leistungen junger Forscher auf dem Grenzgebiet zwischen Chemie und Medizin vorgesehen ist, erhielt der fünfunddreißig Jahre alte, am Max-Planck-Institut für Biochemie in München tätige Dr. *Bernd Hamprecht* für seine Untersuchungen über die hormonelle Regulation der Cholesterinbildung. Cholesterin ist ein wichtiger Bestandteil der Membranen tierischer Zellen. Besonders reich an Cholesterin sind das Gehirn und die Nebennieren. Dr. Hamprecht, dessen Lebenslauf sich übrigens wie ein Musterbeispiel für den zweiten Bildungsweg (mit all seinen Mühen und Härten) liest, befaßt sich neuerdings auch mit der Chemie des Nervensystems. GDCh

Aus dem Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung EIR in Würenlingen

Aus Anlaß des Ende Juni der Öffentlichkeit übergebenen Berichtes des Bundesrates zur Motion Wartmann über das EIR, in dem die veränderten Zielsetzungen und Tätigkeitsgebiete des Instituts beschrieben werden, fand eine Führung und Orientierung statt.

Schulratspräsident Dr. *Jakob Burckhardt* führte in seiner Begrüßung aus, daß dieser Bericht «Resultat mehrjähriger Selbstbesinnung und Anstrengung des EIR ist, sich den neuen Erkenntnissen und Anforderungen anzupassen». Durch die Krise, die nach dem Verzicht auf schweizerische Reaktorentwicklungen Ende der sechziger Jahre entstand (Lucens), habe sich das EIR durchgemausert. Für die Zukunft

stellen sich eine Fülle von Aufgaben im Bereich der Energie- und Umweltprobleme.

Die Rolle der Kerntechnik in der schweizerischen Forschungspolitik umriß Prof. Dr. *Urs Hochstraßer*, Direktor des Amtes für Wissenschaft und Forschung. Wenn heute bereits ein Fünftel – in zehn Jahren voraussichtlich die Hälfte – der schweizerischen Elektrizitätserzeugung von eigenen Kernenergiewerken geliefert werde, dann müsse im eigenen Land eine leistungsfähige nukleartechnische Basis bestehen. Das EIR muß u.a. die Behörden bei der Bewilligung von Kernenergiewerken über Sicherheitsfragen kompetent beraten können. Die Qualität der Dienstleistungen und der Ausbildung hängt aber davon ab, daß auch kontinuierlich Forschung im Bereich zwischen Hochschul- und Industrieforschung betrieben werden kann. Dafür sind kostspielige Anlagen erforderlich.

Über die Beziehungen des EIR mit dem Ausland berichtete Dr. *Jean-Michel Pictet*, Amt für Wissenschaft und Forschung. Im Vordergrund stehen bilaterale Abkommen über die Zusammenarbeit bei der Entwicklung von Hochtemperatur- und Brutreaktoren, die Tätigkeit in der Europäischen Gesellschaft für Atomenergie, der Kernenergieagentur der OECD (AEN) und der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEO) sowie dem internationalen Dokumentationsaustausch.

Über die Tätigkeitsbereiche und die Führung der Forschung am EIR referierte dessen Direktor, ETH-Professor Dr. *Heini Gränicher*. Bei einem Gesamtbetriebsaufwand von 41,2 Millionen Franken (1973) und einem Personalbestand von rund 590 Mitarbeitern verteilen sich die budgetierten Personalleistungen für 1974 zu 32% auf Forschung, 25% auf Dienstleistungen und 5% auf Ausbildung und Lehre, während der Rest auf Anlagebetrieb und Verwaltung entfiel. Die Einnahmen aus Dienstleistungen haben sich mit 9 Millionen Franken 1973 seit 1971 mehr als verdoppelt. Zu den *Dienstleistungen* gehören neben Forschungsaufträgen vor allem die Produktion von Isotopen für Spitäler, die Materialprüfung und Expertisen. Die Programme der (angewandten) *Forschung* beziehen ausdrücklich Aspekte der Umweltschonung und des Schutzes der Bevölkerung ein. Neuer Forschungsschwerpunkt ist seit September 1973 die Beteiligung am deutschen Projekt Hochtemperaturreaktor mit Heliumturbine (HHT) in geschlossenem Kreislauf, aufgrund einer Vereinbarung mit der Kernforschungsanstalt Jülich. Dieser Kraftwerkstyp verspricht umweltfreundlicher zu arbeiten als die heutigen kommerziellen Reaktoren. Bei der *Ausbildung* sind zu erwähnen: die Reaktorpraktika für die beiden ETH – deren Annexanstalt das EIR ist – sowie für Universitäten und Höhere Technische Lehranstalten; die Reaktorschule für Kernkraftwerkspersonal; Strahlenschutzkurse; Lehrtätigkeit an Hochschulen, usw.

Professor Gränicher wies zum Schluß darauf hin, daß die entsprechend den Veränderungen in Zielsetzungen und Tätigkeit durchgeführte *Reorganisation* der Institutsstruktur im nächsten Jahr abgeschlossen werden wird. PLK

4. Internationales Symposium über Fortschritte in der Umweltschutz-Analytik

1970 und 1971 fand dieser Kongreß in Kanada statt, 1973 in den USA; dieses Jahr tagten die internationalen Gremien für Fragen des Umweltschutzes in Basel, im Sandoz-Auditorium. Kongreßpräsident war der Sandoz-Mitarbeiter Professor Roland W. Frei. Ihm zur Seite stand eine wissenschaftliche Kommission mit den Professoren Dr. W. Simon (ETH) und Dr. W. Stumm (ETH) sowie Dr. Ernest Merian von der Schweizerischen Gesellschaft für Umweltschutz und der Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung. Der Kongreß führte 270 Wissenschaftler aus 20 Ländern zusammen.

Wissenschaft der Analytik

Die Wissenschaft der Analytik befaßt sich mit den Fragen der Identifikation und quantitativen Bestimmungen von Substanzen in reiner Form sowie in mehr oder weniger komplexen Gemischen. In der Umweltanalytik werden natürliche und künstliche Substanzen untersucht, die durch menschlichen Einfluß auftreten und sowohl den Menschen als auch das gesamte Ökologiesystem beeinflussen können.

«Der Verlauf des Symposiums», so Professor Roland W. Frei an der Pressekonferenz vom 19. Juni 1974 vor den Lokal- und Regio-Journalisten, «zeigte deutlich, welch wichtige Rolle der analytischen Chemie bei der Erfassung und Bewertung von Umweltproblemen zukommt. Bei der notwendigen systemorientierten Forschung auf diesem Gebiet wurden in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte erzielt. Es wurden aber auch noch bestehende Kenntnislücken aufgezeigt.»

Verfeinerung der Methoden

Namhafte Wissenschafter aus zehn verschiedenen Ländern hielten Übersichtsreferate und Forschungsvorträge. Der Akzent wurde vor allem auf eine Verfeinerung der Methoden zur besseren qualitativen und quantitativen Aussage über einzelne konkrete Komponenten gesetzt. Eine kritsche Betrachtung der zur Verfügung stehenden Methoden zeigte, daß zwar für die Bestimmung von Hauptbelastungen wie beispielsweise Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide oder gewisse Schwermetalle genügend leistungsfähige Analysenvorgänge vorhanden sind. Die Untersuchung von in Spuren auftretenden Komponenten und deren spezifische Formen und Wechselwirkungen bietet jedoch noch viele Schwierigkeiten. Neue Kenntnisse sind notwendig, um die Wirkung von Belastungen abschätzen und toxikologische sowie ökologische Grenzwerte festsetzen und durchsetzen zu können. Als Beitrag zu dieser Aufgabe wurden am Symposium besonders folgende Themen diskutiert:

- Komplexität der Umweltschutzproblematik und in diesem Zusammenhang die Aussagefähigkeit von Meßresultaten unter besonderer Berücksichtigung von Fehlergrenzen;
- Vergleichende Studien über analytische Methoden anorganischer und organischer Kontaminationen;
- im Hinblick auf diese Komplexität der Umwelt ergaben sich neue Zielsetzungen für die Umweltanalytik.

Als Schlußfolgerung kann gesagt werden, daß die heutigen Methoden zur Lösung vieler Umweltschutzprobleme noch ungenügend sind und daß eine weitere Entwicklung in Richtung substanzspezifischer und vermehrt automatisierbarer Methoden zu erwarten ist.

Dr. Y. Dunant:
Umweltschutz in unsere Zukunft integrieren

Der Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Yves Dunant, überbrachte zu Beginn des Kongresses die Grüße der SGCI: «Ich bin überzeugt, daß das Zusammentreffen von Wissenschaftern und Praktiken aus allen Teilen der Welt Ergebnisse zeitigen wird, die über diesen Anlaß hinaus ihre Gültigkeit haben werden. Es würde den Rahmen bei weitem sprengen, wollte ich auf das vielschichtige Gebiet des Umweltschutzes näher eingehen. Die Themen dieses Symposiums sind heute besonders aktuell, und ich bin fest davon überzeugt, daß die Impulse, die von diesem Anlaß ausgehen, zu neuen Erkenntnissen führen und damit das Spektrum der Möglichkeiten auf dem Gebiet des Umweltschutzes erweitern. Es gilt, den Umweltschutz in unsere Zukunft zu integrieren und ihn als Aufgabe zu sehen, an die wir alle einen angemessenen Beitrag zu leisten haben.» Guido A. Bagutti, *Sandoz Bulletin 35*/1974

Immer noch Pestizidrückstände in Lebensmitteln

Die Meinungen über die Mengen an Rückständen von Schädlings- und Unkrautbekämpfungsmitteln, die der Mensch mit seiner täglichen Nahrung zu sich nimmt, gehen weit auseinander, und auch die Wissenschafter sind in dieser Hinsicht auf grobe Schätzungen angewiesen. Um so mehr beanspruchen zwei jetzt bekanntgewordene Untersuchungen Interesse.

Die eine wurde seit 1973 in einem Hamburger Krankenhaus an der Verpflegung durchgeführt, die dort das Personal erhält. Zwar läßt sich das Ergebnis nicht verallgemeinern, aber es zeigt doch allgemeingültige Größenordnungen an und tut dies vor allem infolge der Regelmäßigkeit der Essensanalyse mit einiger Zuverlässigkeit. Glücklicherweise spielen Wirkstoffe, die, wie das DDT, früher besonders gefürchtet waren, heute keine nennenswerte Rolle mehr. Ihre Menge in der täglichen Nahrung liegt häufig bereits an der Grenze

der Nachweisbarkeit. Hingegen treten zwei weniger gut bekannte Wirkstoffe, nämlich das Hexachlorbenzol (HCB) und das Lindan, in bedenklichen Mengen auf. Noch läßt sich nicht eindeutig sagen, wie sie in die Nahrungskette gelangen, doch dürfte der Hauptanteil über das Fett tierischer Lebensmittel vom Menschen aufgenommen werden.

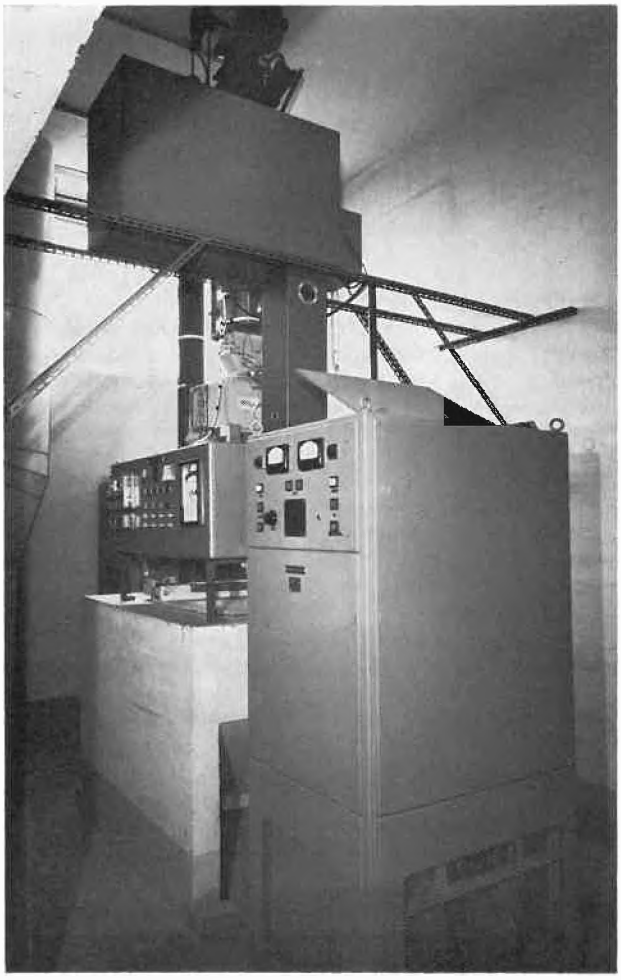
Zum gleichen Ergebnis kommt die zweite unabhängig in Augsburg an Hühnereiern durchgeführte Analyse. Auch hier liegen die Gehalte an HCB und Lindan am höchsten. Die Ergebnisse einer gleichzeitigen Futtermittelanalyse zeigen ähnliche Verhältnisse, so daß hier der Ursprung der Pestizidrückstände zu vermuten ist. GDCh

Neue Wege in der Getreidelagerung

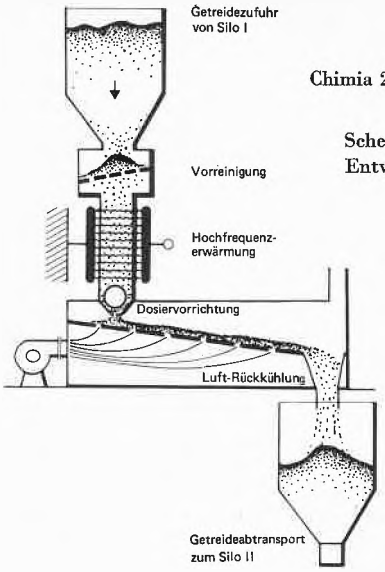
Umweltfreundliche Schädlingsbekämpfung dank Hochfrequenz

Anläßlich einer am 10. September 1974 im Forschungszentrum Dättwil bei Baden durchgeführten Informationstagung stellte Brown Boveri ein bereits im industriellen Großversuch erprobtes, neuartiges Verfahren zur umweltfreundlichen Entwesung von Getreide mittels Hochfrequenzerwärmung vor.

Prof. Dr. G. Benz von der ETH Zürich, Dr. W. Saurer von der Eidgenössischen Forschungsanstalt für landwirtschaftlichen Pflanzenbau Zürich und BBC-Ingenieure referierten über die mit der Lagerhaltung von Nährstoffprodukten auftretenden Probleme, insbesondere die herkömmlichen und neu entwickelten Methoden zur Bekämpfung von in Lagergetreide eingedrungenen Schädlingen aller Art. Das von



BBC-Versuchsanlage für umweltfreundliche Getreideentwesung mittels hochfrequenter Ströme im Silo Wil SG: im Vordergrund ist der Hochfrequenz-Generator von 25 Kilowatt und dahinter der Behandlungsteil ersichtlich



Schema einer Hochfrequenz-Entwesungsanlage

BBC in langjähriger Forschungsarbeit entwickelte Hochfrequenzverfahren zeichnet sich dabei durch einen besonders hohen Wirkungsgrad sowie seine Umweltfreundlichkeit aus, befreit es doch ohne unliebsame Nebenwirkungen das behandelte Lagergut von sämtlichen normalerweise darin auftretenden Schädlingen – insbesondere Insekten wie verschiedene Käfer-, Milben- und Mottenarten inklusive deren Eier und Larven – und hält gleichzeitig ohne irgendwelche Qualitätseinbuße die Keim- und Backfähigkeit des Getreides aufrecht.

Die Wirkung von hochfrequenten elektrischen Strömen beruht bekanntlich darauf, daß die von ihnen ausgesendeten Wellen mit der dabei entwickelten Wärme – konzentriert und augenblicklich erzeugt – Kleinlebewesen durch diesen «thermischen Schock» vernichten. Das Kernstück dieses physikalischen Verfahrens ist denn auch die eigentliche Hochfrequenzanlage, bestehend aus einem Behandlungs- und einem Hochfrequenzerzeugungsteil. In letzterem wird die Energie eines normalen Drehstromnetzes auf Hochspannung transformiert, gleichgerichtet und in hochfrequente Energie umgewandelt, die ihrerseits dem Behandlungsteil zugeführt wird, wo die eigentliche Erwärmung und damit Entwesung des Behandlungsgutes erfolgt. Neben einer hygienisch einwandfreien Vernichtung allen Ungeziefers ohne Qualitätsverlust für das behandelte Lagergut stellt aber auch die ausgesprochene Wirtschaftlichkeit des Hochfrequenzverfahrens ein bedeutendes Moment dar. Schätzungen der Fachleute zufolge kann gegenüber den bisher angewandten chemischen Behandlungsmethoden immerhin mit einer Kostenverringerung von bis zu 40% gerechnet werden.

Die sowohl technisch, ökonomisch wie auch ökologisch zukunftsträchtige Neuentwicklung dürfte also mit anderen Worten nicht nur für die Fachwelt, sondern auch für den Konsumenten und damit eine breite Öffentlichkeit von Interesse sein, vermag sie doch einen gültigen Beitrag für eine umweltfreundliche und saubere Behandlung und Aufbewahrung von Nährstoffprodukten aller Art zugunsten von Mensch und Tier zu leisten. BBC

Eiweißtechnologie – Hilfe gegen den Hunger

Stehen wir nach der Energiekrise demnächst auch vor einer Nahrungskrise? Fachleute warnen seit Jahrzehnten vor einer solchen Entwicklung, aber sie haben auch lange genug vor einer Energiekrise gewarnt, ohne daß man sonderlich viel darauf gegeben hätte. Eine Nahrungskrise bestünde in erster Linie in einem Eiweißmangel, denn schon heute gibt es in vielen Teilen der Erde zu wenig Eiweiß, und ganze Völker sind dadurch zu verminderter Leistungsfähigkeit verurteilt. Nur die Hälfte des in Westeuropa benötigten Eiweißes wird hier auch produziert. Der Rest muß eingeführt werden, und dabei kam es 1973 erstmals – von vielen unbemerkt – zu einer krisenhaften Zuspitzung. Die peruanische Fischerei war zusammengebrochen, die Sowjetunion litt unter einer Mißernte, die Produktion von Ölfrüchten war weltweit zurückgegangen, und es fehlte an Transportkapazität. Alles zusammen ergab einen empfindlichen Preisanstieg für

eiweißhaltige Produkte. Grund genug also, rechtzeitig zu überlegen, wie man dem drohenden Mangel langfristig begegnen kann. Die Professoren H. Klostermeyer und W. Kaufmann von der westdeutschen Bundesanstalt für Milchforschung in Kiel haben letzthin in der Zeitschrift *Chemie in unserer Zeit* (herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker) einen Aufsatz veröffentlicht, der sich mit diesem Problem befaßt.

Die pflanzlichen Eiweißlieferanten

Unter den pflanzlichen Eiweißlieferanten steht die Sojabohne nach Menge und Qualität des von ihr produzierten Eiweißes bei weitem an der Spitze. Sie gedeiht allerdings nur in regenreichem, warmem Klima. Versuche, sie in Europa in größerem Stile anzubauen, waren nichte sonderlich erfolgreich. Aber auch die bei uns heimischen Getreide und die Kartoffel enthalten Eiweiß, allerdings bedeutend weniger und mit geringerem Ernährungswert. Diesem Eiweiß fehlen nämlich einige Bestandteile (essentielle Aminosäuren genannt), ohne die der Mensch es nicht zum Aufbau neuer Körpersubstanzen verwenden kann. Zwei Auswege bieten sich hier an: ein biologischer, d.h. der Versuch, durch züchterische Maßnahmen die Pflanzen dazu zu bringen, ein Eiweiß besserer Qualität zu produzieren, und ein chemisch-technologischer, d.h. die großtechnische Synthese der fehlenden Bestandteile, so daß man sie der Nahrung nachträglich zusetzen kann. Beide Wege werden mit Erfolg beschritten.

Technologisch geronnenes Eiweiß

Tierisches Eiweiß ist am günstigsten in Form von Milch zu erzeugen, denn für eine Tonne Milcheiweiß muß man nur den Ertrag von 4 ha Grasland verfüttern, der ohnehin nicht für andere Zwecke nutzbar ist. Eine Tonne Eiweiß in Form von Schweinefleisch kostet dagegen den Getreideertrag von 14 ha Ackerland, der damit für die menschliche Ernährung verlorengeht, und bei der Kälbermast gar ist das erzeugte Fleisch weniger wert als die verfütterte Milch! Milcheiweiß aber hat – ebenso wie pflanzliches Eiweiß – den Nachteil, pulverig zu sein, während wir gewöhnt sind, Nahrung in strukturierter, d.h. in kaubarer Form zu uns zu nehmen. Auch hier wieder vermag die Chemie zu helfen: mit Verfahren, die aus der Synthesefaserindustrie stammen, dann aber sehr verfeinert wurden, gelingt es, beispielsweise Sojaeiweiß in fleischartige Produkte zu verwandeln. Eine Eiweißtechnologie tut sich hier also als ein neues Feld der Nahrungsmittelindustrie auf.

Das gilt in besonderem Maß für die Ausnutzung ungewöhnlicher Eiweißquellen. Sojabohne und Milchkuh verdanken ihre hohe Eiweißproduktion der Mitwirkung von Bakterien, die bei der Pflanze in den Wurzeln, bei der Kuh im Vormagen sitzen. Man kann natürlich auch versuchen, die Leistungen solcher Mikroorganismen direkt zu nutzen, indem man sie auf allen möglichen wertlosen Stoffen wachsen läßt und das von ihnen erzeugte Eiweiß «erntet». Entsprechende Anlagen gibt es bereits. Sie bilden den Anfang einer Entwicklung, die zunehmend an Bedeutung gewinnen wird, denn Mikroorganismen sind leicht zu züchten, und sie wachsen, ohne vom Wetter abhängig zu sein. Allerdings eignet sich ihr Eiweiß nicht direkt für die menschliche Ernährung. Es muß veredelt werden, was – mit mehr oder weniger großen Verlusten – durch seine Verwendung zur Fütterung von Tieren möglich ist. Aber auch eine Veredlung durch chemisch-technologische Aufbereitung ist in Betracht zu ziehen, denn sie könnte nicht nur verlustärmer sein, sondern würde gleichzeitig die Möglichkeit bieten, dem Produkt durch den Zusatz fehlender Bestandteile seinen optimalen Ernährungswert zu geben. GDCh

Nahrungsmittel – für die Armen noch unerschwinglicher

Es ist bezeichnend für die gegenwärtige weltweite Nahrungsmittelsituation, daß gerade das traditionelle Weizenexportland USA bis zum 30. Juni 1974 seine Grenzen für Weizeneinfuhren öffnete. Während die Nahrungsmittelproduktion in den vergangenen Jahrzehnten kontinuierlich gestiegen war, erfuhr sie 1972 einen einschneidenden Rückgang. Massive Preissteigerungen folgten. Kostete eine Tonnr US-Hartweizen 1972 60 Dollar, waren es im Januar 1974 240 Dollar. Wie der FAO-Generaldirektor, Dr. A.H. Boerma, vor österreichischen Land- und Forstwirtschaftspolitikern erklärte, heizten diese Preissteigerungen die Inflation weiter an und machten die Nahrungsmittel vor allem für die Armen noch unerschwinglicher. An eine Lösung des Welternährungsproblems sei überhaupt nur zu denken, wenn die Eigenanstrengungen der Entwicklungsländer vorangetrieben würden. Voraussetzung sei eine ausreichende Versorgung mit Produktionsmitteln. Die allgemeine Rohstoffverknappung brachte aber selbst die Industrieländer in Schwierigkeiten, ihren Eigenbedarf (z.B. Düngemittel, Pflanzenschutzmittel) zu decken. Es ist ihnen daher kaum möglich, ihre Exporte zu steigern, wenn sie sie nicht sogar kürzen müssen. Auch dieser Punkt dürfte auf der Tagesordnung der für November dieses Jahres, unter der Schirmherrschaft der Vereinten Nationen nach Rom einberufenen Welternährungskonferenz stehen. ips

Vereinigung diplomierter Chemiker HTL – Generalversammlung in Basel

Die 27. ordentliche Generalversammlung fand anschließend an die im Rahmen der ILMAC am 13. September 1974 sehr erfolgreich unter dem Titel «Moderne Sicherheitsuntersuchungen in der chemischen Industrie und deren Bedeutung für die Betriebspraxis», Fachtagung der Vereinigung diplomierter Chemiker HTL (VCT), statt.

Neben den üblichen Traktanden war dasjenige der Namensänderung von einer gewissen Bedeutung. Der Vorschlag des Vorstandes, die Vereinigung neu als «Schweizerische Vereinigung diplomierter Chemiker HTL», abgekürzt SVCT zu benennen, wurde von der Generalversammlung einstimmig genehmigt. – Die 2. Auflage des Berufsbildes «Der Chemiker HTL», das sehr Anklang gefunden hat, ist praktisch vergriffen, eine 3. Auflage wird vorbereitet. SVCT

Bücher

Gas Chromatography in Inorganics and Organometallics

Von *G. Guiochon* und *C. Pommier*. VII + 332 Seiten. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan 1973. Gebunden £ 10.00.

Es handelt sich beim vorliegenden Band um eine eindeutig überarbeitete, englische Ausgabe eines 1971 erschienenen französischen Werkes, in welchem Literatur bis zum Jahre 1973 berücksichtigt wurde. Der Schwerpunkt liegt in der gaschromatographischen Analytik von Halogenen, Halogenverbindungen, Metallen, Hydriden, organometallischen Verbindungen, Metallchelaten, Isotopen und allgemein von anorganischen Gasen. Eine etwa 80 Seiten umfassende Einführung in theoretische und apparative Gegebenheiten der Gaschromatographie dürfte wohl dem vorgesehenen Zweck kaum sehr dienen, da sie für Anfänger zu kurz und für etwas Erfahrenere überflüssig ist. – Das zweifellos von zuständigen Fachleuten geschriebene Werk ist klar gegliedert, wohl dokumentiert und reichlich mit nützlichen Tabellen versehen. Es kann unter anderem als Nachschlagewerk für die oben erwähnten Teilgebiete der Analytik bestens empfohlen werden.

W. Simon

New Developments in Gas Chromatography

Herausgegeben von *H. Purnell*. VIII + 408 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 10.00.

In 7 Kapiteln wird im zur Diskussion stehenden Werk je eine recht kompetente Übersicht über von einander sehr stark abweichende Teilgebiete der Gaschromatographie gegeben. Es sind dies forensische Anwendungen, Einsatz von Digitalrechnern, analytischer Einsatz von Phasenänderungen, präparative Anwendungen im industriellen Maßstab, Strukturstudien an Polymeren, Studium von Komplexbildungen sowie Einsatz von Trennsäulen als Reaktoren. Diese Heterogenität in den behandelten Arbeitsgebieten führt offensichtlich dazu, daß sich der Band an entsprechend unterschiedliche Leserkreise zu richten hat. Es ist den jeweiligen Autoren jedoch zum weitaus größten Teil gelungen, eine auch den letzten Stand berücksichtigende Behandlung derart zu bringen, daß eine Lektüre nicht nur für die entsprechenden Experten, sondern allgemein für analytisch interessierte Leser zu empfehlen ist. W. Simon

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, 86. Jahrgang, Zweites August-Heft 1974: Halogenvinylencarbonate in der organischen Synthese, H. D. Scharf. – Die Quervernetzung über Isopeptidbindungen – ihr Vorkommen und ihre Bedeutung beim Proteinaufbau, R. S. Asquith, M. S. Otterburn und W. J. Sinclair.

Nr. 17, 86. Jahrgang, Erstes September-Heft 1974: Hundert Jahre Stereochemie – Ein Rückblick auf die wichtigsten Entwicklungsphasen, J. Weyer. – Was wissen wir über die tieferen Schichten der Erde, R. G. Schwab. – Die enzymatische Ribonucleotid-Reduktion: Biosyntheseweg der Desoxyribonucleotide, H. Follmann. – Antimetaboliten des Coenzyms Q. Möglichkeiten ihrer Anwendung als Antimalaria-Mittel, Th. H. Porter und K. Folkers.

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, 46. Jahrgang, August 1974: Mikrobielle Proteingewinnung auf Methanolbasis, M. Reuß, H. Sahm und F. Wagner. – Zukünftige Möglichkeiten computergesteuerter Fermentationstechnik, M. Reuß. – Meß- und Regeltechnik zur Automatisierung von Fermentationsbetrieben, B. Greiner. – Biochemische Reaktoren, M. D. Lilly. – *Synopse:* Das Wachstum von Hefen auf Erdöl, K. Rietema und A. H. M. Verkooyen. – Verweilzeitverteilungsverhalten eines Rohrreaktors mit Rückführung, A. Moser und W. Steiner. – Massenzucht von Grünalgen in einer geschlossenen Anlage, H. Schmidt-Traub und H. Brauer. – Fluiddynamische Untersuchungen an einem Rührkaskaden-Fermenter, H. Brauer, H. Schmidt-Traub und H. Thiele. – Anwendung der Dehnungsmeßstreifen-Technik in der Fermentationsindustrie, A. Einsele und A. Fiechter. – Anaerobe Chemostat-Kultur von Bäckerhefe, H. Schatzmann und A. Fiechter. – Automatische Analysen in Bioreaktoren, J.-R. Mor und A. Fiechter. – Makrokinetik von Reaktionen mit trägergebundenem Trypsin, K. Buchholz und W. Rüth.

Nr. 17, 46. Jahrgang, September 1974: Über die Eigenschaften von Bruchflächen, K. Schönert. – Funktionelle Gruppen an Festkörperoberflächen, H. P. Boehm. – Systematik der Dispergiermittel, B. Koglin. – Zur hydrodynamischen Wärmeübergangshemmung durch Adsorptionsschichten an Flüssig-flüssig-Phasengrenzen, W. Nitsch und P. Kniep. – Einige Bemerkungen über das Sedimentationsmodell von Brauer und Kriegel, P. H. T. Uhlherr. – Teilchengrößenanalyse, W. Alex, B. Koglin und K. Leschonski. – *Synopse:* Geschwindigkeitsmessung an bewegten dispersen Systemen mittels optischer Meßwertaufnehmer, A. Schulz-Walz. – Bestimmung des Druckverlustes in Gaszyklonen, P. Meißner. – Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie reiner Stoffe mit Hilfe eines erweiterten Korrespondenzprinzips, H. Brauer. – Die Berechnung optimaler Temperaturführungen beim Brennen von Kunstkohle, H. Altmann. – Stationäre und instationäre Behandlung axialdurchmischter Reaktoren nach dem Dispersionsmodell, W. D. Deckwer.

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. 5, 98. Jahrgang, August 1974: Molekülmodelle und Chemiedidaktik, F. Vögtle und P. Neumann. – Mengen-, Gehalts- und Konzentrationsangaben auf der Grundlage des Einheitengesetzes und entsprechender Normen, W. Kullbach. – Zum Informationsverhalten von Chemikern und Chemiestudenten an der Universität Frankfurt/Main, M. Ockenfeld. – Benutzerschulung für Chemiker in der Universitätsbibliothek Dortmund, H. H. de Vries. – Lehren und lernen durch Hören und Sehen – Ein kurzer Überblick über audiovisuelle Lehrgeräte, S. Bessel. – Aktuelle Probleme der Didaktik der Chemie, R. Fladt. – Zum IPN-Lehrgang «Stoffe und Stoffumbildungen», J. Weninger und W. Dierks. – Reform des Chemieunterrichts in den Vereinigten Staaten und in Großbritannien, H.-J. Schmidt. – Behandlung technischer Prozesse im Chemie-Unterricht: Die Chloralkalielektrolyse – ein Unterrichtsprojekt, A. Lulé und A. Saßmannshausen.

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, 3. Jahrgang, August 1974: Eine wirkungsvolle Methode zur Berechnung der Mengenströme und Drücke in Rohrnetzen von verfahrenstechnischen Anlagen, H.-J. Lüdecke. – Druckverluste von Cassonschen Substanzen – z. B. Schmierfetten – in zylindrischen Rohren, R. R. Zangger. – Rohrleitungssysteme in der chemischen, pharmazeutischen und lebensmittelverarbeitenden Industrie, W. Steinhilper. – Erfahrungen mit dem automatischen Meßgerät Exwarn Gl, D. Heller. – Integration Forschungslaboratorium/Technikum in einem Werk der chemischen Industrie, A. Frowein. – HP 3352 B – Ein Computersystem für das Gas-chromatographische Labor, H. Knösel.

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, 61. Jahrgang, August 1974: Unser heutiges Bild vom Mond, P. Horn. – Pflanzen an Salzstandorten, K. Kreeb. – Respiration a Critical Phenomenon? H. Träuble, H. Eibel and H. Sawada. – Revision der Enzymnomenklatur, P. Karlson.

verfahrens-technik. 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, 8. Jahrgang, August 1974: Gerichtete fraktionierte Kristallisation aus dem Rieselfilm, M. U. Mayer. – Auslegung von Aktivkohlefiltern zur Wasserreinigung, H. Spahn, V. Brauch, E. U. Schlünder und H. Sontheimer. – Wirtschaftliche Wärmedämmung für Trocknungsanlagen bei Temperaturen von 20 bis 400 K. – Thermische Nachverbrennung bei Trocknern in der Leiterplatten-Herstellung. – Umwälzende Änderung im Patentwesen. – Alterung technischer Adsorbentien, W. Dengler und H. Blenke. – Untersuchungen zur zeitlichen Änderung des Filterkuchenwiderstandes, M. Bolek und J. Lochmann. – Meßtechnik in Fermentationsbetrieben.



Forschung Wissenschaft

Physical adsorption and the porosity of carbons, with special reference to the structure of micropores[1]

By H. F. Stoeckli

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, CH-2000 Neuchâtel

Summary

The problem of porosity in carbonaceous materials is briefly reviewed. Microporosity is investigated from the point of view of physical adsorption from the gas phase on graphite-like surfaces. Theoretical considerations show that the micropores can be treated as slots between the graphitic planes of the microcrystallites. The minima of the adsorption potentials are derived from the limiting heats of adsorption, measured by GSC.

1 Carbons and porosity

Graphite and microporous carbons are two limiting forms of microcrystalline carbons, which include a variety of graphitizing and non-graphitizing materials[1]. These solids are made up by agregates having the structure shown in fig. 1. As shown by various authors[2–4], the size of the crystallites varies according to the origin and the treatment of the solid. Table 1 gives typical values for various materials.

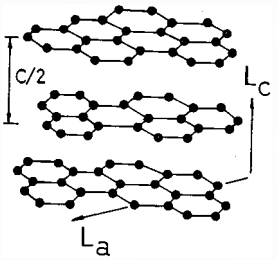


Fig. 1. The structure of the microcrystallites (see also table 1)

Graphite and carbon blacks which have been graphitized at high temperatures (2000 to 3000 °C) have very homogenous surfaces, even at low surface coverage. Owing to this property and to the structural simplicity of the material, graphitized carbon blacks have received a great deal of attention from surface chemists in the past 15 to 20 years[5].

Table 1. Dimensions of typical microcrystallites

Type of carbon	(L_a	L_c	$c/2$)/Å
Natural graphite	2100	940	3.510
Treated C-blacks	⩽200	⩽200	3.44–3.50
Untreated C-blacks	15–25	11–15	3.48–3.66
Active carbons	20–25	7–11	3.5 –3.7

[1] Extension of a lecture given in German to the Chemical Society in Bern (June 21st, 1974).

Active carbons, on the other hand, are known for their great adsorption capacity (0.4 to 0.8 cm^3/g) which is related to the existence of a developped system of fine pores[6]. The surface areas corresponding to the spreading of the adsorbed gases in one layer are very high (400 to 900 m^2/g of solid), and sometimes unrealistic (beyond 1500 m^2/g). Therefore, great care has to be taken, as to the meaning of the surface areas derived for such carbons.

According to the classification of M. M. Dubinin[6–8], the porosity of carbonaceous materials (and of other solids as well) falls into three regions, depending on the radius r of the pores:

(a) Macroporosity, for $r > 200$ to 300 Å. This region is usually investigated by mercury porosimetry, which gives results up to about 10^4 to 10^5 Å.

(b) Transitional porosity, in the range of 16 to 20 $< r < 200$ Å approximately. The lower limit represents the smallest pores in which capillary condensation can occur, as the pressure of the gas increases. This effect is responsible for the existence of a hysteresis loop in the adsorption-desorption cycle. In the case of cylindrical pores, the radius r of the pores being desorbed at a given pressure p can be calculated from the equation of Kelvin[9]

$$\ln(p/p_0) = -2V_M\gamma/rRT, \qquad (1)$$

where V_m is the molar volume of the condensed gas, γ its surface tension, and p_0 the saturation pressure at the temperature T.

In order to obtain the real radii of the pores, allowance has to be made for the thickness of the film adsorbed on the walls of the pores[8–9]. From the hysteresis loop of the isotherm and eq. (1), it is possible to derive the so-called pore size distribution function, which gives the relative contributions of the various pores to the total pore volume of the solid.

In the case of nitrogen adsorption at 78 K, for example, pore sizes of 200 to 300 Å correspond to relative pressures p/p_0 of 0.95 to 0.97. This represents the upper limit for accurate pore size distributions from adsorption measurements.

As shown by various authors[10–11], there is a good agreement between the pore size distributions obtained

from static adsorption measurements, and from high pressure mercury porosimetry, in the region of 30 to 300 Å.

Transitional porosity can also be investigated by desorption measurements in gas-solid chromatography (GSC), and recent developments of the method have shown satisfactory agreement with static determinations[12].

Following the work of De Boer[9, 13], it is also possible to deal with systems of transitional pores other than cylindrical, by considering the shape of the hysteresis loop. This approach is correlated by electron microscopy, and consequently the problem of transitional porosity can be dealt with in a satisfactory way.

(c) Microporosity. This includes all cavities and cracks with radii or widths of less than 15 to 20 Å, and in which capillary condensation no longer occurs. Adsorption is usually reversible and the isotherms cannot give direct informations about the shape and the size of these pores. This type of adsorption is best described by the theory of M. M. Dubinin[6–9, 14] for the filling of micropores. The basic equation is

$$W = W_0 \exp\left[-B\,(T/\beta)^2\,(\log p_0/p)^2\right], \qquad (2)$$

where W is the volume of the liquid-like adsorbate filling the pores at pressure p, W_0 is the total micropore volume, and B and β are constants characterizing the solid and the adsorbate.

The variation of W_0 with the size and the shape of the adsorbed molecule and the adsorption kinetics can give valuable informations about the molecular sieve properties of the solid. The experiments of J. R. Dacey[15], J. J. Kipling[16], and more recently of E. Fitzer[17], lead to values of 4 to 8 Å for the micropores of various carbonaceous materials (thermally decomposed polymers and activated carbons).

Small-angle X-ray investigations by M. M. Dubinin[18] showed that typical active carbons could have two systems of micropores, with effective (or inertia) radii $R = 6$ to 7 Å and 11 to 14 Å. This quantity R is twice the ratio of the surface of the pore to its circumference. It represents either the radius r of cylindrical pores, or the width L of long slot-like pores, and therefore the problem of the actual shape of the micropores cannot be solved explicitly.

Simple geometrical considerations based on the W_0 values lead to a width $L = 6$ to 8 Å for parallel-walled micropores, a model suggested by W. F. Wolff[19] and recently by E. Fitzer[17]. (The model implies however that there is only one layer of adsorbate on either wall when the pore is filled.) Such a model is plausible, in view of the planar microcrystallites mentioned above. The presence of graphite-like surfaces in microporous carbons and in graphitized carbon blacks is a good starting point for theoretical comparisons between the adsorption properties of the two types of solids.

2 Adsorption and adsorption potentials

The starting point for informations on adsorption is the isotherm, a function which relates N_a, the amount of gas (in mol/g) taken up by the solid at a given temperature T, to the pressure p. From a minimum of two isotherms it is possible to derive, amongst other quantities, the isosteric heat of adsorption Q^{st}. This is a negative quantity[20] (in agreement with calorimetric experiments), given by the equation

$$\ln\,(p_2/p_1)_{Na} = (Q^{st}/R)\,(1/T_2 - 1/T_1)\,. \qquad (3)$$

It is a function of the surface coverage, and it can have high initial values in the case of heterogenous surfaces. In recent years, gas-solid chromatography has become an increasingly important tool for the determination of adsorption isotherms and of the limiting heats of adsorption (practically at zero coverage). Fig. 2 shows the relation between different experimental and theoretical quantities which appear in this approach. GSC can be used with success in the case of adsorption on graphitized carbon blacks[5] and by microporous carbons[21]. In the latter case, however, one is restricted to simple molecules, because of the long retention times. (The upper limit is a molecule like benzene, where temperatures of 250 to 300 °C are needed to give fairly symmetrical elution curves.) The limiting heats of adsorption Q_0^{st} which are obtained by this method, can be used to investigate the interactions between the isolated molecules and the solid surface (no lateral interactions).

An important theoretical quantity is the adsorption potential $\Phi\,(Z)$, shown in fig. 3. At a given distance Z from the surface, it is the sum of all pair-potentials $\varphi\,(r)$ between the adsorbate and the atoms of the solid. For simple molecules, $\varphi(r)$ can be expressed by the Lennard-Jones (or 6 : 12) pair-potential[5, 6, 8, 22]

$$\varphi(r) = -C/r^6 + B/r^{12}, \qquad (4)$$

where C and B are constants depending on the interacting atoms or molecules.

$\Phi\,(Z)$ can be obtained either by direct summation over the 50 to 100 nearest atoms in the solid, or by integra-

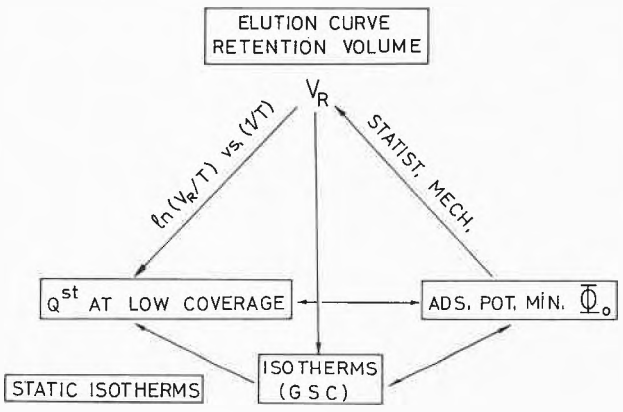


Fig. 2. Gas-solid chromatography and adsorption

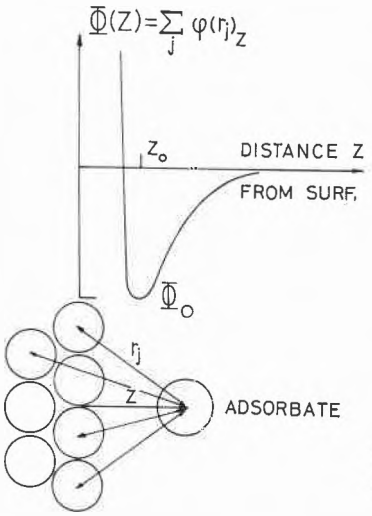


Fig. 3
Adsorption potential $\Phi(Z)$

tion over a continuous or semi-continuous solid[6,22,23,24]. The minimum of the potential, $\Phi_0 = \Phi(Z_0)$, is related to the isosteric heat of adsorption at low coverage as shown in fig. 4 (no lateral interactions). In the case of mobile adsorption the relation is

$$Q_0^{st} = \Phi_0 - (3/2)\,RT \qquad (5)$$

(the small vibration on the surface can be neglected).

Fig. 5 shows the relation between Φ_{0A} (various active carbons) and Φ_{0G} (graphitized carbon blacks) obtained from GSC experiments and by using eq. (5). In the case of simple molecules (such as Ar, Kr, Xe, SF_6 and short *n*-alkanes), there is a linear relation between the minima of the adsorption potentials, and their ratio is near 1.60[24].

Using various theoretical models for the shape of the micropores[25], it is found that parallel-walled pores give better results for the ratio of the adsorption potentials in the pores and on the flat surface. The value of 1.60 leads to a width of 7 to 8 Å for typical active carbons, which is in agreement with the effective radii obtained from X-ray experiments. In the case of cylindrical pores, the radii are too small for a ratio of 1.60 between the adsorption potentials in the pores and on the flat surface. Therefore, the micropores may be considered, in a somewhat idealized picture, as cracks between graphitic layers, or slots resulting from the stacking of the microcrystallites. It is likely that the origin of the material (activation of carbons or thermal decomposition of polymers) has an influence on the extension and the width of the pores[18].

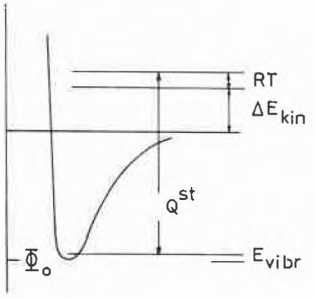


Fig. 4. Adsorption potential and isosteric heat of adsorption (isolated molecule on the surface)

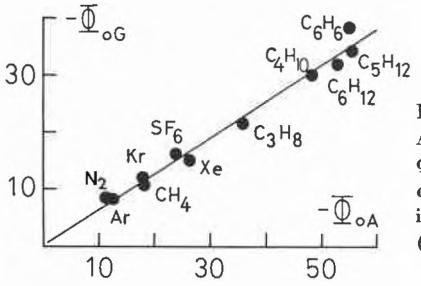


Fig. 5
Adsorption potentials Φ_0 on graphitized carbon blacks and in microporous carbons (values in kJ/mol)

I. A. Dolova reported recently the limiting heats of adsorption obtained from GSC, for simple molecules on a carbon molecular sieve[26]. From the analysis of these results, it is found that the ratio of the adsorption potentials is about 1.90. This corresponds to an average pore width of 6.5 Å for the model of slot-like pores, and agrees with the observation that pores of this type of carbon are smaller than for homogeneous active carbons. This suggests that the method proposed above should be fairly selective for the study of different types of microporous carbons.

The author wishes to thank the Chemistry Department of the University of Exeter, England, for providing their facilities during his stay in Summer 1974.

Bibliography

1 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 14 B, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
2 U. Hoffmann and D. Wilm, *Z. Elektrochem. 42* (1936) 504.
3 R. E. Franklin, *Proc. Roy. Soc. A 209* (1951) 196.
4 S. J. Mitchell and C. R. Thomas, *Carbon 9* (1971) 253.
5 N. N. Avgul and A. V. Kiselev, in *Chemistry and Physics of Carbons*, Vol. 6, Marcel Dekker, New York 1970.
6 E. A. Flood, *The Solid-Gas Interface*, Arnold, London 1967.
7 M. M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci. 23* (1967) 487.
8 V. Ponec, Z. Knor and S. Cerny, *Adsorption on Solids*, Butterworth, London 1974.
9 S. J. Gregg and W. K. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London 1967.
10 L. G. Joyner, E. P. Barrett and R. Skold, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 3155.
11 A. Guyer jr., B. Böhlen and A. Guyer, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 2103.
12 A. M. Trubin, Yu. P. Mossiagin and B. F. Grigoriev, *Zh. Fiz. Khimii 48* (1974) 1206.
13 J. M. De Boer, *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworth, London 1968.
14 M. M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci. 23* (1967) 487.
15 J. R. Dacey and D. G. Thomas, *Trans. Faraday Soc. 50* (1954) 740.
16 J. J. Kipling and R. B. Wilson, *Trans. Faraday Soc. 56* (1960) 557, 562.
17 E. Fitzer and J. Kalka, *Carbon 10* (1972) 173.
18 M. M. Dubinin and G. M. Plavnik, *Carbon 6* (1968) 183.
19 W. F. Wolff, *J. Physic. Chem. 62* (1958) 829.
20 H. F. Stoeckli, *Helv. Chim. Acta 55* (1972) 101.
21 E. A. Boucher and D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc. 67* (1971) 2720.
22 D. M. Young and A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworth, London 1962.
23 A. D. Crowell and R. B. Steele, *J. Chem. Physics 34* (1961) 1347.
24 H. F. Stoeckli, to be published.
25 H. F. Stoeckli, to be published.
26 I. A. Dolova, A. V. Kiselev and Ya. I. Yashin, *Zh. Fiz. Khimii 48* (1974) 1285.

Präparative Aspekte der Strahlenchemie

Von H. Drawe

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 517 Jülich 1, Bundesrepublik Deutschland

Summary

The use of ionizing radiation for commercial chemical production of compounds is still in the early stages of development. This paper deals with such methods of synthesis. With this technique, reactions which are often impossible using conventional methods often become feasible. New results suggest that this technique can be quite competitive with conventional methods. In fact the synthesis of ethylbromide is already possible on a commercial scale. It should be noted that radioactive products are not formed using this technique.

Die präparative Synthese von Verbindungen auf strahlenchemischem Wege findet sowohl im Laboratorium als auch in der Industrie mehr und mehr Anwendung. Auch zahlreiche neue Verbindungen sind in letzter Zeit auf diesem Wege dargestellt worden. Die vorliegende Arbeit soll einen Überblick über die wichtigsten strahlenchemischen Synthesewege geben.

1 Einleitung

Die Strahlenchemie im engeren Sinne befaßt sich mit den chemischen Wirkungen von energiereichen Korpuskeln und Wellenstrahlen, die entweder durch Kernprozesse oder durch Beschleunigungsanlagen erzeugt werden. Die Abgrenzung zur Photochemie besteht darin, daß sich diese mit den chemischen Wirkungen der optischen Strahlen (sichtbares Licht, UV, Infrarot) beschäftigt. In der Photochemie liefert ein absorbiertes Quant einen Primärprozeß; dagegen kann ein Teilchen der Kernstrahlung Tausende von Elementarprozessen auslösen[1]. Die Strahlenchemie unterscheidet sich also von der Photochemie durch die wesentlich größere Energie, die die einzelnen Strahlquanten bzw. -korpuskeln mit sich führen (s. hierzu: *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie,* 3. Auflage, 16. Band, S. 425, 1965). Licht- und UV-Quanten haben Energien in der Größenordnung von Bindungsenergien (3 bis 5 eV). Die Strahlteilchen in der Strahlenchemie haben dagegen Anfangsenergien von Tausenden oder Millionen eV. Die chemischen Bindungsenergien und die Ionisationspotentiale der Atome werden also beträchtlich übertroffen.

In der Strahlenchemie haben wir es mit folgenden Strahlteilchen zu tun: Röntgenquanten, Gammaquanten, schnellen Neutronen, Elektronen, energiereichen Folgekernen aus Kernreaktionen.

Bei der Absorption von Röntgenstrahlen und Gammastrahlen haben wir es mit den folgenden drei Primärprozessen der Energieübertragung zu tun:

a) Compton-Effekt: Das Photon überträgt einen Teil seiner Energie auf ein gebundenes Elektron des absorbierenden Materials.

b) Photo-Effekt: Das Photon überträgt seine gesamte Energie an ein gebundenes Elektron des absorbierenden Materials.

c) Bei einer Quantenenergie von mehr als 1,02 MeV tritt als weiterer Absorptionsprozeß die Paarbildung hinzu.

Von 200 keV bis 1,5 MeV haben wir im Falle von Gammastrahlung hauptsächlich den Compton-Effekt.

In der Strahlenchemie wird die Ausbeute durch den *G*-Wert angegeben. Der *G*-Wert (Burton) ist die Anzahl der pro 100 eV absorbierter Energie gebildeten freien Radikale. Einstufige Strahlenreaktionen haben *G*-Werte in der Größenordnung von 1 bis 10. Größere *G*-Werte lassen i. a. auf eine Kettenreaktion schließen. Die kinetische Kettenlänge in einer Kettenreaktion ergibt sich aus

$$n = \frac{G(\text{Produkt})}{G(\text{R})}.$$

Für die Deutung der Primärprozesse von Strahlenreaktionen sind die Prozesse, die sich im Massenspektrometer bei der Ionenbildung durch Elektronenstoß abspielen, von Bedeutung. In beiden Fällen sind die Primärvorgänge sehr komplex. Dem interessierten Leser ist hier das moderne Buch von J. L. Franklin, *Ion-Molecule Reactions* (Butterworths, London, 1972) zu empfehlen.

Die Entwicklung von Gammaquellen, Kernreaktoren und Generatoren förderte die Anwendung der Strahlenchemie für chemische Prozesse. Die strahlenchemische Darstellung von Verbindungen erscheint besonders dann von Vorteil, wenn deren Herstellung auf konventionellem Wege Schwierigkeiten macht oder unmöglich ist. Ferner lassen sich in besonders günstig gelagerten Fällen (wie Kettenreaktionen) bei Anwendung von Strahlung besonders reine Produkte erhalten, da keine Katalysatoren zur Auslösung der Reaktion und i. a. eine niedrigere Temperatur benötigt werden. Aus den genannten Gründen werden auch Nebenreaktionen meist vermieden. Im Vergleich zur photochemischen Auslösung ist von Vorteil, daß Gammastrahlung tiefer in das Reaktionsgemisch eindringt, so daß ein größeres Volumen bestrahlt werden kann. Außerdem kann das Reaktionsgefäß aus Metall bestehen. Auch die Färbung von Produkten stört bei der Verwendung von Gammastrahlung nicht.

Werden Produkte im Labormaßstab hergestellt, so spricht man von präparativer, im Industriemaßstab da-

gegen von technischer Strahlenchemie. Beide Gebiete zusammen stellen das Gebiet der «Angewandten Strahlenchemie» dar.
In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten strahlenchemischen Synthesewege diskutiert.

2 Die Strahlensynthese von niedermolekularen Verbindungen

2.1 *Phosphororganische Verbindungen*

Phosphorverbindungen finden als Weichmacher für Kunststoffe, als Extraktionsmittel, als Detergentien, als Farben und Lacke, als Flotationsmittel, als Schmieröladditiva, als Ionenaustauscher und als Kontaktinsektizide Verwendung. Aus diesen Gründen ist jede Art der Synthese solcher Verbindungen von Bedeutung[2]. Phosphortrichlorid soll mit Kohlenwasserstoffen bei Einwirkung schneller Elektronen nach folgendem Reaktionsschema reagieren[3]:

$$RH, PCl_3 \xrightarrow{\sim\sim} R\cdot + H\cdot;\ PCl_2\cdot + Cl\cdot \quad (1)$$
$$H\cdot + PCl_3 \longrightarrow HCl + PCl_2\cdot \quad (2)$$
$$Cl\cdot + RH \longrightarrow HCl + R\cdot \quad (3)$$
$$PCl_2\cdot + R\cdot \longrightarrow RPCl_2 \quad (4)$$
$$PCl_2\cdot + PCl_2\cdot \longrightarrow P_2Cl_4 \quad (5)$$
$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R_2 \quad (6)$$
$$R\cdot + Cl\cdot \longrightarrow RCl \quad (7)$$

Zu interessanten Produkten führt die Kombinationsreaktion (4)[4].

Gemische von Phosphortrichlorid mit Olefinen liefern bei Einwirkung von γ-Strahlen Chloralkyldichlorphosphine mit hohen G-Werten*[5]:

Start:

$$PCl_3 \xrightarrow{\gamma} PCl_2\cdot + Cl\cdot \quad (8)$$
$$C_6H_{10} \xrightarrow{\gamma} C_6H_9\cdot + H\cdot \quad (9)$$

Schnelle Folgereaktion:

$$Cl\cdot + C_6H_{10} \longrightarrow HCl + C_6H_9\cdot \quad (10)$$
$$H\cdot + PCl_3 \longrightarrow HCl + PCl_2\cdot \quad (11)$$

Gemeinsame Wachstumsreaktion:

$$PCl_2\cdot + C_6H_{10} \longrightarrow PCl_2{-}C_6H_{10}\cdot \quad (12)$$

Kharasch-Wachstum:

$$PCl_2{-}C_6H_{10}\cdot + PCl_3 \longrightarrow PCl_2C_6H_{10}Cl + PCl_2\cdot \quad (13)$$

Wachstum bei hoher Temperatur:

$$PCl_2{-}C_6H_{10}\cdot + C_6H_{10} \longrightarrow PCl_2CH_{11} + C_6H_9\cdot \quad (14)$$
$$C_6H_9\cdot + PCl_3 \longrightarrow C_6H_9Cl + PCl_2\cdot \quad (15)$$

* G-Wert = umgesetzte Moleküle pro 100 eV.

Abbruch bei extremer Dosisleistung:

$$C_6H_9\cdot + PCl_2\cdot \longrightarrow C_6H_9PCl_2 \quad (16)$$

Abbruch bei niedriger Dosisleistung:

$$PCl_2\cdot, PCl_2{-}C_6H_{10}\cdot, C_6H_9\cdot \longrightarrow C_{12}H_{18}, C_6H_9PCl_2 \text{ und unlösliche Produkte} \quad (17)$$

Diese Methode ist zur präparativen Darstellung von Chloralkyldichlorphosphinen sehr geeignet[6]. Aus aromatischen Halogenverbindungen und Phosphinen lassen sich durch Einwirkung von Gammastrahlung Phosphoniumverbindungen herstellen[7]. Auch andere Oniumsalze lassen sich nach dieser Methode darstellen. Der Umsatz wird durch Zusatz von Lösungsmitteln (L) wie Benzol, Cyclohexan und Cyclohexen merklich erhöht. Dieses wird durch einen ionischen Mechanismus erklärt[8]:

$$L \xrightarrow{\sim\sim} L^+ + e^- \quad (18)$$
$$L^+ + (C_6H_5)_3P \longrightarrow L + (C_6H_5)_3P^+ \quad (19)$$
$$e^- + C_6H_5Br \longrightarrow C_6H_5\cdot + Br^- \quad (20)$$
$$(C_6H_5)_3P^+ + C_6H_5\cdot \longrightarrow (C_6H_5)_4P^+ \quad (21)$$
$$(C_6H_5)_4P^+ + Br^- \longrightarrow (C_6H_5)_4PBr \quad (22)$$

Die Phosphoniumsalzbildung läßt sich auch gut als Dosimeter benutzen[9].
Die Michaelis-Arbusov-Reaktion

$$P(OR')_3 + R{-}X \rightarrow [R{-}P{-}(OR')_3]^+ X^- \rightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}(OR')_2 + R'{-}X \quad (23)$$

läßt sich durch Gammabestrahlung sehr gut durchführen[10]. Fluor-, Chlor- und Bromaryle bilden mit Trialkylphosphiten Phenylphosphonate mit G-Werten, die in der Größenordnung von 1 bis 10 liegen. Auch das reaktionsträge Hexachlorbutadien läßt sich so mit Phosphiten zu Phosphonaten umsetzen[11]. Jodbenzol bildet Phosphonate mit G-Werten von einigen 100. Diese Erscheinung wird durch einen Kettenmechanismus erklärt[10].
Die Strahlensynthesen phosphororganischer Verbindungen, ausgehend von elementarem Phosphor, finden zunehmendes Interesse. Weißer Phosphor bildet mit Tetrachlorkohlenstoff roten Phosphor, PCl_3 und CCl_3PCl_2[12]. Der gebildete rote Phosphor enthält CCl_3-Endgruppen chemisch gebunden, so daß sich durch Behandlung mit Brom Trichlormethylphosphordibromid herstellen ließ.
$CHBr_2PBr_2$ und $(CHBr_2)_2PBr$ bilden sich mit hohen G-Werten, wenn Lösungen von weißem Phosphor in Bromoform einer Gammastrahlung unterworfen werden[13]. Lösungen von weißem Phosphor in Dimethylsulfid liefern bei Gammabestrahlung roten Phosphor, Trimethylthiophosphit[14] und Trimethylthiophosphat[15].
Biphosphite lagern sich unter dem Einfluß von Gammastrahlung an olefinische Doppelbindungen an[16]:

$$(CH_3O)_2POH + CH_2{=}CH{-}C_4H_9 \xrightarrow{\gamma} (CH_3O)_2\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}{-}CH_2{-}CH_2{-}C_4H_9 \quad (24)$$

Auch an Chlorfluorolefine wurde die strahlenchemische Anlagerung von Biphosphiten durchgeführt[17]. Die Phosphonate wurden zu den entsprechenden Chlorfluoräthylphosphorsäuren hydrolysiert, die sich in die entsprechenden Dichloride überführen lassen.

2.2 *Hydrohalogenierungen und Halogenierungen*

Seit 1963 stellt die Firma Dow ihr gesamtes Äthylbromid (etwa 500 jato) durch die Addition von Bromwasserstoff an Äthylen unter dem Einfluß von Gammastrahlung her[18]:

$$HBr \longrightarrow H\cdot + Br\cdot \quad (25)$$
$$Br\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \cdot CH_2{-}CH_2Br \quad (26)$$
$$\cdot CH_2{-}CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3{-}CH_2Br + Br\cdot \quad (27)$$

Die 100-eV-Ausbeuten dieser Radikalkettenreaktion liegen bei 10^4 bis 10^5. Ein besonderer Vorteil ist die hohe Reinheit des strahlenchemisch erzeugten Äthylbromids. In Analogie zur Hydrohalogenierung wurde auch die strahlenchemische Hydrochlorierung des Äthylens beschrieben[19], die mit hohen *G*-Werten abläuft:

$$\text{Start:} \quad HCl \rightsquigarrow H\cdot + Cl\cdot \quad (28)$$
$$\text{Kette:} \quad C_2H_4 + Cl\cdot \longrightarrow C_2H_4Cl\cdot \quad (29)$$
$$C_2H_4Cl\cdot + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + Cl\cdot \quad (30)$$
$$C_2H_4Cl\cdot + C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8Cl\cdot \quad (31)$$
$$C_4H_8Cl\cdot + HCl \longrightarrow C_4H_9Cl + Cl\cdot \quad (32)$$

Benzol läßt sich additiv zu dem Insektizid Gammexan chlorieren[20]:

$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6 \quad (33)$$

Die Reaktion wurde hauptsächlich an der Universität Michigan, Ann Arbor, untersucht[21]. Hierbei wurde gefunden, daß bei *G*-Werten von 10^4 bis 10^5 sich der gleiche Anteil an aktivem Isomerem (etwa 12%) im Reaktionsprodukt befindet wie bei der lichtkatalysierten Umsetzung.

Die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen zu Polychlorderivaten wurde ausführlich in Japan (Taskasaki Radiation Chemistry Research Establishment) untersucht. Hier wie auch bei der Chlorierung von Dichloräthan zu Tri- und Tetrachloräthan[22] unterscheiden sich Ausbeuten und Produktverteilung nicht von den mittels konventioneller Halogenierung erhältlichen, so daß kein besonderer Anreiz für eine strahlenchemische Durchführung dieser Verfahren besteht.

2.3 *Die Sulfoxidation*

Die Sulfoxidation, d.h. die Reaktion zwischen Schwefeldioxid, Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen wurde bereits 1940 bei Hoechst entwickelt[23, 24]. Black und Baxter[25] waren die ersten, die Gammastrahlung zur Initiierung der Reaktion benutzten. Hierbei läuft eine Kettenreaktion ab, die wahrscheinlich durch Radikale aus der Zersetzung des Kohlenwasserstoffes ausgelöst wird:

$$RH \rightsquigarrow R\cdot + H\cdot \quad (34)$$
$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow RSO_2\cdot \quad (35)$$
$$RSO_2\cdot + O_2 \longrightarrow RSO_2O_2\cdot \quad (36)$$
$$RSO_2O_2\cdot + RH \longrightarrow RSO_2O_2H + R\cdot \quad (37)$$

In Gegenwart von Wasser reagiert die Persulfonsäure mit Schwefeldioxid:

$$RSO_2O_2H + SO_2 + H_2O \longrightarrow RSO_3H + H_2SO_4 \quad (38)$$

Über die strahlenchemische Synthese von Sulfonsäuren im halbtechnischen Maßstab in Gegenwart von Wasser berichtet Rösinger[36]. Die wässerige Reaktionsmischung wurde in einem 50-Liter-Reaktor durch eine 10000-Ci-Gammaquelle bestrahlt. Die Ausbeuten an Sulfonsäuren lagen bei einigen kg/h. Asinger und Saus[27] beschreiben die für die praktische Anwendung störende Bildung von Disulfonsäuren.

2.4 *Sulfochlorierungen*

Die strahlenchemische Umsetzung von Paraffinen mit SO_2 führt, analog der photochemischen Reaktion, zu Gemischen von Sulfo- und Sulfinsäuren, zusammen mit anderen S-Verbindungen bei einem *G*-Wert von 2 für die Gesamt-S-Aufnahme[28]. Läßt man jedoch gleichzeitig Chlor einwirken, werden mit hohen *G*-Werten (bis $1{,}5 \cdot 10^7$) Sulfonsäurechloride gebildet, gemäß der Bruttoreaktion:

$$RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl \quad (39)$$

Verwendet man CCl_4 als Lösungsmittel, so sinkt die 100-eV-Ausbeute um etwa 2 Zehnerpotenzen[29]. Hierbei scheinen praktisch keine Unterschiede zur photochemischen Sulfochlorierung[30] zu bestehen, außer daß die Initiierung der Reaktion durch Alkylradikale (bei der Photoreaktion durch Chlorradikale) geschieht. In der UdSSR soll eine technische Anlage zur strahlenchemischen Sulfochlorierung von Erdölfraktionen in Betrieb sein[31].

2.5 *Die Strahlensynthese von Hydrazin*

Bei der Suche nach einem ökonomisch günstigen Verfahren zur Herstellung von Hydrazin wurde die Strahlensynthese aus Ammoniak untersucht[32, 33, 34]. Wegen des gegenwärtig hohen Hydrazinpreises (etwa 10 DM/kg) scheinen derartige Untersuchungen von besonderem Interesse. Die Verwendung von Hydrazin als Treibstoff für Raketen ist ein weiterer Grund für die Suche nach neuen Produktionsverfahren.

Bestrahlt man Ammoniak in der Gasphase mit energiereicher Strahlung, so entstehen Stickstoff, Wasserstoff und Hydrazin. Das Hydrazin entsteht durch Kombination der durch Ammoniak-Dissoziation gebildeten NH_2-Radikale:

$$NH_3 \xrightarrow{\sim\sim} NH_2\cdot + H\cdot \quad (40)$$
$$2\,NH_2\cdot \longrightarrow N_2H_4 \quad (41)$$

Nachteilig auf die Hydrazin-Ausbeute wirken sich die intermediär auftretenden H-Atome aus, da sie mit den Hydrazinmolekülen reagieren:

$$H\cdot + N_2H_4 \longrightarrow N_2H_3\cdot + H_2 \quad (42)$$

So findet man bei Bestrahlung im abgeschlossenen System nur einen *G*-Wert von 0,5. Höhere Ausbeuten werden erhalten, wenn man einen Ammoniakgasstrom an der Bestrahlungsquelle vorbeileitet.

2.6 *Oxidationen*

Bei der Bestrahlung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff entstehen Hydroperoxide, Peroxiverbindungen (ROOR) oder Wasserstoffperoxid[35]. Bei Normaltemperatur sind die 100-eV-Ausbeuten klein; bei höherer Temperatur laufen Kettenreaktionen ab. So erreichen die *G*-Werte bei der Gammaradiolyse eines Methan/O_2-Gemisches bei Zimmertemperatur nur den Wert von maximal 10 für die Bildung von Methylhydroperoxid bzw. Formaldehyd[36, 37]. Wird aber z.B. Hexan in Gegenwart von Sauerstoff der Gammastrahlung bei etwa 200 °C ausgesetzt, so steigen die *G*-Werte auf etwa 10^4 [38].
Oxidationsreaktionen mit Hilfe energiereicher Strahlung wurden durchgeführt mit Xylol[39], Paraffin und Benzol[40–42]. Im Falle der Benzoloxidation entsteht Phenol. Obwohl die 100-eV-Ausbeuten für die Phenolbildung in Gegenwart von Sauerstoff und Fe^{+++}-Ionen etwa 1000 betragen, wird das Verfahren im technischen Maßstab für unwirtschaftlich gehalten[43].

2.7 *Reaktionen mit Hexachlorbutadien*

Hexachlorbutadien ist ein Abfallprodukt der großtechnischen Synthese von Chlorkohlenwasserstoffen und damit von großem industriellem Interesse. Bestrahlt man Gemische von Cyclohexan und Hexachlorbutadien, so entsteht durch Kombinationsreaktion Cyclohexylhexachlorbutadien mit einem *G*-Wert von etwa 3[44].

2.8 *Die Synthese von Glykol*

Alkoholmoleküle spalten unter dem Einfluß energiereicher Strahlung H-Atome (vorwiegend in α-Stellung) ab. Bei der Radiolyse des Methanols werden so Radikale gebildet, deren Kombination Äthylenglykol ergibt:

$$CH_3OH \xrightarrow{\sim\sim} \cdot CH_2OH + H\cdot \quad (43)$$
$$2\,\cdot CH_2OH \longrightarrow HOCH_2CH_2OH \quad (44)$$

Der *G*-Wert für die Bildung des Glykols beträgt 3,1[45]. Im Falle der Anregung durch Spaltprodukte bei 150 bis 250° beträgt der *G*-Wert für die Glykolbildung 2,0[46].

2.9 *Die Synthese höherer Alkohole*

Aus aliphatischen Alkoholen und Äthylen entstehen höhere Alkohole[47, 48, 49]. Bei der Bestrahlung von Gemischen von 2-Propanol mit Äthylen zwischen 6 und 60 °C entstehen tertiärer Amylalkohol neben höheren tertiären Alkoholen. Die Startreaktion ist:

$$(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{\sim\sim} (CH_3)_2\dot{C}OH + H\cdot \quad (45)$$

Der *G*-Wert für die Bildung von tertiärem Amylalkohol nimmt mit steigender Temperatur zu und liegt für 60 °C bei 300. Die Aktivierungsenergie von 6,3 kcal/Mol entspricht der Aktivierungsenergie, die für die Abspaltung eines H-Atoms am α-C-Atom im 2-Propanol benötigt wird.
Bei Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 1,5 MeV und Einleiten von Äthylen nimmt der *G*-Wert an Aceton und tertiärem Amylalkohol linear mit dem Äthylendruck zu. Für die Bildung des Acetons werden folgende Reaktionen angenommen:

$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{\sim\sim} CH_3COCH_3 + H_2 \quad (46)$$
$$CH_3CH(OH)CH_3 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3COCH_3 + C_2H_6 \quad (47)$$

Die Gammabestrahlung eines Gemisches von Trifluoräthylen plus Propanol liefert Telomere der Zusammensetzung 1:1, 1:2 und 1:3[50].

2.10 *Die Synthese von Methyl-Alkyl-Ketonen*

Die Reaktion von Acetaldehyd und verschiedenen Olefinen (Äthylen, Propylen und Isobutylen) ist eine Kettenreaktion, die vom Acetal-Radikal $CH_3CO\cdot$ getragen wird[51, 52, 53]:

$$RCH{=}CH_2 + CH_3CHO \longrightarrow CH_3C(=O)CH_2CH_2R \quad (48)$$

Methylcyclohexylketon entsteht aus Acetaldehyd plus Cyclohexen. Daneben bildet sich Acetoin[54, 55]. In einem Gemisch von *n*-Hexen und Acetaldehyd bilden sich Methylhexylketon und Methylisohexylketon. Die Strahlenausbeute der Ketone hängt ab vom Mischungsverhältnis der Komponenten; das Maximum wird bei 5 Mol-% Hexen erreicht. Für Methylhexylketon liegt der *G*-Wert in der Größenordnung von 400.

2.11 *Die Synthese von Organozinnverbindungen*[56, 57, 58, 59, 60]

Verbindungen des Typs R_2SnBr_2 entstehen bei Gammabestrahlung von Alkylbromiden und metallischem Zinn. Bei der Reaktion von *n*-Butylbromid mit Zinn bilden sich Dibutylzinnbromid, Tributylzinnbromid und Zinn-

bromid. Butylalkohol oder Wasser aktivieren die Reaktion. Die Bildung des Dibutylzinnbromids ist eine Kettenreaktion mit einem *G*-Wert von 10^3 bis 10^4. Homologe des Dibutylzinndibromids (C_3 bis C-) wurden ebenfalls dargestellt. Sie bilden sich mit hohen *G*-Werten (500 bis 1000) und Ausbeuten (80 bis 85%).

2.12 *Additionsreaktionen von Silanen*

Die Strahlenreaktion von Silanen mit Äthylen führt zu Telomeren[61]. In der Gasphase bilden Methylsilan und Dimethylsilan Telomere, die ein oder zwei Moleküle des Taxogens enthalten. Bei einem Verhältnis Silan/Äthylen = 3:1 und 50°C liegen die *G*-Werte für $CH_3SiH_2CH_2CH_3$ bei 38, für $(CH_3)_2SiHCH_2CH_3$ bei 15. Bei Temperaturen um 250°C liegt der *G*-Wert für die Bildung von $CH_3SiH_2CH_2CH_3$ bei einigen Hundert. Unter dem Einfluß von Gammastrahlung läßt sich Triphenylsilan an 1-Octen oder Cyclohexen anlagern[62]. Die Einwirkung ionisierender Strahlen auf Derivate des Äthylens im Gemisch mit Trichlorsilan, Dichlorsilan, Methyldichlorsilan oder Äthyldichlorsilan ergab zum Teil völlig neue Produkte[63, 64].

2.13 *Additionsreaktionen von Schwefelwasserstoff*

In Gasgemischen von H_2S mit C_2H_4 hängt die Strahlenausbeute der Reaktionsprodukte von der Zusammensetzung der Mischung ab und erreicht ein Maximum bei 30% Äthylen[65]. In der Hauptsache bilden sich Äthylmercaptan mit einem *G*-Wert von 600 und Diäthylsulfid mit einem *G*-Wert von 250. Die Strahlung löst eine Kettenreaktion mit folgenden Wachstumsschritten aus:

$$SH\cdot + C_2H_4 \longrightarrow \cdot C_2H_4SH \quad (49)$$
$$\cdot C_2H_4SH + H_2S \longrightarrow C_2H_5SH + SH\cdot \quad (50)$$

In der gleichen Weise reagiert H_2S mit Propylen[66].
Die Anlagerung von *n*-Butylmercaptan an 1-Buten führt zu *n*-Butylamylsulfid mit einer Ausbeute von 75 bis 95% und einem *G*-Wert von $8\cdot10^4$ [67].

2.14 *Additionsreaktionen von Silanen (Fortsetzung)*

El-Abbady und Anderson[68] untersuchten die Anlagerung von Trichlorsilan und Methyldichlorsilan an verschiedene Olefine; sie erhielten die 1:1-Addukte. Der angenommene Mechanismus lehnt sich an die Arbeiten anderer Forscher an[69, 70], die die Reaktion mit UV-Licht oder Peroxid initiiert haben:

$$H{-}SiCl_3 \rightsquigarrow H\cdot + SiCl_3\cdot \quad (51)$$
$$SiCl_3\cdot + RCH{=}CH_2 \longrightarrow R\dot{C}H{-}CH_2{-}SiCl_3 \quad (52)$$
$$R\dot{C}H{-}CH_2{-}SiCl_3 + H{-}SiCl_3 \longrightarrow RCH_2{-}CH_2{-}SiCl_3 + SiCl_3\cdot \quad (53)$$
$$R\dot{C}H{-}CH_2{-}SiCl_3 + RCH{=}CH_2 \longrightarrow R\dot{C}H{-}CH_2{-}RCH{-}CH_2SiCl_3 \quad (54)$$
$$R\dot{C}H{-}CH_2{-}RCH{-}CH_2{-}SiCl_3 + H{-}SiCl_3 \longrightarrow RCH_2{-}CH_2{-}RCH{-}CH_2{-}SiCl_3 + SiCl_3\cdot \quad (55)$$

Im allgemeinen überwiegt bei einfachen Olefinen die Reaktion (53), die zu monomeren Produkten führt. Auch die Addition von Trichlorsilan an Cyclohexen und 1-Nonen ergab überwiegend 1:1-Addukte[71]. Rabilloud[72] fand, daß Trichlorsilan 1:1-Addukte mit über 90% Ausbeuten mit folgenden Olefinen ergibt: 1-Buten, 2-Methyl-1-Buten, 2-Penten, 2-Methylbuten, 1-Hexen, 2-Methyl-1-Penten, 1-Hepten, 3-Methyl-1-Penten, 1-Hepten, 1-Okten, 2-Okten, Cyclohexen, 4-Methylcyclohexen. Zimin[73] und Mitarbeiter führten die Addition von Dichlorsilan, Trichlorsilan, Methyldichlorsilan und Äthyldichlorsilan an Olefine und Fluorolefine mit guten Ausbeuten durch.

2.15 *Reaktionen von Acetonitril*

Über die Strahlenchemie des Acetonitrils haben Ayscough, Drawe und Kohler[74] ausführlich berichtet. Auch ein Mechanismus wurde vorgeschlagen, wonach als primäre Ionisationsprodukte CH_3CN^+ und e^- entstehen. Diese geladenen Spezies sollen Vorläufer der Radikale $\cdot CH_2CN$ und $CH_3\cdot$ sein.
Im Gegensatz zur Photoaddition geht die strahlenchemische Anlagerung von Acetonitril an Olefine rasch vor sich[75]. Die Addition geht nach der Markovnikov-Regel vor sich:

$$RCH{=}CH_2 + CH_3CN \longrightarrow RCH_2CH_2CH_2CN \quad (56)$$

2.16 *Carboxylierungen*

Die Carboxylierung organischer Verbindungen in der flüssigen Phase führt zu Carboxylsäuren[76]. Die Carboxylierung von *n*-Hepten ist unabhängig von der Dosisleistung und der Temperatur. Die Strahlenausbeute an Carboxylsäure ist größer, wenn man das CO_2 einleitet, als bei Sättigung.
Als Hauptreaktion wurde postuliert:

$$RH^+ + CO_2^- \rightarrow [RH + CO_2] \xrightarrow{\nearrow RCOOH} R\cdot + H\cdot + CO_2 \quad (57)$$

3 Polymerisation

Über die durch energiereiche Strahlung ausgelösten Polymerisationsreaktionen liegen bereits sehr viele Veröffentlichungen vor[78–84]. Aus diesem Grunde sollen hier nur Arbeiten diskutiert werden, die für eine technische Realisierung in Betracht kommen.
Sehr viele Arbeiten befassen sich mit der Radikal-Poly-

merisation von Vinylverbindungen, wie Vinylchlorid, Acrylnitril, Vinylacetat, im flüssigen Zustand. Die Polymerisationsgeschwindigkeit reiner Monomerer hängt dabei von ihrem $G(R)$-Wert ab; so polymerisiert Styrol viel langsamer als das weniger strahlenstabile Methylmethacrylat.

Ein Vorteil der strahleninduzierten Polymerisation besteht darin, daß die Initiierung in einem beliebigen Temperaturbereich erfolgen kann, so daß gegenüber dem konventionell hergestellten Produkt günstigere Eigenschaften des Polymerisats erzeugt werden können. Ein Beispiel hierfür ist die Strahlenpolymerisation des Äthylens bei Zimmertemperatur. So konnte bereits bei 10 atm Äthylendruck ein Polymeres erhalten werden, dessen Dichte höher als das des Hochdruckpolyäthylens lag und das auch einen um etwa 15° höheren Schmelzpunkt hatte[85]. Diese Arbeiten werden besonders intensiv in den USA und in Japan durchgeführt[86, 87]. In den USA ist eine kontinuierliche Anlage nach Abschluß der Kapselversuche im Brookhaven National Laboratory installiert worden[88, 89]. Das hergestellte Polyäthylen ist von hoher Reinheit und zeigt demzufolge ein sehr gutes dielektrisches Verhalten; Dichte und Kristallinität können in weiten Grenzen variiert werden.

Im Jahre 1956 wurde erkannt, daß Monomere, wie z.B. Isobuten oder Styrol, die bei normaler oder erhöhter Temperatur radikalisch polymerisieren, sich bei Strahlenwirkung bei tiefen Temperaturen nach einem ionischen Mechanismus umsetzen. Damit hat man eine weitere Methode zur Darstellung neuartiger Produkte. Auch vom wirtschaftlichen Standpunkt scheinen diese Verfahren gute Aussichten zu haben; denn die G-Werte sind relativ hoch, z.B. bei der Polymerisation festen Isobutens in Gegenwart von Metalloxiden 10^7 [90]. Ein technisches Handicap dürften allerdings die tiefen Temperaturen sein.

Das gleiche gilt für die hauptsächlich in Japan (Takasaki Research Establishment) durchgeführten Untersuchungen über die strahlenchemische Polymerisation von Formaldehyd und Trioxan, die zu Polyoxymethylenen führt. Der G-Wert für die Polymerisation von festem Formaldehyd liegt bei 10^6 [91]. Die benötigten Temperaturen liegen um $-100\,°C$.

Ob die Polymerisation von Äthylen in wässeriger Silbersalzlösung in Gegenwart von Sauerstoff eine technische Bedeutung erlangen wird, bleibt abzuwarten. Der G-Wert liegt in der Größenordnung von 10^6. Das erhaltene Produkt ähnelt dem Niederdruckpolyäthylen.

4 Copolymerisationen

Nur wenige Homopolymere sind bereits praktisch anwendbar; die meisten makromolekularen Verbindungen erhalten ihre Endeigenschaften durch Copolymerisation. Die durch Strahlung induzierte Copolymerisation hat gegenüber der konventionellen Methode folgende Vorteile[93]:

1. Die Einwirkung energiereicher Strahlung erlaubt es, unter Bedingungen zu arbeiten, bei denen chemische Katalysatoren inaktiv wären (niedrige Temperaturen, feste Phase).
2. Durch die ionisierende Strahlung werden alle aktiven Spezies (Radikale, Elektronen, Ionen, angeregte Moleküle) erzeugt, die Kettenreaktionen initiieren können.
3. Mit Hilfe von Strahlung läßt sich der quasi-stationäre Zustand aktiver Spezies weitgehend regulieren.

Man unterscheidet folgende Arten der Copolymerisation:

1. Statistische Copolymerisation,
2. Alternierende Copolymerisation,
3. Blockcopolymerisation,
4. Copolymerisation in der festen Phase.

Viele Arbeiten wurden auf dem Gebiet der strahlenchemisch induzierten Copolymerisation in homogenen und heterogenen Systemen durchgeführt[94]. Technisch interessant könnten davon hauptsächlich die Bestrebungen werden, aus billigen Ausgangsstoffen hochwertige Polymere herzustellen.

5 Plasmachemie

Das Plasma von Glimmentladungen stellt eine weitere Methode dar, präparative Synthesen durchzuführen. Über Synthesen organischer Verbindungen im kalten Plasma berichtet Suhr[95] ausführlich. Unter Plasma versteht man ein teilweise ionisiertes Gas. Durch Elektronenstöße im kalten Plasma von Glimm- und Corona-Entladungen lassen sich chemische Reaktionen durchführen, die zum Teil auch präparativ brauchbar sein können. Glimmentladungen brennen meist bei Unterdruck. Aus diesem Grunde ähneln die hierzu verwendeten Apparaturen einer Vakuumdestillationsapparatur. Als Anwendungsbeispiel seien hier die Isomerisierungen genannt. So entsteht aus *trans*-Stilben die *cis*-Form[96]. Auch Zimtsäurenitril, Crotonitril und Stilbazol lassen sich so isomerisieren[97]. Auch Eliminierungsreaktionen laufen gut im Plasma ab. Besonders gut lassen sich Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff eliminieren. So wurde z.B. aus Phenylisocyanat Azobenzol und Diphenylamin gewonnen:

$$C_6H_5{-}NCO \xrightarrow{-\,CO} [C_6H_5{-}N] \begin{cases} \xrightarrow{50\,\%} C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5 \\ \xrightarrow{30\,\%} C_6H_5{-}NH{-}C_6H_5 \end{cases} \quad (58)$$

Auch Aldehyde und Ketone lassen sich gut decarbonylieren. So entsteht aus Benzaldehyd Benzol und Biphenyl, aus Benzophenon Biphenyl, Fluorenon und Biphenylen.

Auch bimolekulare Prozesse, wie z.B. Dimerisierungen, verlaufen gut im Plasma. So entsteht z.B. aus Benzol

Biphenyl[98]. Häufig werden im Plasma auch Polymerisationen beobachtet.
Der präparative Nutzen einer Plasmareaktion richtet sich nach der Größe des Umsatzes (in %) und der Ausbeute (in g/KWh).

6 Die Wirtschaftlichkeit strahlenchemischer Verfahren

Entscheidend für ökonomische Betrachtungen ist die Beziehung

$$D = f\,(G, M)\,. \qquad (59)$$

Hiernach muß das Produkt aus G-Wert (= umgesetzte Moleküle pro 100 eV) und Molekulargewicht möglichst groß gewählt werden, damit der Energiebedarf entsprechend gering ist. Danach sind vor allem Kettenreaktionen (Polymerisationen, Halogenierungen usw.) mit kleinem M und großem G sowie die Behandlung hochpolymerer Stoffe mit großem M und kleinem G ökonomisch vorteilhaft. Andererseits könnte es natürlich sein, daß selbst bei kleinem G und M der entsprechend große Energieaufwand gerechtfertigt ist, wenn das entstehende Produkt kostbar ist.
Allgemein kann man sagen, daß die Anlagekosten mit zunehmender Aktivität der Isotopenquelle nicht proportional, sondern bedeutend langsamer steigen. Die Curie-Preise sinken mit steigender Quellenkapazität. Das wirtschaftliche Optimum liegt bei hohen Aktivitäten, d.h. für mäßige Dosisraten, sind hohe Durchsätze erforderlich, um dieses Optimum zu erreichen.
In der Literatur sind die Kilowattstundenpreise sehr unterschiedlich angegeben. Bei einer Quelle in der Größenordnung von etwa 10^6 Curie beträgt der Kilowattstundenpreis 8 DM. Der Kilowattstundenpreis eines Beschleunigers liegt bei etwa 1,20 bis 2,40 DM.

7 Schlußbemerkung

Längst nicht alle Anwendungen ionisierender Strahlung konnten in der vorliegenden Arbeit besprochen werden. Die wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten sind in Abb. 1 aufgezeigt. Hierbei zeigt es sich, daß die Strahlenchemie auch Nachbargebiete, wie die Technologie, die Medizin, die Biologie, die Landwirtschaft und die Elektronik, befruchtet hat. Große Fortschritte auf dem Gebiet der Strahlenchemie lassen erwarten, daß in nächster Zeit die Strahlentechnologie einen Stand erreicht haben wird, der es erlaubt, neuartige, verbesserte Produkte auf den Markt zu bringen.
Der strahlentechnologische Prozeß ist in verschiedenen Fällen durchaus in der Lage, mit der konventionellen Verfahrenstechnik zu konkurrieren.
Dem interessierten Leser wird das Buch von H. Drawe, *Angewandte Strahlenchemie* (Verlag Dr. A. Hüthig, Heiderberg), empfohlen.

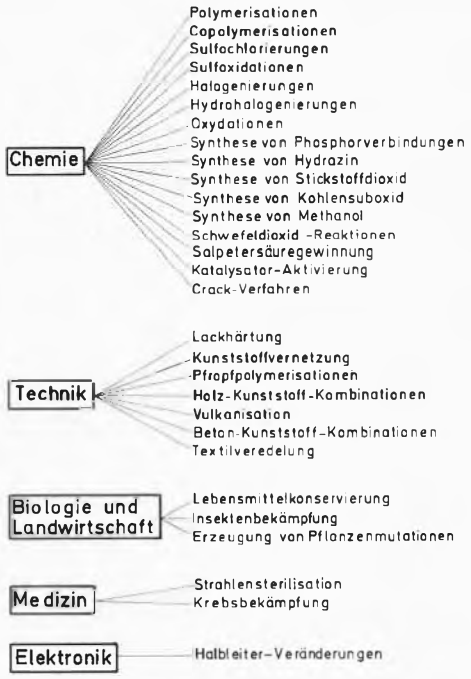


Abb. 1. Anwendung energiereicher Strahlung

Literaturverzeichnis

1 H. Drawe, *Atompraxis 4* (1969) 249.
2 H. Drawe, *Radiochim. Acta 13* (1970) 81.
3 A. Henglein, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes 8* (1960) 156.
4 E. J. Babkina, in *Abbreviated English Translations of Scientific Papers Presented in Russian*, XXth International Congress of Pure and Applied Chemistry, USSR, Moskau 1965.
5 K. Wunder, H. Drawe und A. Henglein, *Z. Naturforsch. 19b* (1964) 11, 999.
6 M. Renz, K. Wunder und H. Drawe, *Z. Naturforsch. 22b* (1967) 486.
7 H. Drawe und G. Caspari, *Angew. Chem. 78* (1966) 6, 331.
8 G. Caspari und H. Drawe, *Z. Naturforsch. 22b*, 574 (1967).
9 H. Drawe und W. Faul, *Jül-Report-560-PC* (1968).
10 G. Caspari, H. Drawe und A. Henglein, *Radiochim. Acta 8* (1967) 102.
11 H. Drawe und K. Gorzny, Dtsch. Pat. 1937577.
12 D. Perner und A. Henglein, *Z. Naturforsch. 17b* (1962) 703.
13 P. Airey, H. Drawe und A. Henglein, *Z. Naturforsch. 23* (1968) 916.
14 M. Scheffler, H. Drawe und A. Henglein, *Z. Naturforsch. 23* (1968) 911.
15 H. Drawe, *Z. Naturforsch. 24* (1969) 934.
16 G. Rabilloud, *Bull. Soc. Chim. France 33* (1966) 1195.
17 K. Inukai, T. Ueda und H. Muramatsu, *J. Org. Chem. 29* (1964) 2224.
18 D. E. Harmer, *Industrial Uses of Large Radiation Sources*, IAEA, Wien 1963, S. 205.
19 A. Terakawa, J. Nakanishi und T. Hirayama, *Bull. Chem. Soc. Japan 39* (1966) 892.
20 US Pat. 2662182.
21 *Rep. AECU-2881* (1954).
22 A. Danno, *Radiation Chemistry and its Applications*, IAEA, Wien 1968, S. 23.
23 C. Platz und H. Schimmelschmidt, *Chem. Abstr. 38* (1944) 1249.
24 C. Platz und K. Schimmelschmidt, Dtsch. Pat. 735096 (1940).
25 J. F. Black und E. F. Baxter, *Proc. Soc. Un. Intern. Conf. Genf 29* (1958) 162.

26 S. Rösinger, *Large Radiation Sources for Industrial Processes*, IAEA, Wien 1969, S. 91.
27 F. Asinger und A. Saus, *Large Radiation Sources for Industrial Processes*, IAEA, Wien, 1969, S. 77.
28 A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister, *Z. physik. Chem. 18* (1958) 26.
29 A. Henglein und H. Url, *Z. physik. Chem. 9* (1956) 285.
30 H. Kroepelin, *Angew. Chem. 64* (1952) 273.
31 L. Wuckel, *Chem. Techn. 20* (1968) 1.
32 D. Cleaver, E. Collinson und F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc. 56* (1960) 1640.
33 C. P. Fritsch, J. Cusak, R. I. Miller und M. R. Gustavson, *Chem. Engng. Progr. 57* (1961) 37.
34 D. A. Landsman, *Nuclear Eng. 7* (1962) 50.
35 N. A. Bach, *Proceedings of the United Nation International Conference on the Peaceful Use of Atom Energy 7* (1955) 538.
36 J. A. Hearne und R. W. Hummel, *Rep. AERE-R-4581* (1964).
37 J. A. Hearne und R. W. Hummel, *Rep. AERE-R-4871* (1965).
38 P. J. Lucchesi und W. J. Bartock, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 4528.
39 D. Verdin, S. M. Hyde und F. Neighbour, *J. Physic. Chem. 69* (1965) 1992.
40 H. Hotta und A. Terakawa, *Bull. Soc. Chem. Japan 33* (1960) 335.
41 N. Suzuki und H. Hotta, *Bull. Soc. Chem. Japan 37* (1964) 244.
42 A. Danno, *Hydrocarbon Process. Petrol. Refin. 43* (1964) 131.
43 M. Steinberg und L. Greene, *US-AEC-Rep. BNL-5735* (1960).
44 H. Drawe und K. Grübel, *Z. Naturforsch. 24b* (1969) 11.
45 P. T. Adams und J. H. Baxendale, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 4215.
46 A. K. Wiebe, W. P. Conner und G. W. Kinzer, *Nucleonics 19* (1961) 2, 50.
47 K. Hirota und M. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan 34* (1961) 1644.
48 K. Hirota und M. Hatada, *Annual Report of the Japanese Association of Radiation Research on Polymers 4* (1962) 215.
49 K. Hirota, M. Hatada und N. Ohtsuka, *Annual Report of the Japanese Association of Radiation Research on Polymers 4* (1962) 219.
50 B. Chutny, F. Liska und V. Dědek, *Large Radiation Sources for Industrial Processes*, IAEA, Wien 1969, S. 31.
51 K. Hirota und M. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan 33* (1960) 1682.
52 K. Hirota und M. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan 36* (1963) 817.
53 M. Hatada, J. Takazaki und K. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan 37* (1964) 166.
54 K. Hirota, J. Takazaki und M. Hatada, *Annual Report of the Japanese Association of Radiation Research on Polymers 4* (1962) 223.
55 K. Hirota, A. Shingyouchi und M. Hatada, *Annual Report of the Japanese Association Research on Polymers 4* (1962) 227.
56 L. V. Abramova, N. I. Sheverdina und K. A. Kocheshkov, *Doklady Akad. Nauk SSSR 123* (1958) 681.
57 A. F. Fentiman, R. E. Wyant, D. A. Jeffrey und J. F. Kircher, *J. Organometal. Chem. 4* (1965) 302.
58 I. V. Vereshchinskii, V. V. Pozdeev, V. Yu. Miretskii und A. V. Ivanov, USSR Pat. 181104.
59 A. F. Fentiman, R. E. Wyant, J. L. McFarling und J. F. Kircher, *J. Organometal. Chem. 6* (1966) 645.
60 I. V. Vereshchinskii, D. D. Lebedev, V. Y. Miretskii und A. T. Podkhalyzin, *Adv. Chem. Soc. 82* (1968) 475.
61 F. W. Lampe, J. S. Snyderman und W. H. Johnston, *J. Physic. Chem. 70* (1966) 3934.
62 A. M. El-Abbady, *J. Chem. U.A.R. 9* (1966) 281.
63 A. V. Zimin und A. D. Verina, *Doklady Akad. Nauk SSSR 144* (1962) 567.
64 A. M. El-Abbady und L. C. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1737.
65 B. G. Dzantiev und A. V. Shishkov, *Khim. Vys. Energy 1* (1967) 111.
66 B. Sugimoto, W. Ando und S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Japan 37* (1964) 365.
67 A. Fontijn und J. W. T. Spinks, *Can. J. Chem. 35* (1957) 1384.
68 A. M. El-Abbady und L. C. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1737.
69 M. S. Kharasch, E. V. Jensen und W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 1964.
70 L. H. Sommer, E. W. Pietrusza und F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 188.
71 R. V. Dzhagatspanyan, V. I. Zetkin und M. T. Filippov, *Chem. Abstr. 55* (1961) 21013.
72 G. Rabilloud, *Bull. Soc. Chim. France 1965*, 2152.
73 A. V. Zimin, A. D. Verina, L. P. Sidorova und A. V. Gubanova, *Doklady Akad. Nauk SSSR 144* (1962) 576.
74 P. B. Ayscough, H. Drawe und P. Kohler, *Radiat. Res. 33* (1968) 263.
75 J. Rokach und C. H. Krauch, *Naturwiss. 54* (1967) 166.
76 F. Gutlbauer und N. Getoff, *Österr. Chemiker-Ztg. 67* (1966) 373.
77 E. P. Kalyazin und V. J. Makrov, *Neftekhimiya 3* (1964) 95.
78 A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon/Oxford/London/New York/Paris 1960.
79 A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymer Systems*, Interscience Publishers, New York/London 1962.
80 A. J. Swallow, *Radiation Chemistry of Organic Compounds*, Pergamon/Oxford/London/New York/Paris 1960.
81 R. Roberts, *Radiation-initiated Polymerisation and Graft Polymerisation*, Review Series, IAEA, Wien 1961, Nr. 13.
82 D. Hummel, *Angew. Chem. 75* (1963) 330.
83 K. Kaindl und H. Graul, *Strahlenchemie*, Verlag Dr. A. Hüthig, Heidelberg 1967.
84 A. Henglein, W. Schnabel und J. Wendenburg, *Einführung in die Strahlenchemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1969.
85 GB 777847 und GB 778225.
86 A. Danno, *Radiation Chemistry and its Applications*, IAEA, Wien 1968.
87 *Nucleonics 23* (1965) 27.
88 L. E. Kuckacka, P. Colombo und M. Steinberg, *J. Polymer. Sci. 16* (1967) 579.
89 L. E. Kukacka und M. Steinberg, *Chem. Engng. Progr. Symp. Ser. 62* (1967) 69.
90 R. Roberts, *Industrial Uses of Large Radiation Sources in Industry*, Warschau 1959.
91 Y. Tsuda, *J. Polymer Sci. 49* (1961) 369.
92 S. Rösinger und St. Müllner, *Application of Large Radiation Sources in Industry*, IAEA, Salzburg 1963, Nr. 1, S. 405.
93 D. O. Hummel, *Large Radiation Sources for Industrial Processes*, IAEA, München 1969, S. 117.
94 T. H. Bates, J. V. F. Best und T. F. Williams, *Trans. Faraday Soc. 58* (1962) 192.
95 H. Suhr, *Angew. Chem. 84* (1972) 876.
96 H. Suhr und U. Schücher, *Synthesis 1970*, 431.
97 H. Suhr und U. Schöch, in Vorbereitung.
98 H. Suhr, G. Rolle und B. Schrader, *Naturwiss. 55* (1968) 168.

Berichtigung

In der Septembernummer der *Chimia* wurden auf den Seiten 548 und 549 Textgruppen in der Reihenfolge verstellt.

Nach dem Absatz: ... *bestimmt werden*, sollte Tabelle 1 und der folgende Text bis: ... *Die aus Schmelz-* (Seite 549) und weiter Seite 548: *indexwerten errechneten* bis: *von Interesse sind* folgen.

Wir bedauern diesen Fehler und bitten unsere Leser um Entschuldigung Verlag und Redaktion

Kurze Mitteilungen

Bis zum 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).

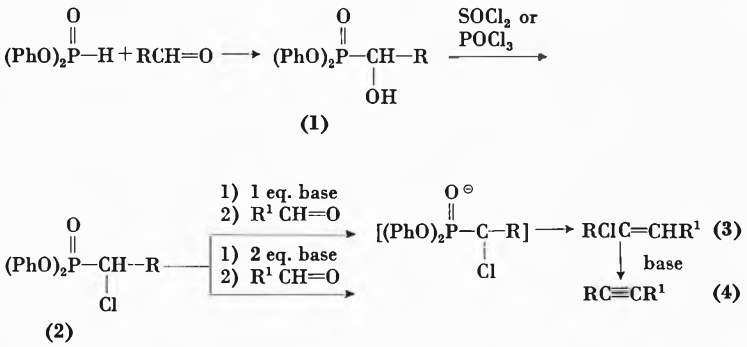
Syntheses with α-Heterosubstituted Phosphonate Carbanions (III): Diacetylenes and Substituted Vinyl Chlorides

Summary

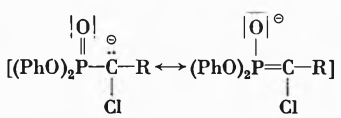
Syntheses of diacetylenes and substituted vinyl chlorides *via* α-heterosubstituted phosphonate carbanions are described. They serve as further examples for the usefulness of these species in a novel modification of the Wittig-Horner reaction.

The utility of α-heterosubstituted phosphonate carbanions in a modified Wittig-Horner[1] reaction for the preparation of chemically sensitive compounds is further demonstrated by successfully synthesizing examples of the title compounds through a simple reaction sequence from easily available starting materials. The syntheses proceeded according to Scheme (I).

Schema (I)



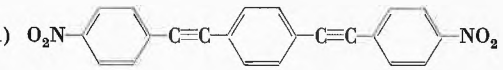
The α-hydroxybenzylphosphonic acid esters, **1**, were obtained by known methods[1a,2]. Their conversion into α-chlorobenzylphosphonic acid esters was achieved by treatment with thionyl chloride. In several instances phosphorus oxychloride was found to give slightly purer type **2** compounds[1c]. The substituted vinylchlorides, **3**, were obtained as a mixture of E- and Z-isomers. Though the isomers could be separated by column chromatography, so far no systematic attempt was made to investigate the stereochemistry of this reaction. The acetylenes, type **4** compounds, were obtained either from the appropriate type **2** compound by generating the corresponding carbanion



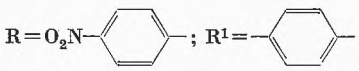
Received July 9, 1974

in the presence of 100 % excess base followed by addition of the appropriate aldehyde, or by first isolating a type **3** compounds and dehydrohalogenating it in a separate step. The yields of the acetylenes were generally good (> 50 %), regardless of whether they were obtained directly or *via* the vinylchlorides. The yields of type **3** compounds generally were quite satisfactory. Sometimes, however, it was difficult to prepare analytical samples freee of acetylenic impurities.

The following diacetylenes were obtained:

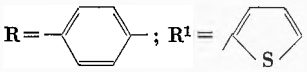
1) 

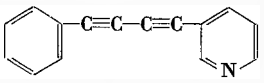
1,4-bis-[(4-nitrophenyl) ethynyl] benzene
m.p. 253 to 254°



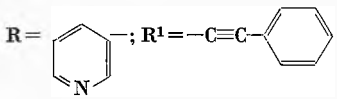
2) 

1,4-bis-[(2-thienyl) ethenyl] benzene
m.p. 197.5 to 199°



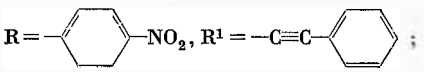
3) 

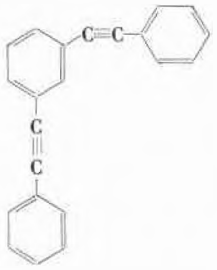
1-phenyl-4-(3-pyridyl) butadiyne
m.p. 108 to 109°

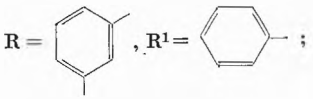


4) 

1-phenyl-4-(4-nitrophenyl) butadiyne
m.p. 213 to 214° [3]



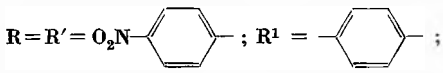
5)  1,3-bis (phenylethynyl) benzene
m. p. 111 to 113,5[4]



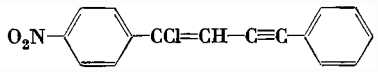
The following substituted vinyl chlorides were prepared:

1) 

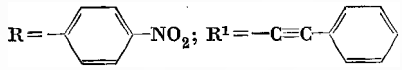
1,4-bis [2-chloro-2 (4-nitrophenyl)-ethenyl)] benzene;
m. p. 178 to 298°



C 59.88; H 3.20; N 6.35; found C 59.86; H 3.58; N 6.28; the material is apparently a mixture of (all possible) geometric isomers.

2) 

1-(4-nitrophenyl)-1-chloro-4-phenylbuta-1-ene-3-yne
m.p. 123.5 to 124°.



The analyses of all the compounds gave satisfactory: values; also all the structures were in agreement with NMR- and IR-data.

Experimental

The following procedure should serve as an example for syntheses with α-heterophosphonate carbanions to give type 3 and 4 compounds:

1-(4-Nitrophenyl)-1-chloro-4-phenylbuta-1-ene-3-yne

To a solution of 8.08 g (0.020 mole) diphenyl (α-chloro-*p*-nitrobenzyl)-phosphonate in 40 ml anhydrous dimethylsulfoxide (in a flask fitted with a drying tube and equipped with a magnetic stirrer) was added 0.915 g of 52.5% sodium hydride in mineral oil (0.020 mole), and the mixture was stirred at room temperature for one hour. To the mixture was added a solution of 2.60 g (0.020 mole) phenylpropargyl aldehyde (freshly distilled) in 20 ml anhydrous dimethyl sulfoxide. The mixture was stirred at room temperature overnight. The reaction mixture was then shaken with ice water, extracted with ether, the ether extracts were washed with water, shaken with saturated sodium chloride solution, and dried over anhydrous sodium sulfate. After filtration and evaporation of the ether, there was 3.08 (0.0109 mole) of yellow crystals which melted at 120 to 123° (54% yield). Two recrystallizations from methanol produced the desired compound, melting at 123.5–124°. Anal. calc. for $C_{16}H_{10}ClNO_2$: C, 67.73; H, 3.55; N, 4.94. Found: C, 67.67; H, 3.64; N, 5.08.

1-Phenyl-4-(4-Nitrophenyl) butadiyne

To a solution of 0.24 g (0.000845 mole) 1-(4-Nitrophenyl)-1-chloro-4-phenylbuta-1-ene-3-yne in 20 ml anhydrous dimethylsulfoxide (in a flask fitted with a drying tube, and equipped with a magnetic stirrer) was added 0.04 g of 50.3% sodium hydride in mineral oil (0.000845 mole). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The mixture was then shaken with ice water and the aqueous mixture was extracted with ether. The ether extracts were washed with water, shaken with saturated sodium chloride solution, and dried over anhydrous sodium sulfate. After filtration and evaporation of the ether, yellow crystals of compound 4 were obtained in 96% yield (0.02 g, 0.00082 mole) which melted at 213 to 214° (MeOH). Anal. calc. for $C_{16}H_9NO_2$: C, 77.72; H, 3.67; N, 5.67. Found: C, 77.34; H, 4.03; N, 5.68.

Hans Zimmer, Kenneth R. Hickey, and Roy J. Schumacher

Department of Chemistry,
University of Cincinnati,
Cincinnati, Ohio 45221, USA

References

1 (a) Hans Zimmer and P. J. Bercz, *Justus Liebig's Ann. Chem. 686* (1965) 107; (b) Hans Zimmer, P. J. Bercz, O. J. Maltenicks and M. W. Moore, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 2777; (c) Hans Zimmer, P. J. Bercz, and G. Heuer, *Tetrahedron Letters 1968*, 171; (d) Hans Zimmer and K. R. Hickey, *Angew. Chem. 83* (1971) 942.
2 E. K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 1528.
3 Vo-Quang Yen, *Ann. Chim.* (Paris) [13] 7 (1962) 799; m.p. 210°.
4 C. E. Castro, E. J. Gaughen, and D. C. Owsley, *J. Org. Chem. 31* (1966) 4071; m.p. 114 to 115°.

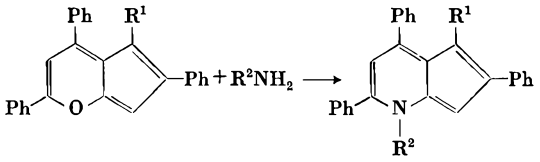
Darstellung und Elektronenspektren stabiler Pseudoazulene; neue Beispiele für Fluoreszenzanomalien*

Summary

The syntheses, ultraviolet and luminescence spectra of 1 H-pyrindines and 4 H-cyclopenta [b] chinolines, which are iso-π-electronic heteroanalogs of azulene are described and discussed.

Beim Ersatz einer C=C-Bindung in Azulenen durch ein S-Atom, ein O-Atom oder eine R–N-Gruppe erhält man die Verbindungsklasse der Pseudoazulene[1]. Zu den einfachsten Vertretern dieser aromatischen Systeme gehören die 1 H-Pyrindine und 4 H-Cyclopenta [b] chinoline. Derartige Stoffe sind bisher nur durch vielstufige Synthesen mit teilweise schlechten Ausbeuten zugänglich[1–4]. Wie wir fanden, erhält man beim kurzzeitigen Kochen der Cyclopenta [b] pyrane **1a** und **1b** oder deren Perchlorate[5, 6] mit einem Überschuß an Anilin, Benzylamin oder Butylamin in Dimethylformamid mit guten Ausbeuten die bisher unbekannten 1 H-Pyrindine **2a-f**; vgl. Tabelle 1. Offensichtlich ist die in Dimethylfor-

* Eingegangen am 23. Juli 1974.

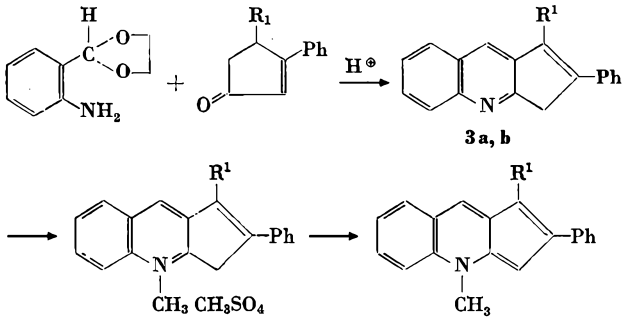


1a, b **2a-f**

1a: $R^1 = H$; **1b:** $R^1 = Ph$

mamid erreichbare Reaktionstemperatur ein entscheidender Faktor: beim Kochen in Äthanol sind **1a** und **1b** gegenüber Aminen stabil. Die so erhaltenen Verbindungen sind im Gegensatz zu zahlreichen anderen Pseudoazulenen thermisch stabil, werden beim kurzzeitigen Kochen in Säuren oder Laugen nicht zersetzt und können an neutralen Aluminiumoxidsäulen gut gereinigt werden.

Die schon bekannten 4H-Cyclopenta[b]chinoline **5a** und **5b**[2] sind von uns auf folgendem neuem Wege synthetisiert worden:



3a, b **4a, b** **5a, b**

a: R = H; **b:** R = Ph

Die Ausbeuten des Kondensationsschrittes betragen etwa 80%. Bei der Quaternierung arbeitet man zweckmäßigerweise unter Luftausschluß, da **3a** und **3b** durch Sauerstoff zur 3-Ketoverbindung oxydiert werden können. Die Pseudoazulene **5a** und **5b** sind entgegen Literaturangaben[2] thermisch recht stabil; auch nach 4wöchigem Stehen bei Zimmertemperatur ist noch kein merklicher Zerfall festzustellen.

Die Absorptionsdaten der Verbindungen **2a-f** und **5a,b** enthält Tabelle 1. Ein Vergleich der längstwelligen Absorptionsbande mit der von carbozyklischen Produkten ist nur qualitativ möglich, da die entsprechend substituierten Azulene unbekannt sind. Das 1H-Pyrindin **2a** absorbiert 60 bis 70 nm kurzwelliger als 2-Phenylazulen[7]*, während 2-Phenyl-4-methylcyclopenta[b]chinolin **5a** im gleichen Bereich wie 5,6-Benzazulen[8] absorbiert. Derartige Unterschiede im Absorptionsverhalten zwischen den Pseudoazulensystemen **2** und **5** treten beim Vergleich mit den analogen Oxopseudoazulenen ebenfalls auf: Die längstwellige Bande von **2a-f** liegt im gleichen Bereich wie bei den Cyclopenta[b]pyranen **1**; **5a** und **5b** absorbieren dagegen um etwa 50 nm längerwellig als Benzo[b]cyclopenta[e]pyrane[2]. Auch der Einfluß einer Phenylgruppe in 1- bzw. 7-Stellung ist bei **5** größer als bei **2**. N-Substituenten verändern die langwellige Absorption der 1H-Pyrindine **2** nur unbedeutend. Das langwellige Absorptionsmaximum aller acht Pseudoazulene besitzt eine negative Solvatochromie.

Die 1H-Pyrindine **2a-f** und Cyclopenta[b]chinoline **5a,b** fluoreszieren schwach. Wie an den Verbindungen **2d** und **5b** näher untersucht wurde, ist bei diesen Pseudoazulenen eine den Azulenen vergleichbare Fluoreszenzanomalie[10] vorhanden. Das Fluoreszenzmaximum (gemessen in *n*-Hexan) von **2d** liegt bei 435 nm, die Maxima von **5b** bei 405 und 426 nm (mit einer Schulter bei 450 nm). Diese Spektren sind unabhängig von der Wellenlänge des Anregungslichtes (254, 313,

* Ein solcher Vergleich ist zweckmäßig, da Phenylsubstituenten im Siebenring das Spektrum von Azulen kaum verändern[9].

Tabelle 1. Konstanten und UV-Daten der 1H-Pyrindine **2a-f** und 4H-Cyclopenta[b]chinoline **5a,g**

Nr.	R^1	R^2	Ausbeute %	F. °C	max. (lg) a) nm				
2a	H	Ph	87	202	268 (4,39)		310 (4,09)	395 (4,32)	523 (3,37)
					269 (4,38)		310 (4,07)[b]	390 (4,28)	503 (3,23)
2b	H	$PhCH_2$	82	178	262 (4,61)		310 (3,30)[b]	388 (4,57)	510 (3,37)
					264 (4,45)		310 (3,29)[b]	385 (4,42)	494 (3,29)
2c	H	$CH_3(CH_2)_3$	64	193	260 (4,43)		310 (4,19)[b]	384 (4,41)	506 (3,26)
					264 (4,41)		310 (4,20)[b]	379 (4,38)	490 (3,17)[b]
2d	Ph	Ph	92	268	255 (4,47)	275 (4,37)	318 (4,28)	386 (4,26)	533 (3,32)
					254 (4,41)	275 (4,34)[b]	312 (4,26)	382 (4,25)	514 (3,27)
2e	Ph	$PhCH_2$	90	182	256 (4,50)	275 (4,37)[b]	313 (4,42)	382 (4,37)	520 (3,32)
					255 (4,48)		312 (4,41)	377 (4,33)	506 (3,26)
2f	Ph	$CH_3(CH_2)_3$	81	162	254 (4,43)	275 (4,36)[b]	313 (4,34)	378 (4,38)	516 (3,26)
					254 (4,42)		311 (4,31)	373 (4,33)	500 (3,20)
5a[c]	H		90	153	284 (4,56)	305 (4,33)[b]	373 (4,38)	392 (4,33)	542 (3,25)
5b	Ph		94	193	290 (4,56)	307 (4,53)[b]	373 (4,41)	385 (4,38)	562 (3,24)
					290 (4,54)	307 (4,50)[b]	372 (4,40)	384 (4,37)	557 (3,21)

a) Obere Reihe Lösungsmittel · *n*-Hexan, untere Reihe Methanol; b) Schulter; c) es treten noch Schultern bei 337 nm (4,01) und 355 nm (4,30) auf.

366, 406 nm) und werden kaum vom Lösungsmittel beeinflußt (*n*-Hexan, Äthanol, Benzol). Die Quantenausbeuten betragen für **5b**: $7{,}3 \cdot 10^{-4}$ (366 nm Anregungswellenlänge) und $7{,}0 \cdot 10^{-4}$ (313 nm Anregungswellenlänge), die für **2d** liegen bei etwa 10^{-5}*. Alle Fluoreszenzdaten sind unabhängig von der Reinigungsmethode für **2d** und **5b**; d.h. die Fluoreszenz wird tatsächlich von den Pseudoazulenen verursacht. Die Fluoreszenzbande entspricht in ihrer Lage und ihrer Symmetrie der Absorptionsbande bei etwa 390 nm, für die nach quantenchemischen Rechnungen ein $S_0 \rightarrow S_2$-Übergang anzunehmen ist[11]. Demnach wird die Fluoreszenz von **2d** und **5b** durch einen $S_2 \rightarrow S_0$-Übergang hervorgerufen.
Ein analoges Ergebnis haben wir auch bei Oxopseudoazulenen gefunden.

Experimenteller Teil

1,2,4,5,6-Pentaphenyl-1H-pyrindin **2d**. Ein Gemisch von 0,53 g (0,001 Mol) 2,4,5,6-Tetraphenylcyclopenta[b]pyryliumperchlorat[6] und 0,46 g (0,005 Mol) Anilin in 5 ml Dimethylformamid wird 3 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man 1 ml Wasser zu, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Acetonitril um.
1,2-Diphenyl-4-methylcyclopenta[b]chinolin **5b**. 1,2 g (0,005 Mol) 1,2-Diphenylcyclopenten-2-on und 0,8 g (0,005 Mol) o-Aminobenzaldehydäthylenacetal werden in 10 ml 60prozentigen Äthanol unter Erwärmen gelöst, 2,5 ml konz. HCl hinzugefügt und anschließend 45 Min. gekocht. Den nach dem Abkühlen ausfallenden Niederschlag saugt man ab, löst ihn in Methanol, fügt wäßrige KOH bis zum *p*H 9 hinzu und saugt den Niederschlag ab. Ausbeute an 1,2-Diphenyl-3H-cyclopenta[b]chinolin **3b** 1,5 g (90%) F.180°C (Dimethylformamid). 1,3 g (0,004 Mol) **3b** und 0,42 g (0,0042 Mol) Dimethylsulfat werden unter N_2-Atmosphäre 2 Std. in 20 ml Benzol gekocht. Den Niederschlag saugt man ab; Ausbeute an 1,2-Diphenyl-3H-4-methylcyclopenta[b]chinoliniummethosulfat **4b** 1,55 g (90%); F.167°C (Acetonitril). 1,35 g (0,003 Mol) **4b** werden unter Erwärmen in Äthanol gelöst, 7 ml 1-n NaOAc-Lösung hinzugefügt, der blaue Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

* Gemessen gegenüber Chininsulfat in 1*n* H_2SO_4.

H.-J. Timpe, A.V. El'cov und N.I. Rtiscev

Technische Hochschule für Chemie «Carl Schorlemmer», Leuna Merseburg, DDR
und Leningrader Technologisches Institut «Lensovjet», UdSSR

Literatur

1 A.G. Anderson jr. und H.L. Ammon, *Tetrahedron 23* (1967) 3601.
2 M. Los und W.H. Stafford, *J. Chem. Soc. 1959*, 1680.
3 W. Treibs und G. Kempter, *Chem. Ber. 92* (1959) 601.
4 J.J. Eisch, G. Gupta und F.J. Gadek, *J. Org. Chem. 38* (1973) 431.
5 G.V. Boyd, *J. Chem. Soc. 1958*, 1978.
6 G.V. Boyd und F.W. Clark, *J. Chem. Soc.* (C) *1966*, 859.
7 Pl.A. Plattner, A. Fürst, M. Gordon und K. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta 33* (1950) 1910.
8 E. Kloster-Jensen, E. Kovats, A. Eschenmoser und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta 30* (1947) 1320.
9 K. Hafner, J. Häring und W. Jäkel, *Angew. Chem.* (Intern. Ed.) *9* (1970) 159.
10 I.B. Berlmann, *Handbook of fluorescense spectra of aromatic molecules*, 2nd Edition, Academic Press, New York 1971, S. 94.
11 R. Borsdorf, *J. prakt. Chem.* [4] *32* (1966) 211.

1-(2-Pyridylazo)-2-Phenanthrol (PAP) as an Extractive Chromogenic Reagent for Platinum (IV)*

Summary

Platinum (IV) forms a green complex with 1-(2-pyridylazo)-2-phenanthrol (ten fold excess) when heated on a boiling water bath for about 2 hours (*p*H 2.9 to 5.5). The complex is soluble in 75% ethanol, methanol and extractable in chloroform and shows maximum absorbance at 670 nm. Beer's law is obeyed upto 7.943 ppm of platinum at 670 nm. The sensitivity of the method is 0.0283 μg Pt (IV)/cm^2 for log $I_0/I = 0.001$ and the molar extinction coefficient $\epsilon_{670} = 8400$ litre mole^{-1} cm^{-1}. The composition of the complex is 1:1 as determined by Job's method. The possibility of determining platinum (IV) in the presence of various diverse ions has also been investigated.

2-Pyridylazo compounds have shown immense analytical applicability[1]. 1-(2-Pyridylazo)-2-phenanthrol (PAP) is comparatively a newer ligand of this series and has been found to act as a terdentate complexing agent to give stable chelates[2-3]. Recently the use of this reagent as visual indicator in EDTA titrations of Cu (II)[4], Ni (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II)[5] and as a spectrophotometric reagent for Co (II)[6] and UO_2 (II)[7] has been reported. Interest in the determination of platinum in the presence of several elements associated with it, has increased with the increasing use of this metal. The present communication describes 1-(2-pyridylazo)-2-phenanthrol (PAP) as an extractive chromogenic reagent for platinum (IV).

* Received August 1, 1974.

Materials and methods

A Unicam SP 600 spectrophotometer with 10 mm optically matched cells was used for absorbance and a Metrohm E 310 *p*H meter for *p*H measurements.
PAP was prepared by the method of Chiswell et al.[1] and purified by crystallization in dry benzene. A stock solution of PAP (0.025 M) was prepared in ethanol and subsequent dilutions were made from this stock solution.
A standard solution of platinum (IV) was prepared by dissolving 1 g of platinum thermocouple wire (99.99% pure) in aqua regia. The solution was evaporated to dryness, extracted with conc. HCl and again evaporated to dryness. The treatment was repeated three to four times to destroy the nitroso complexes. Finally, 5 ml of hydrochloric acid was added and the solution was filled up to 500 ml.
Sodium acetate-acetic acid buffers were used to adjust the *p*H of the solutions. Freshly distilled chloroform was used for extraction.

Recommended procedure for the determination of platinum (IV)

The *p*H of the solution containing 29.25 to 74.99 μg of platinum and 4 ml of 0.0025 M reagent solution is adjusted to 2.9 to 5.5 by sodium acetate-acetic acid buffer (3 ml) and diluted to 10 ml with water. The content is heated on a boiling water-bath for about 2 hrs to ensure complete complexation. The solution is cooled to room temperature and the resulting complex is extracted with 10 ml chloroform. The absorbance of the solution is measured against a chloroform blank. The platinum content is obtained from a precalibrated curve.

Results and Discussion

Spectral studies and effect of various factors

Complex formation between PAP and platinum(IV) is very slow at room temperature. It increases at elevated temperature and is completed after heating for about 2 hours on a boiling water bath, as evidenced by the constancy in the absorbance values.

The complex shows maximum absorbance at 670 nm, where absorbance of PAP is practically nil. In view of these facts, all the subsequent studies have been made at 670 nm using chloroform as blank.

The effect of *p*H on complexation was investigated by preparing a series of solutions containing fixed amounts of platinum and a constant excess (20 fold excess) of reagent. The results show maximum colour development in the *p*H range 2.9 to 5.5. Subsequent studies were therefore carried out at *p*H 4.2 ± 0.2.

The dependence of percentage extraction and extraction coefficient (E) on *p*H is shown below.

*p*H	Extraction %	E
1.5	35.71	0.55
2.0	58.9	1.38
2.3	71.42	2.49
2.5	83.33	5.00
2.9	100.00	∞
3.6	100.00	∞
5.0	100.00	∞
6.1	84.00	5.25
7.0	43.7	1.29

At constant metal ion concentration, the absorbance is found to increase with increase of the concentration of the reagent and becomes practically constant at about 10 fold excess of the reagent, so that, twenty fold excess of the reagent was used in further studies.

Optical constants and composition of complex

The system obeys the Beer's law upto 7.943 ppm of platinum. The accurate range for determination as evaluated from Ringbom plot is 2.925 to 7.499 ppm of platinum and the sensitivity of the method at 570 nm is 0.0283 μg/cm² for $\log I_0/I = 0.001$. The molar absorptivity is 8.4×10^3 litre mole^{-1} cm^{-1}. Job's method[8] of continuous variation indicates the formation of 1:1 (metal:ligand) complex.

Absorbance deviations

The precision of the method was tested by measuring the absorbance of eight samples each containing a final platinum concentration of 4.87 ppm. The mean absorbance was found to be 0.210 with an average relative deviation of ± 0.2 %.

Accuracy of the procedure

The absorbance measurements of a series of solutions containing different amounts of platinum in the optimum range revealed that the determination may be carried out within ± 1.05 % error.

Effect of diverse ions

A series of synthetic solutions containing known amounts of platinum (4.87 ppm) and varying amounts of diverse ions were prepared and their platinum content was determined following the recommanded procedure. The results are shown in Table 1.

Table 1. Effect of diverse ions

Diverse ion	Tolerance limit (ppm)
Chloride	500
Bromide, nitrate	400 each
Sulphate	500
Tartrate, oxalate	400 each
Citrate	200
Borate	150
Phosphate	100
Fluoride	200
Iodide	150
Thiorea	Interferes
Thiocyanate	Interferes
EDTA	Interferes
Bi(III)	20
Ba(II), Sr(II), Ca(II)	20 each
Lanthanides(III)	15 each
Os(VI)	5
Ir(III)	does not interfere

Determination of Pt (IV) in presence of Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Pd (II) or UO_2 (II)

Since Pt(IV)-PAP complex is formed only on heating and all the above cations form complexes with PAP at room temperature, which are quantitatively extractable in chloroform at appropriate *p*H's, it is possible to avoid their interference in the determination of Pt(IV) by following the procedure described below.

To a solution containing 50 μg of Pt(IV) and 150 μg of the interfering cation, taken in a 50 ml separating funnel, is added an excess of ethanolic solution of PAP (7.5 ml, 0.0025 M). The *p*H of the content is raised to an appropriate value [Fe(III): 2.5; Co(II): 3.5; Ni(II): 4.5; Cu(II): 5.0; Pd(II): 4.0; V(V): 5.5; UO_2(II): 5.0] with acetate buffers and the volume of the aqueous phase is made up to 10 ml. The resulting mixture is extracted thrice with 10 ml of

chloroform. The foreign cation is quantitatively extracted under these conditions, while Pt(IV) remains in the aqueous phase. The aqueous solution is transferred to a spectrophotometric bottle and the volume is reduced to about 4.0 ml. To this solution is added 4.0 ml of 0.0025 M PAP solution, *p*H adjusted to 4.1 with acetate buffer and the contents heated on a water bath for about two hours. After cooling to room temperature, the platinum complex is extracted into 10.0 ml of chloroform. The absorbance of the extract is measured at 670 nm against chloroform blank and the Pt(IV) content is deduced from the calibration curve.

The present method, involving PAP as colorimetric extractive reagent for platinum(IV), has a sensitivity comparable with other known spectrophotometric methods for platinum(IV). The *p*H range for colour development is not too narrow to work with and only a ten fold excess of reagent is required for complete complexation. Moreover, use of the reagent blank is also avoided, since the reagent does not absorb at the maximum of the complex (670 nm).

Acknowledgement

One of the authors (Y.K.B.) is thankful to CSIR, New Dehli, for the award of Junior Research Fellowship.

Y.K.Bhoon, K.B.Pandeya and R.P.Singh

Department of Chemistry, University of Delhi, Delhi-110007, India

References

1 H.A. Flaschka, and J.A.Barnard, *Chelates in Analytical Chemistry*, Vol. 4, Marcel Dekker, Inc., New York 1972.
2 B.Chiswell, F.Lions and M.Tomlinson, *Inorg. Chem. 3* (1964) 492.
3 Y.K.Bhoon, K.B.Pandeya and R.P.Singh, *Indian J. Chem.*, in press.
4 A.K.Rishi, B.S.Garg and R.P.Singh, *Curr. Sci. 41* (1972) 117.
5 Y.K.Bhoon, K.B.Pandeya and R.P.Singh, *Curr. Sci. 43* (1974) 306.
6 A.K.Rishi, B.S.Garg and R.P.Singh, *Indian J. Chem. 10* (1972) 1037.
7 Idem, *Curr. Sci. 41* (1972) 155.

3-Nitroso-4-hydroxy-5,6-benzocoumarin (NHBC) as a reagent for the spectrophotometric determination of copper(II) in alloys*

Summary

Copper(II) forms in the *p*H range 6.3 to 7.8 a yellowish brown complex with 3-nitroso-4-hydroxy-5,6-benzocoumarin which is soluble in a 60% dioxan medium giving a deep yellow coloured solution. Beer's law is obeyed up to 2.80 ppm of copper(II) at 420 nm. The sensitivity of the colour reaction is 0.0032 μg Cu(II)/cm^2, for log I_0/I = 0.001 and the molar absorptivity is 1.98×10^4 litre mole^{-1} cm^{-1}. The composition of the complex is 1:2 as determined by Job's and mole ratio methods. The colour reaction of copper(II) with NHBC has been made the basis for spectrophotometric determination of copper in alloys containing iron, zinc, nickel and copper.

3-Nitroso-4-hydroxy-5,6-benzocoumarin (NHBC) is a chelating agent which forms coloured complexes with most of the transition metals, including platinum metals. It has already been used as a reagent for the determination of nickel[1], ruthenium[2] and for the detection of iron[3] and cobalt[4]. In the present communication the use of NHBC as a spectrophotometric reagent for the determination of copper is reported.

NHBC forms yellowish brown complex with copper(II) which is soluble in 60% dioxan medium, giving deeply coloured solution. This reaction can be used for a sensitive spectrophotometric determination of copper. The Interference of other cations can be easily avoided using suitable masking agents.

Experimental

All the absorbance measurements were made with a Unicam SP-600 spectrophotometer, with matched 10 mm cells. A Metrohm *p*H meter, type E350, was used for *p*H measurements.

A stock solution (1×10^{-2} M) of 3-nitroso-4-hydroxy-5,6-benzocoumarin* (NHBC) was prepared with pure freshly distilled 1,4-dioxan as solvent. For the copper (II) stock solution (1×10^{-2} M) reagent grade copper sulphate pentahydrate and doubly distilled water were used; it was standardized gravimetrically.

Results

The absorption spectra of the reagent NHBC alone and the copper complex against the reagent are recorded in Fig. 1. The copper complex shows an absorption maximum at 420 nm. Since the absorbance of the reagent at this wave length is significant, reagent blanks were employed in subsequent studies.

Complete complexation takes place instantaneously on mixing the reactants. The absorbance was found to remain constant for at least 3 hrs in a 60% dioxan medium, than the copper complex gradually precipitates.

The effect of *p*H on the colour development was studied by preparing a series of solutions varying in *p*H from 3.0 to 9.0. Absorbance measurements were made at 420 nm. *p*H adjustments were made with sodium acetate (0.2M) – acetic acid (0.2M) buffers. For lower and higher *p*H's dilute solutions of hydrochloric acid and

* Received August 9, 1974.

* *Method of preparation of NHBC:* Starting material for the preparation of NHBC is β-naphthol which was first acetylated with acetic anhydride to give β-naphthyl acetate which on Fries migration in presence of anhydrous $AlCl_3$ yielded 1-acetyl-2-naphthol. 1-Acetyl-2-naphthol, on condensation with diethyl carbonate in presence of sodium metal gave 4-hydroxy-5,6-benzocoumarin. Finally, 3-nitroso-4-hydroxy-5,6-benzocoumarin was obtained by the nitrosation of 4-hydroxy-5,6-benzocoumarin with $NaNO_2$/HCl at 0°C; m.p. 178 to 180°(d).

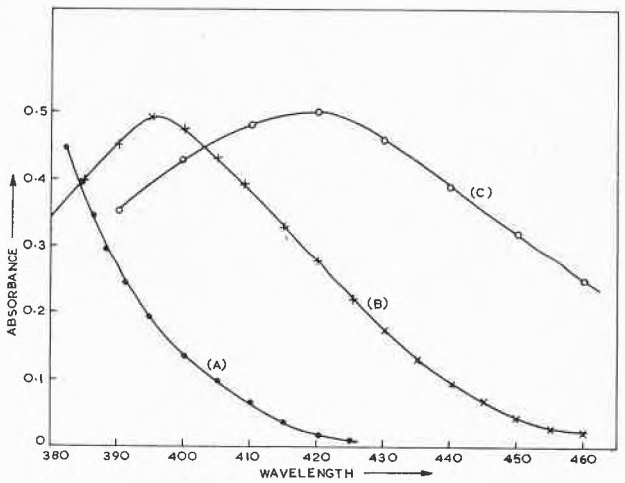


Fig. 1. Absorption spectra of reagent, Ni-NHBC complex and Cu-NHBC complex. A. Reagent alone against water, B. Ni-NHBC complex against reagent, C. Cu-NHBC complex against reagent. Reagent = 2.5×10^{-3} M; Nickel = 2.0×10^{-5}; Copper = 2.5×10^{-5} M

sodium hydroxide were employed. No change in absorbance was observed over the *p*H range 6.3 to 7.8. At higher or lower *p*H values, absorbance of the solutions decreases. Subsequent studies were therefore carried out at *p*H 7.0.

It has been found that 5 moles of the reagent per mole of cobalt are adequate for full colour development, beyond which ratio a constancy in absorbance was observed. However, a 10 times molar excess of the reagent was maintained in subsequent studies.

The system was found to obey Beer's law up to 2.80 ppm of copper. The optimum concentration range for an accurate determination of copper, as deduced from Ringbom's method[5], was found to be between 0.63 and 2.14 ppm. The sensitivity of the colour reaction, as calculated from Beer's law plot, is 0.0032 μg of copper/cm^2 for log I_0/I = 0.001. The molar absorptivity is 1.98×10^4 litre mole^{-1}cm^{-1}.

The ratio of copper to NHBC in the complex was determined by Job's method of continuous variations[6]. The curve indicated the formation of a 1:2 complex. The conclusion reached by the mole ratio method is in agreement with it.

The apparent instability constant calculated by using the conventional relationships $\alpha = E_m - E_s/E_m$ and $K = \frac{C(n\alpha C)^n}{C(1-\alpha)}$, was found to be 2.5×10^{-11}, at room temperature at *p*H 7.0 (where C is the concentration of the complex in moles/litre and $n = 2$). At *p*H 7.0 and 25 °C the values of E_m and E_s were found to be 0.500 and 0.400 respectively, where E_s is the absorbance at the mole ratio 1:2 and E_m is the maximum absorbance. The value of degree of dissociation α was found to be 0.200.

Synthetic samples containing known amounts of copper (II) and varying amounts of diverse ions were prepared and copper was determined in their presence. Using 1.59 ppm of copper (at *p*H 7.0), it was found that the following ions, present in amounts in ppm shown in parentheses, did not cause a deviation of more than ± 2% in absorbance: chloride (3000), bromide (2500) iodide (2500), sulphate (5000), nitrite (2000), nitrate (3000), thiocyanate (250), sulphite (200), fluoride (250), persulphate (500), iodate (500), Ba(II) (150), Ca(II) (150), Sr(II) (150), Mn(II) (75), U(VI) (150), Pb(II) (100), Cd(II) (150), Sn(IV) (150), Sc(III) (20), Bi(III) (100), Zn(II) (20), Mo(VI) (100), Hg(II) (50), Ag(I) (20), Mg(II) (200), Th(IV) (20), In(III) (50), Al(III) (20), La(III) (100), As(III) (50) and Sb(III) (50). Thiosulphate, thiourea, citrate, tartrate, oxalate, phosphate, cyanide, EDTA, borate, vanadium(V), iron(III), palladium(II), nickel(II) and cobalt(II) interfere in the determination.

Interference due to 10 ppm of iron(II) and vanadium (V) was removed using fluoride (200 ppm) as masking agent. Palladium(II) (15 ppm) was eliminated by using nitrite. Attempts to mask nickel(II) and cobalt(II) were unsucessful.

Simultaneous determination of nickel and copper

The spectral curves for nickel(II) and copper (II) complexes with NHBC (Fig. 1) indicate a difference of 25 nm in the λ_{max} of the complexes of the two metals. In view of this, the following equations derived by Sandell[8] for simultaneous determination of the two components were employed for the determination of nickel (A) and copper (B).

$K_1^A C_A + K_1^B C_B = A_1$ (total absorbance at 395 nm)

$K_2^A C_A + K_2^B C_B = A_2$ (total absorbance at 420 nm)

where K_1^A, K_2^A and K_1^B and K_2^B the molar extinction coefficients for nickel and copper complexes at 395 nm and 420 nm respectively are 2.48×10^4 (K_1^A), 1.40×10^4 (K_2^A), 1.60×10^4 (K_1^B) and 1.98×10^4 litre mole^{-1} cm^{-1} (K_2^B). The results for the determination of nickel and copper in synthetic mixtures of the two are tabulated below.

Table 1. Simultaneous determination of nickel and copper in synthetic mixtures

Nickel taken ppm	Copper taken ppm	Nickel found ppm	Copper found ppm
0.58	1.59	0.60	1.58
1.17	0.80	1.15	0.82
0.58	0.80	0.58	0.82
0.98	1.90	1.00	1.89
0.75	0.80	0.76	0.79

Determination of nickel and cooper in alloys

Solutions of a few alloys containing nickel, copper, iron and zinc were prepared and suitable aliquots of the solution were taken. Ammonium fluoride was added in

order to mask iron. Determinations were then done as described above by measuring the absorbances of the solutions at 395 and 420 nm against the corresponding reagent blanks. The results for a few such determinations are recorded in Table 2.

Table 2. Determination of nickel and copper in alloys

Alloy	Nickel reported, %	Copper reported, %	Nickel found, %	Copper found, %
Monel Metal	64.0	30.0	63.6	29.8
Nickel silver	12.0	58.0	11.7	57.5
Brass	–	65.0	–	64.8

Nitin Kohli and R.P.Singh

Department of Chemistry, University of Delhi, Delhi-110007, India

References

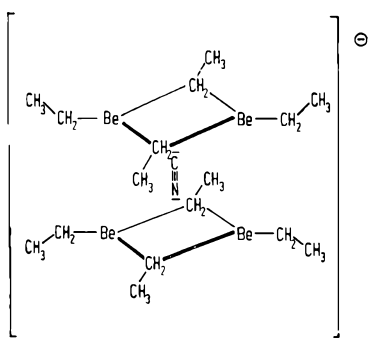
1 N.Kohli and R.P.Singh, *Curr.Sci.42* (1973) 142.
2 N.Kohli and R.P.Singh, *Talanta*, in press.
3 N.Kohli, B.S.Garg and R.P.Singh, *J.Chinese Chem. Soc. 21* (1974) 59.
4 N.Kohli, B.S.Garg and R.P.Singh, *Microchim. Acta*, in press.
5 A.Ringbom, *Z.anal.Chem.115* (1939) 332.
6 P.Job, *Ann.Chim.9* (1928) 113.
7 E.Harvey and D.L.Manning, *J.Amer.Chem.Soc.72* (1950) 4488.
8 E.B.Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd edition, p.102, Interscience, New York 1959.

Das Schwingungsspektrum von Tetramethylammonium(tetrakis)-Diäthylberylliumcyanid, $[NMe_4]\,[(Ät_2Be)_2CN(BeÄt_2)_2]$*

Summary

The vibrational spectrum of the title compound is assigned on the basis of a sandwich like complex, bridging of dimeric diethylberyllium by the cyanide ion.

Frischdestilliertes Diäthylberyllium bildet nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen dimere Moleküle[1], in denen ein planarer Be_2C_2-Vierring vorliegt, der wegen der in flüssiger Phase möglichen freien Rotation der Äthylgruppen um die Bindungsachsen für das Molekül $[(C_2H_5)_2Be]_2$ zu einer hohen Pseudosymmetrie (Punktgruppe D'_{2h}) führt[2]. Als typische Elektronenmangelverbindung bildet Diäthylberyllium mit Fluorid-,[3] Chlorid-,[3] Cyanid-[3] und Thiocyanationen[2] stabile Donator-Akzeptorkomplexe, darunter das erstmalig von Strohmeier *et al.* beschriebene Addukt mit KCN, das die ungewöhnliche Zusammensetzung $KCN \cdot 4\,Be(C_2H_5)_2$ aufweist[3]. Wir fanden, daß auch Tetramethylammoniumcyanid mit Diäthylberyllium zu einem Addukt der Zusammensetzung $NMe_4CN \cdot 4\,Be(C_2H_5)_2$ reagiert, dessen gegenüber K^+ größereres Kation wir aus Gründen einer günstigeren Größenrelation bevorzugten. Die Verbindung stellt bei Zimmertemperatur eine farblose, viskose, sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit dar, die Raman-spektroskopisch gegenüber polykristallinem Material den Vorteil der Meßbarkeit des Polarisationsverhaltens bietet.



* Eingegangen am 17.September 1974.

Die Ergebnisse des Schwingungsspektrums (IR, Raman), das in Tabelle 1 und Abb.1 wiedergegeben ist, lassen für die Struktur des $NMe_4CN \cdot 4\,Be(C_2H_5)_2$ bezüglich des

Tabelle 1. IR- und Raman-Spektren von $[NMe_4]\{[C_2H_5)_2Be]_2CN[Be(C_2H_5)_2]_2\}$

IR cm^{-1}	Int.[a]	Raman cm^{-1}	Int.[a]	Polarisationszustand[a]	Zuordnung
3035	s	3035	s	dp	$\nu CH_3\,[N(CH_3)_4]^+$
		2978	s	p	
2935	st				
		2922	s	p	νCH_2, CH_3
2860	st	2850	m	p*	
2840	st				
2780	st	2780	s	p	
2710	ss				Ober- und
2620	ss				Kombinations-
2475	ss				schwingungen
2195	st	2200	st	p*	νCN
1483	st				δCH_3
1465	Sch	1460	st	dp	
1408	st	1415	m	dp	δCH_2
1372	m				δCH_2
1281	ss				
1225	s				
1185	st	1185	m	p*	τCH_2
990	sst	995	m	p*	$\nu C{-}C$
945	st	952	m	dp	$\nu_{as} NC_4[N(CH_3)_4]^+$
910	Sch	905	s	p	νBeC
790	st	795	m	p*	ϱCH_3
		752	st	p	$\nu_s NC_4[N(CH_3)_4]^+$
740	st			p	$\nu Be_2(CN)Be_2$
680	st				ϱCH_2
575	st				Ring ν (B_{1u}, B_{3u})
		505	st	p	Ring ν (A_g)
		475	st	p*	δ, γ CC (B_{1g})
448	s				
375	s	375	s	dp	$\delta NC_4[N(CH_3)_4]^+$
		250	s	dp	δ BeCC (B_{3g})
220	s				δ BeCC

a) sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, p = polarisiert, p* = teilweise polarisiert, dp = depolarisiert.

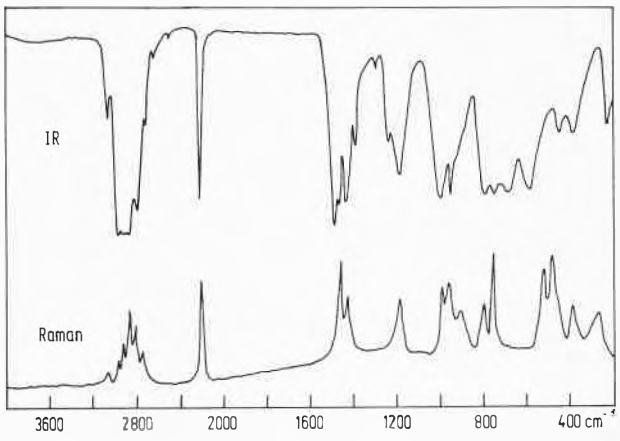


Abb. 1. Schwingungsspektrum von $[NMe_4][(Ät_2Be)_2CN(BeÄt_2)_2]$

komplexen Anions die von sandwichartig über eine Cyanidbrücke verbundenen dimeren Diäthylberylliummolekeln zu. (Siehe Tabelle 1).

Für diesen Strukturvorschlag lassen sich folgende Argumente erbringen:

1. Die CN-Valenzschwingungsfrequenz weist dieser Gruppe wegen der sehr kurzwelligen Lage (2200 cm^{-1}) eindeutig Brückenfunktion zu. Gegenüber NMe_4CN (2050 cm^{-1}) wird diese Schwingung somit um 150 cm^{-1} kurzwellig verschoben, was MO-theoretisch mit dem antibindenden Charakter der beiden freien Elektronenpaare an N und C zusammenhängt.

2. Die Frequenzlagen sowie die Intensitäten der für das vorliegende Strukturproblem besonders aufschlußreichen Gerüstschwingungen der Diäthylberylliumkomponente weisen mit dem Spektrum[2] des nichtkomplexen $[(C_2H_5)_2Be]_2$ sehr große Ähnlichkeit auf. Eine im IR-Spektrum neu auftretende starke Absorption bei 740 cm^{-1} kann der $Be_2(CN)Be_2$-Gerüstschwingung zugeordnet werden. Sie liegt zwar in der Nähe der symmetrischen NC_4-Valenzschwingung des Tetramethylammoniumkations (752 cm^{-1}), doch ist diese Schwingung nach den Auswahlregeln im IR-Spektrum nicht aktiv und in allen bisher untersuchten Komplexen auch nicht beobachtet worden. Das Nichtauftreten der $Be_2(CN)Be_2$-Gerüstschwingung im Raman-Effekt ist ein Hinweis auf eine polare Bindungsbeziehung zwischen CN^- und den Diäthylberylliumgruppen.

3. Das im Schwingungsspektrum des $[(C_2H_5)_2Be]_2$ beobachtete Alternativverbot[2] bleibt auch im komplex gebundenen Diäthylberyllium des Cyanidkomplexes erhalten. Auch die Polarisationsverhältnisse des Raman-Spektrums entsprechen diesen Bedingungen und stehen mit unserem Strukturvorschlag im Einklang. Das Schwingungsspektrum erbringt keine Anzeichen einer Schwingungskopplung der beiden $[(C_2H_5)Be]_2$-Ringe über die CN-Brücke hinweg, was mit dem unter 2. genannten polaren Bindungsverhalten korreliert. Ein Ausbleiben von Schwingungskopplung über die Al—CN—Al-Brücken konnte kürzlich auch bei $[(CH_3)_2AlCN]_4$ beobachtet werden[4].

4. Das Protonenresonanzspektrum des $[NMe_4][(Ät_2Be)_2CN(BeÄt_2)_2]$ läßt wegen des raschen Alkylgruppenaustausches bei Zimmertemperatur ebenso wenig wie im Diäthylberyllium[2] selbst eine Unterscheidung zwischen brücken- und terminalgebundenen Äthylgruppen zu. Nach der Bildung des Cyanidkomplexes erfahren die CH_2-Protonen eine deutliche Verschiebung nach höherem Feld (+ 19 Hz), während die CH_3-Protonen der Äthylgruppen nur unwesentlich beeinflußt werden (+ 4 Hz). Dies entspricht einer gegenüber $[Be(C_2H_5)_2]_2$ von J_{CH_2/CH_3} = 45 Hz nach 59 Hz vergrößerten Kopplungskonstanten. Der deutlichen *Hoch*feldverschiebung der CH_2-Protonen des Komplexes entspricht die Ladungsübertragung vom Cyanidion auf die Be-Atome, was für die Methylenprotonen zu einer erhöhten Abschirmung führt. Für das vorliegende Problem erhalten diese Befunde jedoch erst Gewicht durch den Vergleich mit den spektroskopischen Verhältnissen des Komplexes $[(C_2H_5)_2BeSCN]^-$, bei dem keine äthylgruppenverbrückten Berylliumspezies mehr vorliegen.[2] Hier führt nämlich die Ladungsübertragung vom SCN^--Ion auf Diäthylberyllium zu einer *Tief*feldverschiebung der CH_2- und der CH_3-Protonen, was eine Folge der Überlagerung der beiden Effekte darstellt: Ladungsübertragung/Lösung der Mehrzentrenbindungen.

Beispiele für das Festhalten von Metallalkylen an der Ausbildung von Mehrzentrenbindungen der α-C-Atome der Alkylgruppen, selbst bei einem für die Sättigung des Elektronenmangels ausreichenden Donatorangebot, konnten wir kürzlich auch bei Methyllithium[5] und Dimethylmagnesium[6] erbringen.

Die Frage, ob das CN^--Ion zwischen den beiden möglichen Diagonalstellungen des komplexen Anions oszilliert, kann mit der Abschätzung des Zeitbedarfs für diesen Vorgang geklärt werden. Hierfür ist etwa ¼ einer Rotationsschwingung des Cyanidions erforderlich, somit $\sim 1 \times 10^{-13}$ sec. Damit wäre für diesen Zeitraum das Alternativverbot aufgehoben, das wir im Bereich der Gerüstschwingungen (200 bis 800 cm^{-1} $\sim$ $1{,}7 \times 10^{-13}$ bis $\sim 4{,}2 \times 10^{-14}$ sec) allerdings beobachten. Es ist folglich ein mögliches Oszillieren der CN-Brücke sehr unwahrscheinlich.

K. Dehnicke und N. Atam

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn
D-355 Marburg/Lahn, Lahnberge

Literatur

1 W. Strohmeier, K. H. Hümpfner, K. H. Miltenberger und F. Seifert, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63* (1959) 537.
2 N. Atam, H. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem. 37* (1972) 15.
3 W. Strohmeier und F. Gernert, *Chem. Ber. 95* (1961) 1420.
4 J. Müller, F. Schmock, A. Klopsch und K. Dehnicke, *Chem. Ber.* (im Druck).
5 A. Klopsch und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem. 59* (1973) C 1.
6 A. Klopsch und K. Dehnicke, *Chem. Ber.* (im Druck).

Stereochemistry of the Carbon-Nitrogen Bond Cleavage by Chloroformate Esters*

Summary

Nicotine reacts with chloroformic esters to give the chloro-carbamates resulting from the cleavage of the $C_{2'}-N_{1'}$ bond. The reaction is shown to proceed with at least 96 to 98% inversion of configuration. In the same way, (R)-(+)-N,N-dimethyl-α-phenethylamine gave (S)-(−)-α-phenethyl chloride with inversion.

The chloroformate ester cleavage of tertiary aliphatic and alicyclic amines to a carbamate and an alkyl chloride[1] often provides a convenient method for promoting dealkylation. It was found to be an interesting alternative reaction to the von Braun cyanogen bromide cleavage in the alkaloid field[2,3] and for synthetic purposes[4] but the stereochemistry of the process has not been previously investigated.

We now wish to report that this cleavage reaction, when applied to nicotine, is highly stereoselective—if not stereospecific—and proceeds with inversion.

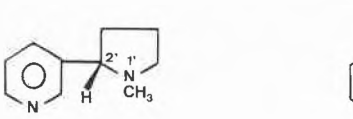
Based on the relative lability of the groups attached to the nitrogen atom[5] (and on the related cleavage by benzoyl chloride[6]), it was anticipated that nicotine (I) would react with chloroformate esters to open specifically the pyrrolidine ring at the $C_{2'}-N_{1'}$ bond.

Indeed, reaction of (−)-nicotine (I) with methyl-, ethyl-, phenyl- and *p*-nitrophenyl chloroformate (1 equivalent) in dichloromethane solution at 25° gave, after purification, a 60 to 80% yield[7] of the expected δ-chlorocarbamates as optically active[8] colorless oils. The complete analysis of mass spectra and n.m.r. spectra was only consistent with (plane) structures (II), (III), (IV) and (V) respectively. Furthermore, the structure of the urethane (III) was corroborated by dehydrochlorination (pyrolysis at 200°) to the corresponding 3-vinylpyridine derivative (VI) (λ_{max}^{EtOH}: 248 nm (ε 16,000) and 282 nm (4,300); acidified EtOH: 228 nm (12,300), 258 nm (12,300) and 298 nm (4,550); hydrochloride, m.p. 119–121°).

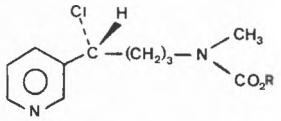
Compound	$[\alpha]_D^{20}$ ($CHCl_3$)	$\nu_{C=O}$ (film)	δ ($CDCl_3$; TMS = 0) CHCl	N−CH_3
(II)	+ 72° (c 1.5)	1695 cm^{-1}	4.99 (t)	2.90 (s)
(III)	+ 66° (c 3.1)	1695 cm^{-1}	4.99 (t)	2.87 (s)
(IV)	+ 54° (c 2.4)	1715 cm^{-1}	4.99 (t)	3.00*
(V)	+ 44° (c 3.6)	1730 cm^{-1}	4.99 (t)	3.08*

* Broad signals were observed, attributable to hindered rotation about the carbonyl carbon-nitrogen bond (see e.g. reference 9)

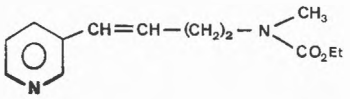
By treatment with 2.5% sodium hydroxide in aqueous ethanol, the carbamates (II), (III), (IV) and (V) were reconverted into levorotatory nicotine (yield ca. 50%) of 96 to 98% optical purity. This result indicates that the cleavage reaction of nicotine by the chloroformate esters, as well as the subsequent ring-closure reaction, had a minimum stereoselectivity of 96 to 98%. As it is reasonable to assume an inversion of configuration during ring-closure of the intermediary chloroamine, the cleavage reaction must also proceed with inversion. Compounds (II), (III), (IV) and (V) are therefore assigned the (R) configuration as depicted. This stereochemical attribution is also in agreement (on the basis of Brewster's treatment[10] of compounds for which both atomic and conformational asymmetry come into play) with the dextrorotatory rotation of the carbamates (as pure liquids) at the *D* line. In this connection, it may be noted that the molecular rotations of (II), (III), (IV) (λ: 589 to 313 nm; $CHCl_3$) and (V) (λ: 589 to 404 nm; $CHCl_3$) were found to be of the same sign and order of magnitude as those of (+)-α-phenethyl chloride (VII) of established (R) configuration[11].



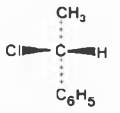
(I)



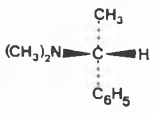
(II) R = CH_3
(III) R = CH_2-CH_3
(IV) R = C_6H_5
(V) R = p-$NO_2C_6H_4$



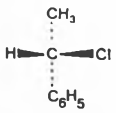
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

That the chloroformate ester cleavage unambiguously proceeds with inversion in the case of benzylic rupture also rests on the observation that treatment of (+)-N,N-dimethyl-α-phenethylamine (VIII) (59% optical purity) of established (R) configuration[12] with methyl chloroformate (CH_2Cl_2 solution at −10°) gave (−)-α-phenethyl chloride (IX) [(S) configuration; 44% optical purity] with 75% inversion (using the value of $[\alpha]_D^{25} = -109°$ for the rotation of $C_6H_5CHClCH_3$[13]). Optimum conditions for effecting this reaction have not been systematically investigated as yet.

Full details of this work will be reported elsewhere.

Acknowledgment. The authors wish to thank Professor R.H. Martin and Professor J. Pecher for their stimulating interest. They also thank the «Fonds National de la Recherche Scientifique» (F.N.R.S.) (C.H.) and the «Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique

* Received September 19, 1974.

dans l'Industrie et l'Agriculture» (I.R.S.I.A.) (J.P.L.) for the award of fellowships.

C. Hootelé* and J.P. Lenders

Service de Chimie Organique – Faculté des Sciences – Université Libre de Bruxelles, Belgique

* Chercheur Qualifié du F.N.R.S.
Author to whom all correspondence should be adressed.

1 M. Matzner, R.P. Kurkjy and R.J. Cotter, *Chem. Rev. 64* (1964) 645.
2 J.D. Hobson and J.G. McCluskey, *J. Chem. Soc. 1967*, 2015.
3 T.A. Montzka, J.D. Matiskella and R.A. Partika, *Tetrahedron Letters 1974*, 1325, and references therein.
4 M.G. Reinecke and R.G. Daubert, *J. Org. Chem. 38* (1973) 3281.
5 W.B. Wright and H.J. Brabander, *J. Org. Chem. 26* (1961) 4057.
6 A. Pinner, *Ber. 27* (1894) 1053.
7 Not unexpectedly, some pyridinolysis of the chloroformate esters (see reference 1) seemed to take place: higher yields (ca. 90%) of the corresponding carbamates were obtained when the reaction was performed on 1-methyl-2-phenylpyrrolidine.
8 We found that the steric course of the reaction was controlled in a decisive manner by the experimental conditions: the optical purities of the carbamates, especially (II), (III) and (IV) are dramatically lowered when the rate of addition of the reagent is high; the same is observed in the presence of an excess of reagent.
9 E. Lustig, W.E. Benson and N. Duy, *J. Org. Chem. 32* (1967) 851.
10 J.H. Brewster, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 5475.
11 H. Hart and E. Eleuterio, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 516.
12 A.C. Cope, E. Ciganek, L.J. Fleckenstein and M.A.P. Meisinger, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 4651.
13 R.L. Burwell, A.D. Shields and H. Hart, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 908.

Vortragsreferate

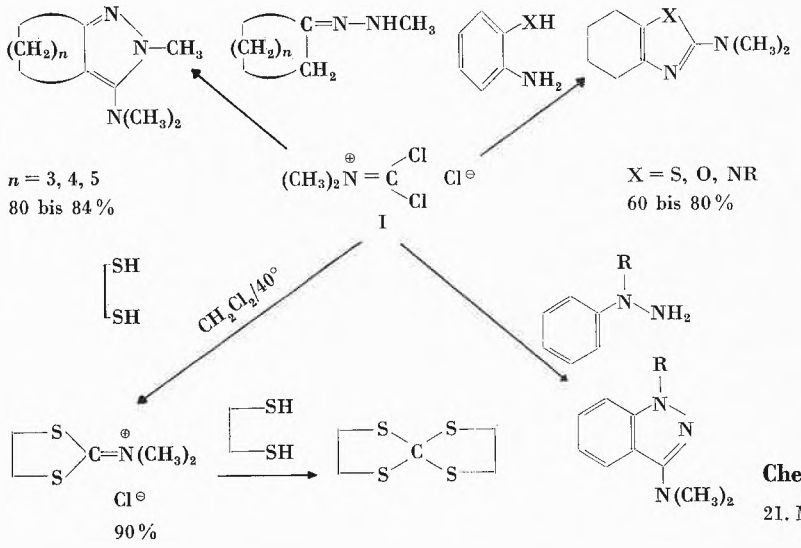
Chemische Gesellschaft Fribourg

21. Mai 1974

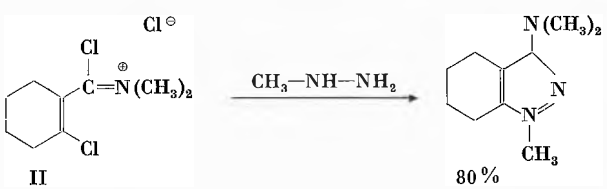
Prof. Dr. H. G. Viehe (Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Louvain, place Louis-Pasteur 1, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgique)

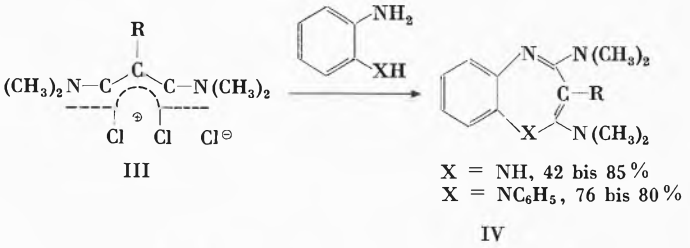
Heterozyklisierungen mit durch Stickstoffsubstituenten aktivierten Kohlenstoffverbindungen

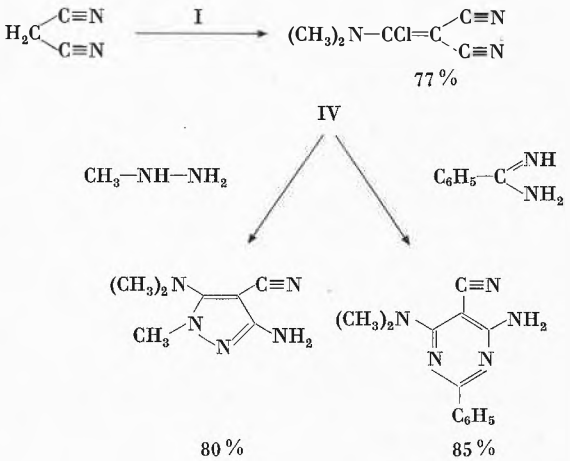
Das Phosgenimoniumsalz I gestattet durch Halogen- und N-Substitution die verschiedensten Heterozyklisierungen, z.B.



Die aus I erhältlichen vinylogen Derivate II bis IV sind Beispiele von vielen anderen (siehe vorstehendes Referat) und gestatten Umsetzungen folgender Art:







Autoreferat

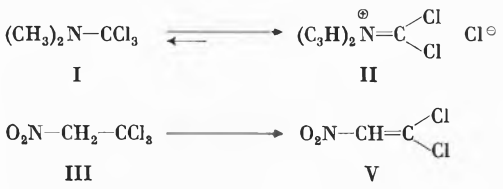
Chemische Gesellschaft Zürich

21. Mai 1974

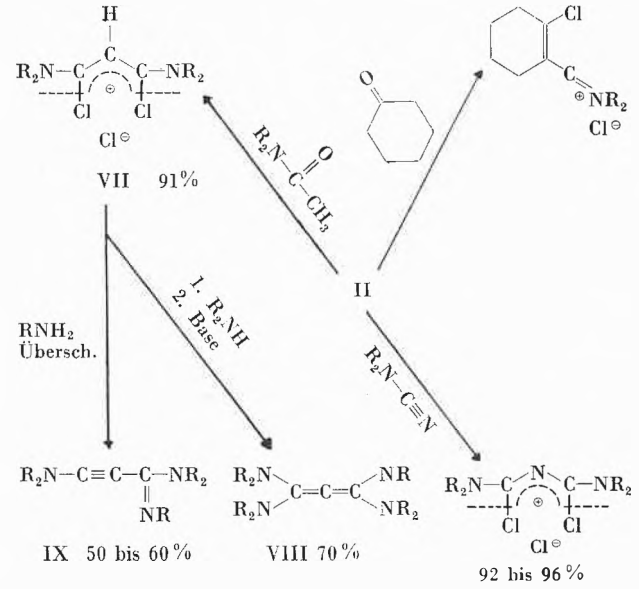
Prof. Dr. H. G. Viehe (Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Louvain, place Louis-Pasteur 1, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgique)

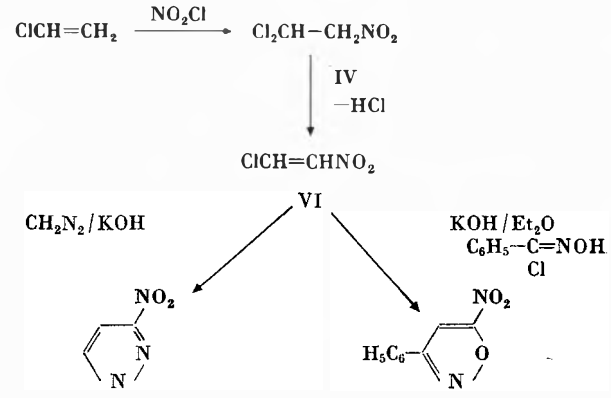
Neue Reagenzien aus der Reihe der Imoniumsalze und der ungesättigten Nitroverbindungen

Die Trichloromethylamine I dissoziieren zu den elektrophilen Phosgenimoniumsalzen II, die als Reagenzien selbst oder als Ausgangssubstanzen für viele andere Reagenzreihen nützlich sind[1]. Ein präparativ interessanter Vergleich von I und II mit dem Trichlornitroäthan III oder dem Dichloronitroäthan IV und deren Dehydrochlorierungsprodukten V und VI bietet sich an[2].



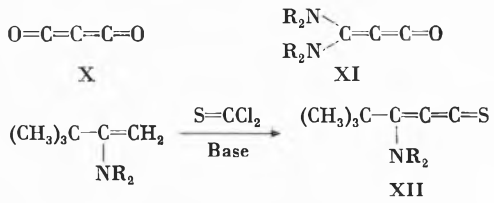
Beide Reihen II und V/VI tragen leicht substituierbares Chlor und eine stark elektrophile Doppelbindung. Daraus resultieren vielseitige Anwendungsmöglichkeiten für diese einfach erhältlichen kleinen Synthesebausteine, z.B.





Die aus II erhältlichen Kondensationsprodukte sind ähnlich wie V und VI einfache Reagenzien z.B. für Heterozyklisierungen (siehe vorstehendes Referat). Die aus den Dichloromalonylcyaninen VII entstehenden Allentetramine VIII sind nicht nur wie die Inaminamidine IX leicht erhältliche vielseitige Reagenzien, sondern führen zur Formulierung des neuen Prinzips der «Kumulogie». VIII kann man nämlich als Bis-Aminal des zum CO_2 «kumulogen» Kohlensuboxids X und als Aminal des noch unbekannten «Harnstoffkumulogen» XI verstehen. Da vinyloge und äthinyloge Systeme resonanzstabilisiert sind, sollte man eine ähnliche Stabilisierung auch für XI erwarten.

Synthese und Röntgenstrukturanalyse des kumulogen, kristallin isolierbaren Thioamids XII[3] sprechen für dieses Prinzip.



1 H.G. Viehe und Z. Janousek, *Angew. Chem. 85* (1973) 837; *Internat. Ed. 12* (1973) 805.

2 R. Verbruggen und H.G. Viehe, unveröffentlichte Ergebnisse, Dissertation (R. Verbruggen), 1974.

3 M. Parmentier, J. Galloy, M. Van Meersche und H.G. Viehe, *Angew. Chem.*, im Druck.

Autoreferat

Berner Chemische Gesellschaft

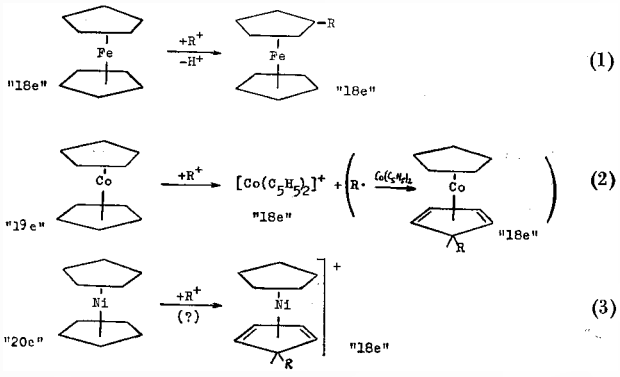
5. Juli 1974

Neues aus der Chemie der Cyclopentadienyl-Metallkomplexe

Prof. Dr. H. Werner (Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistraße 76, 8001 Zürich)

Unter den π-Cyclopentadienyl-Metallkomplexen kommt den Verbindungen $M(C_5H_5)_2$ zweifellos eine besondere Bedeutung zu. Von den 3d-Übergangselementen sind bis heute Vertreter von V bis Ni bekannt; sie besitzen ausnahmslos eine Sandwichstruktur. Untersuchungen zur Reaktivität der Komplexe $M(C_5H_5)_2$ hatten sich zunächst vor allem auf das Ferrocen konzentriert, das – wie Wilkinson *et al.* bereits 1952 zeigen konnten[1] – bereitwillig elektrophile Substitutionsreaktionen eingeht (Gl. 1). Versuche, auch die analogen Verbindungen $Co(C_5H_5)_2$ und $Ni(C_5H_5)_2$ elektrophil zu substituieren, hatten zu keinem Erfolg geführt. Kobaltocen reagiert mit Elektrophilen R^+ im allgemeinen sehr rasch zu $[Co(C_5H_5)_2]^+$ (Gl. 2). In diesem Komplex besitzt das Metall eine «closed shell», d.h. eine 18-Elektronenkonfiguration.

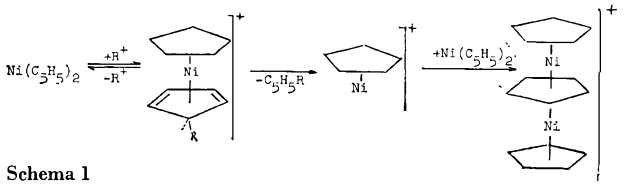
Die bevorzugte Ausbildung einer solchen Elektronenanordnung ließ es als möglich erscheinen, daß das Nickelocen [welches noch um ein Elektron «reicher» als $Co(C_5H_5)_2$ ist] mit R^+ unter elektrophiler *Addition* zu kationischen Cyclopentadienyl-cyclopentadien-Komplexen reagiert (Gl. 3). Vertreter dieses Verbindungstyps waren vorher nicht isoliert sondern lediglich als instabile Zwischenstufen postuliert worden[2].



Tatsächlich reagiert Nickelocen bereitwillig mit kationischen Elektrophilen wie z.B. H^+, CH_3^+, CPh_3^+, CPh_2H^+, $C_7H_7^+$, und zwar unter Bildung des Zweikernkomplexes $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ [3,4]. Durch Umsetzung von $Ni(C_5H_4R)_2$ mit HBF_4/Propionsäureanhydrid sind auch entsprechend substituierte Derivate $[Ni_2(C_5H_4R)_3]^+$ ($R = CH_3$, t-C_4H_9) zugänglich[4]. Wie die Röntgenstrukturanalyse von $[Ni_2(C_5H_5)_3]BF_4$ gezeigt hat[5], besitzt das Kation den aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften vorhergesagten[3,6] Aufbau eines «Tripeldeckersandwiches». Die beiden Nickelatome befinden sich zwischen 3 parallel zueinander liegenden, symmetrischen Fünfringen,

wobei der Abstand der Metalle zum Mittelpunkt des mittleren Ringes signifikant größer (1.79 Å) als der Abstand zu den Ringmitten der beiden äußeren C_5H_5-Liganden (1.72 Å) ist[5]. Die NMR-Daten weisen darauf hin, daß die Kationen $[Ni_2(C_5H_4R)_3]^+$ eine ganz analoge Struktur besitzen.

Die Vorstellungen zum Bildungsmechanismus von $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ sind in Schema 1 skizziert. Das für R = H postulierte Kation $[C_5H_5NiC_5H_6]^+$ konnte bei Verwendung von wasserfreiem HF als Protonierungsmittel spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden. Es ist lediglich in dem zwar polaren, jedoch wenig sauren Solvens HF hinreichend stabil und reagiert mit Lewis-Säuren wie z.B. BF_3 oder SbF_5 unter Spaltung der Nickel-Diolefin-Bindung zu $[NiC_5H_5]X$ ($X = BF_4$, SbF_6)[7]. Die Reaktion dieser Salze mit $Ni(C_5H_5)_2$ in Nitromethan führt sehr rasch und quantitativ zu $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$, d.h. es findet eine «Aufstockung» des koordinativ ungesättigten (elektrophilen) $NiC_5H_5^+$ auf das elektronenreiche (nucleophile) $Ni(C_5H_5)_2$ statt. Eine solche Ion-Molekül-Reaktion dürfte auch der Bildung des Tripeldeckersandwiches $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ im Massenspektrometer zugrunde liegen[8].



Schema 1

Die Kationen $[Ni_2(C_5H_4R)_3]^+$ reagieren bereits bei Raumtemperatur sehr rasch und quantitativ mit einer großen Zahl von Lewis-Basen gemäß Gl. 4 [4,6,9].

$$[Ni_2(C_5H_4R)_3]^+ + 2\,L \rightarrow Ni(C_5H_4R)_2 + [C_5H_4RNiL_2]^+ \quad (4)$$

(L = PR_3, $P(OR)_3$, AsR_3, py; 2 L = dipy, $C_2H_4(PPh_2)_2$, C_7H_8, C_8H_{12})

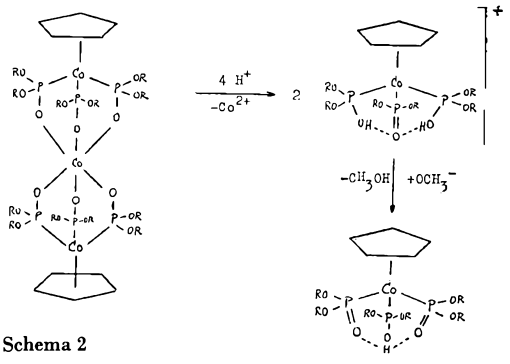
Der Mechanismus dieser Reaktionen ist so zu verstehen, daß durch nucleophilen Angriff von L an einem der Nickelatome ein «Stockwerk» des Tripeldeckers abgetragen wird und das entstehende Fragment $C_5H_5NiL^+$ sich durch Addition eines weiteren Moleküls L bzw. durch Ringschluß des Chelatliganden stabilisiert. Auf dem angegebenen Wege ist es erstmals gelungen, kationische Cyclopentadienylnickel-Diolefin-Komplexe mit Norbornadien und Cycloocta-1.5-dien darzustellen[9]; das Studium ihrer Reaktivität hat zu einem neuen Typ von π-Allyl-NiC_5H_5-Verbindungen geführt[10].

Wie eine Diskussion der Bindungsverhältnisse auf der Basis eines einfachen MO-Schemas gezeigt hat[11], sind in den Teilchen $[Ni_2(C_5H_4R)_3]^+$ alle bindenden und nicht-bindenden MOs voll besetzt. Der gefundene Diamagnetismus stimmt damit überein. Das MO-Schema läßt darüberhinaus vermuten, daß auch Zweikernkomplexe der Zusammensetzung $[FeNi(C_5H_5)_3]^+$, $[Fe_2(C_5H_5)_3]^+$, $[Cr_2(C_5H_5)_3]^+$ stabil sein sollten; ihre Bildung im Massenspektrometer wurde bereits bewiesen[8,12]. Unsere Versuche zur Darstellung dieser Kationen haben allerdings bisher zu keinem Erfolg geführt. Das außerordentlich reaktive Kation $NiC_5H_5^+$ reagiert mit Ferrocen nicht zu $[FeNi(C_5H_5)_3]^+$ sondern unter Oxydation zu $[Fe(C_5H_5)_2]^+$[7]. Die Umsetzungen von $Fe(C_5H_5)_2$ mit HBF_4 bzw. HF ergeben das schon länger bekannte protonierte Species $[HFe(C_5H_5)_2]^+$. Bei den entsprechenden Reaktionen von $Cr(C_5H_5)_2$ findet Oxydation unter Bildung von $[Cr(C_5H_5)_2]^+$ statt[13]. Eine Auflagerung der koordinativ ungesättigten Teilchen $PdC_3H_5^+$ und $RhC_8H_{12}^+$ (mit jeweils 12 Elektronen in der äußeren Valenzschale des Metalls) auf das Nickelocen ist ebenfalls nicht gelungen. Wie Gl. 5 und 6 zeigen, führen die bereitwillig verlaufenden Umsetzungen unter C_5H_5-Ringligand-Transfer von Ni zu Pd bzw. Rh zu den Neutralkomplexen $C_3H_5PdC_5H_5$ bzw. $C_8H_{12}RhC_5H_5$ und dem Tripeldeckersandwich $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ [13].

$$PdC_3H_5^+ + 2\,Ni(C_5H_5)_2 \rightarrow C_3H_5PdC_5H_5 + [Ni_2(C_5H_5)_3]^+ \quad (5)$$

$$RhC_8H_{12}^+ + 2\,Ni(C_5H_5)_2 \rightarrow C_8H_{12}RhC_5H_5 + [Ni_2(C_5H_5)_3]^+ \quad (6)$$

Die «elektronenreichen» Sandwichkomplexe $Co(C_5H_5)_2$ und $Ni(C_5H_5)_2$ reagieren nicht nur mit Lewis-Säuren sondern auch mit



Schema 2

Lewis-Basen, und zwar unter teilweiser bzw. vollständiger Verdrängung der Cyclopentadienyl-Liganden (Gl. 7 und 8).

$$Co(C_5H_5)_2 + 2\,L \rightarrow C_5H_5CoL_2 + C_5H_5. \quad (7)$$

$$Ni(C_5H_5)_2 + 4\,L \rightarrow NiL_4 + C_{10}H_{10} \quad (8)$$

Kinetische Untersuchungen [mit L = $P(OR)_3$] haben gezeigt[14], daß die Bildung von NiL_4 aus Nickelocen ein Mehrstufenprozeß ist, bei dem zunächst eine π-σ-Umlagerung der Ringliganden und schließlich eine Spaltung der Ni—C_5H_5-Bindungen erfolgt. Abfangreaktionen sowie spektroskopische Messungen geben Hinweise auf die Existenz von mindestens zwei definierten Zwischenverbindungen. Die relative Größe der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Elementarschritte kann mit Hilfe eines Rechenprogramms ermittelt werden.

Die nach Gl. 7 erhaltenen Komplexe $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$ (R = CH_3, C_2H_5) zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Reaktivität aus. Bei ihrer Thermolyse im Hochvakuum entstehen neuartige Mehrkernkomplexe[15], die auch ausgehend von $Co(C_5H_5)_2$ und $HP(O)(OR)_2$ zugänglich sind. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß zwei der drei Kobaltatome äquivalent und mit jeweils einem π-C_5H_5-Liganden und den 3 Phosphoratomen von 3 Phosphonatgruppen koordiniert sind. Das dritte Kobaltatom liegt in einem Symmetriezentrum und ist oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben[15]. Die Co—O-Bindungen werden durch HBF_4 in Propionsäureanhydrid sehr leicht gespalten. Dabei entstehen (siehe Schema 2) mononukleare Komplexkationen, in denen sehr starke POHOP-Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Durch Umsetzung mit Basen, wie z.B. OCH_3^-, sind daraus die entsprechenden Neutralkomplexe zugänglich[16].

1 G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting und R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 2125.
2 H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer und T. Winkler, *J. Org. Chem. 25* (1970) 461.
3 H. Werner und A. Salzer, *Synth. Inorg. Metal-organometal Chem. 2* (1972) 239.
4 A. Salzer und H. Werner, *Angew. Chem. 84* (1972) 949; *Angew. Chem.* Int. Ed. Engl. *11* (1972) 930.
5 E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald und A. Salzer, *Angew. Chem. 86* (1974) 125; *Angew. Chem.* Int. Ed. Engl. *13* (1974) 135.
6 A. Salzer und H. Werner, *Synth. Inorg. Metal-org. Chem. 2* (1972) 249.
7 T. L. Court und H. Werner, *J. Organometal Chem. 65* (1974) 245.
8 E. Schumacher und R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 1525.
9 A. Salzer, T. L. Court und H. Werner, *J. Organometal Chem. 54* (1973) 325.
10 G. Parker, A. Salzer und H. Werner, *J. Organometal Chem. 67* (1974) 131.
11 R. D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe: A. Salzer, Dissertation, Universität Zürich 1974.
12 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber. 104* (1971) 2199.
13 A. Salzer und H. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen.
14 V. Harder, Dissertation, Universität Zürich 1973.
15 V. Harder, E. Dubler und H. Werner, *J. Organometal Chem. 71* (1974) 427.
16 A. Salzer und H. Werner, Publikation in Vorbereitung.

Praxis Technik Industrie

Erdöl ist zum politischen, wenn nicht kriegerischen Werkzeug geworden. Den Überblick über die daraus entstandenen Situationen zu erhalten und ihre Beurteilung dürfte selbst für den Volkswirtschafter schwierig sein. Bedeutend handgreiflicher sind die Probleme im Bereich des

Erdöls in der Sicht des Chemikers,

wobei auch hier, trotz steter Fortschritte, noch sehr viele Probleme zu lösen und Erkenntnisse zu erarbeiten sind. Unser Überblick über die Aufbereitungsverfahren legen Zeugnis davon in einer Sparte der Erdölchemie ab. – Die Anstrengungen der Industrie für den Umweltschutz werden am Beispiel eines schweizerischen petrochemischen Betriebes illustriert.
Unter den modernen Trennungsverfahren gewinnt die

Flüssig-Chromatographie

immer mehr an Bedeutung. Die beiden Übersichtsarbeiten, Vorträge, gehalten am 4. Schweizerischen Treffen für Chemie anläßlich der ILMAC 74, dürften viele interessierte Leser finden.
Die letzte Nummer des 28. Jahrganges der *Chimia*, Dezember 1974, wird dem besonderen Bereich der Brandverhütung und Brandbekämpfung gewidmet sein.



Die zunehmende Bedeutung chemischer Aufarbeitungsverfahren bei der Herstellung konventioneller Erdölprodukte

Von H. Ruf*

Rohe Erdöle, wie sie auf den Feldern gefördert werden, sind in der Regel zur direkten Verwendung wenig geeignet. Sie müssen erst aufgearbeitet, raffiniert werden. Es stellt sich dabei die Aufgabe, gut verkäufliche Produkte hoher Qualität herzustellen.
Die Erdöle verschiedener Produktionsgebiete sind jedoch sehr unterschiedlich. Dazu weisen die Märkte eine stark verschiedene Struktur auf. Deshalb mußten z. B. amerikanische und westeuropäische Raffinerien letztes Jahr ein ganz unterschiedliches Produktespektrum produzieren (1):

	USA	Westeuropa
Benzin	42%	17%
Mitteldestillate	29%	33%
Schwere Heizöle	7%	37%
Übrige Produkte	22%	13%
	100%	100%

Wie ersichtlich war das wichtigste Produkt amerikanischer Raffinerien das Benzin (der Automobiltreibstoff), während westeuropäische Anlagen als ausgesprochene «Heizölraffinerien» konzipiert werden müssen.
Die Anforderungen der Märkte sind aber nicht nur regional, sondern auch bezüglich der Jahreszeiten stark variierend. So verlangt der Sommerverkehr vor allem Benzin, während im Winter die Nachfrage nach Heizöl

* Dr. Heinrich Ruf, ehemaliger Sektionschef an der EMPA und Dozent für Erdöltechnologie an der ETH, Drusbergstraße 37, 8053 Zürich

steil ansteigt. Alle diese Tatsachen setzen eine hohe Flexibilität des Aufarbeitungsprozesses voraus.

Eine erste (meist ältere) Gruppe von *Erdölaufarbeitungsverfahren* sind die «sortierenden» oder *physikalischen*, welche die Kohlenwasserstoffe des Rohöls nach Flüchtigkeit oder chemischer Struktur trennen, ohne aber in deren Chemismus einzugreifen. Dazu gehört einmal die auch heute noch das Rückgrat jeder Raffination bildende fraktionierte Destillation (sei es bei atmosphärischem, Über- oder Unterdruck), welche aus dem Einsatzmaterial eines sehr weiten Siedebereiches Fraktionen oder Schnitte einer für die Verwendung geeigneteren Flüchtigkeit herstellt. Physikalische Aufarbeitungsverfahren sind aber auch die selektive Extraktion (z.B. zur Abtrennung der Aromaten) und die stereoselektive Adsorption (u.a. zur Trennung der geradkettigen Paraffine von verzweigtkettigen und Ringstrukturen).

Physikalische Verfahren können aus einem gegebenen Roherdöl aber maximal immer nur *das* herausholen, was darin bereits vorgebildet vorliegt. Nun sind Rohöle zwar in ihren Eigenschaften, wie gesagt, unterschiedlich. Es betrifft dies vor allem den Gehalt an niedrig siedenden, leichtflüchtigen (Benzin) Kohlenwasserstoffen einerseits und hochsiedenden, schwerflüchtigen (Heizöl) anderseits, dann aber auch dem proportionalen Aufbau an Paraffinen, Naphthenen und Aromaten. Dem Raffinadeur wird aber nur selten die von ihm bevorzugte Sorte in unbeschränkter Menge zur Verfügung stehen, und die längs rein physikalischem Wege herzustellenden Produkte wären heute qualitativ ganz ungenügend.

Je mehr es galt, auch mit weniger günstigen Rohölsorten auszukommen und die beschränkten Vorräte zu schonen, d.h. aus den Roherdölen auch ein ihrem natürlichen Aufbau widersprechendes Produktespektrum und solche besonders hoher Qualität herzustellen, um so unentbehrlicher erwies sich der Eingriff in die chemische Struktur der vorhandenen Kohlenwasserstoffe, mit andern Worten die *Anwendung chemischer* (sogenannter Downstream-) *Aufarbeitungsverfahren.*

Ein erstes solches waren die Spalt- oder *Crackverfahren.* Sie wurden entwickelt, um den in den zwanziger Jahren entstandenen Engpaß, als der rapid ansteigende Bedarf an Automobiltreibstoff zu einem Ungleichgewicht zwischen Benzin- und Schwerölausbeute führte, zu überwinden. Sie erlauben es, aus einem höhermolekularen, schwerflüchtigen Einsatzmaterial, niedriger molekulare – und oft olefinische – leichter flüchtige Spaltprodukte herzustellen.

Die erst rein *thermischen Verfahren* werden heute vor allem noch zur Erniedrigung der Viskosität und des Stockpunktes paraffinischer Schweröle, sogenanntes *Visbreaken,* eingesetzt. Ein anderes auch heute noch angewandtes Verfahren ist das Verkoken: sogenanntes *Coking,* kohlenstoffreicher, sonst nur schwierig umzuwandelnder Schweröle, wobei sie bis auf Petrolkoks aufgespalten werden. Das dabei entstehende Benzin ist jedoch Nebensache und auch qualitativ minderwertig.

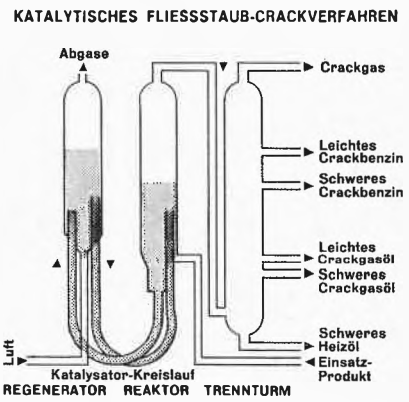


Abb. 1. Schema Fließstaub-/katalytisches Crackverfahren (Esso)

Viel wichtiger sind heute die *katalytischen Crackverfahren.* Bei solchen wird die Crackreaktion und die Produktequalität mit Hilfe geeigneter Katalysatoren im gewünschten Sinne gesteuert. Das katalytische Cracken liefert gegenüber dem thermischen mehr und ein hochwertigeres Benzin. Der Katalysator wird bei den modernen Fließbett- und Wirbelbettverfahren durch Abbrennen des sich bildenden Kokses laufend regeneriert. Abb. 1 zeigt ein Schema, Abb. 2 eine Ansicht einer solchen Wirbelbett-Crackanlage oder eines «Fluid Catalyst Crackers». Der staubfeine Katalysator wird durch auf-

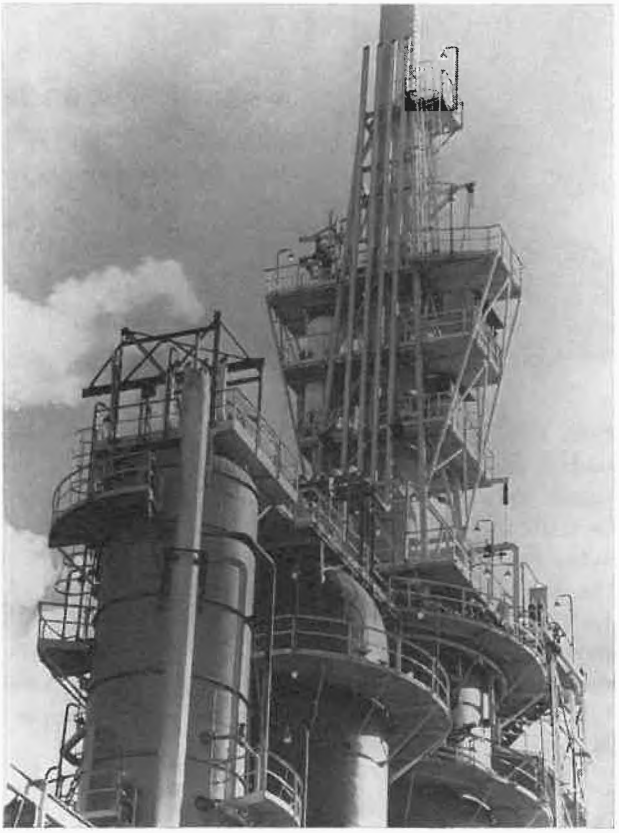


Abb. 2. Katalytische Wirbelbett-Crackanlage (Esso Port Jérôme)

steigenden Dampf in lebhafter Bewegung gehalten und im übrigen dauernd durch den «Reaktor» und «Regenerator» zirkuliert. Als Katalysatoren haben sich natürliche und künstliche Erden (Gemische von Aluminium-, Magnesium- und Siliciumoxid) oder aber neuerdings zeolithische «Molekularsiebe» (Natriumsilicate kontrollierten Porenvolumens) bewährt.

Eine andere Version sind die *hydrierenden, katalytischen Crackverfahren*, welche unter erheblichem Wasserstoffdruck und oft mit zwei verschiedenen Katalysatoren (einem SiO_2/Al_2O_3-Entschwefelungs- und einem Pt/Ni/Wo-Hydrierkatalysator) arbeiten. Den benötigten Wasserstoff liefern in der Regel die noch zu besprechenden katalytischen Reformverfahren. Ab..3 zeigt eine Ansicht eines solchen «Hydrocrackers».

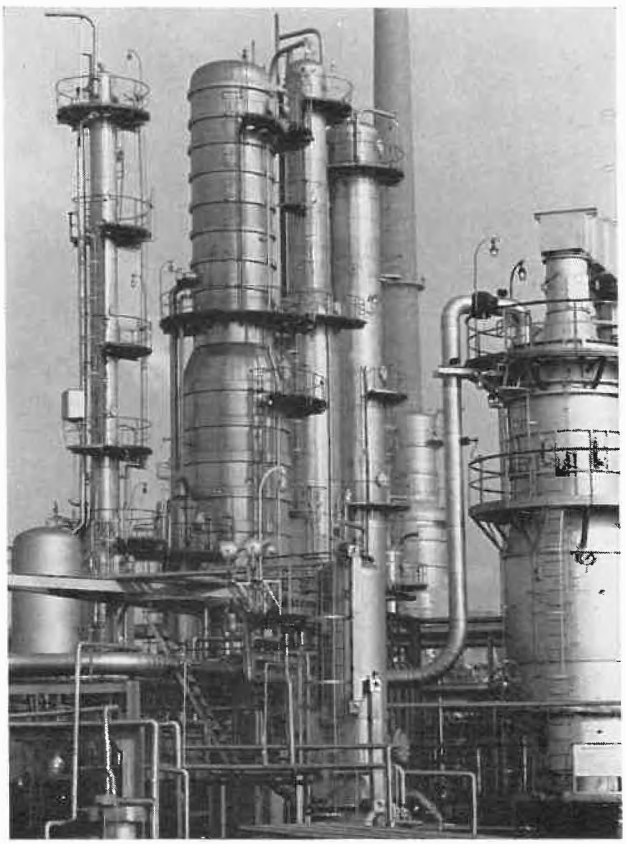


Abb. 3. Hydrocracker (Caltex Raunheim)

Aus Abb. 4 wird deutlich, wie stark sich die auf allein physikalischem Wege (durch das Mittel der Destillation) aus verschiedenen Rohöltypen erzielbaren Ausbeuten an Gas/Benzin, Mitteldestillaten (Petrol/Gasöl), schwerem Heizöl und Raffineriebrennstoff mit Hilfe des katalytischen, und noch viel ausgesprochener des hydrierenden, katalytischen Crackens beeinflussen lassen. Während man das katalytische Cracken vor allem zur Steigerung der Benzinausbeute (und dessen Qualität) einsetzt, läßt sich beim hydrierenden, katalytischen Cracken je nach

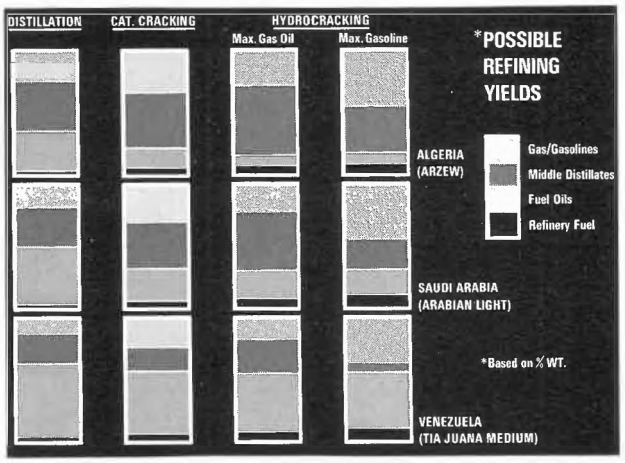


Abb. 4. Produktausbeuten, ausgehend von drei verschiedenen Roherdölen, allein mit dem Mittel der Destillation und mit modernen, chemischen Umwandlungsverfahren (1)

Bedarf entweder auf eine maximale Benzin- oder aber eine hohe Mitteldestillatausbeute fahren. Man kann dann im Sommer, wenn viel Benzin verlangt wird, auf die eine, im Winter, bei hohem Bedarf an leichtem Heizöl (Mitteldestillat), auf die andere Weise fahren.

Da die USA einen besonders hohen Benzinbedarf haben, sind Crackverfahren vor allem dort verbreitet.

Für Westeuropa sehr wichtig sind andererseits Verfahren zur Klopffestigkeitsverbesserung von (Schwer-) Benzinen, sogenannte *katalytische Reformverfahren*. Die wichtigsten Reaktionen sind dabei die Zyklisierung von Paraffinen, die Isomerisierung zu 6-Ring-Naphthenen und die Abspaltung von Wasserstoff unter Bildung von Aromaten. Je nach Einsatzmaterial und Betriebsbedingungen kann der Oktanzahlgewinn 20 bis 50 Einheiten betragen. Es werden heute eine große Zahl solcher Verfahren mit stationärem oder bewegtem Katalysator angewandt, der nur gelegentlich, periodisch oder kontinuierlich regeneriert wird. Als Katalysator dient häufig Platin (Platformen!), eventuell gemischt mit Rhenium, bei andern Verfahren auch Molybdän, Kobalt oder Chrom. Abb. 5 gibt das Schema eines sogenannten

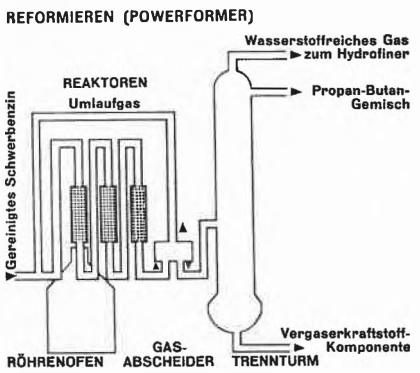


Abb. 5. Schema katalytisches Reformen mit stationärem Katalysator (Esso)



Abb. 6. Katalysatorbehälter (Reaktoren) eines Platformers (Shell Stanlow)

«Powerformers», Abb. 6 zeigt die Reaktoren eines «Platformers».

Der beim Reformen als Nebenprodukt entstehende Wasserstoff findet in den Raffinerien u. a. Verwendung zum besprochenen hydrierenden Cracken, vor allem aber zur *hydrierenden, katalytischen Nachbehandlung:* Hydrodesulphurization, Hydrotreating. Es sind dies Methoden, bei welchen die den primär entstehenden Produkten noch anhaftenden Verunreinigungen, wie Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen, durch ein mildes selektives, hydrierendes Cracken abgespalten, in H_2S, NH_3 und H_2O verwandelt und anschließend entfernt werden. Gleichzeitig können auch Spuren von Olefinen abgesättigt werden. Als Katalysator dienen Nickel-, Kobalt- oder Molybdänverbindungen. Abb. 7 zeigt das Schema eines solchen «Hydrofiners». Die Ansicht eines «Hydrotreaters/Hydrodesulphurizers» zur Vorbehandlung des Einsatzmaterials einer katalytischen Reformanlage ist Abb. 8 zu entnehmen.

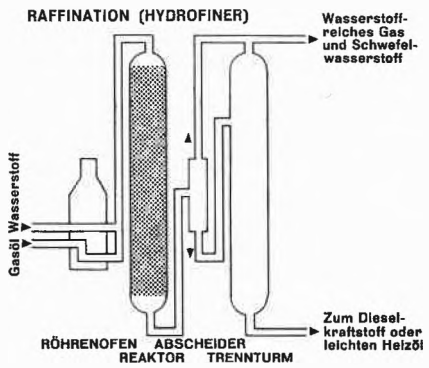


Abb. 7. Schema der hydrierenden Raffination (Esso)

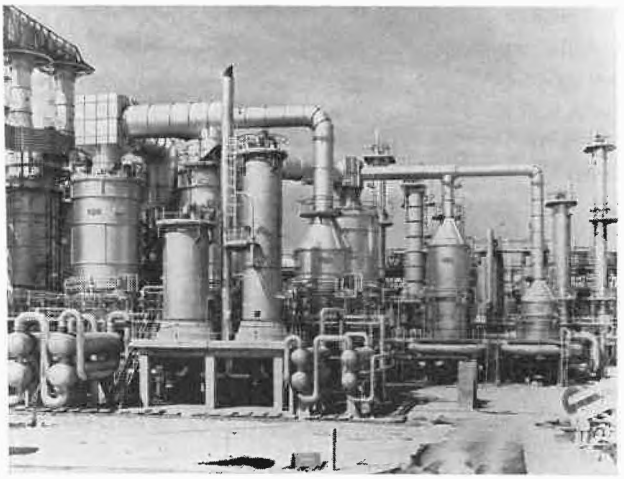


Abb. 8. «Hydrotreater» und «Hydrodesulphurizer» (Shell Berre)

Besonders großes Kopfzerbrechen bereitet heute den Raffinerien die *Herstellung eines genügend klopffesten und in Flüchtigkeit ausgewogenen Automobiltreibstoffs ohne* oder mit stark reduziertem Zusatz *bleihaltiger Klopfbremsen,* die man aus Umweltschutzgründen beanstandet.

Da die in den rohen Erdölen vorhandenen normalen Paraffine und Naphthene des Benzinbereiches nur relativ niedrige Oktanzahlen aufweisen und die wesentlich hochwertigere Benzinkomponenten liefernden Crackverfahren – wo vorhanden! – allein nicht ausreichen, muß der Oktanaufwertung ungenügend klopffester Komponenten vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Dabei spielen die erwähnten katalytischen Reformverfahren eine wichtige Rolle, vor allem wenn unter noch schwereren Betriebsbedingungen – mit entsprechendem Ausbeuteabfall! – gefahren wird. Doch können damit nur Automobiltreibstoff-Komponenten des mittleren Siedebereiches hergestellt werden, da die Aromaten, mit Ausnahme des Benzols, alle über 100 °C sieden. Gerade letzteres ist aber ebenfalls aus hygienischen Gründen unerwünscht.

Gute Automobiltreibstoffe müssen aber zur Vermeidung des Beschleunigungsklopfens auch klopffeste Leichtbenzine enthalten. Neben Crackbenzinen (Olefinen) kommen nur noch klopffeste Isoparaffine in Frage. Solche sind aber in den natürlichen Erdölen nur in ganz ungenügender Menge enthalten. Es hilft deshalb wenig, diese allein auf physikalischem Wege anreichern zu wollen. Die Lösung muß in sogenannten Alkylierungs- und Isomerisierungsverfahren gesucht werden.

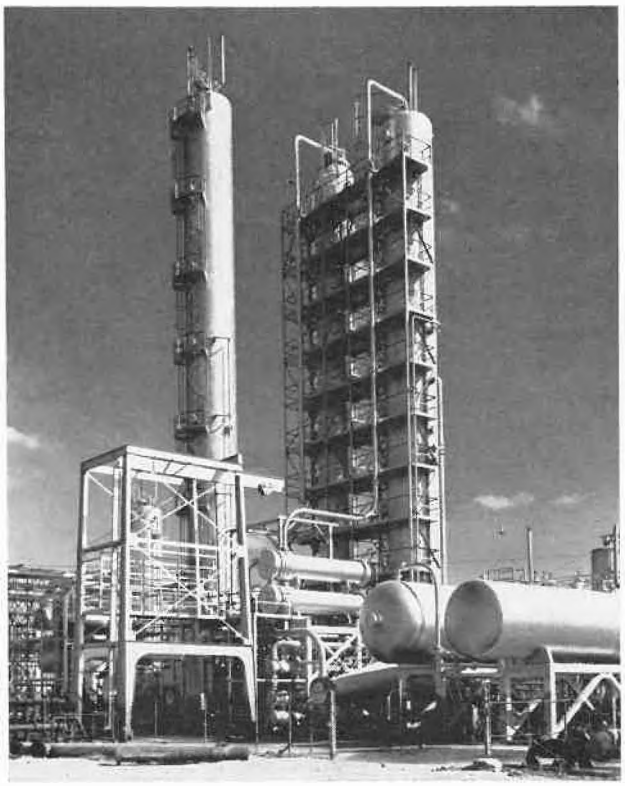


Abb. 9. Pentan-Isomerisierung (USA)

Unter *Alkylierung* versteht man in diesem Zusammenhang die Anlagerung von Isobutan iC_4 an ein niedriges Olefin (vom C_3 bis C_5), wie sie beim Cracken anfallen. Es entstehen dann klopffeste «Alkylate», aus iC_4 und $C_4^=$ vor allem Isooktane. Solche werden schon bisher zur Herstellung hochklopffester Flugbenzine verwendet und bilden einen Hauptbestandteil derselben. Nachdem der Kolbenflugmotor nun sukzessive von dem einen andern Treibstoff (Petrol) benötigenden Strahltriebwerk abgelöst wird, stehen solche Alkylate auch als Automobiltreibstoffkomponenten zur Verfügung. Als Katalysator für diese Anlagerung dienen konz. Schwefel- oder Fluorwasserstoffsäure.

Als weitere Möglichkeit bietet sich die *Isomerisierung*, d.h. die Umlagerung wenig klopffester, niedriger Normal-Paraffine (nC_5, nC_6) in die wesentlich klopffesteren Isoparaffine (iC_5, iC_6) an. Es kann damit eine Oktanaufwertung von 10 und mehr Punkten gepaart gehen. Wird das Verfahren mit der stereoselektiven Abtrennung der Isoparaffine und der Rückführung des unveränderten Anteils des Einsatzes kombiniert, lassen sich sehr hohe Ausbeuten erzielen. Isomerisierungsverfahren dienen auch zur Bereitstellung zusätzlichen Isobutans (iC_4) aus Normalbutan (nC_4) für die beschriebene Alkylierung. Als Katalysator für solche Prozesse dienen z.B. $AlCl_3$ oder ein Edelmetall (Pt). Abb. 9 zeigt eine Ansicht einer Pentan-Isomerisierungsanlage, die sich vor allem durch die hohen Fraktioniertürme zur Trennung von Normal- und Isopentan auszeichnet.

Wie man sich schließlich die *Eingliederung* solcher *chemischer* «Downstream»-*Verfahren in den Verarbeitungsprozeß einer modernen Raffinerie* vorstellt, ist dem Schema Abb. 10 zu entnehmen. Es stellt dies einen stark vereinfachten Vorschlag (2) dar, wie aus dem Erdöl ein Maximum an klopffestem, bleifreiem Autobenzin herzustellen wäre. Dabei werden fast alle Produkte der primären, atmosphärischen Destillation weiteren, vorzüglich chemischen Veredlungsprozessen unterworfen: das Leichtbenzin geht zur Isomerisierung, das Schwerbenzin zum katalytischen Reformer, das schwere und Vakuumgasöl zur katalytischen Crackanlage. Die beim Cracken entstehenden niedrigen Olefine werden, zusammen mit dem aus Rohöl isolierten (oder durch Isomerisierung aus

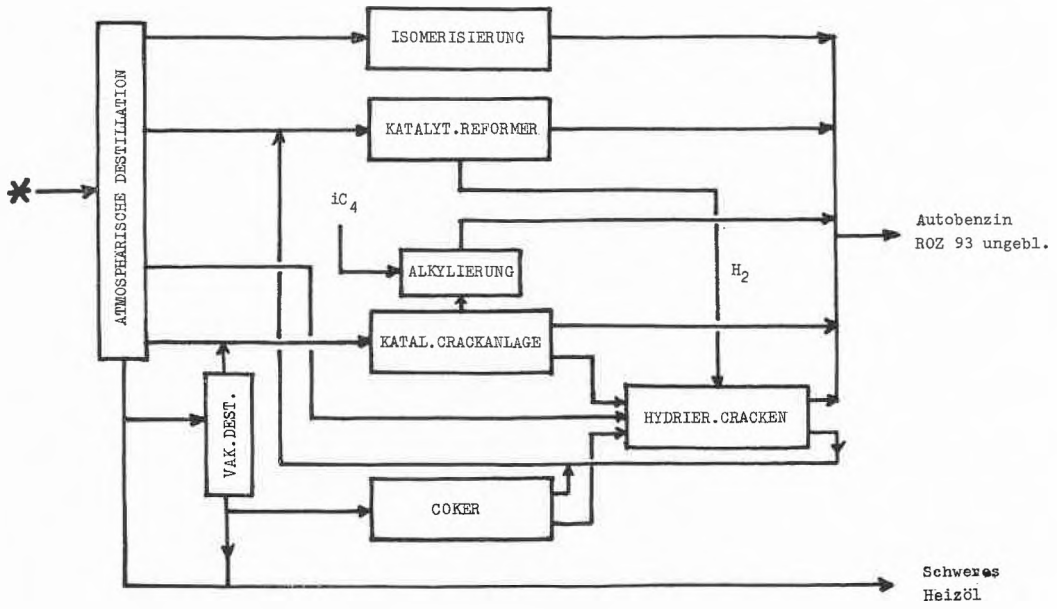


Abb. 10. Fließschema einer Raffinerie zur Herstellung eines Maximums an klopffestem, bleifreiem Autobenzin

nC_4 herzustellenden) Isobutan alkyliert. Das leichte Gasöl geht zusammen mit dem «Umlauföl» des katalytischen Crackers und der Gasölproduktion des «Cokers» zum hydrierenden, katalytischen Cracken. Die Vakuumdestillation des atmosphärischen Rückstandes liefert einen eingedickten Vakuumrückstand, der dem «Coker» zugeführt wird; er kann auch als Komponente für schweres Industrieheizöl verwendet werden. Das dargestellte Schema ist besonders auf den amerikanischen Markt zugeschnitten. Für Westeuropa müßte neben Benzin wesentlich mehr Gasöl (leichtes Heizöl) produziert werden. Man würde deshalb weniger weitgehend cracken.

Alles in allem ist aber wohl ersichtlich, daß chemische Aufarbeitungsverfahren künftig eine noch wesentlich größere Bedeutung erlangen werden.

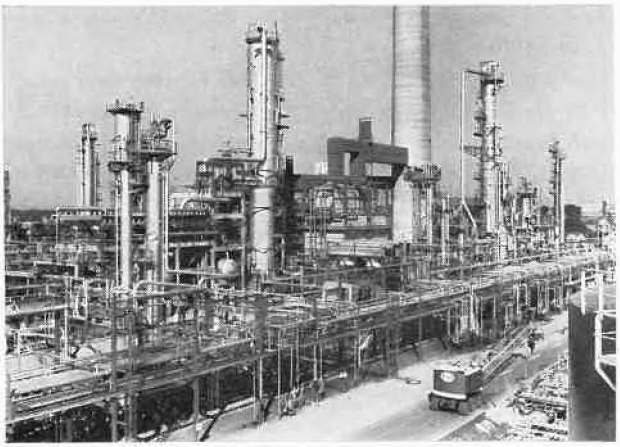


Abb. 11. Übersicht einer modernen Raffinerie (Esso Hamburg)

Literatur

(1) *BP Statistical Review of the World Oil Industry 1973.*
(2) *Hydrocarbon Processing*, September 1971.

Umweltschutzmaßnahmen in einem petrochemischen Betrieb am Beispiel der Benzinspaltanlage der Lonza AG

Von A. M. Egger und E. Widmer*

Zusammenfassung

Am Beispiel der Benzinspaltanlage der Lonza AG, Werk Visp, wird gezeigt, wie vielfältig die Umweltprobleme einer petrochemischen Anlage sind und auf welche Weise sie gelöst wurden. Die spezifischen Probleme erfordern vielfach eigene Entwicklungen sowohl von Verfahren, wie apparativen Einrichtungen. Bei der Planung der Produktionsanlagen ist es selten möglich alle Umweltprobleme zu erfassen, so daß ständige Verbesserungen sich aufdrängen. Die Wichtigkeit einer sorgfältigen Bedienung und Wartung auch der Umweltschutzanlagen wird hervorgehoben.

Einleitung

Die Benzinspaltanlage der Lonza** erzeugt als Hauptprodukte Acetylen, Äthylen und Wasserstoff durch eine Hochtemperaturpyrolyse von Leichtbenzin. Als Nebenprodukte treten auf: Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Methan, Äthan, gesättigte und ungesättigte C_3 bis C_{10}-Kohlenwasserstoffe und höhermolekulare paraffinische und aromatische Verbindungen bis Teer und Polymere. Als Hilfsstoffe werden verwendet: Gasöl als Waschmittel für Teer und Polymere; leichte KW-Fraktionen, Methanol und Aceton als Absorptionsmittel, Ammoniak flüssig und in Lösung für die Absorptionskälteanlage und für die Kohlendioxid-Wäsche; Emulgier- und Fällungsmittel sowie Korrosionsinhibitoren.

Das Verfahrensprinzip kann an sich schon als umweltfreundlich bezeichnet werden, indem alle produktenthaltende Ströme in den Prozeß zurückgeführt, die Nebenprodukte zum Teil isoliert und verwertet und die gesamte Konzeption auf optimale Wärmerückgewinnung ausgelegt ist. Der durch Kühlwasser abgeführte Wärmeanteil beträgt nur 22 % des Gesamtenergie-Einsatzes.

Diese Rückführungen und Verwertungen werden hier nicht als Umweltschutzmaßnahmen betrachtet, da sie primär für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens unerläßlich sind.

Demnach werden nachfolgend nur solche Maßnahmen beschrieben, die vornehmlich aus umweltbedingten Überlegungen getroffen wurden. Ausgeklammert sind ebenfalls die innerbetriebliche Arbeitshygiene und der Unfallschutz.

Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft

Das Ziel ist die weitgehende Vermeidung der Emissionen an Schadstoffen.

Das Ergebnis ist zufriedenstellend: Der Ausstoß an Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Lösungsmitteln beträgt bei Normalbetrieb nur 3 kg/h als Kohlenstoff ausgedrückt. Für Ammoniak und Schwefelverbindungen konnte die Geruchsschwelle am Austritt der Kamine unterschritten werden.

* A. M. Egger, E. Widmer, Lonza AG, Werk Visp

** Die Benzinspaltanlage der Lonza, A. M. Egger und R. Brändli, *Chimia 26* (1972) 586–9.

Abgassammelleitungen und Fackeln

Bei der Planung wurden bereits zwei unabhängige Fakkelsysteme vorgesehen.

Die Anfahrfackel dient dem kurzzeitigen Ausstoß der Crackgase während des Zündvorganges. Sie leistet 10000 Nm^3/h und hat eine Höhe von 42 m. Die Zündung erfolgt fernbedient mittels Kletterflamme und Pilotbrenner. Die Anfahrgase haben bezüglich O_2-Gehalt wechselnde Zusammensetzung. Gezündet wird erst nach Erreichen eines vorgegebenen Sauerstoffwertes, der mittels eines paramagnetischen Sauerstoffanalysators kontinuierlich überwacht wird. Bedingt durch die Verzögerung des Analysators werden während einigen Minuten unverbrannte Crackgase ausgestoßen. Da dieser Ausstoß aus Sicherheitsgründen nicht zu vermeiden ist, müssen die meteorologischen Verhältnisse bei der Festlegung des Zündzeitpunktes mitberücksichtigt werden.

Die Betriebsfackel oder Dauerfackel dient dem Ausstoß aller Abgasüberschüsse. Sie ist mit einer Wassersperre kleiner Tauchung ausgerüstet, die auch große Gasmengen verkraftet und sicher sperrt. Die Fackelhöhe beträgt 43 m, der Brennkopf wurde von der Firma John Zink geliefert, eine Dampfmischdüse erlaubt die rußfreie Verbrennung selbst von Acetylen. Für Rohgas hat sie eine Leistung von 20000 Nm^3/h bei etwa 200 mm WS Druckabfall. Die stetig brennenden Pilotflammen gewährleisten die sichere Zündung der ausgestoßenen Gase bei allen Windverhältnissen.

Dieses Fackelsystem ist in zwei Leitungskollektoren unterteilt (Abb. 1). Überschußgase aus Puffergasometer,

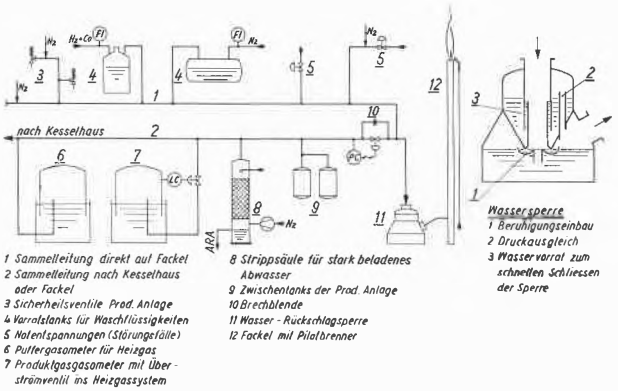


Abb. 1. Abgasverwertung oder Vernichtung

Entspannungsgase aus Waschkreisläufen und Strippgase von Abwasserreinigungsanlagen werden in einem Kollektor gesammelt und im Kesselhaus verfeuert. Bei zu großem Angebot, z. B. bei Störungen im Kesselhaus oder in der Benzinspaltanlage wird der Druck im Kollektor über die Fackel abreguliert. Der zweite Kollektor sammelt die sporadisch auftretenden Abgase, insbesondere alle Abgänge der Sicherheits- und Abblaseventile, sowie sämtliche Abdeckgase der Lösungsmittel-Lagerbehälter. Er mündet direkt auf die Fackel. Am Kollektorenende sowie an den Enden der Verzweigungen wird zur Verhütung von Rückströmungen mit einer gemessenen Inertgasmenge gespült. Jede Lagerbehältergruppe ist mit einem geeigneten Gas überdeckt, das mengenmäßig auf die Größe des Behälters und die Schwankungsbreite des Niveaus abgestimmt ist, und dessen Zusammensetzung bezüglich Löslichkeit und Nebenwirkungen ausgewählt wurde.

Damit sind die Abgase mit wenigen Ausnahmen erfaßt und der Verfeuerung zugeführt. Die Kondensate der Fackelsysteme fließen über beheizte Leitungen in einen Trenn- und Sammeltank. Die wäßrige Schicht wird dem Schmutzwasser beigegeben, die Kohlenwasserstoffschicht zur Verfeuerung den übrigen Abfallölen zugemischt.

Eine Gruppe von heißen Prozeßtanks kann diesem System nicht angeschlossen werden. Bei der Entspannung dieser heißen Kondensate entweicht neben Kohlenwasserstoffen viel Wasserdampf, der die Kondensatabstreifungen der Fackelleitungen belasten würde. Da entsprechend der hohen Temperatur sehr wenig leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe gelöst sind, eignet sich ein Kondensationssystem sehr gut für die Reinhaltung der Luft. Die Behälter sind über eine Sammelleitung und einen Rückflußkondensator entlüftet, so daß Wasserdampf und KW-Dämpfe gemeinsam kondensieren und die Inertgase entweichen. Die Emission an Kohlenwasserstoffen kann damit von 12 kg C/h unter 1 kg C/h gesenkt werden.

Spezifische Abgasreinigungen

Ein bei der Planung nicht voraussehbares Abgasproblem war die Geruchsbelästigung durch Schwefelverbindungen im Kohlendioxid. Das Kohlendioxid wird aus dem Rohgas durch eine Wäsche mit ammoniakalischen Lösungen entfernt und durch Erwärmen die Lösung wieder regeneriert. Vielfach sind Leichtbenzine mit erhöhten Schwefelgehalten zu verarbeiten. Im reduzierenden Reaktionsablauf wird der Schwefel vornehmlich zu Schwefelwasserstoff, Schwefeloxisulfid und Merkaptanen umgesetzt. Diese werden zum großen Teil in der Waschlösung absorbiert und während der Regenerierung mit dem Kohlendioxid ausgestoßen. Der Gesamtschwefelgehalt des Kohlendioxids beträgt 10 bis 20 ppm und stellt bei einem Ausstoß von 4000 Nm^3/h CO_2 ein Umweltproblem dar. Die Geruchsschwelle wird nach U.S. Department of Health angeführt zu 0,77 ppm für H_2S und 0,072 ppm für Äthylmerkaptan. Es wurde ein Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle entwickelt. Der Einbettadsorber gestattet die periodische Teilerneuerung der Kohle während des Betriebes (Abb. 2). Die Betriebsdaten sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Spezifisch für unsere Entwicklung sind: die Erhöhung der Durchbruchsbeladung durch periodische Aufgabe von neuer und gleichzeitigem Abzug von vollbeladener Kohle und die Erhöhung der Beladung durch kontinuierliche Oxi-

dation eines Teiles der Schwefelverbindungen zu elementarem Schwefel. Dies wird durch Zugabe kleiner Sauerstoffmengen und durch relativ hohe Temperatur erreicht. Die Temperaturerhöhung verhindert zudem die Kondensation von Wasserdampf und Ammoncarbonaten.
Eine Regenerierung der Kohle wurde als unwirtschaftlich betrachtet. Der Ammoniakausstoß (in Form von Ammoncarbonat-Ärosolen) konnte durch Verbesserung der Kühlung, Intensivierung der Flüssigkeitsbelastung und Einbau eines Demisters in der Vorwäsche um 90%, d.h. auf 1 kg NH_3/h gesenkt werden.

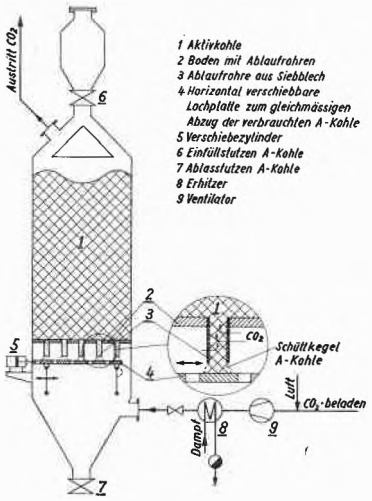


Abb. 2. Aktivkohle-Adsorber

Tabelle 1. Desodorierung von Kohlendioxid mit Aktivkohle

Füllgewicht des Adsorbers	4 to
Aktivkohlequalität	Desorex K (Lurgi)
Belastung des Adsorbers	1 Nm^3/h kg
Durchschnittliche H_2S-Konzentration Eintritt	10 ppm S als H_2S
Konzentration Austritt	< 1 ppm S als H_2S (Geruchsfrei)
Druckabfall des Bettes	300 mm WS
S. Beladung der verbrauchten Kohle	10%
Kohleverbrauch	5 to/Jahr

Die ganze Apparatur befriedigt in Funktion und Wirkung vollauf, das geruchlose Kohlendioxid entweicht in die Atmosphäre.
Ein unangenehmer Grundgeruch entsteht durch Leckverluste von Wasch- und Rückstandsölen. Die Leckverluste der Pumpenstopfbüchsen konnten drastisch vermindert werden durch Umbau auf mechanische Wellenabdichtungen. Wegen des stark verschmutzten, zum Teil feststoffführenden Fördermediums konnten in einigen Fällen erst nach langen Versuchen optimale Lösungen gefunden werden. Desweitern kann durch sauberes Arbeiten bei Probenahme und Abschlämmung und durch periodische Reinigung der Tanktassen ein wesentlicher Beitrag zur Verminderung dieses Grundgeruches geleistet werden.

Maßnahmen zur Reinhaltung des Wassers

Eine zentrale Abwasserreinigungsanlage für das ganze Werk, gemeinsam mit den kommunalen Abwässern, ist im Baustadium. Damit ist das Ziel für die einzelnen Betriebe gesteckt: Verringerung der hydraulischen Last und der Schmutzlast durch betriebliche Maßnahmen, und Vorreinigung der stark verschmutzten Abwässer durch spezifische Methoden.
Die großen Wasserverbräuche der Benzinspaltanlage bedingten bereits bei der Planung eine Aufteilung der Abwasserkanalisationen, nach Verschmutzungsgrad und Verschmutzungsgefahr.

- Die Meteorwässer und Kühlwässer werden direkt in einen öffentlichen Entwässerungskanal geführt, der nach 2,5 km in die Rhone mündet. Der Abflußkanal weist einen erheblichen Fischbestand auf, der geschützt werden muß. Damit ist abgesehen von der Abwasserqualität auch die maximale Kühlwassertemperatur gegeben.
- Die leicht verschmutzten oder gefährdeten Abwässer werden direkt zwei alternativ beaufschlagten Ausgleichs, Sedimentations- und Absetzbecken zugeführt. Die Abläufe der Becken gehen zur zentralen Abwasserreinigungsanlage. Die Menge soll möglichst niedrig sein, die Qualität soll den vorgegebenen Leistungsanteil der zentralen Abwasserreinigung nicht überschreiten.
- Die ölhaltigen oder ölgefährdeten Abwässer werden von Öl befreit und den Schmutzwasserbecken zugeführt. Das abgeschiedene Öl und der Schlamm werden im Kesselhaus verfeuert.
- Die Auffangtassenabläufe werden gesammelt in eine Auffanggrube geleitet, die nur mit schriftlicher Bewilligung des Abwasserlabors, evtl. nach vorheriger Behandlung oder in vorgeschriebener Zeit, in das Schmutzwasser abgepumpt wird.
- Die stark beladenen Abwässer werden einzeln vorgereinigt und dann dem Schmutzwasser zugeführt.

Die einzelnen Kanalisationen insbesondere die Schachtgitter und Deckel sind farbig gekennzeichnet, so daß bei Abwasserunfällen sofort erkannt wird, welches System betroffen ist.

Der Schutz des Kühlwasserkanals

Es hat sich bald gezeigt, daß die geplanten Maßnahmen zum Schutz des Abflußkanals ungenügend waren. So mußten eine Großzahl von Meteorwasserabläufe an das Schmutzwassernetz angeschlossen werden, um gefährdete Zonen auch außerhalb der Anlagen und Tanktassen abzusichern. Gegen Ölunfälle soll der Ölfang wirken, und zur Bekämpfung von Ausbrüchen löslicher Medien ist eine fernbediente Schleuse eingerichtet. Die einzelnen Ablaufstränge sowie der Sammelkanal sind mit regi-

strierenden *p*H-Metern überwacht, die Alarme werden in die Meßwarte signalisiert.
Die Kühler für Öl und ölhaltige Medien inklusive Kompressorenkühler sind an einen geschlossenen Kühlkreislauf mit Rückkühltürmen angeschlossen, so daß von dieser Seite keine Abwassergefährdung besteht.
In Kühlsystemen großer Leistung wie sie z.B. für die Absorptionskälte-Anlage notwendig sind, wird der Vorteil des kalten Rhonewassers weiterhin genutzt.
Ein geschlossener Kühlwasserkreislauf wird in 4 Plattenwärme-Austauschern, bei einer mittleren Temperaturdifferenz von 5 °C, einer Leistung von $10 \cdot 10^6$ kcal/h und einem Wärmeübergangskoeffizienten von 2400 kcal/m² h °C mit Rhonewasser rückgekühlt.
Das Kreislaufwasser enthält Korrosionsinhibitoren und ist *p*H überwacht.
Die Abflußmenge in den Kühlwasserkanal beträgt 4000 m³/h mit einer mittleren Temperatur von 17 °C.
Durch diese Maßnahmen ist der Kühlwasserkanal wirksam geschützt. Die natürliche Population von 30 bis 40 Forellen, in den 300 m Kühlwasserkanal im Innern des Areals, stellt die beste Endkontrolle der Wasserqualität dar.

Die Kontrolle des Schmutzwassers

Es handelt sich um leicht verschmutzte Abwässer oder Abläufe von Einzelreinigungsanlagen. Sie werden nach Durchlaufen des Ausgleichsbeckens der zentralen Abwasserreinigung mit biologischer Stufe zugeführt. Die Kontrolle erfolgt durch kontinuierliche *p*H-Registrierung und visuell auf Ölfilmbildung. Periodische Analysen vervollständigen die Kontrolle. Eines der Becken ist stets leer, so daß bei Ausbrüchen, das stark verschmutzte Abwasser während 10 Stunden gesondert erfaßt werden kann. Es wird nach Bedarf behandelt, oder zeitlich verzögert, der zentralen Reinigungsanlage zugeteilt. Die Becken werden periodisch entschlammt. Die Schmutzwassermenge beträgt im Mittel 80 m³/h. Die durchschnittliche Analyse weist folgende charakteristische Werte auf:

*p*H-Wert	6,5–7,5
Gesamt-N	46 mg/l
Gesamt-P	4 mg/l
CSB	435 mg/l

Die Vorreinigung von ölgefährdeten Abwässern

Alle Öl führenden Anlageteile stehen in dichten Betontassen, ihre Abwässer werden in drei Gravitationsabscheidern vorgereinigt, bevor sie dem Schmutzwasser zugeführt werden. Die zwei ersten Abscheiderstufen sind Eigenentwicklungen, der dritte ist ein Passavant Öl- und Schlammabscheider mit Räumer.
Spezifisch für die zwei ersten Abscheider ist das aus Erfahrung angewendete Prinzip: das Öl vor den Pumpen möglichst weitgehend zu entfernen, um Emulsionsbildung zu vermeiden. Die so behandelten Abwasser weisen ähnliche Analysenwerte auf wie die Schmutzwasser. Die Ölschichten werden gesammelt und verfeuert, ebenso der Schlamm (Abb. 3).

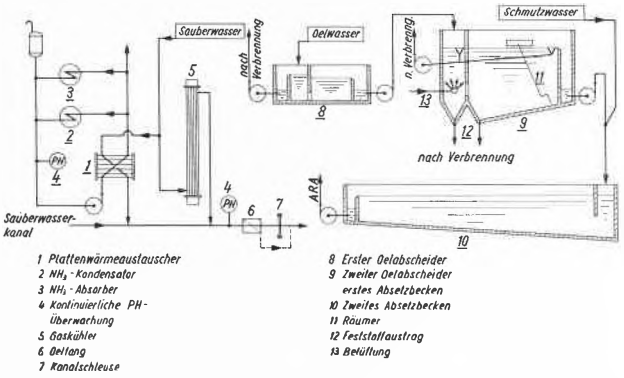


Abb. 3. Abwassersysteme

Die Abläufe der Tassen aller übrigen Anlagen und Tanklager gelangen in die Auffanggrube. Das Auspumpen erfolgt unter Kontrolle des Kaderpersonals und nur mit schriftlicher Bewilligung des zentralen Abwasserlabors. Es handelt sich im Normalfall um Meteorwasser, das aber im Störungsfalle Überläufe von Wasch- oder Lösungsmittel enthalten kann.

Die Vorbehandlung stark verschmutzter Abwässer

Stark verschmutzte Abwässer werden vorteilhaft direkt in der Anlage spezifisch vorbehandelt. Es sollen zwei Beispiele angeführt werden. Bei der Kompression des Rohgases fallen 10 m³/h Kondensate und Stopfbüchsensperrwasser an. In kontinuierlich arbeitenden Trenngefäßen werden diese Kondensate entspannt, die Entspannungsgase in den Prozeß zurückgeführt, die Ölschicht abgetrennt und der Aromatengewinnung zugeleitet. Die Wasserschicht enthält als charakteristische Verunreinigung 100 ppm Benzol, 70 ppm Toluol und einige ppm Styrol und Phenylacetylen.
In einer Gegenstromsäule wird die Wasserschicht nach Vorwärmen auf etwa 50° mit Stickstoff gestrippt. Die Abgase gehen über das bereits beschriebene Fackelsystem zur Verfeuerung ins Kesselhaus. Das Wasser wird dem Schmutzwasser zugemischt mit folgenden Gehalten: Benzol < 20 ppm, Toluol < 20 ppm.
Das Quenchen des Rohgases am Austritt der Cracker (Abschrecken durch Wassereindüsen) erfolgt durch einen Wasserkreislauf in dem sich Teerpartikel anreichern. Diese werden durch Zusätze in Emulsion gehalten. Durch eine Abschlämmung wird der Teergehalt geregelt. Zu hohe Gehalte führen zu Belagsbildungen in den Kreisläufen. Das Abschlämmwasser wird nach *p*H-Wert-Einstellung, und Fällung mit anionenaktiven Polyelektrolyten, sedimentiert. Das klare Überlaufwasser gelangt in das leicht verschmutzte Abwasser, der

Schlamm wird durch Räumer kontinuierlich ausgetragen und im Kesselhaus verfeuert. Der Schlamm enthält im Mittel 10 bis 20 % Feststoffe, ist pumpbar und aschearm, was für die Verfeuerung in einem Wasserrohrkessel Bedingung ist. Das vorgereinigte Wasser hat einen CSB von 400 mg/Liter (Abb. 4).

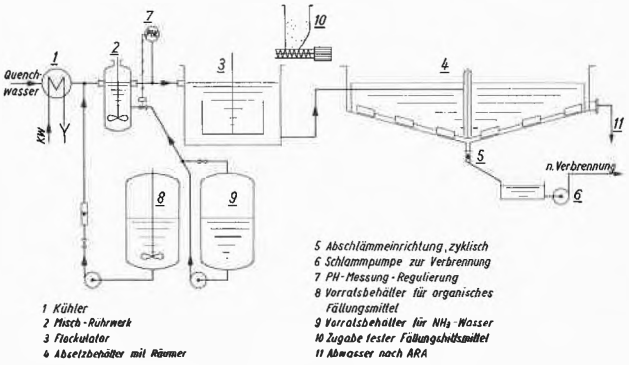


Abb. 4. Quenchwasser-Grobreinigung

Die Abfallbeseitigung

Als Abfälle treten in der besprochenen Anlage Rückstandsöle, Öl-Wasser-Emulsionen, Schlämme und feste Teerkrusten auf. In Trenngefäßen werden die Rückstandsöle sedimentiert; Wasser, Emulsionen und Feststoffe werden als Sumpf abgezogen und getrennt behandelt. Das relativ saubere Öl wird im zentralen Kesselhaus ohne allzugroße Schwierigkeiten verfeuert. Das Sumpfprodukt dieser Trenngefäße wird mit den übrigen Abfällen insbesondere den Emulsionen und Schlämmen aus den Ölabscheidern und dem Schlamm aus der Quenchwasserfällung vereinigt. Die Homogenisierung erfolgt mit einer Mahl- und Emulgierpumpe eigener Entwicklung. Zugemischt werden ferner die Teerkrusten nachdem sie zerkleinert und mit einer ähnlichen Mahl- und Emulgierpumpe in Wasser aufgeschlämmt wurden. Die kontinuierliche Wasserbestimmung, auf dem Prinzip der dielektrischen Messung beruhend, erlaubt eine optimale Dosierung der verschiedenen Abfälle. Die Mischung mit

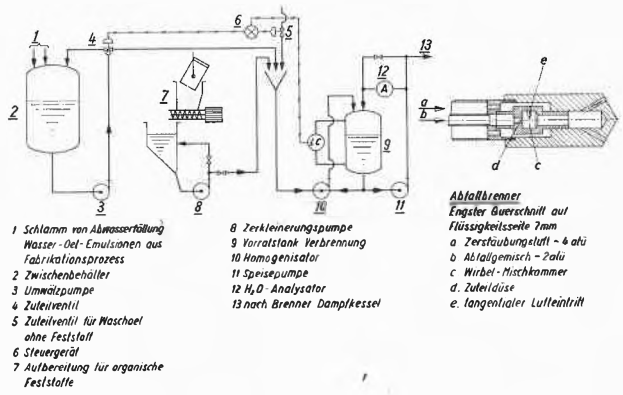


Abb. 5. Abfallverbrennung

vorzugsweise 30 bis 50 % Wassergehalt wird in einem speziell für Abfallvernichtung eingerichteten Wasserrohrkessel verfeuert. Der Kessel ist mit einem Brenner eigener Konstruktion bestückt und zusätzlich mit einem Stützbrenner versehen. Die Dampfproduktion des Kessels beträgt 12 t/h und die Rauchgase sind ruß- und aschefrei. Der Kessel weist nach mehrjährigem Betrieb keine übermäßigen Korrosionen auf (Abb. 5).

Lärmschutzmaßnahmen

Um den Rahmen dieses Artikels nicht zu sprengen, wird wie in den vorangehenden Kapiteln, auf die Erläuterung innerbetrieblicher Maßnahmen verzichtet. Es wird somit nur auf die Probleme des Umgebungslärmes eingegangen. Die großen Gasfördermengen, die relativ hohen Drücke (bis 200 atm) und die große Zahl Verdichter führte zwangsweise zu einem Lärmproblem. Vor allem handelt es sich in dieser Betrachtungsweise um Dauerlärm, der die nähere oder weitere Umgebung belästigen könnte. Die Probleme waren mannigfaltig und häufig nur unter Beizug von Spezialisten zu lösen. Soweit möglich sind die Schwingungen an Kolbenkompressoren in Zusammenarbeit mit den Lieferanten gedämpft worden, durch Änderung von Leitungsführungen, Einbau von Blenden oder Pufferbehältern. Bei schnellaufenden Maschinen mußte in Einzelfällen eine Einkapselung erfolgen, und viele Rohrleitungen sind mit Schallisolationen versehen worden.

Ein gewisser Erfolg ist unverkennbar. In den Randzonen des Areals, die sich in einer Entfernung von 200 bis 250 m vom Zentrum der Anlage situieren, werden Schallpegel von 52 bis maximal 68 dBA gemessen.

Die nächstgelegenen Wohnzonen sind etwa 750 m vom Areal entfernt, Schallpegelmessungen ergaben Mittelwerte von 53 dBA.

Das Lärmproblem wird weiter bearbeitet.

Schlußfolgerungen

Wiederverwendung, Verwertung und gefahrlose Vernichtung von Nebenprodukten sind für die Grundstoffchemie, bedingt durch die großen Materialumsätze, seit langem selbstverständliche Tätigkeiten.

Die berechtigten Forderungen nach vermehrtem Umweltschutz verlangen auch für diese Industrien die Verfeinerung altbewährter und die Anwendung neuer Techniken. Die Probleme sind vielfach sehr spezifisch und bedingen eigene Entwicklungen. Trotz Planung und Voraussicht sind akzidentelle Ausbrüche von Schad- oder Geruchsstoffen immer wieder möglich, so daß ständig neue Maßnahmen zu deren Verhütung getroffen werden müssen. Die besten und aufwendigsten Umweltschutzmaßnahmen sind auf die Dauer ungenügend, wenn sie nicht von den Betreibern als Teil der Produktionsanlagen betrachtet und mit gleicher Sorgfalt betrieben, gewartet und verbessert werden.

4. Schweizerisches Treffen für Chemie

Im Rahmen dieses Treffens veranstalteten die Schweizerische Chemische Gesellschaft und der Schweizerische Chemiker-Verband eine Vortragsreihe zum Thema «Flüssig-Chromatographie». Die Vorträge sind nachstehend wiedergegeben. Ihnen folgte unter der Leitung von Prof. Dr. J. F. K. Huber, Wien, eine lebhafte Diskussion, an der sich neben Wissenschaftern auch Instrumentenhersteller beteiligten.



Trägermaterialien für die Säulenflüssigchromatographie – ein Überblick über den heutigen Stand*

Von K. Unger**

Summary

The column performance in liquid chromatography depends strongly on the properties of the support and on the quality of the column packing. In order to obtain highly efficient columns two main types of supports has been developed: small porous particles in the 5 to 10 μm size range and porous layer beads, having a particle size of 30 μm and a thickness of the porous layer of $\sim$1 μm. The small porous particles were packed efficiently in columns by means of the balanced-density-slurry-technique. Porous layer beads, however, were packed using the tap-fill-method. The performance of packed columns can be easily controlled by means of the $H=f(u)$ curve and the permeability K. For the different modes of column liquid chromatography supports with defined properties with respect to their pore structure and their chemical composition of the surface ar necessary.

1. Bedeutung der Trägermaterialien für die Säulenflüssigchromatographie

Ziel der Säulenflüssigchromatographie ist die Entwicklung trennwirksamer Kolonnen, mit denen eine minimale Bandenverbreiterung erreicht wird. In chromatographischen Kenngrößen ausgedrückt bedeutet das, daß eine Kolonne eine minimale Bodenhöhe H und eine maximale Anzahl von effektiven Böden pro Zeiteinheit N_{eff}/t aufweisen soll. Die Bodenhöhe H ist in starkem Maße von den Eigenschaften des verwendeten Trägermaterials sowie von der Qualität der Kolonnenpackung abhängig[1, 2]. Die Theorie der Flüssigchromatographie gibt uns Hinweise, welche Maßnahmen zu ergreifen sind, um Trägermaterialien bzw. Kolonnen mit optimalen Trenneigenschaften zu entwickeln.

Um den Beitrag der konvektiven Durchmischung in der mobilen Phase an der Bodenhöhe gering zu halten, sollen kleine, regelmäßig geformte Teilchen in enger Korngrößenverteilung eingesetzt werden, die eine dichte und homogene Kolonnenpackung ergeben. Der Stofftransport der gelösten Komponenten in der mobilen Phase kann durch sehr kleine Kornzwischenräume in der Pakkung verbessert werden. Auch das ist wiederum nur durch die Verwendung kleiner Teilchen möglich. Zur Förderung des Stoffaustauschvorgangs im porösen Korn ist es erforderlich, daß der Anteil an stehender mobiler Phase möglichst gering gehalten wird und die stationäre Phase gut zugänglich ist. Dies kann auf zweierlei Weise realisiert werden:

- durch den Einsatz sehr kleiner, durch und durch poröser Teilchen mit Durchmessern von 5 bis 10 μm,
- durch den Einsatz beschichteter Teilchen mit Durchmessern von 30 bis 40 μm, die aus einem nicht porösen Kern und einer dünnen porösen Schicht bestehen.

Für die Kinetik des Stoffaustauschs im porösen Korn ist aber nicht nur die Porentiefe, sondern auch die Porenweite bzw. die Porengrößenverteilung von entscheidender Bedeutung.

Die Qualität der Kolonnenpackung wird einmal bestimmt durch die Geometrie der Teilchen des Trägermaterials und durch ihre Größenverteilung, zum anderen durch das benutzte Packungsverfahren. Eine gut gepackte Kolonne soll nicht nur eine maximale Trennwirksamkeit, sondern auch eine hohe Permeabilität besitzen.

* Auszug aus einem Vortrag, der anläßlich der ILMAC am 12. September 1974 in Basel gehalten wurde.

** Prof. Dr. Klaus Unger, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule, Hochschulstraße 4, D-61 Darmstadt

Neben der Trennwirksamkeit beeinflußt das Trägermaterial auch die Selektivität, die Belastbarkeit und die Stabilität der Kolonne.
In den letzten fünf Jahren wurden neue trennwirksame Trägermaterialien für die Säulenflüssigchromatographie entwickelt. Die vorliegende Arbeit soll einen kurzen Überblick über den heutigen Entwicklungsstand geben[3].

2. Charakterisierung von Trägermaterialien

Das derzeitige Angebot an Trägermaterialien für die Säulenflüssigchromatographie ist äußerst vielfältig und oft für den, der eine Auswahl treffen soll, verwirrend. Hinzu kommt, daß umfassende Angaben über die Produkte vielfach fehlen und somit ein Vergleich ihrer Leistungsfähigkeit erschwert ist. Es soll deshalb zunächst der Versuch gemacht werden, allgemeingültige Kriterien zur Charakterisierung der verschiedenen Typen herauszuarbeiten und auf signifikante Unterschiede hinzuweisen. Im Abschnitt 4 bis 7 werden dann detailliert die Trägermaterialien besprochen, die bei den einzelnen Verfahren der Säulenflüssigchromatographie verwendet werden.

2.1. *Chemische Zusammensetzung von Trägermaterialien* (siehe Tabelle 1)

Von ausschlaggebender Bedeutung für den Einsatz von Trägermaterialien in der Chromatographie ist ihre chemische Zusammensetzung. Sie bestimmt in erster Linie die mechanische, thermische und chemische Stabilität des Trägers und im weiteren Sinne auch seine chromatographische Selektivität.

Tabelle 1. Einteilung der Trägermaterialien nach ihrer chemischen Zusammensetzung

anorganische	organische
Siliciumdioxid	vernetzte Polymergele auf der Basis von
Kieselgur	
Diatomeenerde	
poröse Gläser	Styrol-Divinylbenzol
synthetisches SiO_2	Acrylamid
Aluminiumoxid	Vinylacetat
Magnesiumoxid	Sacchariden
Magnesiumsilikat	
Aktivkohle	

Im Laufe der letzten fünf Jahre haben sich in zunehmendem Maße Träger auf der Basis anorganischer Oxide, vor allem Siliciumdioxid, gegenüber den klassischen organischen Polymergelen durchgesetzt. Dies gilt insbesondere für die Adsorptions- und Verteilungschromatographie. In der Ionenaustausch- und Gelpermeationschromatographie werden dagegen noch vorwiegend organische Polymergele verwendet. Die Vorteile der anorganischen Materialien liegen auf der Hand: Sie besitzen ein mechanisch stabiles und nicht quellbares Gerüst. Sie sind in Form sehr kleiner Teilchen verfügbar. Ihre Hohlraumstruktur kann in weiten Bereichen reproduzierbar gesteuert werden. Die chemische Zusammensetzung ihrer Oberfläche läßt sich durch eine entsprechende Modifizierung verändern, wobei bezüglich der Variabilität der funktionellen Gruppen vorzugsweise Organogruppen eingeführt werden.
Dies hat zur Entwicklung von Trägern geführt, die aus einer porösen anorganischen Matrix bestehen, an die mono- bzw. polymolekulare Schichten mit organofunktionellen Gruppen chemisch oder physikalisch gebunden sind[4]. Auf diese Weise lassen sich stationäre Phasen mit abgestufter Polarität bzw. spezifischer chromatographischer Selektivität herstellen. Aufgrund zahlreicher Untersuchungen hat sich aber gezeigt[5], daß die durch eine Oberflächenmodifizierung erhaltenen Produkte je nach Reaktionsführung multifunktionell bezüglich der eingeführten oberflächenständigen Gruppen sind und daß es schwierig ist, solche Produkte reproduzierbar in ihren Oberflächeneigenschaften zu erhalten. In einigen Fällen wird auch eine Abnahme der Trennwirksamkeit durch die Modifizierung beobachtet.

2.2. *Geometrie der Teilchen*

Je nach der Teilchengeometrie lassen sich zwei Typen unterscheiden:

- durch und durch poröse Teilchen, die entweder kugelförmig oder als gebrochene Körner vorliegen,
- beschichtete Teilchen, mit einem nichtporösen Kern und einer dünnen porösen Schicht (porous layer beads).

Poröse anorganische Trägermaterialien wie Siliciumdioxid sind sowohl in Form sphärischer Teilchen als auch in Form gebrochener Körner verfügbar. Vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, daß sphärische Teilchen eine reproduzierbarere Packung der Kolonne mit besserer, d.h. höherer Permeabilität ergeben, als nichtsphärische[6].
Porous layer beads sind in Teilchengrößen mit $\overline{dp} \sim 30\,\mu m$ im Handel. Der mittlere Durchmesser der porösen Schicht $\overline{ds}$ variiert im Bereich von 0,5 bis 2,0 μm. Als nichtporöses Grundmaterial werden Glaskugeln benutzt. Die poröse Schicht besteht aus Siliciumdioxid, die entweder durch eine Einfachbeschichtung oder durch mehrere, nacheinander folgende Beschichtungen aufgebracht werden kann. Je nach dem chromatographischen Verfahren (LSC, LLC, IEC) sind porous layer beads mit bestimmten Eigenschaften in bezug auf die Dicke und die Hohlraumstruktur der Schicht erforderlich (vgl. Abschnitt 4 und 5)[7].
Bei organischen Trägermaterialien handelt es sich um sphärische Teilchen von vernetzten Polymergelen, die durch eine Perlpolymerisation hergestellt wurden. Beim Behandeln der Polymergele mit Lösungsmitteln tritt ein Quellen der Körner auf. Das Ausmaß der Quellung hängt

von dem Vernetzungsgrad des Polymeren, von der Art des verwendeten Lösungsmittels und von der Temperatur ab.

Neben Porous layer beads mit rein anorganischer Zusammensetzung gibt es auch solche, die aus nichtporösen Glaskugeln als Träger und einer dünnen Schicht eines Polymergels bestehen. Solche Produkte werden vor allem in der Ionenaustauschchromatographie eingesetzt, da die dann leicht zugänglichen Festionen eine rasche Einstellung des Austauschgleichgewichtes ermöglichen.

2.3. *Teilchendurchmesser und Teilchengrößenverteilung*

In bezug auf die Charakterisierung der Teilchengrößen von Trägermaterialien herrscht in der Chromatographie noch eine beträchtliche Begriffsverwirrung. Meistens begnügt man sich mit der Angabe eines mittleren Teilchendurchmessers $\overline{dp}$ in μm, der meist einen arithmetischen Mittelwert darstellt bzw. darstellen soll. Dieser mittlere Teilchendurchmesser sagt über die Teilchengrößenverteilung nichts aus! Die Verteilung ist aber gerade bei Verwendung sehr kleiner Teilchen im Bereich von 5 bis 10 μm für die Trennwirksamkeit der Kolonnen sehr entscheidend.

Das Trägermaterial wird entsprechend seiner Korngröße durch Sieben, Windsichten oder Sedimentation klassiert. Die Teilchengrößenanalyse erfolgt dann durch Auszählen oder durch Auswiegen der Teilchen in den entsprechenden Bereichen. Je nach dem Auswertungsverfahren erhält man dann eine Verteilung, die entweder auf das Teilchenmittel $\overline{dp}_n$ oder auf das Gewichtsmittel $\overline{dp}_w$ bezogen ist. Die Verteilung kann weiterhin als Durchgangs- oder als Rückstandssummenverteilung aufgetragen werden. Am vorteilhaftesten benutzt man dazu ein Körnungsnetz. Die Darstellung in einem Körnungsnetz hat den Vorteil, daß auch der unterste und oberste Korngrößenbereich noch exakt erfaßt wird. Um zu prüfen, ob die erhaltene Verteilung einer Normalverteilung entspricht, trägt man die Wertepaare in ein Wahrscheinlichkeitsnetz ein (siehe Abb. 1). Als charakteristische Parameter erhält man:

- den Mittelwert $\overline{dp}_{n\,50}$ bzw. $\overline{dp}_{w\,50}$ bei einem Ordinatenwert von 50 %,
- die Standardabweichung σ, die sich aus der halben Differenz der zu den Ordinatenwerten 84,1 % und 15,9 % gehörigen Abszissenwerten ergibt.

Die Standardabweichung sollte betragen

- bei Teilchen mit $\overline{dp}_{50} = 10\,\mu\text{m} \pm 2\,\mu\text{m}$
- bei Teilchen mit $\overline{dp}_{50} = 30\,\mu\text{m} \pm 5\,\mu\text{m}$.

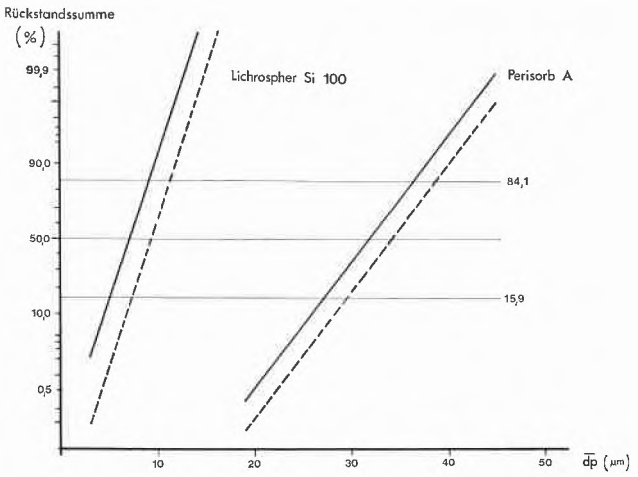


Abb. 1. Häufigkeitsverteilung von Lichrospher Si 100 und Perisorb A, aufgetragen im Wahrscheinlichkeitsnetz[34]

——— Kurve bezogen auf das Zahlenmittel
--------- Kurve bezogen auf das Gewichtsmittel

Lichrospher Si 100	Perisorb A
$\overline{dp}_{w\,50} = 9{,}4 \pm 2{,}0\,\mu\text{m}$	$\overline{dp}_{n\,50} = 34{,}0 \pm 4{,}7\,\mu\text{m}$
$\overline{dp}_{w\,50} = 7{,}0 \pm 2{,}0\,\mu\text{m}$	$\overline{dp}_{n\,50} = 31{,}7 \pm 4{,}7\,\mu\text{m}$

2.4. *Kenngrößen der Hohlraumstruktur* (siehe Tabelle 2)

Die Hohlraumstruktur von Trägermaterialien wird durch eine Reihe von Kenngrößen charakterisiert, die aus Sorptionsmessungen mit Gasen und aus Quecksilberpenetrationsmessungen erhalten werden können[5, 8] (siehe Tabelle 2). Bei einem Vergleich der Kenngrößen verschiedener Trägermaterialien ist darauf zu achten, daß diese nach dem gleichen Verfahren berechnet worden sind. Das betrifft beispielsweise die spezifische Oberfläche und besonders die Porengrößenverteilung. Bei der Berechnung der Porengrößenverteilung ergeben sich je nach dem verwendeten Porenmodell und dem Auswertungsverfahren beträchtliche Unterschiede[9].

Weiterhin muß beachtet werden, daß nur bei anorganischen Trägermaterialien die Kenngrößen der Hohlraumstruktur exakt ermittelt werden können. Bei organischen Trägermaterialien ist dies nicht, oder nur mit Einschränkungen möglich. Beispielsweise ist bei einem Siliciumdioxid-Trägermaterial das spezifische Porenvolumen v_p in ml Flüssigkeit pro g von der Art der Flüssigkeit unabhängig, sofern diese benetzend ist. Bei organischen Materialien, wie beispielsweise Sephadex LH-20, schwankt das spezifische Porenvolumen bzw. die Lösungsmittelaufnahme im Bereich von 0,2 bis 2,2 ml/g bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel[10]. Da diese Materialien je nach Struktur kompressibel sind, ist auch die Porosität keine konstante Größe. Welche Bedeutung die Kenngrößen für die Säulenflüssigchromatographie besitzen, geht aus der letzten Spalte in Tabelle 2 hervor. Umgekehrt lassen sich aus chromatographischen Messungen Rückschlüsse auf die spezifische Oberfläche und den mittleren Porendurchmesser des verwendeten Trägermaterials ziehen.

2.5. *Stabilität von Trägermaterialien*

Bei dem Begriff Stabilität müssen wir zwischen mechanischer, thermischer und chemischer Stabilität unterscheiden. Eine notwendige Forderung an das Träger-

Tabelle 2. Angaben über Kenngrößen der Hohlraumstruktur von Trägermaterialien und ihr Zusammenhang mit chromatographischen Kenngrößen

Bezeichnung	Symbol	Dimension	Berechnung	Zusammenhang mit chromatographischen Kenngrößen
spezifische Oberfläche	s_{BET}	m^2/g	Sorptionsmessungen mit Stickstoff, BET-Methode	LSC $k' = {}^cK_{i0} \frac{v_s}{v_m}$; $\cdot\, v_s$ prop. s_{BET}
spezifisches Porenvolumen	v_p	ml Flüssigkeit/g	Sorptionsmessungen, Titration mit Lösungsmitteln, Quecksilberpenetrationsmessungen	LLC $k' = {}^cK_{i0} \cdot \frac{v_s}{v_m}$; v_s prop. v_p
Porosität	ε_p	–	$\varepsilon_p = \frac{v_p}{v_p + \frac{1}{\varrho_w}}$ ϱ_w = wahre Dichte des Trägers	Permeabilität K $\varepsilon_t = \varepsilon_0 + \varepsilon_p (1 - \varepsilon_0)$ $\varepsilon_t = \frac{F \cdot \eta \cdot L}{\pi r^2 \cdot \Delta p \cdot K}$
mittlerer Porendurchmesser nach Wheeler	$\overline{D}_w$	Å	$\overline{D}_w = \frac{4 \cdot v_p}{s_{BET}}$	LSC, GPC
Porengrößenverteilung (differentielle) $\Delta v_p/\Delta D = f(\overline{D})$	–	$\frac{ml}{g \cdot Å}$, Å	Sorptionsmessungen Quecksilberpenetrationsmessungen	GPC, Fraktionierbereich $\log \overline{M}_w = f(v_R)$
häufigster Porendurchmesser	$\overline{D}_n$	Å	$\overline{D}$ im Maximum der Porengrößenverteilung	LSC, GPC

material ist, daß die Teilchen beständig gegen Drücke bis zu 300 bar sind. Diese Forderung ist bei anorganischen Trägern ohne weiteres erfüllt, sofern die Porosität nicht 90% überschreitet. Organische Polymergele sind weit weniger druckstabil. Ihre Druckstabilität hängt sehr stark von der Art des Polymeren und seinem Vernetzungsgrad ab. Bei Anwendung höherer Drücke über längere Zeit kann die Gelstruktur völlig zerstört werden und die Kolonne wird damit unbrauchbar.

Eine thermische Stabilität der Träger über 100 °C ist im allgemeinen nur in einigen Ausnahmefällen erforderlich, z.B. in der GPC. Bei Siliciumdioxid und Aluminiumoxid können Kolonnentemperaturen über 100 °C ohne weiteres angewendet werden. Bei chemisch modifizierten Trägern hängt die thermische Stabilität von der Art der funktionellen Gruppen ab.

Bezüglich der chemischen Stabilität sind organische Träger den anorganischen überlegen. Bedingt durch die Zusammensetzung der Gerüstsubstanz sind beispielsweise Siliciumdioxid und seine Derivate nur im *p*H-Bereich von 0 bis 9 beständig. Bei *p*H-Werten > 9 beginnt sich das Siloxangerüst aufzulösen. Die chemische Stabilität von Siliciumdioxid gegenüber Lösungen verschiedenen *p*H-Wertes wird auch von Verunreinigungen beeinflußt, die von der Herstellung her im Gerüst enthalten sind und sich evtl. herauslösen.

3. Packen von Trägermaterialien in Kolonnen

Um eine Kolonne mit maximaler Trennwirksamkeit zu erhalten, ist es nicht nur notwendig, ein gutes Trägermaterial einzusetzen, sondern auch ein optimales Pakkungsverfahren anzuwenden, mit dem eine möglichst homogene Kolonnenpackung von hoher Stabilität und guter Reproduzierbarkeit erzielt wird. Insbesondere kommt es darauf an, einheitliche Kornzwischenräume in der Packung zu schaffen und eine Kanalbildung zu verhindern. Es muß weiterhin vermieden werden, daß während des Packens durch Sedimentieren, durch mechanische oder andere Vorgänge Inhomogenitäten in der Packung auftreten.

3.1. *Packungsverfahren*

Je nach der Art des Trägermaterials und seiner Teilchengröße werden verschiedene Verfahren zum Packen von Kolonnen angewendet. Man unterscheidet dabei Trockenpackverfahren und Naßpackverfahren. Die Herstellung gut gepackter Kolonnen erfordert sehr viel handwerkliches Können und Erfahrung. Das hat dazu geführt, daß in zunehmendem Maße fertig gepackte Kolonnen im Handel angeboten werden.

Bei den Trockenpackverfahren wird das Trägermaterial in trockenem Zustand in die Kolonne gefüllt. Es wird dann angewandt, wenn mechanisch stabile, nicht quellbare Trägermaterialien in Teilchengrößen > 20 μm vorliegen. Von allen vorgeschlagenen Methoden hat sich die sogenannte Tap-fill-Methode[2] als die optimale erwiesen. In die vertikal gestellte Kolonne, deren Ende mit einer porösen Fritte verschlossen ist, wird in kleinen Portionen oder kontinuierlich Trägermaterial eingetragen. Gleichzeitig wird die Kolonne in kurzen Abständen (etwa 100 mal pro Minute) senkrecht aufgestoßen, während, jeweils in Füllhöhe, leicht an die äußere Kolonnenwand geklopft wird. Das Packen kann von Hand oder maschinell vorgenommen werden. Die maschinelle Durchführung hat dabei den Vorteil der besseren Reproduzierbarkeit (± 10%). Das beschriebene Verfahren ist vor allem zum Packen von Kolonnen mit beschichteten Teilchen geeignet. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß eine optimale Packung, d.h. eine minimale Bodenhöhe der Kolonne mit beschichteten Teil-

chen bei einem mittleren Teilchendurchmesser von $\overline{dp_w} \sim 27\ \mu m$ gewährleistet ist[11].

Druckstabile Trägermaterialien mit Teilchendurchmessern $\overline{dp} < 20\ \mu m$ werden in Suspension durch Druckfiltration, durch Sedimentieren oder durch Filtration in Kolonnen gefüllt. Die Methode der Wahl ist das sogenannte Balanced-density-slurry-Verfahren[12].

Die Teilchen des Trägermaterials werden mit Hilfe von Ultraschall in einer Flüssigkeit dispergiert, deren Dichte mit der der wahren Dichte des Trägermaterials übereinstimmt. Auf diese Weise wird sowohl eine Sedimentation, als auch eine Agglomeration der Teilchen vermieden. Die Suspension wird nun mit einer Druckflüssigkeit überschichtet, die mit der Schwebeflüssigkeit nicht mischbar ist. Anschließend wird sie unter Druck durch die Kolonne gedrückt, deren Ende mit einer porösen Fritte verschlossen ist. Der maximal anwendbare Druck hängt von der Stabilität des Trägermaterials ab. Je nach der Art des Trägermaterials können als Suspendierflüssigkeiten Mischungen organischer Lösungsmittel wie 1.1.2.2.-Tetrabromäthan, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff oder Methanol, Tetrachlorkohlenstoff, aber auch wässerige Lösungen mit entsprechendem *p*H-Wert verwendet werden. Beim Packen von Trägermaterialien mit Teilchen $\leq 10\ \mu m$ hat sich gezeigt, daß neben dem Packungsverfahren auch die Qualität der Innenwandflächen der Kolonnen sowie das Volumen der Zu- und Ableitungen einen erheblichen Einfluß auf die Trennwirksamkeit ausüben[13, 14]. Nach dem Druckfiltrationsverfahren können sowohl anorganische Trägermaterialien als auch organische, die in gequollenem Zustand vorliegen, in Kolonnen gepackt werden.

Für organische Polymergele, die nicht sehr druckbeständig sind, wird das Naßpackverfahren in folgender Weise abgeändert: Das gequollene Gel wird in einer geeigneten Flüssigkeit dispergiert. Die Suspension wird dann in ein Verlängerungsrohr gefüllt, das auf die mit Lösungsmittel gefüllte Kolonne gesetzt wird. Durch Filtration des Lösungsmittels wird so eine Packung erhalten. Für sehr hochporöse Polymergele werden von den jeweiligen Herstellern entsprechende Packungsverfahren angegeben.

Für die weitere Diskussion ist es sinnvoll, sich ein Bild von den Volumenverhältnissen in einer gepackten Kolonne zu machen. Wir benutzen statt der Volumina vorteilhafter die Porositäten. Diese erhält man, wenn die entsprechenden Volumina auf das Leervolumen der Kolonne v_K bezogen werden.

Wir unterscheiden:

- Zwischenkornporosität oder interstitial porosity ε_0. Sie beträgt bei regulär gepackten Kolonnen 0,35 bis 0,40. Bei Kolonnen, die mit gequollenen organischen Polymergelen gefüllt sind, werden sogar Werte von 0,2 bis 0,25 erhalten[15]. Dies ist auf die Verformbarkeit der gequollenen Partikel zurückzuführen.
- Porosität der Teilchen oder internal porosity ε_p. Sie stellt das Verhältnis von spezifischem Porenvolumen v_p zum geometrischen Volumen v_T der Teilchen. ε_p bewegt sich im allgemeinen im Bereich $0{,}5 < \varepsilon_p < 0{,}9$. Die Porosität von beschichteten Teilchen ist dagegen vernachlässigbar gering.
- Totale Porosität der Kolonne ε_t. ε_t berechnet sich zu $\varepsilon_t = \varepsilon_0 + \varepsilon_p (1 - \varepsilon_0)$. Die totale Porosität einer Kolonne, die mit porösen Teilchen gepackt ist, bewegt sich im Bereich $0{,}7 < \varepsilon_t < 0{,}94$ mit $\varepsilon_0 = 0{,}4$. Für Kolonnen mit beschichteten Teilchen beträgt $\varepsilon_t \sim 0{,}4$.

Die totale Porosität der Kolonne kann nach folgender Gleichung auch aus chromatographischen Daten berechnet werden[16]:

$$\varepsilon_t = \frac{F}{\pi r^2 \cdot u} = \frac{F t_0}{\pi r^2 \cdot L} = \frac{F t_0}{v_K}$$

F = Volumengeschwindigkeit des Eluens
u = lineare Strömungsgeschwindigkeit des Eluens
r = Innenradius der Kolonne
L = Kolonnenlänge
t_0 = Totzeit, die mit einer nichtverzögerten Komponente ermittelt wird

3.2. *Kontrolle der Leistungsfähigkeit einer Kolonne*

Die Qualität einer gepackten Kolonne wird an Hand der $H = f(\bar{u})$-Kurve kontrolliert. Dabei wird die Bodenhöhe H einmal für eine nichtverzögerte Komponente mit einem Kapazitätsfaktor $k' \sim 0$ und zum anderen für eine verzögerte Komponente mit einem Kapazitätsfaktor im Bereich $2 < k' < 5$ in Abhängigkeit von der linearen Strömungsgeschwindigkeit des Eluens aufgenommen[2].

Die mit $k' \sim 0$ erhaltene Kurve gibt einen Hinweis auf die Qualität der Packung ohne den Einfluß der Stoffaustauschterme. Die mit einer verzögerten Komponente erhaltene Kurve schließt den Einfluß der Stoffaustauschterme in mobiler und stationärer Phase mit ein. $H = f(\bar{u})$-

Tabelle 3. Vergleich der Trennwirksamkeit von Kolonnen

Trägermaterial	$\overline{dp_w}$ µm	k'	H µm	N_{eff}/t sec^{-1}
SiO_2 sphärisch (LLC)[24]	10	0,1	78*	1,0
		3,9	127*	10,2
SiO_2 gebrochen (LSC)[33]	10	0,3	53*	7,7
		4,2	109*	11,5
	5	0,4	28**	12,5
		2,0	31**	28,7
Glaskugeln mit SiO_2 beschichtet[11] (LSC)	32 (0,5 µm)	0,1	700***	0,1
		3,5	1000***	16,8

* u = 1,0 cm/sec
** u = 0,6 cm/sec
*** u = 12,5 cm/sec

Kurven für entsprechende Trägermaterialien können der Literatur entnommen werden. In Tabelle 3 sind einige typische Werte für H und N_{eff}/t für Kolonnen mit verschiedenen Trägermaterialien angegeben.
Eine weitere Größe, die die Kolonnenpackung charakterisiert, ist die Permeabilität K der Kolonne[17]. Sie berechnet sich zu:

$$K = \frac{u \cdot \eta \cdot L}{\Delta p} = \frac{L^2 \cdot \eta}{\Delta p \, t_0}$$

Δp = Druckdifferenz zwischen Eingangs- und Ausgangsdruck der Kolonne
η = dynamische Viskosität des Eluens

Die Permeabilität ist andererseits dem Quadrat des Teilchendurchmessers des Trägermaterials proportional. Die Formel

$$K = \overline{dp}^2 \cdot 10^{-3}$$

erweist sich dabei als gute Nährung. Bei gegebener Teilchengröße läßt sich durch einen Vergleich der beiden Permeabilitäten abschätzen, ob eine Kolonne gut oder schlecht gepackt ist.

4. Trägermaterialien für die Adsorptionschromatographie (LSC)

Die Adsorptionschromatographie zählt zu den ältesten Verfahren der LC und ist besonders zur Trennung nichtionischer Verbindungen mit Molekulargewichten im Bereich 100 bis 1000 geeignet[2]. Die Ursache der Retention der gelösten Komponenten ist die wiederholte Einstellung eines Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes an der Phasengrenzfläche zwischen der stehenden mobilen Phase und der Oberfläche des Trägermaterials. Die gelösten Komponenten konkurrieren dabei mit dem Lösungsmittel, so daß die Verzögerung durch die relativen Polaritätsunterschiede zwischen Lösungsmittel, Komponenten und Phasengrenzfläche bestimmt wird. Daneben spielen noch in starkem Maße sterische Effekte eine Rolle, die durch die Porengeometrie hervorgerufen werden. Auf diese Weise resultiert in der LSC eine hervorragende Selektivität bezüglich funktioneller Gruppen und isomerer Verbindungen. Das Adsorptionsgleichgewicht der gelösten Komponenten wird mit einem Verteilungskoeffizienten bzw. Grenzverteilungskoeffizienten ${}^cK_i$ bzw. ${}^cK_{i0}$ beschrieben[1].

Es gilt weiterhin $k' = {}^cK_{i0} \cdot \frac{v_s}{v_m}$

v_s = Volumen der stationären Phase
v_m = Volumen der mobilen Phase

v_s ist der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials proportional. Abb. 2 zeigt diese Beziehung anhand experimenteller Daten[11].

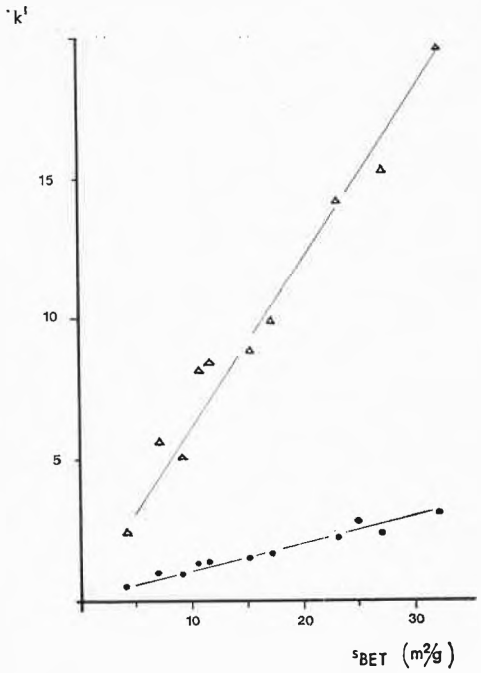


Abb. 2. Abhängigkeit des Kapazitätsfaktors k' verschieden verzögerter Komponenten von der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials[11]
Kolonnen: L = 50 cm, i. d. = 4 mm
Trägermaterial: Glaskugeln mit verschiedenen Schichtdicken an porösem Siliciumdioxid
Lösungsmittel: *n*-Heptan, 30% relativer Wassergehalt
Detektor: UV 254 nm
Komponenten: *m*-Terphenyl (●)
m-Quinquephenyl (△)

Auf diese Weise ist es möglich, durch Auswahl eines Trägermaterials mit entsprechender Oberfläche den Kapazitätsfaktor der Komponenten zu beeinflussen. In Tabelle 4 sind Siliciumdioxid-Trägermaterialien mit abgestufter spezifischer Oberfläche aufgeführt. Träger mit spezifischen Oberflächen $s_{BET} > 500$ m²/g und entsprechend kleinen Porenweiten (mittlerer Porendurchmesser $\overline{D} < 40$ Å) sind mit Vorsicht anzuwenden. Aufgrund der vorhandenen Mikroporen ($\overline{D} \leq 30$ Å) tritt eine starke Verzögerung der Einstellung des Austauschgleichgewichtes auf. Es machen sich weiterhin auch Ausschlußeffekte bemerkbar.
Als Trägermaterialien in der LSC werden vornehmlich Siliciumdioxid und Aluminiumoxid verwendet (siehe

Tabelle 4. Siliciumdioxid-Trägermaterialien mit abgestufter spezifischer Oberfläche

Spezifische Oberfläche s_{BET} m²/g	Mittlerer Porendurchmesser $\overline{D}$ Å
400	60
300	100
50	500
15	1000
15*	60

* Porous Layer Beads.

Tabelle 5). Sie zählen zu den polaren Adsorbentien. Ihre Oberfläche ist hydroxyliert. Darüber hinaus unterscheiden sie sich noch in der Acidität. Siliciumdioxid reagiert aufgrund seiner Hydroxylgruppen schwach sauer[5], während Aluminiumoxid je nach Herstellungsbedingungen neben Brönsted-Zentren noch Lewis-Säure- bzw. Lewis-Base-Zentren besitzt[18]. Die Unterschiede führen zwangsläufig zu einer spezifischen Selektivität gegenüber Komponenten mit basischen bzw. sauren funktionellen Gruppen. Die Träger können entweder in Form durch und durch poröser Teilchen oder als Porous Layer Beads eingesetzt werden. Die Anzahl wird bestimmt durch die geforderte Trennwirksamkeit, durch die Kapazität und durch die Belastbarkeit der Kolonne.

Bei Verwendung polarer Trägermaterialien wie Siliciumdioxid und Aluminiumoxid ist auf eine Besonderheit hinzuweisen: die Aktivität des Trägers und damit sein Retentionsverhalten gegenüber gelösten Komponenten ist in starkem Maße vom relativen Wassergehalt des Eluens abhängig. Bei Verwendung eines wasserfreien Eluens ist die Aktivität des Trägermaterials am höchsten, mit wassergesättigtem ist sie am geringsten. Zwischen dem relativen Wassergehalt des Eluens und dem Kapazitätsfaktor besteht eine logarithmische Beziehung, wie in Abb. 3 an drei Beispielen gezeigt ist. Aus der Darstellung geht hervor, daß der Kapazitätsfaktor besonders im Bereich kleiner relativer Wassergehalte ($< 30\,\%$) stark variiert. Zur Kontrolle bei wiederholten Messungen ist es deshalb unbedingt erforderlich, diese Abhängigkeit für das betreffende Trenngemisch experimentell zu bestimmen oder ein Standardchromatogramm zu benutzen. Der relative Wassergehalt kann durch Mischen von wassergesättigtem und wasserfreiem Lösungsmittel in entsprechenden Volumenverhältnissen eingestellt werden. Das Eluens wird dann solange durch die Kolonne gepumpt, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Auch während der Messungen ist auf Ausschluß von Feuchtigkeit im Vorratsgefäß zu achten.

Tabelle 5. Trägermaterialien für die LSC und LLC

Handelsname		$\overline{dp}$ µm	Geometrie	s_{BET} m²/g	$\overline{D}$ Å	Vertriebsfirma
SiO_2						
Silica A		13	*p i*	400	–	Perkin-Elmer
Sil-X-I		13	*p i*	400	–	
Sil-X-II		13	*p i*	400	–	
Porasil A		37 bis 50	*p s*	400	80	Waters
Porasil B		37 bis 50	*p s*	185	150	
Porasil C		37 bis 50	*p s*	100	300	
Porasil D		37 bis 50	*p s*	50	600	
Porasil E		37–50	*p s*	25	1250	
Porasil F		37 bis 50	*p s*	10	3000	
Porasil T		37 bis 50	*p i*	300	150	
Corasil I		37 bis 50	*plb*	15	70	
Corasil II		37 bis 50	*plb*	24	50	
Zorbax-Sil		6 bis 8	*p s*	325	75	Du Pont de Nemours
Zipax		25 bis 37	*plb*	1	400	
Merckosorb	Si 60	jeweils 5, 10	*p i*	400	60	E. Merck
Merckosob	Si 100	20 und 30	*p i*	300	100	
Lichrospher	Si 100	jeweils 5 und 10	*p s*	300	100	
Lichrospher	Si 500		*p s*	50	500	
Lichrospher	Si 1000		*p s*	15	1000	
Perisorb	A	30 bis 40	*plb*	15	60	
Bio-Sil	A	20 bis 44	*p i*	–	–	Bio Rad Laboratories
Bio-Sil	WA	44	*p i*	–	–	
Pellosil	HC	37 bis 44	*plb*	8	–	Reeve Angel
Partisil		jeweils 5, 10, 20	*p i*	–	–	
Vydac		30 bis 44	*plb*	12	–	Separations Groop
Al_2O_3						
Merckosorb Alox	T	jeweils 5, 10, 20	*p i*	70	150	E. Merck
Woelm Alumina	basisch	18 bis 30	*p i*	200	–	Waters
Woelm Alumina	neutral	18 bis 30	*p i*	200	–	
Woelm Alumina	sauer	18 bis 30	*p i*	200	–	
Pellumina	HC	37 bis 44	*plb*	8	–	Reeve Angel

Erläuterungen:

p i = poröses gebrochenes Korn
p s = poröses kugelförmiges Korn
plb = beschichtete Teilchen
s_{BET} = spezifische Oberfläche nach BET
D = mittlerer Porendurchmesser

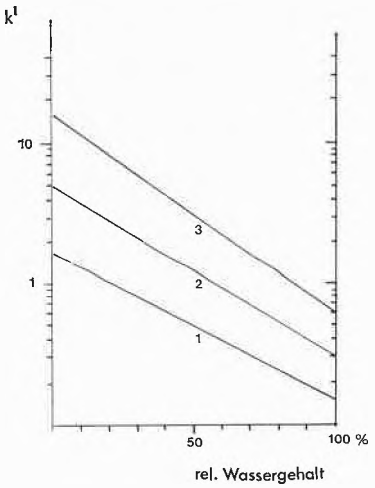


Abb. 3. Abhängigkeit des Kapazitätsfaktors k' vom relativen Wassergehalt des Eluens[33]

Kolonne:	L = 50 cm, i. d. = 4 mm
Trägermaterial:	Merckosorb Si 60 $\overline{dp}_w$ = 10 μm
Lösungsmittel:	*n*-Heptan
Detektor:	UV 254 nm
Komponenten:	Benzol (1), Diphenyl (2) *m*-Terphenyl (3)

Statt durch Wasser kann die Aktivität des Trägers auch durch Zugabe geringer Mengen an polaren Lösungsmitteln abgestuft eingestellt werden[19].

Neben polaren Trägern wie Siliciumdioxid gewinnen unpolare Trägermaterialien (Reverse-Phase-Materialien) zunehmend an Bedeutung. An polaren Trägern mit unpolarer mobiler Phase werden die Komponenten in der Reihenfolge zunehmender Polarität verzögert. Bei unpolaren Trägern mit polarer mobiler Phase ist die Reihenfolge umgekehrt. Bei den unpolaren Trägermaterialien, die heute angeboten werden, handelt es sich vorwiegend um oberflächenmodifizierte Siliciumdioxid-Präparate. Sie enthalten chemisch gebundene Aryl- oder Alkylgruppen mit bestimmter Kettenlänge als funktionelle Gruppen. Je nach der Art der Gruppe, der Kettenlänge und der Reaktionsführung ergeben sich unterschiedliche Selektivitäten[4].

Reverse-Phase-Materialien sind sowohl in Form poröser als in Form beschichteter Teilchen im Handel. Sie sind in Tabelle 5 nicht mit aufgeführt.

Die Auswahl des Trägermaterials bestimmt nicht nur die Trennwirksamkeit, sondern auch die Selektivität der Kolonne.

Bei gegebenem Trägermaterial kann der Kapazitätsfaktor durch die Wahl eines entsprechenden Lösungsmittels eingestellt werden. Grundlage dafür sind die eluotropen Reihen der Lösungsmittel für verschiedene Träger bzw. die Werte ihrer Lösungsmittelstärke ε[32]. Liegt der Kapazitätsfaktor im optimalen Bereich, dann werden zum Erzielen einer hohen Selektivität Lösungsmittelgemische verschiedener Zusammensetzung, aber mit gleicher Lösungsmittelstärke ε ausgewählt[2, 20].

5. Trägermaterialien für die Verteilungschromatographie (LLC)

In der Flüssig-Flüssig-Chromatographie liegt ein reines Verteilungsgleichgewicht der gelösten Komponenten zwischen der mobilen Phase und der flüssigen stationären Phase vor.

Zur wiederholten Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes ist eine große Austauschfläche notwendig. Deshalb muß die flüssige stationäre Phase auf einen porösen Träger aufgebracht werden. Von dem Träger wird gefordert, daß er inert ist, d.h. es müssen polare Adsorbentien mit spezifischen Oberflächen $s_{BET} < 50$ m²/g und entsprechend große Porenweiten ausgewählt werden (Tabelle 5). Die Poren dürfen allerdings nicht so weit sein, daß sie von der mobilen Phase durchströmt werden und flüssige stationäre Phase dadurch ausgewaschen wird.

Für die LLC können wiederum entweder poröse oder beschichtete Träger verwendet werden.

Das Beladen der Träger mit stationärer Phase kann auf mehrere Arten erfolgen[2]. Porous layer beads oder poröse Teilchen mit $\overline{dp} > 20$ μm, die trocken in Kolonnen gepackt werden, können vorbeladen werden. Diese Vorbeladungsverfahren entsprechen denen, wie sie bereits in der GC bekannt sind: Das Trägermaterial wird in eine Lösung eingetragen, die entsprechende Mengen an stationärer Phase enthält. Dann wird das Lösungsmittel vorsichtig abgezogen, um eine möglichst homogene Verteilung zu erhalten.

Eine Vorbeladung nach dieser Art ist bei sehr kleinen Teilchen nicht möglich, da beim Packen nach der Balanced-density-slurry-Technik die flüssige stationäre Phase herausgelöst wird. Zum Beladen von kleinen Teilchen gibt es mehrere Varianten:

Bei der *in situ*-Beladung, die universell eingesetzt werden kann, wird das mit flüssiger stationärer Phase gesättigte Eluens durch die Kolonne gepumpt, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Diese *in situ*-Beladung ist die minimale Beladung, unter der kein reproduzierbares Arbeiten möglich ist.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß eine Lösung, die die stationäre Phase in entsprechender Konzentration enthält, durch die bereits gepackte Kolonne gedrückt wird. Anschließend wird die Kolonne mit Helium gespült, so daß das Lösungsmittel entfernt wird und die stationäre Phase zurückbleibt.

Eine weitere spezielle Beladungsmethode durch Ausfällen wurde von J.J. Kirkland vorgeschlagen[2].

Die Beladbarkeit wird in g stationäre Phase/g Trägermaterial angegeben. Die maximale Beladbarkeit ist durch den Wert des spezifischen Porenvolumens v_p des Trägers gegeben. Zwischen der Beladbarkeit und dem Kapazitätsfaktor besteht ein linearer Zusammenhang.

$$k' = {}^{c}K_{i0}\frac{v_s}{v_m}$$

v_s = Volumen an flüssiger stationärer Phase

Die Auswahl von Flüssig-Flüssig-Systemen erfolgt im Hinblick auf einen optimalen Bereich des Kapazitätsfaktors und auf eine hohe Selektivität. Eine große Hilfe leisten dabei die Hildebrandschen Löslichkeitsparameter[25, 2].

Von einigen Autoren wird die Verwendung von schwerbeladenen Kolonnen vorgeschlagen[21, 22, 23]. Ihr Vorteil liegt in einer hohen Kapazität und einer hohen Belastbarkeit. Mit hochporösen Siliciumdioxid-Trägern wurden Beladungen bis zu 3 g stationäre Phase/g Träger erreicht[24].

Bei Kolonnen mit beladenen Trägern müssen Maßnahmen zum Aufrechterhalten der Stabilität getroffen werden. Solche Maßnahmen sind: das Sättigen des Eluens mit flüssiger stationärer Phase, das Verwenden einer Vorsäule mit hoher Kapazität an Beladbarkeit.

Um diese beim Arbeiten oft lästigen Nachteile zu umgehen, wurden chemisch gebundene stationäre Phasen entwickelt. Es handelt sich dabei um quellbare polymere Schichten mit funktionellen Gruppen, die chemisch an ein poröses oder beschichtetes Siliciumdioxidmaterial gebunden sind[3]. Es ist jedoch fraglich, ob sich diese polymeren Schichten als reine «bulk»-Phase verhalten oder eventuell nur zur Aufnahme einer sich erst bildenden stationären Phase dienen. Der eigentliche Beweis, nämlich die Übereinstimmung der chromatographisch ermittelten Verteilungskoeffizienten mit denen, die aus statischen Messungen erhalten wurden, kann nicht erbracht werden. Hinzu kommt, daß der Quellungsgrad der Schichten vom Lösungsmittel abhängt und die Kinetik des Stoffaustauschs in dieser «flüssigen stationären Phase» in starkem Maße von dem Vernetzungsgrad bestimmt wird. Unabhängig davon werden heute chemisch gebundene Phasen in zunehmendem Maße für Trennungen eingesetzt.

6. Trägermaterialien für die Ionenaustauschchromatographie (IEC)

(siehe Tabelle 6)

Bei der Ionenaustauschchromatographie wird die Retention der gelösten ionischen Verbindungen dadurch verursacht, daß diese an einem Ionenaustauschgleichgewicht teilnehmen und durch die mobile Phase entsprechend ihrer Affinität zum Ionenaustauscher eluiert werden. Die Kolonne in der IEC enthält deshalb als Trägermaterial poröse Ionenaustauscher[26, 2]. Die Ionenaustauscher setzen sich zusammen aus einer unlöslichen Matrix, die anorganischer oder organischer Zusammensetzung sein kann, und aus Festionen, die chemisch an die Matrix gebunden sind. Die Ladung der Festionen wird durch bewegliche Gegenionen kompensiert. Diese Gegenionen werden gegen Ionen der mobilen Phase ausgetauscht. Der Verteilungskoeffizient beim Ionenaustauschgleichgewicht wird durch den Typ des Ionenaustauschers, durch die Art der Gegenionen und durch die Zusammensetzung und Ionenstärke der mobilen Phase beeinflußt. Der Kapazitätsfaktor ist andererseits der nutzbaren Kapazität des Austauschers proportional. Ionenaustauscher werden vorwiegend zu Trennungen in der Biochemie eingesetzt, z. B. zur Trennung von Aminosäuregemischen, Nucleotiden, Nucleosiden und Carbonsäuren[2]. Ionenaustauscher stehen sowohl in Form durch und durch poröser als auch in Form beschichteter Teilchen zur Verfügung (Tabelle 6). Die Matrix der porösen Austauscher besteht aus vernetztem Polystyrol, vernetzten Polysacchariden, Cellulosederivaten oder aus porösem Siliciumdioxid. Je nach der Art der Festionen und ihrer austauschbaren Gegenionen unterscheidet man Kationen- und Anionenaustauscher. Diese stehen mit abgestufter Acidität bzw. Basizität zur Verfügung. Die nutzbare Kapazität bewegt sich im Bereich von 0,1 bis 5 mval/g.

Entscheidend für die Kinetik des Ionenaustauschgleichgewichts ist die Zugänglichkeit der Festionen. Aus diesem Grunde wurden beschichtete Austauscher entwikkelt. Sie bestehen aus einem nichtporösen Glaskern und besitzen entweder eine quellbare polymere Schicht oder eine Siliciumdioxidschicht, an die entsprechende Festionen chemisch gebunden sind. Ihre nutzbare Kapazität ist jedoch um den Faktor 10 geringer als die von porösen Austauschern. Als durch und durch poröse Ionenaustauscher wurden in der IEC bisher solche auf der Basis von vernetztem Polystrol-Divinylbenzol verwendet. Die Trennwirksamkeit der Kolonnen ist jedoch aufgrund der relativ großen Teilchen ($\overline{dp} \sim 30\ \mu m$) nicht sehr hoch, so daß für eine gute Auflösung recht lange Analysenzeiten notwendig sind. Neuerdings stehen solche Austauscher auch in Teilchengrößen von $\overline{dp} \sim 8\ \mu m$ zur Verfügung (Tabelle 6). Ihre Anwendbarkeit in der Säulenflüssigchromatographie ist jedoch durch ihre begrenzte Druck- und Formstabilität eingeschränkt.

7. Trägermaterialien in der Gelpermeationschromatographie[2, 27, 28]

(siehe Tabelle 7)

In der GPC erfolgt eine Trennung der gelösten Komponenten aufgrund von Molekulargewichtsunterschieden. Es können sowohl synthetische Polymere als auch Biopolymere im Molekulargewichtsbereich von 10^2 bis 10^7 getrennt werden, sofern geeignete Lösungsmittel vorhanden sind. Der Trennmechanismus beruht auf einem sterischen Effekt: Beim Transport der gelösten Komponenten durch die mit porösem Trägermaterial gefüllte Kolonne, durchdringen diese je nach Größe bzw. Molekulargewicht nur bestimmte Bereiche des Hohlraumvolumens der Kolonne. Polymere, die vollständig von den Poren ausgeschlossen werden, besitzen ein Elutionsvolumen v_R, das dem Zwischenkornvolumen v_0 der Kolonne entspricht. Komponenten, die das gesamte Porenvolumen des Trägers v_i durchdringen, erscheinen mit $v_R = v_0 + K \cdot v_i$ ($K = 1$). Alle anderen werden mit einem Retentionsvolumen $v_0 < v_R < v_0 + K \cdot v_i$ mit $0 < K < 1$

Tabelle 6. Ionenaustauscher für die IEC

Handelsname	*dp* μm	KAT/AAT	funktionelle Gruppe	Kapazität mval/g	Vertriebsfirma
Aminex A-Serie	abgestuft bis 7 bis 11	KAT AAT	SO_3H NR_3Cl	5 3	Bio Rad Laboratories
Beckman AA-Serie Beckman PA-Serie	abgestuft bis 13	KAT	SO_3H	5	Beckman Instruments
Durrum DC-A-Serie Durrum DA-X4 Durrum DA-X8	abgestuft bis 8 ± 2	KAT AAT AAT	SO_3H NR_3Cl NR_3Cl	5 4 2	Durrum
Hamilton HP-Serie Hamilton H-Serie	abgestuft	KAT KAT	SO_3H SO_3H	5 5	Hamilton
Zipax-SAX Zipax-WAX Zipax-AAX Zipax-SCX	25 bis 37 25 bis 37 25 bis 37 25 bis 37	AAT AAT AAT KAT	NR_3Cl NH_3Cl NR_3Cl SO_3H	$12 \cdot 10^{-3}$ $12 \cdot 10^{-3}$ $10 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-3}$	Du Pont de Nemours
Perisorb KAT Perisorb AN	30 bis 40 30 bis 40	KAT AAT	SO_3H NR_3Cl	$30 \cdot 10^{-3}$ $60 \cdot 10^{-3}$	E. Merck
HC Pellionex SAX HS Pellionex SCX AS Pellionex SAX	44 bis 53 44 bis 53 44 bis 53	KAT KAT AAT	SO_3H SO_3H NR_3Cl	 $10 \cdot 10^{-3}$	Reeve Angel
Vydac-Cation Vydac-Anion	30 bis 44 30 bis 44	KAT AAT	SO_3H NR_3Cl		Separations Groop
Bondapak AX Corasil	37 bis 50	AAT	NR_3Cl	$10 \cdot 10^{-3}$	Waters Meßtechnik
Pellicular Anion Pellicular Cation	40 40	AAT KAT	NR_3Cl SO_3H	$10 \cdot 10^{-3}$ $10 \cdot 10^{-3}$	Varian

Tabelle 7. Trägermaterialien für die GPC

Handelsname	*dp* μm	quellbar nicht quellbar	Zusammensetzung	Vertriebsfirma
Poragel Styragel	37 bis 75 37 bis 75	*q* *q*	Styrol-Divinylbenzol Styrol-Divinylbenzol	Waters
Bio Bead S	37 bis 74	*q*	Styrol-Divinylbenzol	Bio-Rad Laboratories
Merckogel-OR	20 bis 53	*q*	Vinylacetat	E. Merck
Porasil (siehe Tabelle 5)	–	*nq*	SiO_2	Waters
CPG Beads (Corning controlled porosity Glas)	37 bis 75	*nq*	SiO_2	Electro Nucleonics
Bio-Glas	abgestuft bis < 44	*nq*	SiO_2	Bio-Rad Laboratories
Merckogel Si 150 Merckogel Si 500 Merckogel Si 1000	40 bis 63 40 bis 63 40 bis 63	*nq* *nq* *nq*	SiO_2 SiO_2 SiO_2	E. Merck
Lichrospher (siehe Tabelle 5)				

und zwar in der Reihenfolge abnehmenden Molekulargewichts eluiert. Für gelöste Standardpolymere erhält man eine Eichkurve $\log M = f(v_R)$. Interessant ist lediglich der lineare Bereich der Funktion, da nur in diesem Teil eine Trennung erfolgt. Im Gegensatz zu anderen Verfahren der LC ist in der GPC das Volumen, das zur Trennung zur Verfügung steht, begrenzt, und zwar entspricht es jeweils dem Hohlraumvolumen der porösen Teilchen des Trägermaterials, das sich in der Kolonne befindet. Das hat zur Folge, daß die Selektivität der Kolonnen in der GPC bezüglich der Trennung von Komponenten mit unterschiedlichem Molekulargewicht nicht besonders hoch ist. Um eine gute Auflösung zu erhalten, müssen deshalb Kolonnen verwendet werden, die eine minimale Bodenhöhe aufweisen. Je nach dem Molekulargewichtsbereich, in dem fraktioniert werden soll, sind weiterhin Trägermaterialien mit entsprechend abgestufter Porenweite erforderlich. Diese Ausführungen zeigen, daß bei der GPC dem Trägermaterial bezüglich Trennwirksamkeit und Selektivität eine wesentlich größere Bedeutung zukommt als bei den anderen Verfahren der LC.

An ein optimales Trägermaterial in der GPC werden folgende Anforderungen gestellt:

1. Um eine homogene, dichte und reproduzierbare Kolonnenpackung zu erhalten, muß der Träger in Form

mechanisch stabiler sphärischer Teilchen verfügbar sein.
2. Um eine minimale Bandenverbreiterung zu erhalten, sollten poröse Teilchen mit Durchmessern im Bereich von 5 bis 10 μm in enger Korngrößenverteilung verwendet werden.
3. Um über den gesamten Molekulargewichtsbereich fraktionieren zu können, benötigt man Teilchen mit abgestuften mittleren Porendurchmessern.
4. Um ein möglichst hohes Fraktioniervolumen zur Verfügung zu haben, sollten die porösen Teilchen in dem entsprechenden Porengrößenbereich ein hohes spezifisches Porenvolumen aufweisen.
5. Die innere Oberfläche des Trägermaterials sollte weitgehend inert sein, damit Adsorptionseffekte vermieden werden.
6. Das Trägermaterial sollte thermisch stabil sein, damit auch höhere Kolonnentemperaturen angewandt werden können.

In Tabelle 7 sind einige handelsübliche Trägermaterialien für die GPC aufgeführt, die nur teilweise den genannten Anforderungen entsprechen. Es handelt sich einmal um vernetzte organische Polymergele verschiedener Zusammensetzung, die in gequollenem Zustand eingesetzt werden, zum anderen um Trägermaterialien auf der Basis von porösem Siliciumdioxid.

Organische Polymergele sind seit kurzem in Teilchengrößen im Bereich von 10 bis 20 μm im Handel[29]. Bei noch kleineren Teilchendurchmessern wird jedoch schnell die Grenze der Druckstabilität erreicht. Sie kann zwar durch höhere Vernetzung verbessert werden, jedoch geht dies auf Kosten der Porosität.

Neben diesen neuen Polymergelen wurden auch neue trennwirksame Siliciumdioxid-Trägermaterialien entwickelt[30]. Sie stehen in kleinen Teilchen mit abgestuften Porenweiten zur Verfügung und sind gleichzeitig hochporös. Während die Kolonnen mit den bisher bekannten anorganischen und organischen Trägermaterialien ein Phasenverhältnis

$$\frac{v_i}{v_0} \leq 1{,}0$$

aufweisen, besitzen die Kolonnen mit den neuen Trägern einen Wert

$$\frac{v_i}{v_0} \sim 1{,}5.$$

Mit diesem Material werden in Zukunft Trennungen von komplizierten Polymergemischen in 10 bis 15 Minuten möglich sein. Ein Beispiel zeigt Abb. 4[31].

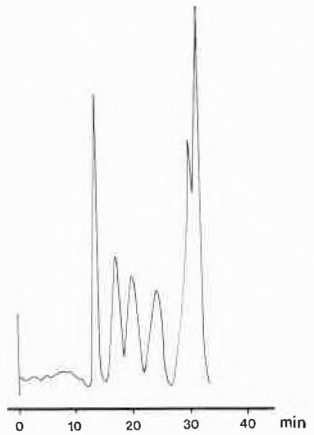


Abb. 4. Trennung von gelösten Standardpolystyrolen[31]
Kolonne: L = 25 cm, i. d. = 4 mm
Trägermaterial: Siliciumdioxid, $\overline{dp_n}$ = 10 μm
Lösungsmittel: Tetrahydrofuran
Detektor: UV 254 nm
Temperatur: 25,0 °C
Reihenfolge der Komponenten: PS 411000, 178000, 98000, 51000, 10000, 5000

Literaturverzeichnis

1 J. F. K. Huber, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77* (1973) 179.
2 L. R. Snyder und J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, Wiley Interscience, 1974.
3 Vgl. auch R. E. Leitch und J. J. de Stefano, *J. Chromatogr. Sci. 11* (1973) 105.
4 D. C. Locke, *J. Chromatogr. Sci. 11* (1973) 120.
5 K. Unger, *Angew. Chem. 84* (1972) 221.
6 R. Endele, J. Halász und K. Unger, *J. Chromatogr. 99* (1974) 377.
7 K. Unger, P. Ringe, J. Schick-Kalb und B. Straube, *Z. anal. Chem. 264* (1973) 267.
8 S. J. Gregg und K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, 1967.
9 M. M. Dubinin, *Advances Colloid Interface Sci. 2* (1968) 217.
10 Sephadex-Gelfiltration in Theorie und Praxis, *Pharmacia Fine Chemicals*, Uppsala.
11 J. Schick-Kalb, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1974.
12 W. Strubert, *Chromatographia 6* (1973) 50.
13 J. J. Kirkland in *Gas Chromatography 1972*, Applied Science Publishers 1973, Editor S. G. Perry, S. 39–56.
14 J. Asshauer und J. Halász, *Anal. Chem.*, im Druck.
15 W. Heitz, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77* (1973) 210.
16 J. Halász, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77* (1973) 140.
17 G. Deininger, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77* (1973) 145.
18 B. C. Lippens, Active Alumina, in B. G. Linsen, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, 1970, S. 171–211.
19 J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. 83* (1973) 199.
20 D. L. Saunders, *Anal. Chem. 46* (1974) 470.
21 H. Engelhardt und N. Weigand, *Anal. Chem. 45* (1973) 1149.
22 G. Rössler und J. Halász, *J. Chromatogr. 92* (1974) 33.
23 H. Engelhardt, J. Asshauer, U. Neue und N. Weigand, *Anal. Chem. 46* (1974) 336.
24 H. Hauck, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, noch nicht abgeschlossen.
25 B. L. Karger, L. R. Snyder und C. Horvath, *An Introduction to Separation Science*, John Wiley & Sons (1974), S. 265 ff.
26 F. Helfferich, *Ionenaustauscher Band I – Grundlagen*, Verlag Chemie 1959.
27 W. Heitz, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77* (1973) 210.
28 D. D. Bly, GPC in Polymer Chemistry, in *Physical Methods of Macromolecular Chemistry*, Marcel Dekker, 1972.
29 R. J. Limpert, W. A. Dark und R. Cotter, *Amer. Lab.*, May 1974, S. 63.
30 K. Unger, R. Kern, C. Ninou und K. F. Krebs, *J. Chromatogr. 99* (1974) 435.
31 R. Kern, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, noch nicht abgeschlossen.
32 L. R. Snyder, *Anal. Chem. 46* (1974) 1384.
33 F. Eisenbeiß, Firma E. Merck, Darmstadt, Privatmitteilung.
34 K. F. Krebs, Firma E. Merck, Darmstadt.



Instrumentelle Ausrüstung in der modernen Säulenflüssigkeitschromatographie

Von A. Wehrli*

Heute werden von 11 Firmen Pumpen, von 8 Firmen Dosiersysteme, von 19 Firmen Detektoren und von 15 Firmen komplette Apparaturen für moderne Säulenflüssigkeitschromatographie, für sogenannte "high pressure", "high speed", "high resolution" Säulenflüssigkeitschromatographie angeboten[1]. Diese Ausdrücke werden in der Regel für Systeme verwendet, welche gestatten, auf Feinkornsäulen mit hoher Trennschärfe zu chromatographieren. Eine mögliche Anordnung, die aus käuflichen Einzelkomponenten zusammengebaut oder als kompaktes Gerät gekauft werden kann, zeigt Abb. 1. Der Unterschied zur klassischen Apparatur ist einerseits durch die Säule und den Säulenbetrieb und anderseits durch die Anwendungen bedingt. Moderne Säulen trennen unter anderem besser, weil sie mit Feinkornmaterialien gefüllt sind. Ferner wird heute bei relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet. Beides ergibt hohen Säulengegendruck und erfordert Hochdruckpumpen. Und weil die Hauptanwendung der modernen Säulenflüssigkeitschromatographie die qualitative und quantitative Analyse von Gemischen ist, und diese hohe Ansprüche an die Empfindlichkeit, die Dynamik und die Linearität der Substanzanzeige stellen, sind entsprechende Detektoren die Voraussetzung für gute Geräte.

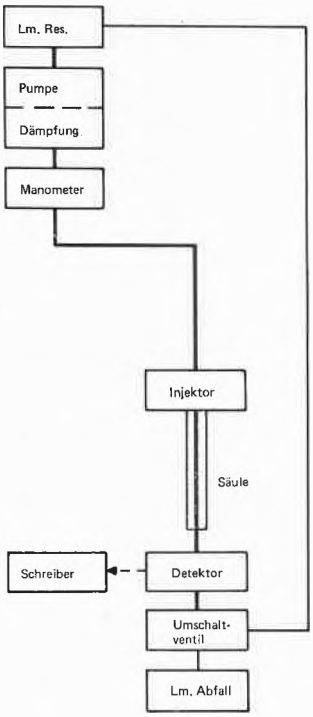


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Säulenflüssigkeitschromatographen. Die Anordnung enthält die wesentlichsten Bauteile. Diese sind: Lösungsmittelreservoir, Hochdruckpumpe (in diesem Fall mit Dämpfung), Manometer, Injektor, Feinkornsäule, empfindlicher Detektor und Schreiber.

Die in Abb. 1 gezeigte Apparatur ist einfach, sie ist geeignet für isokratisches Arbeiten. Weil jedoch in vielen Fällen nützliche und sehr oft elegante Multikomponentenanalysen mit hoher Präzision durchgeführt werden können, sind die modernen Säulenflüssigkeitschromatographen oft komplex und teuer. Sie bestehen zum Beispiel aus Gradientenpumpstand mit Programmer und Mischkammer. Ferner rüsten jene, die rationalisieren, analytische Apparaturen mit automatischen Dosier- und Auswerteinheiten aus und präparative Anordnungen mit automatischen Dosier- und Fraktioniereinheiten.

Im folgenden will ich nun versuchen, über diese Instrumentierungstendenzen zu informieren und

- in einem ersten Teil die drei wesentlichsten und zugleich kritischsten Bauteile für einfache, moderne, analytische, isokratische Arbeiten kurz zu beleuchten,
- im zweiten Teil die komplexen analytischen Geräte für die Multikomponentenanalyse zu besprechen,
- im dritten Teil auf den Stand der analytischen Automatisierung aufmerksam zu machen und
- im vierten Teil die präparative Instrumentierung kurz zu streifen.

* Dr. A. Wehrli, Sandoz AG, Pharma-Departement, Chemische Forschung, Basel, Schweiz

1. Bauteile von modernen Säulenflüssigkeits-chromatographen, die isokratisches Arbeiten ermöglichen

1.1. *Pumpen*

Die Konsequenz der Feinkornsäule ist die Hochdruckpumpe. Die Anforderungen, die an Pumpen gestellt werden, ergeben sich aus analytischen Überlegungen oder sind bedingt durch den Säulenbetrieb oder die Praxis. Es sind folgende: die Pumpe muß robust, zuverlässig, pulsfrei oder gut gedämpft sein. Sie soll bei hohem Säulengegendruck und auch bei variierendem Säulengegendruck bis mindestens 200 atü konstant liefern. Die Leistung muß dem Säulenquerschnitt entsprechen. Sie muß Flußgeschwindigkeiten zwischen 0,2 $cm \cdot sec^{-1}$ und 5 $cm \cdot sec^{-1}$ ermöglichen. Das bedeutet: die Pumpe muß für analytische Arbeiten zwischen 0,1 $ml \cdot min^{-1}$ bis etwa 8 $ml \cdot min^{-1}$ und mindestens 100 $ml \cdot min^{-1}$ für analytisch präparative Trennungen bei den erwähnten Gegendrücken fördern.

Daß das Pumpensystem chemisch resistent sein sollte, ist aufgrund der Vielzahl der verwendbaren und oft auch notwendigen Eluentien naheliegend, aber leider nur selten erfüllt. Ein kleines Pumpenkammervolumen bringt den Vorteil, daß es bei Lösungsmittelwechsel rasch gespült werden kann, und daß solche Pumpen, wie wir später sehen werden, als Niederdruckgradientenpumpen eingesetzt werden können. Vorteilhaft sind Pumpen, die auch bei 500 atü Gegendruck zuverlässig arbeiten.

Die käuflichen Pumpen kann man einteilen in mechanische und pneumatische Typen. Die mechanischen – lassen sich unterteilen in Spritzen- und Reziprok-, die pneumatischen – in Direktdruck- und Druckverstärkerpumpen.

1.1.1. *Spritzentyp*

Spritzenpumpen werden zurzeit von drei Firmen[2] angepriesen. Eine schematische Darstellung dieses Vertreters der mechanischen Gattung zeigt Abb. 2.

Der Hauptvorteil dieser Pumpe ist der ruhige Fluß. Der Hauptnachteil ist die beschränkte Lösungsmittelkapazität des Pumpenzylinders. Dieser muß nach dem Auspressen des Inhalts oft umständlich über ein Ventil wieder gefüllt werden. Dies kann mit entsprechendem Aufwand automatisch erfolgen.

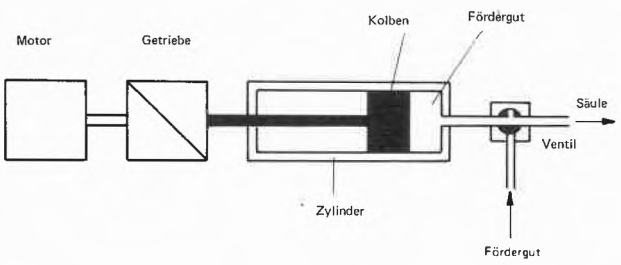


Abb. 2. Verdrängungspumpe, Spritzentyp. Im Pumpenzylinder wird der Kolben durch eine Gewindestange vom Motor *via* Getriebe geschoben. Der Zylinderinhalt ist typenabhängig, in der Regel aber 250 ml; der maximale Gegendruck etwa 500 atü. Die Modelle sind aus V4A-Sahl gefertigt und besitzen meist Topfmanschettendichtungen.

1.1.2. *Reziprok-Pumpen*

Im Arbeitsbereich bis 400 atü Gegendruck sind die Reziprokpumpen relativ stark verbreitet. Man kann sie unterteilen in Modelle mit und ohne Membrane. Die Darstellung (Abb. 3) veranschaulicht eine Membran-Reziprok-Pumpe. Bei ihnen ist im Gegensatz zu den gewöhnlichen Reziprokpumpen eine Membrane aus Stahl oder Plastik zwischen Kolben und Fördergut eingebaut. Der Kolben liegt in einer Öl-Kave. Jeder Kolbenstoß und -zug wird durch das Öl auf die Membrane und damit auf das Fördergut übertragen. Bei solchen Pumpen fallen die Dichtungsprobleme zwischen Kolben und verschiedenen Fördergütern dahin[3].

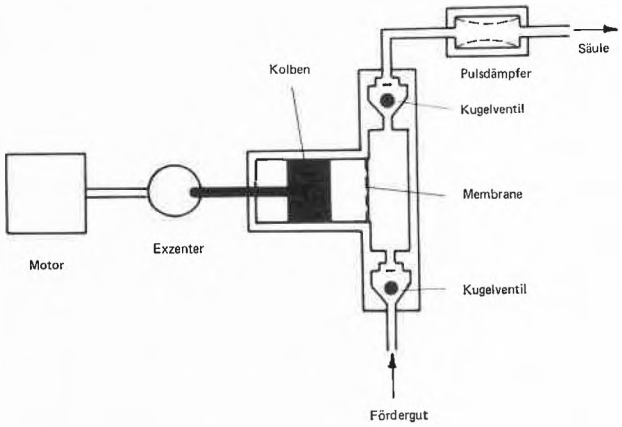


Abb. 3. Reziprokpumpe (Membrantyp). Reziprokpumpen funktionieren wie folgt: jeder Stoß des Kolbens befördert ein kleines Volumen Fördergut über das obere Kugelventil bei geschlossenem unterem Kugelventil. Jeder Zug des Kolbens füllt die Kammer über das untere Ventil bei geschlossenem oberem Ventil. Bei diesen Pumpen wird die Flußrate durch mechanisches Verstellen des Kolbenhubs geändert. Der Kolben wird über Motor und Exzenter angetrieben.

Ein Vorteil aller Reziprokpumpen ist das kleine Kammervolumen und damit das kleine Spülvolumen. Daß sie kontinuierlich, also ohne Unterbruch liefern, ist ein weiterer Vorteil. Sie sind vor allem dann robust und zuverlässig, wenn durch Phasenanschnitt der Pulsationswellen die Dichtungskugeln auf die Ventilsitze «geschlagen» werden.

Bei Einkopf-Reziprok-Pumpen ist ein Pulsdämpfer notwendig, denn die Kolbenpulsationen bewirken in den meisten käuflichen Detektoren Signalstörungen und limitieren dadurch die Detektionsempfindlichkeit. Die bekanntesten Dämpfungsglieder sind die sogenannten RC-Glieder. Sie bestehen aus der Kapazität C einer Bourdonfeder (mit Vorteil durchflossen) und dem Widerstand R

einer Metallkapillare. Leider bringen solche Dämpfungseinheiten zusätzliches Spülvolumen.
Bei den sogenannten "multihead", den Mehrkopfpumpen, kann diese Dämpfung umgangen werden. Bei ihnen sind die Pulsationswellen so phasenverschoben und gestaltet, daß die Resultante geglättet wird. Weit verbreitet sind die Zweikopfvertreter, z.B. die Knauer-, die Waters- oder die Chromatronix-Pumpen. Bei diesen Modellen werden die Ventilkugeln nicht durch Phasenanschnitt in die Ventilsitze «geschlagen», sondern durch Ausfahren der Pulsationswellen quasi auf die Sitze gelegt. Daraus resultieren oft Dichtungsschwierigkeiten. Außerdem sind sie nicht Membrantypen! Solche Pumpen können aber praktisch als einzige, wie wir noch sehen werden, für Niederdruckgradienten verwendet werden. Sie arbeiten bis zu Gegendrücken von 350 atü.
Der Hauptnachteil der Reziprokpumpen ist die begrenzte Förderleistung bei der notwendigen Fördergenauigkeit, Sie genügt je nach Kolben für analytische Zwecke, 0,2 bis 15 $ml \cdot min^{-1}$ oder dann für analytisch-präparative Zwecke, – 90 $ml \cdot min^{-1}$. Beide Ansprüche zugleich kann derselbe Pumpenkopf nicht erfüllen.

1.1.3. *Pneumatische Pumpen*

Die einfachste Pumpe, die in Säulenflüssigkeitschromatographen eingebaut wird, ist die pneumatische Direktdruckpumpe. Bei diesen Pumpen wirkt Gasdruck auf einen Kollapskontainer oder auf die mobile Phase in einer Metallspirale.
Die meisten käuflichen Direktdruckpumpen überwinden im Maximum 100 atü Gegendruck. Bei genügender Drucksicherung sind solche Pumpen brauchbar. Für höhere Ansprüche in der Säulenflüssigkeitschromatographie kommen sie jedoch kaum zum Zug. Sie erfüllen die einleitend formulierten Bedingungen nicht und werden daher nicht näher besprochen.

1.1.4. *Pneumatische Verstärkerpumpen*

Die ersten käuflichen Geräte für Hochdruck-Säulenflüssigkeitschromatographie waren ausgerüstet mit pneumatischen Verstärkerpumpen. Die bekannteste Herstellerin ist die Firma Haskel. Das Wirkprinzip ist aus der Darstellung in Abb. 4 ersichtlich.
Weil bei diesen Pumpen die Kammerfüllung, 70 ml, mit Hilfe des Fülldrucks in einer Sekunde vollzogen ist und der Ausstoß relativ rasch erfolgen kann, eignet sich diese Pumpe sowohl für niedere wie auch für hohe Flußraten. Der Förderbereich der Haskel-Pumpe, Typ 26980, ist z.B. 0,2 $ml \cdot min^{-1}$ bis etwa 100 $ml \cdot min^{-1}$. Ein weiterer Vorteil dieser Pumpe ist die Eigenschaft aller Großhubpumpen (vergleiche Spritzen-Typ): Sie hat ohne Dämpfung einen ruhigen Fluß. Zusätzliche Störungen der Detektionsnullinie bei flußempfindlichen Detektoren fallen folglich dahin. Nachteile bringen das große Kammervolumen (erschwerte Spülung), der Druckluftverschleiß (sofern nicht Netzdruck zur Verfügung steht) und der Nachfüllstoß mit der damit verbundenen Auswirkung auf die Nullinie des Detektors. Dieser Stoß kann mit einem Kondensator überbrückt und kompensiert werden. Ferner wirkt sich bei diesen Pumpen oft nachteilig aus, daß sie beim Verschieben der Säulenpermeabilität oder bei Gradientenaufnahmen nicht flußkonstant sind und daher analytische Ergebnisse (z. B. Peakflächenmessung auf konzentrationsmessenden Detektoren) verfälscht werden können. Dieses Manko läßt sich nur mit zusätzlichen Steuergeräten umgehen.

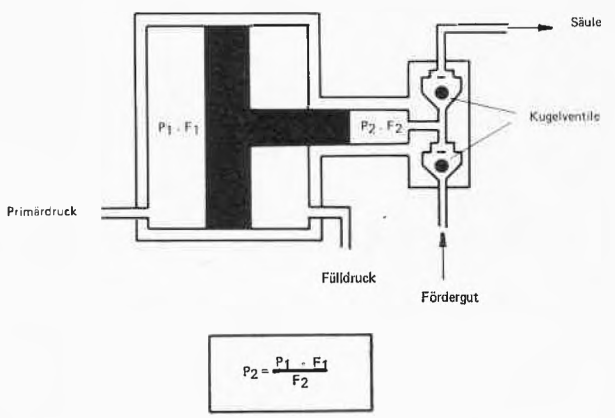


Abb. 4. Schema einer pneumatischen Verstärkerpumpe. Die Funktion der Kugelventile ist dieselbe wie bei den Reziprokpumpen. Mit Hilfe der Flächenübersetzung (F_1/F_2, unten eingerahmt) ist man mit solchen Pumpen in der Lage, mit 6 atü Primärdruck bis zu 600 atü Gegendruck zu überwinden

Die Vielzahl der Typen und Modelle, die schließlich alle dem gleichen Zwecke dienen, provozieren die Frage: Welches ist die beste Pumpe für Säulenflüssigkeitschromatographie? Diese Frage muß zurzeit wie die Frage nach dem besten Säulenflüssigkeitschromatographen beantwortet werden. Weil die Anwendungen in der Säulenflüssigkeitschromatographie so vielseitig sind und weil je nach Labor die Anforderungen verschieden sind und weil jede der zurzeit käuflichen Pumpen gewisse Schwächen hat, wählt man die Pumpen mit Vorteil angepaßt an das Pflichtenheft bzw. an den Einsatz. Man hat hier die Qual der Wahl!
Gut bewährt haben sich in unseren Laboratorien:

- für isokratische, analytische Routineaufgaben mit häufigem Systemwechsel: handliche Zweikopfpumpen
- für isokratische, analytische Serienuntersuchungen bei mittlerer Detektionsempfindlichkeit ohne häufigen Systemwechsel: robuste Membrankolbenpumpen
- für empfindliche isokratische, analytische Bestimmungen ohne häufigen Systemwechsel: pneumatische Verstärkerpumpen, aber auch Spritzentypen.

1.2. *Dosiersysteme*

Daß jene Teile des Chromatographen, die mit der Probe in Berührung kommen, ebenso sorgfältig geplant und gebaut werden müssen wie die Säulen selbst, ist folgerichtig. Denn die Trennschärfe ist nicht nur das Resultat der Trennleistung der Säule, sondern setzt sich zusammen aus der Peakverbreiterung durch die Säule und die Apparatur (Injektor, Injektor-Säule, Säule-Detektor, Detektor). Wie dosiert wird, spielt folglich in der "high resolution" Säulenflüssigkeitschromatographie eine entscheidende Rolle. Die Probenaufgabe ist oft kritischer als in der Gaschromatographie. Die Bedingungen, die Dosiersysteme erfüllen müssen, sind die folgenden: Der Dosierkopf muß gegen Eluentien resistent, möglichst totvolumenfrei und gut gespült sein. Dosierungen müssen scharf begrenzt und bei 200 atü Gegendruck problemlos sein. "Flow-stop" Dosierungen sind ein Kompromiß. Ferner muß das System handlich und leicht zu reinigen sein. Das Dosiervolumen sollte variabel sein, die Manipulationen möglichst einfach und automatisierbar sein. Vorteilhaft ist, wenn die Reproduzierbarkeit der Dosiermenge gut ist und das System störungsfrei arbeitet. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so können sowohl Peakverschleppung, folglich Auflösungsverlust, wie auch unerwünschter Arbeitsaufwand resultieren.

1.3. *Dosierspritzen*

Am ehesten erfüllt zurzeit die Dosierung mit Spritzen diese Bedingungen. Dies nicht zuletzt deshalb, weil Spritzendosierautomaten käuflich und erprobt sind. Spritzen könnten allerdings durch Mikrodipper verdrängt werden, die in der Gaschromatographie vor wenigen Jahren eingeführt und vergessen wurden[4].

Das Hauptproblem der Spritzendosierung ist die Einführung in das System bei hohen Gegendrücken. Meist erfolgt diese durch Septa. Septa sind aber oft schlecht resistent gegen organische Lösungsmittel. Es werden oft Weichmacher oder Gummiteile aus den Septa auf die Säulen verschleppt und verändern deren Retentionsverhalten oder rufen Verstopfungen hervor.

Relativ gut bewährt haben sich Spritzendosierautomaten. Auffallend bei solchen ist der geringere Septaverschleiß. Er ist nach unseren Erfahrungen etwa zehnmal niedriger als bei durchschnittlichen Handdosierungen.

Daß Septa auch ohne Stromstop umgangen werden können, liegt auf der Hand. Dies zeigten schon vor Jahren die Firmen Hewlett-Packard und Siemens. Letztere bietet ein Dosiersystem an, bei welchem die Nadelöffnung seitlich ist. Dadurch ist es möglich, die Nadeldichtung und die Führung mit Teflonpackungen vorzunehmen und die Spritze zu reinigen oder zu füllen ohne sie aus dem Dosiersystem auszufahren.

1.4. *Dosierventile*

Nebst Spritzen sind Dosierventile, bzw. -schlaufen[5] in zahlreichen Laboratorien im Einsatz. Das Funktionsschema einer Dosierschlaufe zeigt Abb. 5.

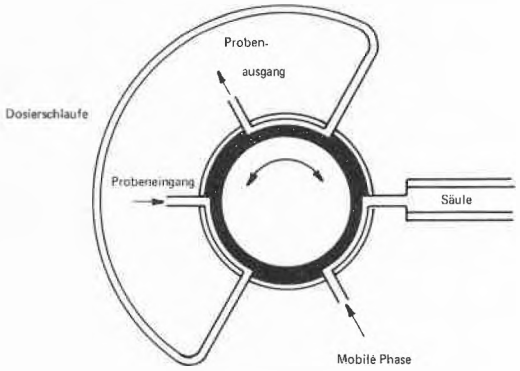


Abb. 5. Schematische Darstellung einer Dosierschlaufe. Sie veranschaulicht die Füllposition. Eine Drehung um 60° ergibt die Dosierstellung

Dosierventile und -schlaufen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit, sind leicht automatisierbar und eignen sich vor allem für die Dosierung von größeren Volumina. Nachteilig ist bei den meisten Typen der Dichtungsverschleiß bei hohem Gegendruck. Außerdem sind sie meist schlecht zu reinigen, und die Dosiervolumenänderung ist umständlich. Diese Nachteile versuchte die Firma Waters zu beheben. Ihre Dosierschlaufe ist in Abb. 6 schematisch dargestellt.

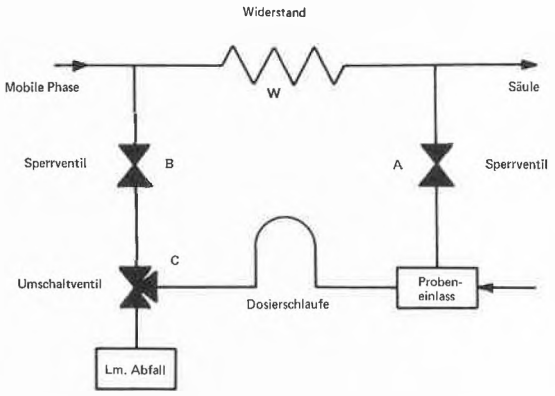


Abb. 6. Dosierschlaufe der Firma Waters. Sie funktioniert wie folgt: Wird chromatographiert, sind die Sperrventile *A* und *B* geschlossen und die mobile Phase fließt durch den Widerstand *W* zur Säule. Die Probe kann in dieser Zeit in die Dosierschlaufe durch den Probeneinlaß gefüttert werden. Dabei wird die mobile Phase durch das offene Ventil *C* zum Lösungsmittelabfall verdrängt. Schaltet man das Ventil *C* zurück, so kann durch Betätigung der Sperrventile die Probe zur Kolonne geschleust werden

Die heute käuflichen Dosiersysteme verdienen die Note befriedigend. Sie behindern die Verbreitung der Säulenflüssigkeitschromatographie nicht. Verbesserungen in

bezug auf Druck- und Lösungsmittelbeständigkeit sowie in bezug auf Handlichkeit, Dauerhaftigkeit und Automatisierbarkeit sind jedoch erstrebenswert und jedem Praktiker willkommen.

1.5. *Detektoren*

Nicht zuletzt die Verbesserungen an alten – und die Entwicklung neuer Detektoren verhalfen der Säulenflüssigkeitschromatographie neben den Schatten der Gaschromatographie und Dünnschichtchromatographie zu treten. Die Detektoreigenschaften und die Verbesserung dieser Eigenschaften werden mitbestimmend sein für die Verbreitung der Säulenflüssigkeitschromatographie. Diese Eigenschaften sind:

- *hohe Empfindlichkeit.* Der Detektor soll eine hohe Empfindlichkeit besitzen, er sollte wenigstens 10^{-6} g Probe $\cdot$ ml^{-1} mobile Phase sicher anzeigen.
- *Linearität.* Der Detektor muß in weiten Grenzen die Konzentration linear anzeigen. Es ist wünschbar, daß dieser Bereich mindestens 10^4 Detektionseinheiten beträgt.
- *Von chromatographischen Parametern unabhängige Anzeige.* Chromatographische Parameter, wie mobile Phase, Druck, Temperatur und Fluß, sollten die Anzeige nicht beeinflussen. Es sollten nicht nur konzentrationsmessende, sondern auch flußmessende Detektoren zur Verfügung stehen.
- *Rasche Anzeige.* Der Detektor muß imstande sein, Sekunden-Peaks zu registrieren. Die Dämpfung darf folglich nicht zu groß sein.
- *Kleines Meßzellenvolumen.* Das Meßzellenvolumen muß klein und so gebaut sein, daß sich die in der Säule getrennten Substanzen nicht wieder vermischen. Mit Vorteil ist es nicht größer als 10 μl für analytische Säulen.
- *Substanzunabhängige und substanzspezifische Anzeige.* Vorteilhaft wäre es, wenn sowohl Universaldetektoren mit gleicher Ansprechempfindlichkeit aller Peaks wie auch spezifische Detektoren mit selektiver Anzeige der Peaks zur Verfügung stehen würden.

Die ersten fünf geforderten Spezifikationen werden im günstigen Fall von einigen Detektoren erreicht. Leider aber gibt es zurzeit keinen Universaldetektor, wie die Wärmeleitfähigkeitszelle in der Gaschromatographie. Auch ist keiner der im heutigen Zeitpunkt käuflichen Detektoren so versatil und universell, wie es sich der Chromatographer wünscht. Sicher ist, daß in vielen Fällen Säulenflüssigkeitschromatographie - Applikationen nicht verunmöglicht, wohl aber stark behindert sind durch die Detektoren. Statt einem idealen Universaldetektor stehen dem Applizierenden eine Vielzahl von Detektoren zur Verfügung. Diese sind UV- und IR-PhotometerundSpektrophotometer, Differentialrefraktometer, radiometrischer Detektor, Fluoreszenzdetektor, Drahttransportdetektor und Leitfähigkeitsdetektor. Ferner sind in der Literatur Polarographiedetektoren und Kopplungen von Massenspektrometern an Säulenflüssigkeitschromatographen beschrieben. Auch sind Systeme erwähnt, die die Änderungen von physikalischen Charakteristika, wie Dielektrizitätskonstante, Aerosol-Ladung, Dampfdruck, Ultraschall, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit oder Adsorptionswärme im Eluens messen.

Es würde zu weit führen, auf all die einzelnen Typen einzugehen. Ausführliche Informationen müssen der Spezialliteratur entnommen werden[6]. Kurz streifen möchte ich lediglich jene Typen, die kommerziell erhältlich sind und die für moderne Hochauflösungs-Säulenflüssigkeitschromatographie notwendigen Voraussetzungen besitzen und folglich:

- eine Empfindlichkeit besser als 10^{-6} g $\cdot$ ml^{-1} für eine favorisierte Probe aufweisen,
- eine Linearität von mindestens 10^4 Detektionseinheiten erreichen, und welche
- brauchbar in organischen und wäßrigen Phasen sind.

Die einzigen drei Detektoren, die zurzeit diese Bedingungen erfüllen, sind:

- das UV-Photometer bzw. das UV-Spektrophotometer,
- der RI-Detektor und
- der Drahttransportdetektor.

Die drei Detektoren wandeln drei grundsätzlich verschiedene Substanzeigenschaften in Meßsignale um (UV-Absorption, Brechung und Flammenionisation). Dies ist aber nicht der einzige Unterschied, sie unterscheiden sich auch in der Signalnutzung.

- Der Drahttransportdetektor erfaßt die zu messende Substanz direkt. Wir können ihn als Detektor erster Art bezeichnen.
- Den UV-Detektor kann man ebenfalls als Detektor erster Art kategorisieren. Er nutzt eine meßbare Probeneigenschaft, welche die mobile Phase nicht oder nur in geringem Maße besitzt.
- Der RI-Detektor ist ein Detektor zweiter Art. Er mißt einen Mischwert aus Substanzeigenschaft und Eigenschaft der mobilen Phase.

Grundsätzlich sind Detektoren erster Art solchen zweiter Art vorzuziehen, da die erwünschte Messung sich nur auf die Probensubstanz und nicht auf den Mischwert zwischen Substanz und mobiler Phase bezieht. Dadurch wird der Meßwert, was sicherlich wünschbar ist, nicht oder kaum durch die mobile Phase beeinflußt.

Ein weiterer prinzipieller Unterschied zwischen den a.. Detektoren liegt in der Meßart. Der Brechungsindex- und der UV-Detektor sind konzentrationsmessende Detektoren, der Drahttransportdetektor hingegen ein flußmessender. Unterscheiden kann man die beiden Ar-

ten auf einfache Weise: Stoppt man den Eluensfluß beim Signalanstieg in einem Chromatogramm, so sinkt das Signal bei flußmessenden Detektoren auf die Nullinie zurück, bei konzentrationsmessenden Detektoren hingegen bleibt es stehen. Die Konsequenz, die sich aus diesem Unterschied ergibt, ist, daß vor allem die Flächenmessung bei flußmessenden Detektoren durch Flußänderungen oder Flußstörungen der Pumpe weniger beeinträchtigt wird und daher zuverlässiger ist.
Vor- und Nachteile dieser Detektoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie vergleicht:

- *maximale Empfindlichkeit* bei einer Favoritenprobe in $g \cdot ml^{-1}$ (Signal: Rauschverhältnis = 2 :1);
- *den linearen Bereich* in Detektionseinheiten;
- *die Anfälligkeit auf Fluß und Temperatur* (ohne Berücksichtigung der erwähnten prinzipiellen Auswertabhängigkeit). Die Angabe beim RI-Detektor ist RI-Einheiten $°C^{-1}$;
- *die Anwendungseinbuße* durch Beschränkung auf bestimmte Lösungsmittel sowie die Möglichkeit, Lösungsmittelgradienten durchzuführen;
- ferner *die Beurteilung von Bedienung und Wartung* und schließlich die Anzahl Hersteller.

Tabelle 1. Vergleich von UV-, RI- und Drahttransportdetektoren

	UV	RI	FID
1. Empfindlichkeit*	$5 \cdot 10^{-10}$ g/ml	$5 \cdot 10^{-7}$ g/ml	$5 \cdot 10^{-7}$ g/ml
2. Linearität	$5 \cdot 10^{4}$	10^{4}	$5 \cdot 10^{4}$
3. Flußempfindlichkeit	keine**	klein	klein
4. Temperaturempfindlichkeit	klein	10^{-4}	klein
5. Anwendungseinschränkung durch Lösungsmittel	mittel	mittel	gering
6. Gradient	ja	nein	ja
7. Bedienung und Wartung	einfach	einfach	komplex
8. Anzahl Hersteller	13	7	1
Hauptnachteile	nur UV empf.	1., 2., 4., 6.	1., 7.
prinzipielle Nachteile	Subst.	1., 2., 4., 6.	7.

* einer favorisierten Verbindung
** bei guter Konstruktion

Die untersten Zeilen summieren die zurzeit existierenden Schwächen (Hauptnachteile) und die prinzipiellen Nachteile dieser Detektoren. Sie zeigen summarisch, daß man dem Transportdetektor Zukunft versprechen kann. Seine Nachteile liegen nicht so sehr auf der prinzipiellen Seite, sondern mehr auf der technologischen. Technologische Probleme zu beheben, ist aber die Stärke unserer Zeit. Außerdem sieht man aus der Anhäufung von Zahlen, daß der RI-Detektor, der Detektor zweiter Art, von den drei beschriebenen weitaus der problematischste ist und daß der UV-Detektor nur einen Mangel hat: er kann zu substanzspezifisch sein. Nicht gewichtet wurden in dieser Tabelle die konzentrations- und flußmessenden Eigenschaften.

Will man gleiche Detektortypen vergleichen und beurteilen, so muß man die in der Tabelle aufgeführten Detektorcharakteristika und die folgenden zusätzlichen Merkmale kennen: Noise (elektronischer und System-Noise), Drift und Peakverbreiterung durch den Detektor. Für die Peakverbreiterung durch den Detektor sind maßgebend: die Zuleitungen sowie die Strömungsgeometrie und das Volumen der Meßzelle. Für die Praxis sind außerdem wesentlich: die Zuverlässigkeit der Anschlüsse und der zulässige Staudruck. Letzterer hilft vor allem Luftblasen in Durchflußzellen zu mindern oder zu umgehen und erlaubt verschiedene Schaltmöglichkeiten, die wir später besprechen werden. Bei käuflichen guten Detektoren sind all diese Spezifikationen in Datenblättern enthalten. Berücksichtigt man ferner, daß Servicefreundlichkeit, Handlichkeit und Robustheit Grundanforderungen an einen Detektor sind, so hat man bei richtiger Gewichtung der Merkmale den richtigen Typ gewählt.

2. Zusätzliche Geräteausrüstung in der Multikomponentenanalyse

Nimmt man ein Vorratsgefäß, eines der drei besprochenen Apparateteile und Zubehör, wie Verbindungsleitungen, Fritten, Dichtungen, einen Druckmesser und einen Schreiber und baut alle diese Teile richtig zusammen, so hat man, wie einige das nennen, ein "low cost"-Gerät. Rüstet man die zusammengebaute Apparatur noch mit Thermostaten, Flußmesser, Sicherheitszubehör und nicht zuletzt einer Säule aus oder kauft sich ein solches Gerät, so ist es auf jeden Fall nicht mehr billig, aber man ist in der Lage, isokratische Arbeiten in Angriff zu nehmen. Solche Säulenflüssigkeitschromatographen genügen aber in den meisten Fällen nicht, um Multikomponentenanalysen durchzuführen. Der Grund ist das allgemeine Elutionsproblem.

2.1. *Allgemeines Elutionsproblem*

Ein technisch anspruchsvolles Problem ist das allgemeine Elutionsproblem. Es wird in Abb. 7 illustriert.
Sie zeigt die Trennung einer Urinprobe. Der Elutionsbereich der Probe ist relativ groß. Daher liegen die ersteluierten Komponenten zu eng beieinander und sind schlecht getrennt. Die späteluierten Banden mit sehr großen Retentionswerten benötigen eine relativ lange Elutionszeit und sind zudem so verbreitert, daß sie relativ schwer vom Detektor erfaßt werden können. Man kann sich leicht vorstellen, daß bei noch extremeren Beispielen anfänglich eluierte Banden überhaupt nicht getrennt werden und sehr spät eluierte Peaks nicht mehr beobachtbar sind. Diese Elutionserscheinungen werden in der Literatur als allgemeines Elutionsproblem bezeichnet.

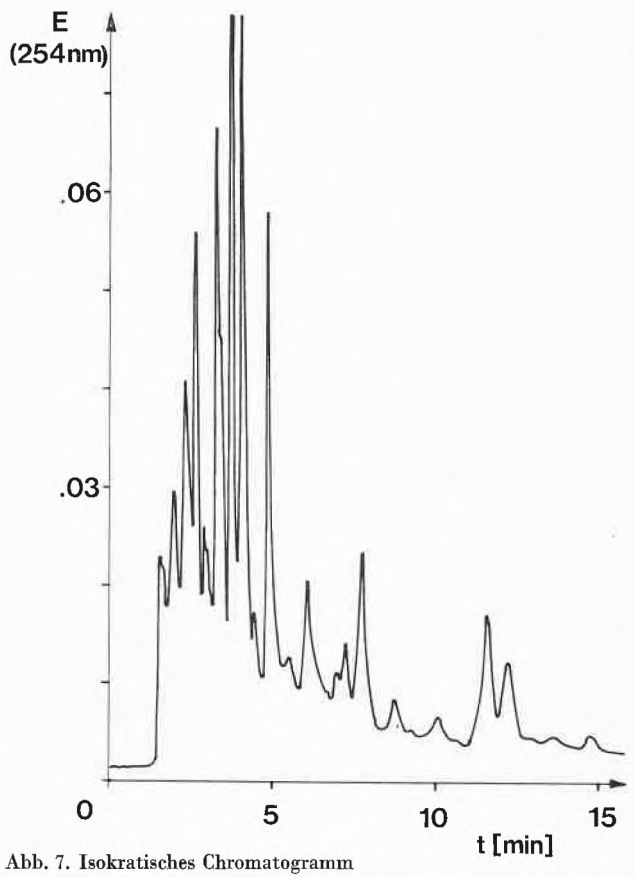


Abb. 7. Isokratisches Chromatogramm

Eine effektive Lösung dieses Problems erfordert eine Änderung der Peakwanderungsgeschwindigkeit während der Analyse. Diese kann auf verschiedene Arten erreicht werden. Die bekanntesten sind:

- Gradientenelution oder Stufenelution durch Lösungsmittelprogrammierung
  (Änderung der Sorptionskoeffizienten durch Änderung der mobilen Phase),
- Wiederholanalyse
  (Änderung der Sorptionskoeffizienten durch Änderung des gesamten chromatographischen Systems)
- Säulenkopplung
  (Änderung der Sorptionskoeffizienten durch Änderung der stationären Phase)

Ich will nun versuchen, diese Techniken kurz zu beschreiben, sie miteinander zu vergleichen und in ihrer Effizienz zu beurteilen.

2.2. *Gradienten- oder Stufenelution*

Gradienten- oder Stufenelution erfordern eine Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase während der Trennung. Diese muß so erfolgen, daß die Löslichkeit der Substanzen im Eluens während der Chromatogrammzeit zunimmt. So kann für eine gegebene Säule die Elutionszeit jeder Komponente im Prinzip optimiert werden. Diese Technik ist nicht nur dann interessant, wenn der Retentionsbereich sehr groß ist, sondern auch dann, wenn er relativ bescheiden ist.

Um diese Analysentechnik durchzuführen, können Ausrüstung und experimentelle Anforderungen relativ komplex werden. Viele brauchen zwei Pumpen. Ferner treten oft technische Schwierigkeiten auf. Es können zum Beispiel Detektoren zweiter Art kaum eingesetzt werden. Oft halten sich Vor- und Nachteile auch im Gleichgewicht. So werden die Banden mit hohen Elutionswerten wohl schmal und hoch, doch dieser Vorteil wird oft durch Nulliniendrift zunichte gemacht. Die Ursache dieses Drifts ist oft Säulenbluten. Denn die Erhöhung der Lösungsmittelpolarität während eines Gradientendurchgangs bringt nicht nur eine bessere Löslichkeit der zu eluierenden Komponenten mit sich, sondern auch eine bessere Löslichkeit der stationären Phase in der LLC oder des Desaktivators in der LSC[7]. Mit anderen Worten, Gradiententechnik ist höchstens an Adsorptionssäulen und gebundenen Phasen ohne Schwierigkeiten möglich. Dabei zeigen gebundene Phasen gegenüber Adsorptionssäulen den Vorteil, daß das Equilibrieren der mobilen Phase mit dem stationären Träger (z.B. mit MeOH oder Wasser als Desaktivatoren) minimalisiert wird. Lediglich gute Säulenspülung ist notwendig. Obwohl die Apparaturen relativ komplex sind, die Säulen nach dem Gradientendurchgang oft rekonditioniert werden müssen und deshalb nur zeitlich beschränkt einsatzfähig sind – und trotz des Kampfes mit der Nullinie – ist die Elutionsgradiententechnik für "broad range samples" oder für Proben von unbekannter Komplexität oft die Technik der Wahl.

Gradientensysteme können in zwei Typenkategorien eingeteilt werden:

- in Mischsysteme auf der Niederdruckseite (Mischung von, der Pumpe) und
- in Mischsysteme auf der Hochdruckseite (Mischung zwischen Pumpe und Injektor).

2.2.1. *Niederdruckgradientenmischer*

Bei Niederdruckgradientenmischern wird die mobile Phase vor der Pumpe gemischt. Sie sind relativ billig. Nur ein Hochdruckpumpenkopf ist notwendig. Die Pumpenauswahl ist aber auf Reziprokpumpen bebeschränkt. Pumpenkammervolumen und Dämpfungskammervolumen müssen klein gehalten werden. Der Gradient würde sonst gestört oder gar zerstört.

Für solche Niederdruckanordnungen sind in der Literatur eine Fülle von Gradientenmischmethoden erwähnt. Die einfachsten sind die sogenannten exponentiellen Anordnungen. Bei diesen fließt das zweite, das starke Eluens, von einem Reservoir in ein gut gerührtes Primärgefäß. Dieses enthält das schwache Eluens und dient als Pumpenvorratsgefäß.

Von allen in der Literatur beschriebenen Modellen möchte ich nur auf jenes von Scott[8] eingehen. Es deckt vor

allem die Flexibilität von Niederdruckanordnungen auf und darf als typischer Vertreter dieser Systeme bezeichnet werden. In der nächsten Figur ist es schematisch dargestellt.

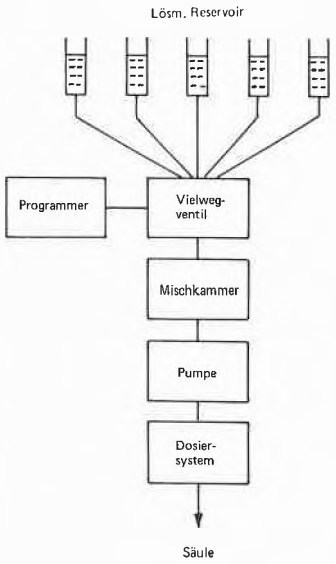


Abb. 8. Niederdruckgradientenanordnung nach Scott

Die Apparatur besteht aus zahlreichen Lösungsmittelreservoirs, einem automatischen Vielweghahn und der dazugehörenden Programmlogik. Diese gestattet den Abruf des einzelnen Lösungsmittels in der gewünschten Reihenfolge und der gewünschten Frequenz. Ferner gehört zum System eine geschlossene Mischkammer mit veränderbarem Kammervolumen sowie die Pumpe, das Dosiersystem, die Säule und ein Draht-FI-Detektor. Andere Detektoren können kaum eingesetzt werden.
Scott[8] zeigte, daß mit einer solchen Anordnung an Silicagelsäulen ein großer Substanzbereich, von den Adsorptions-apolarsten bis zu den -polarsten Verbindungen, von Squalan bis Glucose, erfaßt werden kann. Mit anderen Worten, mit diesem Gradientensystem konnte – von Scott geschätzt – nahezu der gesamte Retentionsbereich einer Adsorptionssäule von etwa 10^7 k'-Einheiten (= Kapazitätsfaktoreinheiten = Substanzelutionsbereich gemessen in Totvolumina der Säule) bestrichen werden. Dies entspricht praktisch dem Totalgradienten dieser Säule. Vorteile eines solchen Totalgradienten sind:

- totaler Probenüberblick, z. B. bei Screening-Programmen, und
- relativ rasches Auffinden von Systembereichen für isokratische oder Gradientenaufnahmen in engeren Grenzen.

2.2.2. *Hochdruckgradientenmischer*

Wenn Lösungsmittel auf der Hochdruckseite gemischt werden, spricht man von Hochdruckgradientenmischern. Käufliche Anlagen brauchen meistens zwei Pumpen oder Pumpenköpfe. Das Blockdiagramm einer solchen Anordnung zeigt die nächste Figur.

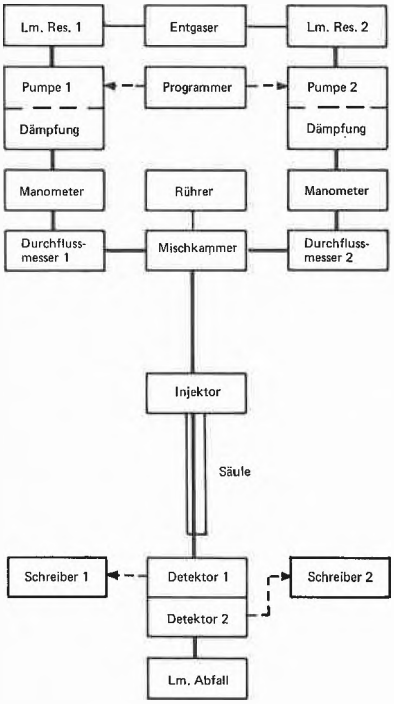


Abb. 9. Hochdruckgradientenanordnung mit zwei Pumpen und zwei Detektoren

Bei Hochdruckgradientenmischern ist die Konstruktion der Mischkammer kritisch. Sie sollte klein und so gebaut sein, daß der Strom der einen Pumpe nicht jenen der anderen verdrängen kann. – Außerdem sollte sie rasch gespült werden und doch effektiv mischen.
Im Vergleich zu Niederdruckanordnungen ist es bei solchen Hochdruckapparaturen von Vorteil, daß in der Regel

- verschiedenste Gradiententypen (konkav, konvex, in Stufen und gemischt) gefahren werden können,
- Änderungen in der Zusammensetzung der vorgewählten Lösungsmittel relativ rasch möglich und
- Änderungen in der Flußrate zudem einfach sind.

Der Nachteil von Zweikopf- oder Zwei-Pumpen-Hochdruckmischern gegenüber Niederdruckmischern liegt nebst dem bereits hohen apparativen Aufwand hauptsächlich darin, daß lediglich zwei Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische miteinander gefahren werden können. Daher kann in dieser Situation der totale Elutionsgradient an einer Säule aufgrund von Mischungslücken einerseits und aufgrund des Displacement-Effektes anderseits nicht gefahren werden.
Der erzielbare Teilgradient ist daher oft recht bescheiden. Der Bereich ist etwa die Hälfte des Totalgradienten. Um den gesamten Gradienten zu fahren, braucht

man folglich bei diesem Konzept Hochdruckmischer mit mehreren Pumpen und einen entsprechenden Programmer, oder man umgeht die Einschränkung des Elutionsbereichs durch Wiederholanalysen. Solche können isokratisch oder besser mit Gradiententechnik durchgeführt werden.

2.3. *Wiederholanalyse*

Ein isokratisches Wiederholanalysenbeispiel ist die bekannte Aminosäurenanalyse. Saure Aminosäuren werden an einer ersten und die basischen an einer zweiten Säule bestimmt[9]. Ein Nachteil dieses Vorgehens ist, daß die Säulen regeneriert und rekonditioniert werden müssen – sofern nicht alle Komponenten eluiert werden. Dieser Nachteil kann bei Gradientenwiederholanalysen minimalisiert werden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Gradienten in entgegengesetzter Richtung an die Grenzen der Säulen, sowohl im apolaren als auch im polaren Substanzbereich gefahren werden. Dies ist an gebundenen Phasen möglich. Ob solche Lösungen preiswert werden, ist eine andere Frage.

2.4. *Koppeln von Säulen mit Hilfe von Säulenschaltung*

Die bisher besprochenen Techniken benutzten zur Lösung des allgemeinen Elutionsproblems die Änderung der mobilen Phase oder des gesamten Systems. Das Säulenschalten weicht von diesen Techniken grundsätzlich ab. Beim Säulenschalten wird versucht, das allgemeine Elutionsproblem durch Programmierung der stationären Phase zu lösen, indem gleiche oder verschiedene Säulentypen parallel oder in Serie geschaltet werden. Das Prinzip ist das Überführen von ausgewählten Fraktionen von einem Säulenausgang auf den Eingang einer anderen Säule. Diese Methode kann off- oder on-line durchgeführt werden. Es ist klar, daß die on-line Operation, vor allem mit ansteuerbaren und dadurch programmierbaren Ventilen, vorgezogen wird.
Ein mögliches Arrangement einer Säulenschaltung zeigt Abb. 10.

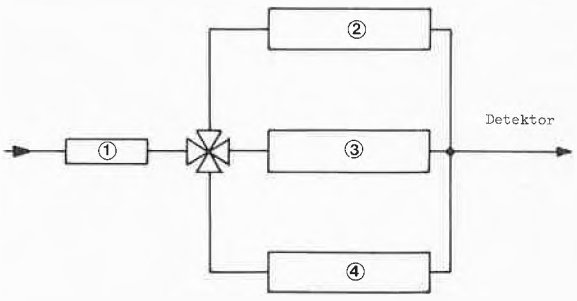


Abb. 10. Koppeln von Säulen

Die Probe wird auf der Säule (1) in grobe Fraktionen unterschiedlicher Retention aufgeteilt. Die ersteluierten Substanzen mit niederen Retentionswerten gelangen zur Säule (2), die mittleren zur Säule (3) und die letzteluierten zur Säule (4). Dies wird ermöglicht durch das Stellen des Vorventils.
Durch Variieren der stationären Phase, z. B. durch verschiedene Beladung, kann das Elutionsverhaltender drei Säulen so manipuliert werden, daß die Retention in Säule (2) stark, in Säule (3) niedriger und in Säule (4) klein ist. Dadurch werden in jeder Säule die Trennleistungen für ihren Bereich optimiert. Legt man z. B. die Säulen (2) bis (4) als Merckosorb Si 60, Si 500 und Si 4000 aus, und benutzt man Si 4000 als Vorsäule, so erreicht man einen k'-Bereich von etwa 10^4 Einheiten. Der totale Kapazitätsfaktorbereich dieses Beispiels entspricht folglich etwa dem Gradientenbereich mit zwei Lösungsmitteln.
Proben mit relativ breitem Retentionsbereich können so konventionell ohne die apparativen und vor allem ohne die Detektionsnachteile der Gradiententechnik bearbeitet werden. Das bedeutet, man braucht beim Säulenschalten keine Säulenrekonditionierung aufgrund mobiler Phasen- oder Systemänderungen, praktisch jeder LC-Detektor kann benutzt werden und die Nachweisempfindlichkeit der letzteluierten Peaks ist nicht gestört durch Nulliniendrift. Zudem ist die Nachweisdynamik des Detektors in ihrem vollen Umfang nutzbar, und es sind auch Verteilungschromatogramme mit der Säulenschalttechnik durchführbar[10].

2.5. *Recycling*

Nebst dem Rausschneiden und Umlenken von Fraktionen eines Chromatogramms auf andere Säulen besteht in der Säulenflüssigkeitschromatographie auch die Möglichkeit, solche Fraktionen auf derselben Säule mehrmals aufzutrennen. Man spricht bei dieser Arbeitstechnik von "recycling". Dieses Verfahren hilft aber in der Multikomponentenanalyse höchstens Auflösungsschwierigkeiten von Substanzgruppen zu beheben. Es trägt kaum zur Lösung des allgemeinen Elutionsproblems bei. Ferner wird diese Schalttechnik zurzeit weniger in der analytischen als in der präparativen Säulenflüssigkeitschromatographie benutzt. Sie wird daher im Abschnitt präparative Instrumentierung ausführlicher behandelt[11].

3. Automatisierung in der analytischen Säulenflüssigkeitschromatographie

Bezeichnet man heute Analysenverfahren als modern, so erwartet man, daß sie automatisierbar sind. Die Vorteile, die man von Automaten erhofft, sind: hoher Durchsatz durch Nutzung der Nachtzeit, Sicherheit in der Aussage durch mehrmalige Bestimmung und Senkung der Analysenkosten.
Um die analytischen Säulenflüssigkeitschromatographen zu automatisieren, braucht es für die Grundausrüstung –

weil die Säulenflüssigkeitschromatographie ein selbstreinigendes Verfahren ist – nur einen Dosierer. Wie im Teil 1 erwähnt, können automatische Spritzendosierer eingesetzt werden. Andere Systeme, z.B. Mikrodipper Automaten von der Firma Knauer, waren bereits an der «Analytika 74» ausgestellt. Solche Automaten ergeben hohen Datenanfall, welcher in den meisten Fällen Datenverarbeitung bedingt. Diese kann in folgende Stufen gegliedert werden:

- "ball"- und "disc"-Integrator
- "digital"-Integrator
- "computing"-Integrator
- "dedicated"-Integrator
- hierarchische bzw. "time sharing"
- Großrechner.

Der Grad der Automatisierung der analytischen Säulenflüssigkeitschromatographen ist selbstverständlich wie bei jeder Automation abhängig von den Aufgaben, der Anzahl Apparate, dem zur Verfügung stehenden Personal und nicht zuletzt vom Budget. Für den Gelegenheitsbenützer, welcher nicht hohe Genauigkeit und Aussagekraft fordert, mag der tiefste "level" recht sein. Wenn aber eine Vielzahl von Proben und Anforderungen, wie Sicherheit, Genauigkeit, Vielseitigkeit, Rückgriff, Überblick und Ausblick, zum Aufgabenkreis eines Labors gehören, genügt in den meisten Fällen nur eine Anlage mit Automaten und mit relativ großem Speicherplatz oder ein System mit einfachem Zugriff zu Großspeicherrechnern.

4. Präparative Säulenflüssigkeitschromatographen

Mit weniger Aufwand als analytische kann man präparative Säulenflüssigkeitschromatographen automatisieren.

4.1. *Batch-Systeme*

Wenn im Aufbau zwischen den analytischen und den präparativen Geräten kein grundsätzlicher Unterschied besteht, wenn also präparativ diskontinuierlich gearbeitet wird, nennt man die Anlagen Batch-Chromatographen. Sie weichen nur in der Dimensionierung einzelner Bauteile von den bis anhin besprochenen Geräten ab. Diese sind durch die präparative Trennsäule bedingt. Ferner braucht es Fraktionssammelgeräte.
Aus Entwicklungsarbeiten über präparative Säulen und aus der statistischen Betrachtungsweise des chromatographischen Prozesses geht hervor, daß man

- für hohe Belastung der Säulen mit Vorteil längere Säulen wählt und daß
- die Belastung und der präparative Durchsatz mit dem Säulenquerschnitt steigt.
- Außerdem steht fest, daß die Querschnittssteigerung (bis 2 cm) sowohl mit feinem (5 μm) wie auch mit grobem Korn möglich ist[12].

Präparative Apparaturen müssen diesen Gegebenheiten angepaßt werden. Das heißt, für den konventionellen, den sogenannten Batch-Betrieb braucht es Geräte, die den Weitrohrsäulen und dem damit bedingten Fluß der mobilen Phase angeglichen sind. Die Pumpen müssen folglich die notwendigen Leistungen erbringen. Für Säulen von 2 cm Durchmesser müssen sie Flußraten bis 100 $ml \cdot min^{-1}$ bei Drücken von 200 und mehr atü fördern. Bei noch größeren Säulendurchmessern müßten die Förderleistungen noch höher sein. Solche Leistungen können z.B. mit Haskel-Pumpen erreicht werden.
Ferner stellt man bald fest, daß die Proben kaum mehr mit Hilfe von Spritzen dosiert werden können. Die Kraft auf dem meist breiten Stempel wird zu groß. Man benutzt daher Dosierschlaufen oder Dosierpumpen[13]. Außerdem kommt bei der Dosierung auf Weitrohrsäulen der Verteilung der Probe über den Säulenquerschnitt besondere Bedeutung zu. Wie De Stefano[14] zeigte, wird bei Punktdosierung die Säule durch "infinite diameter"-Wirkung zentral überlastet. Will man folglich hohe Belastung erzielen, so muß die Probe vor dem Säuleneintritt homogen über den Säulenquerschnitt verteilt werden, z.B. mit einem Verteilerkopf (vgl. Abb. 11).

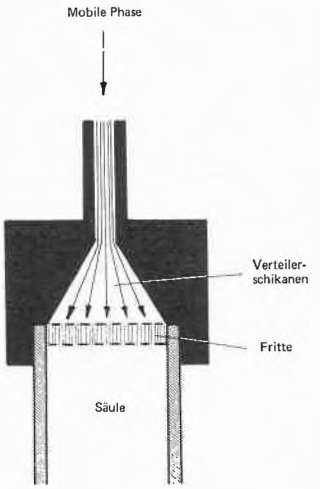


Abb. 11. Dosierverteiler. Die Verteilerschikanen und die Fritte dienen zur homogenen Verteilung der Probe

Wie erwähnt, gleicht der Aufbau moderner präparativer Batch-Geräte jenem analytischer Chromatographen. Sie besitzen folglich einen Detektor. Sofern der Fluß der mobilen Phase nicht zu hoch ist oder dieser vor Eintritt in den Detektor gesplittet wird, können Detektoren und Detektortypen der analytischen Säulenflüssigkeitschromatographie verwendet werden.

Ziel präparativer Arbeiten ist es, reine Substanzen zu gewinnen bzw. Fraktionen zu sammeln. Dabei muß man vor allem auf drei Gegebenheiten der modernen Säulenflüssigkeitschromatographie achten:

1. Ist der Probenstrom hoch ($-100\ ml \cdot min^{-1}$ bei 2 cm i.D. Säulen), der Lösungsmittelverschleiß kann folglich enorm werden. Das Zurückschalten des Eluens nach der Probennahme auf das entsprechend dimensionierte Vorratsgefäß wird demzufolge zur Bedingung. Beim Umschalten muß auf die hohen Strömungen Rücksicht genommen werden. Vorteilhaft sind daher Schaltungen ohne Stromunterbruch bzw. Stromstop (z.B. zuerst neuen Weg öffnen, dann alten Weg schließen).
2. Ist die Peakfolge rasch. Es braucht demzufolge rasche Schaltungen.
3. Kann die Säule nicht beliebig überlastet werden, sonst geht die in der modernen Säulenflüssigkeitschromatographie angestrebte Auflösung wieder verloren. Um größere Mengen zu gewinnen, muß man daher repetitiv arbeiten. Man zieht es deshalb vor, die gleichen Fraktionen bei der Wiederholung in einem vorgewählten Gefäß zu vereinigen.

Natürlich ist es angenehm, wenn man Sammelarbeiten Automaten überlassen kann. Noch bequemer ist es, weil ja größere Mengen repetitiv gewonnen werden müssen, wenn man die gesamten Batch-Betriebsarbeiten Zyklusautomaten übergibt. Auf solchen Anlagen kann der Durchsatz zeitlich optimiert und mit einem Minimum an Kosten auch nachts in Betrieb gehalten werden.
Notwendig sind solche Automaten besonders für kurze Feinkornsäulen. Diese sind langen Säulen mit grobem Korn im Durchsatz ebenbürtig. Dies aber nur dann, wenn die aus der Säulenverkürzung resultierende Chromatogrammzeit ausgenutzt und durch rasche Aufeinanderfolge mehrerer Trennungen gleichsam kontinuierlich gestaltet werden kann. Solche Feinkornsäulen sind der Säulenverkürzung wegen entsprechend billiger und auch handlicher.
Das Blockschema eines Batch-Automaten zeigt Abb. 12. Dosiersystem wie auch Probensammler sind über einen Programmer (hier elektrische Steuerung genannt) ansteuerbar. Dieser erhält vom Schreiber bzw. Detektor Informationen und erteilt aufgrund dieser Informationen einerseits an das Dosiersystem, anderseits an das Fraktioniersystem Befehle. Dieses Befehlsprogramm wird in der Regel anhand eines Testchromatogramms mit Hilfe von Timern und Stellgliedern, welche die Peakkonzentration und die Peakelutionszeit abtasten, erstellt und gesichert. Diese Sicherung des Programms sowie die Konstruktion zuverlässiger Dosier- und Fraktioniereinheiten ist wesentlich, denn Vorteile bringen solche Automaten nur dann, wenn

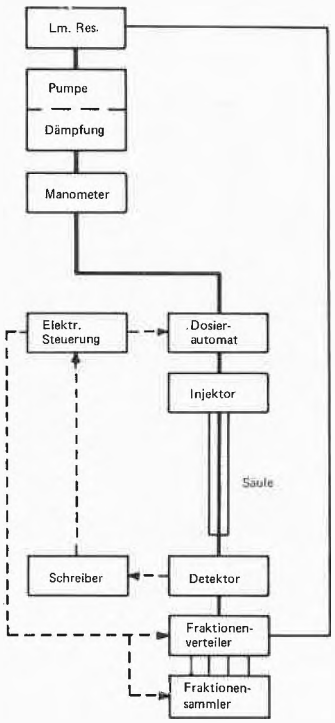


Abb. 12. Blockschema eines Batch-Automaten

- die Kontrollen so effektiv sind, daß sie jeder Situation mit genügender Sicherheit gewachsen sind, und
- wenn der gesamte Chromatograph auch Tage und Wochen störungsfrei arbeitet.

Der soliden Konstruktion von automatischen Dosier- (vgl. Teil 1) und Fraktioniereinheiten kommt folglich entscheidende Bedeutung zu. Ein Dosiersystem für Batch-Automaten, welches die Firma Hewlett-Packard entwickelte, zeigt Abb. 13.

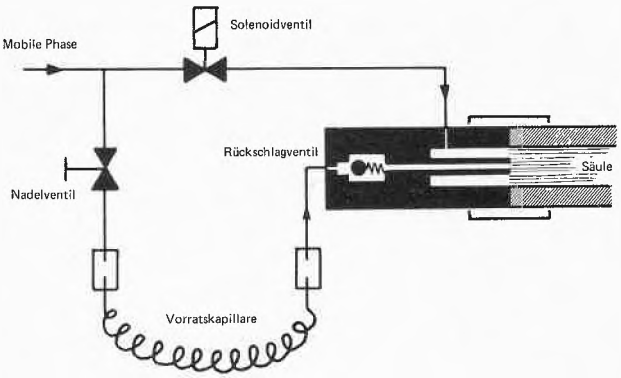


Abb. 13. Dosiersystem für Batch-Automaten. Um zu dosieren, wird durch Schalten des Solenoidventils (oben im Bild) zeitlich begrenzt (Timer) Probe oder Probenlösung aus der Vorratskapillare von der mobilen Phase durch das Federrückschlagventil auf die Säule gepreßt. Dieser Vorgang kann bis zur totalen Kapillarenentleerung wiederholt werden. Die Anzahl Wiederholdosierungen wird durch den Kapillareninhalt und das Dosiervolumen pro Stoß bestimmt. Das Nadelventil (links) wird beim Wechseln der Vorratskapillare benötigt

Das Fraktioniersystem für Zyklusautomaten muß zum Teil Kriterien erfüllen, die von den klassischen Sammeleinrichtungen für Säulenflüssigkeitschromatographie abweichen. So muß es, wie bereits erwähnt, möglich sein, den Eluensstrom auf das Vorratsgefäß zurückzuführen. Ferner soll der Detektor als Signalgeber für die Fraktionsverteilung benutzt werden und das System muß besonders bei großem Fluß rasch und störungsfrei arbeiten.
Weitere Anforderungen, die eine geeignete Sammeleinrichtung erfüllen muß, sind:

- verlustfreies Schalten (in bezug auf das Eluens),
- störungsfreies Funktionieren,
- keine Vermischung nach dem Detektor
- und aufgrund der Flußmenge, die Möglichkeit, groß- aber auch kleinvolumige Mengen in verschieden dimensionierten Gefäßen zu sammeln.

Einen Fraktionsverteiler, welcher die aufgeführten Bedingungen berücksichtigt, zeigt Abb. 14.

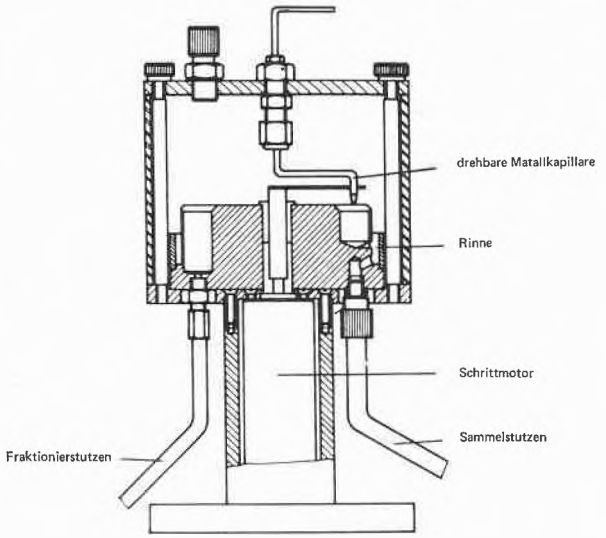


Abb. 14. Fraktionsverteiler der Firma Hewlett-Packard. Der eingezeichnete Säulenausgang ist eine drehbare Metallkapillare. Sie wird von einem Schrittmotor zu den Fraktionierstutzen über Zwischenschikanen geschleudert. Diese sammeln den Schaltausfluß des Eluens und vereinigen ihn in eine Rinne zum Sammelstutzen. Unter die Stutzen (total 6, einer ist rechts in der Darstellung eingezeichnet) können beliebig große Sammelgefäße angeschlossen werden

Tricks, wie Gradiententechnik und Säulenschaltung, die wir bei der Multikomponentenanalyse im zweiten Teil besprochen haben, können bei Zyklusautomaten interessante Ergänzungen sein. Sie sind jedoch nicht absolut notwendig, weil durch Mehrfachfraktionierung und Überlasten der Säulen solche Aufgaben durch repetitive Analysen oft zeitsparender gelöst werden können. "Recycling" hingegen sollte für schwierige Trennaufgaben vor allem für beschränkte Probemengen auch auf Zyklusautomaten möglich sein. Das erwähnte Verfahren hilft vor allem Auflösungsschwierigkeiten von zu kurzen Säulen zu beheben.
Beim einfachsten "recycling"-system (Abb. 15) sind Pumpe, Probengeber, Säule und Detektor in einen "loop" zusammengeschlossen. Dieses unterscheidet sich

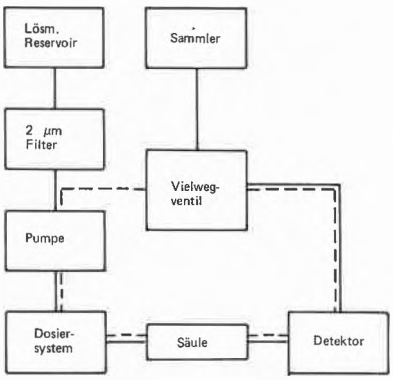


Abb. 15. Recycling-Anordnung

von einem konventionellen Säulenflüssigkeitschromatographen hauptsächlich in zwei Dingen:

- Es besitzt zwei Eingänge der mobilen Phase zur Pumpe (einer vom Lösungsmittelreservoir der mobilen Phase, der andere vom Detektorausgang).
- Außerdem ist ein Vielwegventil am Detektorausgang angebracht. Dieses gestattet, Fraktionen zu sammeln oder im System zirkulieren zu lassen. Dieses Ventil ist zudem notwendig, weil ein "recycling"-System ein geschlossenes System ist, das ein begrenztes Volumen an mobiler Phase hat. Daher könnte der schnellstwandernde Peak eventuell den langsamer strömenden überholen oder sich mit diesem vermischen. Dieses Ventil aber gestattet dem Operator bei solchen Fällen, Vermischzonen zu entfernen.

Mit einer solchen Anordnung konnte in unseren Laboratorien folgende semipräparative Trennung mit nahezu 100% Ausbeute durchgeführt werden (vgl. Abb. 16).
In manchen Fällen, besonders bei niederen Strömungsgeschwindigkeiten (1 ml · min^{-1}), können bei solchen "closed-loop"-Anordnungen Peakverbreiterungen oder Verschleppungen in der Pumpenkammer oder im Dämpfungsglied eintreten. Außerdem ist die Pumpenauswahl begrenzt. Eine universellere und oft auch bessere Anordnung ist daher in vielen Fällen der alternierende Pumpenstand. Dieser wurde von Biesenberger[15] erst-

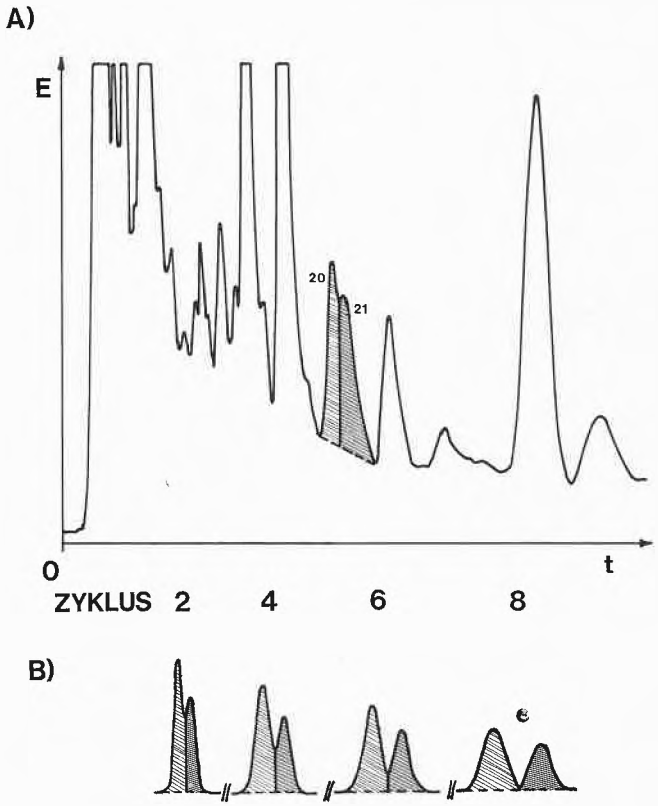


Abb. 16. Trennung mit Recycling. Figur A zeigt das ursprüngliche Chromatogramm. Bei der Probe handelt es sich um einen Metabolitenextrakt aus Plasma. Figur B zeigt den Trennerfolg am Substanzpaar 20 und 21 durch den "recycling"-Prozeß

mals beschrieben. Er besitzt zwei wesentliche Vorteile. Der erste und wichtigere ist, daß die Probe nicht durch die Pumpe geht; der zweite, daß die Referenzzelle gespült wird, Voraussetzung aber sind druckbeständige Referenzzellen.

4.2. *Kontinuierliche Systeme*

Eine weitere Überlegung, die bei der Evaluierung eines geeigneten präparativen Systems getroffen werden muß, ist der Typ des chromatographischen Systems.
Zusätzlich zu automatischen Batch-Chromatographen las und hörte man in den letzten zehn Jahren viel über kontinuierliche Systeme[16]. In Batch-Chromatographen benutzt man – wie eben besprochen – die konventionelle Chromatographietechnik (stationäre und mobile Phase). In der kontinuierlichen Chromatographie wird das sonst stationäre Bett als "moving-bed" im Gegenstrom zur konventionellen mobilen Phase verschoben. Bei Justierung der Flußraten von Bett und mobiler Phase kann folglich eine Komponente oder Komponentengruppe bevorzugt in der einen oder andern Richtung angereichert und getrennt werden.

Abb. 17 und 18 sollen das Prinzip solcher Anordnungen etwas näher erläutern. In Abb. 17 zeigt A das konventionelle Batch-Chromatogramm mit den Komponenten X, Y und Z. Die lineare Geschwindigkeit der Komponente X durch die Säule ist L/t_{RX}. L ist die Säulenlänge, t_{RX} die Retentionszeit der Komponente X. Die Geschwindigkeit der Komponente Y ist entsprechend L/t_{RY} usw. Wenn das Säulenbett (also die konventionelle stationäre Phase) im Gegenstrom zur konventionellen mobilen Phase bewegt wird, und zwar mit einer Geschwindigkeit kleiner als L/t_{RX} und kleiner als L/t_{RY}, aber größer als L/t_{RZ}, so wird die Komponente Z in Richtung des Packungsmaterials bewegt und bei C eluiert. Komponente X und Y hingegen werden durch das Eluens B ausgetrieben.
Technisch wird das sogenannte "moving-bed" erreicht, indem eine Serie Chromatographie-Segmente zirkular rotieren. Schematisch ist dies in Abb. 18 dargestellt.

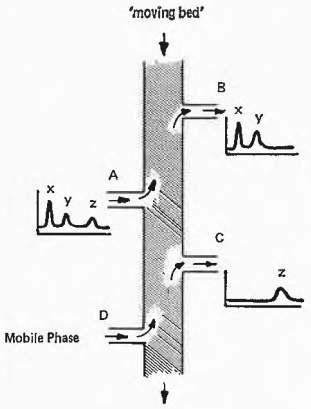


Abb. 17. Gegenstromchromatographie

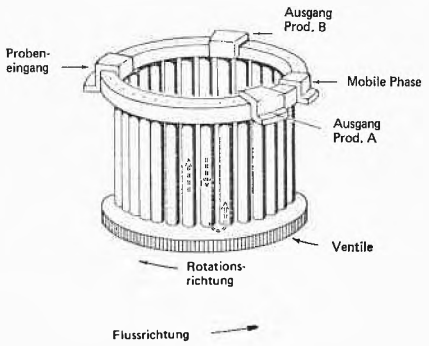


Abb. 18. Schema einer apparativen Gegenstromanordnung nach Barker[16]. Je zwei verstellbare Ein- und Ausgänge sind rund um den oberen Säulensegmentring plaziert: Der Eingang der mobilen Phase, der Austritt für Produkt B, z.B. die Komponente Z des vorangehenden Beispiels, der Austritt für Produkt A, also die Komponenten X und Y des Beispiels, und der Probeneingang. Der obere Pfeil bezeichnet die Richtung des "moving-bed's" (Rotationsrichtung), der untere Pfeil die Flußrichtung der mobilen Phase

Die Vorteile, die die Entwickler und Hersteller solchen Maschinen zuschreiben, sind:

a) der Chromatographie angepaßte Dosierung und
b) totale zeitliche Ausnutzung der Säule.

Welcher Maschinentyp sich als präparativer Säulenflüssigkeitschromatograph mehr verbreiten wird, darüber äußert sich der hauptsächliche Entwickler dieses Typs, Barker[16], wie folgt: "as with most new developing techniques it is impossible to say with certainty whether batch or continuous processing will finally predominate, although the author (Barker) and his colleagues who have worked for 15 years on the latter favour the continuous process." Dieser Satz bezieht sich auf die Reingewinnung größerer Mengen. Für kleinere, für analytisch-präparative Mengen im mg- bis g-Bereich, wird der Batch-Betrieb dominieren.

Zusammenfassung

Heute werden auf dem Markt Hochdruck-Säulenflüssigkeitschromatographen angeboten. Dieser Ausdruck wird in der Regel für Systeme verwendet, welche gestatten, auf Feinkornsäulen mit hoher Trennschärfe zu chromatographieren. Dazu werden benötigt: Hochdruckpumpe, Dosiervorrichtung, empfindlicher Detektor mit kleinem Totvolumen und Zubehör. Daß jene Teile des Chromatographen, die mit der Probe in Berührung kommen, ebenso sorgfältig geplant und gebaut werden müssen wie die Säule selbst, liegt auf der Hand. Denn die erreichbare Trennschärfe ist nicht nur abhängig von der Trennleistung der Säule, sondern sie kann gestört werden durch Peakverbreiterung in der Apparatur.
Aus käuflichen Einzelkomponenten können Chromatographen zusammengebaut oder als Kompaktgeräte gekauft werden. Solche Geräte genügen für isokratische Arbeiten. Sie sind relativ billig und einfach. Weil jedoch in vielen Fällen nützliche und sehr oft elegante Multikomponentenanalysen durchgeführt werden können, sind moderne Säulenflüssigkeitschromatographen sehr oft komplex. Denn die Multikomponententrennung erfordert eine Änderung der Peakwanderungsgeschwindigkeit während der Analyse. Diese kann auf verschiedene Arten erreicht werden: z.B. durch Gradientenelution, Säulenschalten oder Wiederholanalyse. Diese Techniken bedingen jedoch Zusatzausrüstungen und damit höhere Apparatekosten.
Vorteile der modernen Säulenflüssigkeitschromatographie gegenüber andern chromatographischen Verfahren sind u.a.: qualitative und quantitative Reproduzierbarkeit und relativ hoher präparativer Durchsatz. Jene, die diese Vorzüge routiniert ausnützen und rationalisieren, rüsten analytische Apparaturen mit automatischen Dosier- und Auswerteinheiten und präparative Anordnungen mit automatischen Dosier- und Fraktioniereinheiten aus.

Wie bei den meisten Analysenmethoden kennt man auch bei Säulenflüssigkeitschromatographen Engpässe und Schwächen. Einige Anwender bezeichnen z.B. den Detektor als das schwächste Glied moderner Apparaturen. Es ist sicherlich kein Säulenflüssigkeitschromatographie-Detektor und auch keine -Apparatur so vielseitig, wie es sich der Benützer wünscht. Trotzdem darf man feststellen: Die Instrumentierung in der modernen Säulenflüssigkeitschromatographie hat bereits heute einen Stand erreicht, bei dem viele Anwendungen wohl behindert, aber nur selten durch apparative Unzulänglichkeiten verunmöglicht sind. Es ist daher in nächster Zeit eine Fülle von Publikationen aus jenem großen Anwendungsgebiet zu erwarten, welches den älteren chromatographischen Techniken unzugänglich oder nur schwer zugänglich ist.

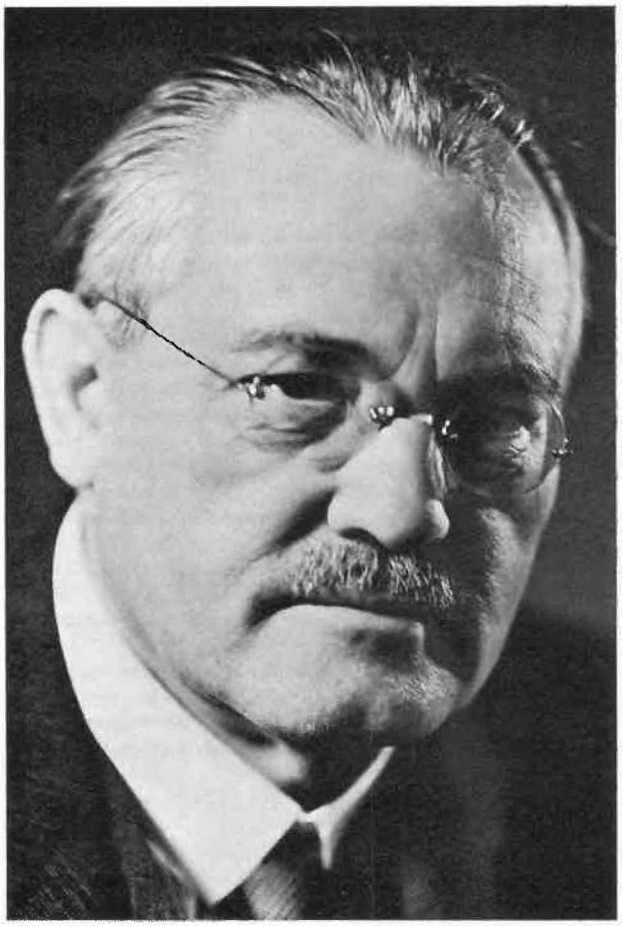
Literatur

1 Firmenverzeichnisse findet man in: L.R.Snyder und J.J.Kirkland *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, Wiley-Interscience, New York 1974, 503 und 515–8, oder H.M.McNair, *J. Chromatogr. 12* (1974) 425.
2 Dies sind die Firmen Isco, Perkin-Elmer und Varian.
3 Die bekannteste europäische Membran-Reziprok-Pumpe für Säulenflüssigkeitschromatographie ist die Orlita-Pumpe. Charakteristika dieser Pumpe sind: maximal zulässiger Druck, 325 atü; Förderleistung für 3 mm Plunger, 0,2 bis 14,5 ml/min^{-1}. Sie kann mit inerten Fördergutteilen, z.B. Hastelloy C, ausgerüstet werden. Weil die Dichtungsprobleme durch die Membrane minimalisiert sind, arbeitet sie sogar im Temperaturbereich von −10°C bis +130°C, und
4 H.M.Tennecy and R.J.Harris, *Anal. Chem. 29* (1957) 1114.
5 Lieferanten von Dosierventilen und Schlaufen sind sämtliche LC-Apparatehersteller. Zumeist bieten sie die Produkte der Firma Valco an.
6 Man findet Quellenangaben im unter 1 erwähnten Buch S.135 bis 169. Nähere Information über LC/MS-Systeme, den EC- und den Aerosol-Ladungsdetektoren werden in Spezialausgaben von *J. Chromatogr. 12* (1974) 10 usw. publiziert (Symposium Barcelona) werden.
7 LLC = Liquid-Liquid-Chromatography, LSC = Liquid-Solid-Chromatography.
8 R.P.W.Scott, *J. Chromatogr. 9* (1971) 385 und *11* (1973) 83.
9 G.Ertinghausen, H.A.Adler und A.S.Reichler, *J. Chromatogr. 42* (1969) 355.
10 J.F.K.Huber und R.Van der Linden, *J. Chromatogr. 83* (1973) 267.
11 K.J.Bombaugh, in *Modern Practice of Liquid Chromatography* J.J.Kirkland, Editor Wiley-Interscience, New York 1971, Kapitel 7.
12 A.Wehrli, Mitteilung folgt in *J. Chromatogr.*
13 D.R.Baker, R.A.Henry, R.C.Williams, D.R.Hudson und N.A. Parris, *J. Chromatogr. 83* (1973) 233.
14 J.J. De Stefano, in *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, L.R.Snyder und J.J.Kirkland, Editor Wiley-Interscience, New York 1974.
15 J.A.Biesenberger, M.Tan, I.Dudevani, T.Maurer, *Polymer Sci. B 9* (1971) 353.
16 P.E.Barker, in *Preparative Gas Chromatography*, A.Zlatkis und V.Pretorius, Editor Wiley-Interscience, New York 1971, Kapitel 10.

Chimia 28 (1974) Nr. 11 (November)

Nahrung für die Menschheit
Zum 100. Geburtstag von Carl Bosch

Am 27. August jährte sich zum hundertsten Mal der Geburtstag von Carl Bosch, der einen unschätzbaren Beitrag für die Ernährung der Menschheit geleistet hat: Die Verwirklichung der Ammoniaksynthese in großtechnischem Maßstab ermöglichte die industrielle Herstellung von Stickstoff und verhinderte dadurch eine Ernährungskatastrophe von unvorstellbarem Ausmaß. Im Düngejahr 1972/73 z.B. verbrauchte die Landwirtschaft auf der ganzen Welt etwa 36 Millionen Tonnen Stickstoffdünger und erzielte damit einen Mehrertrag an Nahrungsmitteln, deren Nährwert annähernd 650 Millionen Tonnen Getreide entspricht.



Zur Lehre in ein Hüttenwerk

Der am 27. August 1874 in Köln geborene Carl Bosch wollte nach seiner Reifeprüfung 1893 Chemie studieren, aber sein Vater hatte für ihn einen anderen Beruf vorgesehen: er schickte ihn zunächst zur handwerklichen Lehre für ein Jahr in ein schlesisches Hüttenwerk und dann zum Studium des Hütten- und Maschinenwesens an die Technische Hochschule Charlottenburg. Erst 1896 konnte sich Carl Bosch in Leipzig der Chemie zuwenden. Bereits zwei Jahre später schloß Carl Bosch – mit Auszeichnung – bei Professor Wislicenus seine Doktorarbeit über ein organisch-chemisches Thema ab. Nachdem er noch ein Jahr als Assistent bei Professor Wislicenus gearbeitet hatte, trat er 1899 in die BASF ein.

Das Problem Stickstoff

Ein Jahr zuvor war die Menschheit durch die Prophezeiung des Engländers Sir William Crooke aufgeschreckt worden: er hatte ausgerechnet, daß die Vorräte an Stickstoffsalzen bald zu Ende gehen würden. Da der Stallmist für den Bedarf nicht ausreichte, Guano und Salpeter erst auf langen Seereisen aus einem politisch nicht besonders stabilen Land herangeholt werden mußten und überdies nicht in unbegrenzten Mengen zur Verfügung standen, schien die Ernährungskatastrophe unvermeidlich.

Ein Ausweg bot sich allerdings an, und zwar die Bindung des Stickstoffs aus der Luft in Form von Ammoniak. Darum bemühten sich etliche Chemiker, und auch der junge Carl Bosch wurde schon bald nach seinem Eintritt in die BASF mit diesem Problem konfrontiert: Der Leipziger Professor Ostwald hatte der BASF eine, wie er glaubte, erfolgversprechende Methode angeboten, und Carl Bosch wurde beauftragt, diese Methode zu untersuchen. Er stellte bald fest, daß Ostwalds Weg nicht der richtige war, womit er sich begreiflicherweise den Unwillen des Leipziger Professors zuzog ...

Einige Jahre später, am 2. Juli 1909, führte Professor Haber in Karlsruhe eine Apparatur vor, die bei hohem Druck und hoher Temperatur mit Hilfe eines Osmium-Katalysators in der Stunde 80 g Ammoniak produzierte. Carl Bosch meinte dazu: «Ich glaube, es kann gehen.»

Vom Labor zum Großbetrieb

Carl Bosch hatte recht: Es ging! In zäher, verbissener Arbeit schaffte er den weiten Weg vom gelungenen Laboratoriumsversuch bis hin zum Großbetrieb, der nicht nur technisch einwandfrei, sondern auch wirtschaftlich tragbar arbeiten mußte. Im Jahr 1913 konnte die Ammoniakfabrik in Oppau, im heutigen Werksteil Nord der BASF, in Betrieb genommen werden.

Bevor es so weit war, mußte Carl Bosch aber immer wieder technisches Neuland betreten: Zunächst brauchte

man einen billigen Katalysator, dann mußten Apparaturen entwickelt werden für Temperaturen von 500 bis 600 °C und für Drücke von 200 Atmosphären, und schließlich gab es auch noch keine wirtschaftliche Methode für die Erzeugung großer Mengen Wasserstoff.
Den Katalysator – aktiviertes Eisen – fand Alwin Mittasch nach 20000 systematischen Versuchen. Den Wasserstoff gewann man aus Wassergas, das durch Einwirkung von Wasserdampf auf Koks erzeugt und zusammen mit Wasserdampf katalytisch weiterbehandelt wurde. Weitaus schwieriger war die Entwicklung der Hochdrucköfen. Mit diesem Problem beschäftigte sich Carl Bosch besonders intensiv, und er fand auch die Lösung: das Druckrohr aus Stahl mit einem Futter aus kohlenstoffarmem Eisen, das vom Wasserstoff nicht zerstört werden konnte. Damit war die Ammoniaksynthese großtechnische Wirklichkeit geworden – jeder Hochdruckofen der Oppauer Ammoniakfabrik hatte damals die beachtliche Tagesleistung von 400 kg.

Vom Lehrling im Hüttenwerk zum Nobelpreisträger

Carl Bosch, der ehemalige Lehrling in einer schlesischen Eisenhütte, hatte damit der Menschheit einen gangbaren Weg zur ausreichenden Versorgung mit Nahrungsmitteln gezeigt. Diese Leistung blieb selbstverständlich nicht unbeachtet: 1914 wurde er stellvertretendes, 1916 ordentliches Vorstandsmitglied und 1919 Vorstandsvorsitzender der BASF. Im Jahr 1925 schließlich erfolgte seine Bestellung zum Vorsitzenden des Vorstands der neugegründeten I.G. Farbenindustrie.
Auch die internationale Anerkennung blieb ihm nicht versagt: 1931 erhielt er, zusammen mit Friedrich Bergius, den Nobelpreis «für die Schaffung und Entwicklung chemischer Hochdruckmethoden».

Im Spannungsfeld der Politik

Carl Bosch beschäftigte sich nicht nur mit technischen und wirtschaftlichen Problemen, sondern versuchte auch soziale Fragen zu lösen. So führte er in der I.G. eine Jahresprämie für Lohn- und Gehaltsempfänger ein, er gab dem Aufsichtsrat einen sozialpolitischen Ausschuß und bemühte sich mit großem Erfolg, die Auswirkungen der Weltwirtschaftskrise auf seine Mitarbeiter zu mildern.
Von 1933 an aber geriet er mehr und mehr ins Spannungsfeld einer unheilvollen Politik, der er – als aufrechter und geradliniger Charakter – offen entgegentrat. Dennoch bedrückte ihn immer stärker das Gefühl, gegen die wachsende Macht der Partei nichts Entscheidendes unternehmen zu können. 1935 trat er als Vorsitzender des Vorstands zurück und übernahm dafür den Vorsitz im Aufsichts- und Verwaltungsrat der I.G. Gleichzeitig zog es ihn mehr und mehr zu seinen privaten Studien in seinem Heidelberger Haus. Er hatte sich dort u.a. eine Sternwarte eingerichtet, in der auch Bernhard Timm, der spätere Vorstandsvorsitzende der BASF, arbeitete.
Als 1939 der Krieg ausbrach, war Carl Bosch bereits ein kranker Mann. Am 26. April 1940 starb er in Heidelberg.

BASF

Wirtschaft

18 Monate Krise im Sektor Petrochemie

Die Rohstoffe für die chemische Industrie sind um 60,5 Prozent teurer geworden

(IC) Gesamthaft betrachtet, sind die Preise für chemische Erzeugnisse während zehn Jahren praktisch unverändert geblieben; sie haben somit, teilweise, zur Dämpfung der inflationistischen Teuerungswelle beigetragen, die an den übrigen Konsumgütern nagte.
Über 90 % der zur Herstellung der chemischen Zwischenprodukte und Fertigfabrikate verwendeten Grundstoffe sind petrochemischer Herkunft. Die ersten Anzeichen der Versorgungskrise in diesem Sektor ließen sich im Frühjahr 1973 erkennen; die damals eingetretene Verknappung entwickelte sich zu Beginn des Winters 1973 zu einem eigentlichen Mangel. Die Nahostkrise und das arabische Rohölembargo haben zur Verschärfung einer Lage beigetragen, die ohnehin schon prekär war, etwa infolge Verwendung petrochemischer Substanzen für anderweitige Zwecke (z.B. Energieproduktion) oder wegen Unzulänglichkeit der Produktionseinheiten usw. Heute hat sich die Lage etwas beruhigt; wenngleich man sich in einzelnen Sektoren immer noch mit Versorgungsschwierigkeiten konfrontiert sieht, so sind doch die Probleme nicht mehr so akut wie vor Jahresfrist.
Hingegen sind die Zeiten vorüber, da sich die chemischen Produkte im Großhandelspreisindex durch eine unerschütterliche Stabilität auszeichneten. In der Schweiz wie anderswo sucht man nach einem neuen Gleichgewicht; dieses ist allerdings zeitlich um so schwieriger vorauszusehen, als die Kostenexplosion im Sektor Rohstoffe nur einen Faktor darstellt; die andere Unbekannte ist die kurzfristige Entwicklung der Herstellungskosten (Energie, Löhne, Sozialleistungen, Fabrikanlagen usw.).
Zur Beurteilung der gegenwärtigen Lage kann man sich auf den Großhandelspreisindex für Chemikalien und verwandte Erzeugnisse stützen; die darin berücksichtigten Preise verstehen sich «franko verzollt Schweizergrenze» für Importwaren und «ab Produzent» für Inlandwaren. Die letzte Berechnung der Indizes datiert von Ende August; gegenüber Februar 1973 sind im Sektor Rohstoffe folgende Erhöhungen festzustellen:

- anorganische Produkte (ohne große Bedeutung für die schweizerische Industrie) + 22,6 %
- organische Produkte (die meistgebrauchten in der Schweizer Chemie) + 60,5 %

Mit + 26,1% war diese Steigerung von Februar bis August 1973 beachtlich, sie wurde viel stärker in der Zeit zwischen August 1973 und Februar 1974 (+ 41,8 %), um zwischen Februar und August 1974 relativ geringe Ausmaße anzunehmen: + 8,9 %.

Entsprechend ihren Rohstofflagern haben die Fabrikanten versucht, das Übertragen dieser Preisaufschläge auf die Fertigprodukte möglichst lange hinauszuschieben; die nach 18 Monaten für die wichtigsten Fertigprodukte registrierten Preiserhöhungen – die übrigens auch von der für ihre Herstellung benötigten Rohstoffmenge abhängt – sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

	+ % innert 18 Monaten
Kunststoffe	37,8
Klebstoffe	35,8
Düngemittel	28,6
Farben und Lacke	27,7
Riech- und Aromastoffe	19,3
Schädlingsbekämpfungsmittel	15,5
Kosmetika	15,5
Farbstoffe	14,5
Applikationsmittel	14,3
Seifen und Waschmittel	11,2
Pharmazeutika	11,1
Totalindex	32,8

Somit konnte also der Einfluß der Krise im Sektor Petrochemie und der konstant steigenden Produktionskosten bisher in relativ bescheidenen Grenzen gehalten werden. Die Industriellen haben große Anstrengungen unternommen, um die Preiserhöhungen auf ein Minimum zu beschränken; dennoch gibt es keine Anzeichen dafür, daß Ende August 1974 im Sektor Chemie ein neues Gleichgewicht erreicht wurde – es ist vielmehr zu befürchten, daß man Ende Februar 1975 eine neue Teuerungswelle wird registrieren müssen. Infochemie

Die Entwicklung des Großhandelspreisindexes

Nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenfassung der Entwicklung der Großhandelspreisindizes im Laufe der letzten 18 Monate (von Februar 1973 bis August 1974):

Index	Februar 1973	August 1973	Februar 1974	August 1974	Punkte +/−
1963 = 100					
Totalindex	103,7	111,8	140,5	149,7	46
Anorganika	100,6	99,4	114,7	127,8	27,2
Organika	85,1	113,9	193,5	212,3	127,2
Farbstoffe	124,0	124,8	139,5	144,4	20,4
Applikationsmittel	112,8	113,1	116,6	131,5	18,7
Kunststoffe	83,7	90,3	130,5	132,9	49,2
Schädlingsbekämpfungsmittel	91,9	91,2	92,8	107,4	15,5
Düngemittel	101,9	103,1	115,0	142,0	40,1
Riech- und Aromastoffe	88,6	89,8	92,7	107,9	19,3
Kosmetika	144,0	143,1	157,2	168,8	24,8
Klebstoffe	116,5	144,3	175,6	181,0	64,5
Farben und Lacke	128,3	128,3	169,5	175,5	47,2
Pharmazeutika	108,4	112,5	118,5	121,8	13,4
Seifen und Waschmittel	100,8	102,1	108,6	113,2	12,4
Photochemische Produkte	105,5	101,1	101,1	102,3	− 3,2

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Wege der Sterilfiltration in der pharmazeutischen Industrie

In zunehmendem Maß werden neue Wege bei der Sterilfiltration pharmazeutischer Produkte eingeschlagen. Die Filtration mit Millipore-Membranfilterpatronen ergibt neben hoher Sicherheit und Wirtschaftlichkeit Mengenleistungen, die vorher nur mit großem apparativem Aufwand erzielt werden konnten.

Über grundsätzliche Fragen bei der Sterilfiltration sowie die Anordnung, Auslegung und Handhabung der Filtersysteme gibt das Anwendungshandbuch AM 202 detaillierte Auskunft.

In dieser Broschüre werden folgende Themen ausführlich behandelt:

- Grundsätze der Filtration
- Vorfiltration
- Millipore Filter
- Filtrationsgeräte zur Filtration großer Volumina
- Optimale Auslegung von Filtrationssystemen
- Weiterverarbeitung filtrierter Produkte
- Anordnungsbeispiele für Systeme zur Verarbeitung biologischer Produkte und anderer Pharmazeutika

Die Ausführungen sind für den Wissenschaftler wie auch für den Techniker im Betrieb von Bedeutung. Kostenlose Exemplare der Broschüre AM 202 stehen zur Verfügung.

Millipore AG, Thalwiesenstraße 1, 8302 Kloten, Tel. 01 8141363.



Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

François Ecoffey, Dipl. Ing. Chem. ETH/EPF, Ergolzstraße 24/8, 4414 Füllinsdorf

Hugo Gschwind, Dipl. Chemiker HTL, Ettingerstraße 6, 4149 Hofstetten

Kurt Krummen, Dr. Chem., Leberngarten 15, 4107 Ettingen

Werner Rickenbacher, Dipl. Chemiker HTL, Tobelrainstraße 10, 8820 Wädenswil

Reinhard Schweizer, Stud. Chem., Auenrainstraße 10, 8406 Winterthur

Erika Spitzer, Dipl. Ing. Chem., Am Brunnenbächli 12, 8125 Zollikerberg

Martin Ulmann, Stud. Chem., Grünweg 11, 8400 Winterthur

Kurt Zangger, Dipl. Chemiker HTL, Rietstraße 33, 9443 Widnau

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

Chronik

Geburtstage

Etienne Junod. Am 9. Oktober 1974 feierte Etienne Junod seinen 60. Geburtstag. Der Jubilar ist seit 1958 Mitglied der Generaldirektion der F. Hoffmann-La Roche. Während vier Jahren war er Präsident der Interpharma und von 1964 bis 1970 Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie.

Ehrungen

Nobelpreise für Chemie, Physik und Medizin. Die schwedische Akademie der Wissenschaften in Stockholm hat am 15. Oktober 1974 dem amerikanischen Wissenschafter *Paul J. Flory* den Nobelpreis 1974 für Chemie verliehen. Professor Flory wurde der Preis in Anerkennung seiner Pionierleistungen auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie zuerkannt. – Der Physikpreis wurde den beiden britischen Radioastrophysikern Sir *Martin Ryle* und *Antony Hewish* übergeben. – Am 10. Dezember 1974 wird der Nobelpreis für Medizin den drei Professoren *Albert Claude, Christian de Duve* und *Georg Emil Palade* überreicht. Allen drei Wissenschaftern wird der Preis für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Zellforschung verliehen werden.

Minkowski-Preis. Professor *Cerasi* von der Universität Genf erhielt für seine Arbeiten über Diabetes anläßlich des Jahreskongresses der Europäischen Vereinigung für Diabetesforschung in Jerusalem den Minkowski-Preis.

Ruzicka-Preis. Der Schweizerische Schulrat hat den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1974 und die silberne Medaille an Dr. *Hans Gerlach*, Privatdozent an der ETH Zürich, verliehen. Der Preis wurde ihm in Anwesenheit des Nobelpreisträgers und emeritierten ETH-Professors Leopold Ruzicka überreicht.

Benoist-Preis. Der Marcel-Benoist-Preis für 1973 wurde drei Forschern auf dem Gebiete der Kalorimetrie zuerkannt, nämlich den Professoren *Lucien Girardier* (Universität Genf), *Eric Jéquier* (Universität Lausanne) und *Georg Spinnler* (ETH Lausanne).
Seine Verleihung erfolgte in Anerkennung ihrer Beiträge an die weitere Entwicklung der direkten Mikro- und Makro-Kalorimetrie (Spinnler), für deren Anwendung in der menschlichen Physiopathologie (Jéquier) und in der Grundlagenforschung (Girardier). Die wissenschaftlichen Leistungen der drei geehrten Forscher sind zugleich als Ergebnis intensiver Zusammenarbeit der Universitäten Lausanne und Genf sowie der ETH Lausanne zu werten.

A.-W.-v.-Hofmann-Denkmünze. Am 17. September 1974 verlieh die Gesellschaft Deutscher Chemiker die August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmünze an Professor *Edgar Heilbronner*, Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Basel, in Würdigung seiner Verdienste um die Entwicklung der «Physikalischen Organischen Chemie».

Ernennungen

Ciba-Geigy AG, Basel. Der Verwaltungsrat hat mit Wirkung ab 1. Oktober 1974 folgende Herren zu ordentlichen Direktoren ernannt:

Themenplan der Chimia 1975

Monatsschrift des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Praxis – Technik – Industrie

1 Januar	Wasch- und Netzmittel
2 Februar	Neues aus der Verfahrenstechnik
3 März	Vorträge der Wintertagung (GV) des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 8. Februar 1975 Schweizer Mustermesse, 12. bis 21. April 1975
4 April	Computereinsatz für chemische Arbeiten in Forschung und Praxis
5 Mai	Intrumentalanalytik
6 Juni	Der Trend im Laboratoriumsausbau verschiedener Fachrichtungen
7 Juli	Neues aus der Chemie-Ingenieur-Technik
8 August	Industrielle Elektronik – Steuerung und Überwachung INELTEC, 9. bis 13. September in Basel
9 September	Oberflächentechnik – Galvanotechnik – Korrosionsschutz SURFACE, 30. September bis 3. Oktober in Basel Vorschau auf NUCLEX, 7. bis 11. Oktober, Basel
10 Oktober	Düngemittel und Umweltschutz
11 November	Chemie und graphisches Gewerbe
12 Dezember	Textilveredelung

Hansuli Ammann, Dr. *Lukas Beyeler*, Dr. *Hans de Bie Luden*, Dr. *Hansjörg Heller*, Dr. *Karl Heusler*, Dr. *Urs Kaufmann*, *Horst Krumme*.

Gestorben

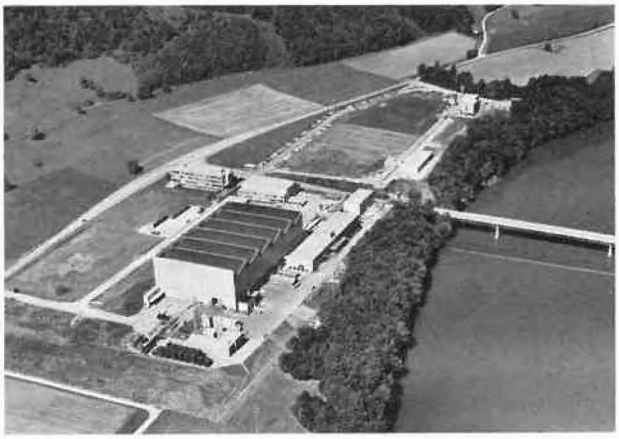
Dr. *Karl F. Frey*. Im 75. Lebensjahr verschied Dr. Karl F. Frey, ehemals Direktor der Ciba AG, Basel. Der Verstorbene trat 1925 in die Ciba AG ein, wo er bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1963, seit 1955 im Rang eines Direktors, tätig war. Dr. Frey trat im weiteren hervor durch seine Beiträge zur Systematik der Meß- und Prüftechnik in der Kunststoffindustrie, die seine Berufung in verschiedene nationale und internationale Gremien zur Folge hatte.

Dr. *Louis Delachaux*. Dr. Louis Delachaux ist im Alter von 71 Jahren verstorben. Er war jahrzehntelang in der Firma F. Hoffmann-La Roche als Direktor und Generalsekretär tätig.

Berichte Informationen

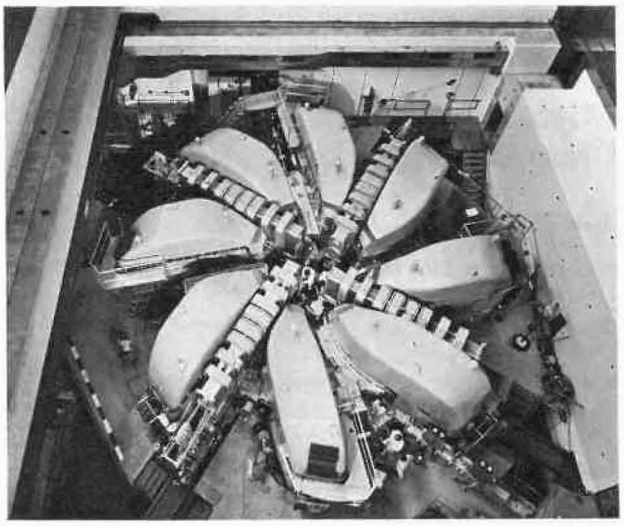
Das Schweizerische Institut für Nuklearforschung SIN

Am 4. Oktober 1974 wurde das neue Institut in Gegenwart von Bundesrat Hürlimann und einer illustren Gästeschar eingeweiht.
Das SIN ist als neue Annexanstalt der ETH Zürich am Unterlauf der Aare bei Villigen gebaut worden. Es ist über eine neue Brücke mit dem gegenüberliegenden Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung verbunden.



Das SIN am Westufer der Aare. Mitten im Gebäudekomplex des SIN, an der Straße Böttstein–Brugg, erhebt sich die große Experimentierhalle, eingefaßt von Betriebs-, Speisungs- und Laborgebäude nebst Trafostation und Montagehalle. Die Aarebrücke links führt zum benachbarten Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung (EIR). Auf dem angrenzenden Gelände unterhalb der Brücke erkennt man den Kantinenpavillon und das Gästehaus (Flugaufnahme: Comet, Zürich).

Hauptzweck der SIN-Anlagen ist, Forschungsgruppen von Hochschulen der Schweiz und auch von ausländischen Instituten die Einrichtungen bereitzustellen für Experimente über Kern- und Teilchenphysik bei mittleren Energien sowie für Anwendungen in Festkörperphysik, Chemie, Radiobiologie und medizinischer Strahlentherapie. Die Forschungsprogramme sind komplex und oft von mehrjähriger Dauer. Die Gruppen können ihre Tätigkeit am SIN mit Unterrichtsaufgaben an ihren Hochschulen verbinden.
Wichtigster Teil der Anlage ist die große Experimentierhalle mit den in Betonbunkern untergebrachten Beschleunigermaschinen.
Die Beschleunigung von Protonen (Wasserstoffkernen) erfolgt in zwei Stufen: Vorbeschleunigung der Teilchen durch ein Zyklotron herkömmlicher Art auf eine Energie von 72 MeV und Hauptbeschleunigung auf die Endenergie von 590 MeV durch ein Isochron-Ringzyklotron. Diese Ringmaschine ist eine neuartige Eigenentwicklung



Der Ringbeschleuniger ist eine Eigenentwicklung der SIN-Beschleunigergruppe (ehemals ETH-Zyklotronplanungsgruppe) und dient zur Beschleunigung von Protonen von 72 auf 590 MeV. Um den äußerst intensiven Strahl von 100 μA ohne wesentliche Verluste auf diese Energie zu bringen, wurde – unter Beibehaltung des Prinzips des isochronen Zyklotrons – eine aufgelöste Struktur gewählt. Im Bild sind die 8 speziell geformten Elektromagnete von je 250 t Gewicht sowie die 4 Beschleunigungssysteme (Hochfrequenzkavitäten) zu sehen. Die Magnete halten die zu beschleunigenden Teilchen auf Spiralbahnen gebündelt, und in den Kavitäten werden die Protonen durch ein Hochfrequenzfeld von 50 MHz und 600 kV Amplitude nach 280 Umläufen auf 80% der Lichtgeschwindigkeit – das entspricht einer Energie von 590 MeV – beschleunigt. Im Vordergrund rechts stehen die Elemente der Strahlführung, die den extrahierten Strahl zu den Pionenproduktionstargets führt.

des SIN. Ihre wichtigsten Teile sind acht große auf einem Ringfundament aufgestellte Sektormagnete zur Führung der umlaufenden Teilchen auf spiralförmiger Bahn und vier Hochfrequenzgeneratoren, die in kastenförmigen Hohlraumresonatoren elektrische Wechselfelder hoher Frequenz und hoher Leistung erzeugen. Diese Hochfrequenzfelder bringen die Teilchen auf hohe Geschwindigkeit, auf die Endenergie von 590 MeV.
Eine Nebenfunktion der Injektormaschine ist zeitweilig Niederenergiestrahlen variabler Energie und von verschiedenen Teilchen zu liefern und auch schwerere Teilchen zu beschleunigen.
Der auf die Endenergie beschleunigte Protonenstrahl dient vornehmlich zur Produktion verschiedener Pionenstrahlen. Diese Pionen entstehen durch Prozesse zwischen den Protonen und Atomkernen, die in einer Zielscheibe – dem Target – enthalten sind. Schwere Ablenkmagnete führen die Pionenstrahlen durch luftleergepumpte Rohre in die durch Beton- und Eisenblöcke strahlensicher gegenseitig abgeschirmten Experimentierareale.
Steuerung und Überwachung der Beschleuniger und der Experimente erfolgen vom Kontrollraum aus, wozu auch Computer eingesetzt werden.
Funktionell mit den Beschleunigern und den Experimenten verbunden sind das Speisungsgebäude mit den Anlagen für die Kühlung und die Versorgung mit elektrischer Energie sowie das Betriebsgebäude. Darin sind untergebracht: der Kontrollraum, ein Zählerraum für die Experimente, ein Großcomputer, die Hauptwerkstatt, Büros und Kleinlabors.
Eine Montagehalle dient dem Zusammenbau der Apparaturen für die Experimente. Das Laborgebäude beherbergt Büros, Kleinlabors und einen Vortragssaal.
Abseits der Betriebszone stehen die Kantine und das Gästehaus, das temporäre Unterkunft für auswärtige Wissenschafter bietet.

PLK

Nachlese zur *ILMAC 74*

Der *Sandoz-Gazette* entnehmen wir folgende Ausführungen:

Absolute Sandoz-Novität

Am Stand der Firma Monitron AG, Basel, waren unter anderen zwei Geräte ausgestellt, die speziell für die Sandoz fabriziert worden sind. Es handelte sich einmal um einen Steuerschrank, welcher Speiseeinheiten und logische Verknüpfungen sowie Alarmschaltkreise für die *p*H-Messung/Regelung enthält und für den Bau 436 bestimmt ist. Beim zweiten Gerät handelt es sich um eine absolute Novität, die zur Zeit nur von Sandoz erhältlich ist. Es wurde uns von Hartwig Hoffmann (Ingenieurwesen/Automatik) wie folgt beschrieben:
«Dieses Gerät, der neue Universal-*p*H-Regelschrank A 940, ist in Zusammenarbeit mit der Entwicklungsabteilung – Ingenieurwesen, Roland Best – und der Firma Monitron AG, Basel, entstanden. Neben dem Standard-Instrumentarium sind in diesem Schrank zwei in unserer Elektronik-Entwicklung entstandene Geräte, nämlich der *p*H-Regler A 935 und, als Neuheit, der ‚*p*H Parity-Check' 939b eingebaut. Damit ist es erstmals möglich, einen *p*H Elektroden-Defekt nachzuweisen, ohne die Sonde aus dem Kessel ausbauen zu müssen. Die damit verbundene ständige Überwachung der *p*H Elektroden garantiert eine wesentlich größere Sicherheit im Produktionsprozeß. Die Spezifikationen des A 940: *p*H-Messung mit automatischer Temperaturkompensation, *p*H-Minimun- und Maximum-Grenzwert-Signalisation (einstellbar), *p*H Wert-Registrierung (Schreiber), *p*H-Regelung durch quasistetigen 3-Punkt-Regler mit einstellbarer Regelcharakteristik (Sandoz A 935), *p*H Elektroden-Überwachung, lineare und hochgenaue Temperaturmessung im 3-Leiter-System, Temperatur-Minimum- Maximum-Grenzwert-Signalisation (einstellbar), Temperatur-Registrierung (Schreiber), Schalter für 4 Meßstellen. Ein eingebautes Alarm-System sorgt für visuelle und akustische Störmeldung und veranlaßt, daß die angeschlossenen Ventile in Ruhestellung gefahren werden.
Die Montage des Schrankes im Ex, Zone 0, ist zulässig.»

Die CIBA-GEIGY AG faßt in nachstehender Ausführung den letzten Tag des Schweizerischen Treffen für Chemie zusammen.

Sicherheit durch Zusammenarbeit

Im großen Saal der Mustermesse in Basel fand eine Veranstaltung statt, die auf die Initiative der Vereinigung diplomierter Chemiker HTL zurückging. Ein Referentengremium der Firmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche, Lonza und Sandoz behandelte das Thema «Moderne Sicherheitsuntersuchungen in der chemischen Industrie und deren Bedeutung für die Betriebspraxis», wobei neben den Vorträgen und Fachgesprächen auch praktische Versuche mittels ®Eidophor-Großprojektion in den vollbesetzten Saal übertragen wurden.
H. R. Schefer, Ciba-Geigy Werk Kaisten, begrüßte die Besucher im Namen der Vereinigung diplomierter Chemiker HTL sowie des Schweizerischen Chemikerverbandes. Er gab seiner Genugtuung Ausdruck, daß die Basler Chemiefirmen dem gewählten Thema, das bisher eher als Randgebiet galt, einmütig zugestimmt hatten und gleichzeitig bereit waren, ihr wissenschaftliches Sicherheitsinstrumentarium zu zeigen. Als Grund zur Genugtuung bezeichnete er auch die Tatsache, daß Fragen der Sicherheit an den akademischen und technischen Ausbildungsstätten mehr und mehr an Bedeutung gewinnen.
Den Willkommensgruß der vier Basler Firmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche, Lonza und Sandoz entbot Dr. Raeto Schett, Mitglied der Generaldirektion der Firma Hoffmann-La Roche. Man könne diese Veranstaltung, sagte er, auch unter den weiteren Titel «Sicherheit durch Zusammenarbeit» stellen. Daß hier die Referenten aus vier Chemieunternehmen ohne Nennung ihrer Firmenzugehörigkeit sprächen, bringe die Tatsache zum Ausdruck, daß der Schutz des Menschen am Arbeitsplatz und der Schutz der Sachwerte gemeinsame Anliegen seien. Zwischen den Basler Firmen habe sich in den letzten Jahren die intensive Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Sicherheitswesens zu einer eigentlichen Institution entwickelt. «Die Zeiten sind vorbei, da die Sicherheit ausschließlich eine Angelegenheit des Chemikers in Labor, Entwicklung und Produktion war», sagte er.
Als Verbindungsstelle zwischen Regie und Präsentatoren war A. Schärli um ein nahtloses Zusammenspiel besorgt, das denn auch vorzüglich funktionierte. Zwischen den Szenen, die aus dem Studio neben dem großen Mustermessesaal übertragen wurden, sah man auch Experimente, die im Studio Roche auf Fernsehkassetten aufgenommen worden waren. Von seiten unserer Firma nahmen an dieser instruktiven Veranstaltung teil: J. Lütolf, Dr. K. Eigenmann, E. Schär, Dr. W. Regenaß, Dr. W. Bartknecht, Dr. P. Boschung sowie A. Schärli als Moderator. Die außerordentlich lebendig gestaltete Eidophor-Großprojektion, für deren Regie E. Hauswirth und G. Tschopp verantwortlich zeichneten und an der eine Equipe der Firma Gretag ausgezeichnete Arbeit leistete, stieß in allen Phasen auf lebhaftes Interesse. A. Schärli konnte den Tag mit vollem Recht mit den Worten schließen, der ganze Anlaß habe gezeigt, «daß wir der Wissenschaft bei der Lösung unserer Sicherheitsprobleme eine erstrangige Bedeutung zumessen wollen. Es muß uns ein wichtiges Anliegen sein, in der Industrie, an den Lehranstalten und bei den Fachinstanzen der Behörden die Sicherheit mit gleichwertigen wissenschaftlichen Methoden und Instrumentarien anzugehen, mit denen wir in Forschung, Entwicklung und Produktion unsere Fortschritte zu erzielen suchen.» Ch. M.

INTERKAMA '74

Die bedeutende Fachveranstaltung für Meß- und Automatisierungstechnik, die INTERKAMA '74 – Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik (10. bis 16. Oktober 1974) wurde von 91 000 Fachinteressenten aus aller Welt besucht. (17 Prozent mehr als bei der Interkama '71). Der Auslandsanteil stieg von 14 (1971) auf 25 Prozent.
Die auf der Fachmesse vertretenen 845 Industrieunternehmen und Institutionen aus 22 Ländern, die annähernd 43 000 m² Ausstellungsfläche belegten, sind mit dem Messeergebnis ausgesprochen zufrieden. Nach Ansicht des Interkama-Präsidiums, dem führende Persönlichkeiten aus Industrie und Wissenschaft angehören, hat sich während der Laufzeit dieser Fachveranstaltung wieder bestätigt, daß gerade bei allgemein unsicherer Konjunkturlage und nach wie vor unbefriedigender Ertragslage ein verstärkter Trend zur Automatisierung und damit letztlich zu Rationalisierung bemerkbar wird.
Voll bewährt hat sich auch in diesem Interkama-Jahr die einmalige Kombination von wissenschaftlichem Kongreß, fachlich orientierter Ausstellung und praxisbezogenen Kursen. Den Kongreß besuchten insgesamt 1200 Fachleute aus 22 Ländern. Bei den ursprünglich vorgesehenen 245 Interkama-Kursen mußten zahlreiche Vorträge wiederholt werden, da das Platzangebot in den Vortragsräumen zum Teil mehrfach «überbucht» war. Die zum ersten Mal erstellte Kursusbeurteilung ergab, daß 95 Prozent aller Kursteilnehmer die Interkama-Kurse «sehr interessant» bzw. «interessant» fanden. Nur 5 Prozent votierten für «weniger interessant». 9 Prozent der Kursteilnehmer hatten sich zugleich auch für den wissenschaftlichen Kongreß angemeldet – ein Beweis dafür, daß sich Kurse und Kongreß sinnvoll ergänzten und kaum zu Überschneidungen geführt haben.
Großes Lob erhielt die zum zweiten Mal durchgeführte Sonderausstellung «Angewandte Forschung», an der sich 43 wissenschaftliche Institutionen beteiligten. Eine Befragung dieser Institutionen ergab überdurchschnittlich gute Urteile. Die Besucher der Sonderausstellung betrachten dieses Veranstaltungselement mit 85 Prozent als positiv, sie schätzen besonders die damit mögliche Kommunikation zwischen Praxis und Wissenschaft.
Die nächste Interkama wird vom 6. bis am 12. Oktober 1977 wiederum auf dem neuen Messegelände in Düsseldorf durchgeführt. IK

Ein neuer Weg zu einem alten Beruf
Eröffnung der Schule für Biologie-Laboranten Wander, Bern

Auf den 26. September 1974 hat der Sandoz-Wander-Konzern zur offiziellen Eröffnungsfeier der Schule für Biologielaboranten in Bern eingeladen. Auch den Lesern der *Chimia* dürfte die Ausbildung von jährlich 30 Laborantinnen und Laboranten in Bern nicht gleichgültig sein, obwohl nicht Schüler der Richtung A (Chemie) ausgebildet werden, sondern solche der Richtung B (Biologie). Ich sage mit Absicht «Schüler» nicht «Lehrlinge», denn die Schule, obschon eine sogenannte Werkschule, hat sich hohe Ziele gesteckt was Theorie und Allgemeinbildung betrifft, verbringt doch der Schüler die ersten 1 ¾ Jahre seiner 3jährigen Ausbildung ausschließlich und vollamtlich in der Schule. Es werden neben den eigentlich biologischen Fächern auch intensiv Chemie und Biochemie gelehrt, sowie Physik und Mathematik neben sprachlichen (Deutsch, Englisch) und persönlichkeitsbildenden Fächern. Es folgt ein Jahr Betriebspraktikum bei Wander oder Sandoz, worauf der Schüler für ein weiteres Vierteljahr in die Schule zurückkehrt, um sich auf die Lehrabschlußprüfung vorzubereiten. Diese legt er zusammen mit seinen Kollegen vom dualen, bisher üblichen Ausbildungsweg (Lehrstelle–Gewerbeschule) ab, um schließlich den Eidgenössischen Fähigkeitsausweis als Biologie-Laborant zu erwerben.

Vor allem sind wir der Industrie zu großem Dank verpflichtet, daß sie sich in so außerordentlichem Maße um die Ausbildung fähigen Personals bemüht und sich auch nicht vor neuen Wegen und Experimenten scheut. Die Investitionen der Firma für die Ausbildung eines Laboranten dürften nämlich beträchtlich sein. Der Schüler hat nicht nur kein Schulgeld zu entrichten, sondern er bezieht einen Lehrlingslohn und hat Anteil an den Sozialleistungen des Konzerns. Ein Anspruch der Firma an den Schüler nach dem Lehrabschluß ist trotzdem, schon von Gesetzes wegen, ausgeschlossen! Niemand wird es wohl verübeln, wenn trotz allem Uneigennutz der Unvoreingenommene die Bedürfnisse der pharmazeutischen Industrie am Lehrplan der Schule recht deutlich abzulesen vermag. Ein Biologe z. B. ist doch recht betroffen, wenn unter dem Begriff der Biologie zwar Spezialitäten wie Pharmakologie, Toxikologie und Teratologie verstanden werden, während eine pflanzliche Welt vom Erdball verschwunden zu sein scheint!

Ein weiterer Punkt dieser für Bern neuen Berufsausbildung ist beachtlich: Zweifellos wird es der Schule wegen ihres attraktiven Angebots möglich sein, aus einer großen Anzahl von Anwärtern die geeignetsten auszuwählen. Diese Auslese wird weiterhin von einer Gruppe bestausgewiesener Lehrer auf breiter Basis individuell ausgebildet nach dem Motto von Erasmus von Rotterdam, wonach «wir nicht als Mensch geboren werden, sondern es erst werden». Von solchermaßen selektionierten Berufsleuten wäre zu erwarten, daß sie auch nach Abschluß der eigentlichen Berufsausbildung durch persönlichen Einsatz ihr Wissen und ihre Verantwortung zu vermehren trachten und so die Lücke zu füllen vermögen, welche auf dem Gebiete der Biologie leider immer noch besteht zwischen Akademiker und noch unerfahrenem Laborant und welche auf chemischem Gebiet durch den ing. chem. HTL recht erfolgreich ausgefüllt ist.

Allerdings wurden anläßlich der Eröffnungsfeier neben zukunftsgläubigem Optimismus ganz leichte Zweifel hörbar, bezüglich der «Transfermöglichkeiten allzu komplexer Bildungsinhalte, wenn man die bernische Mittelschicht im Auge habe». Durch den Rektor wurde jedoch betont, daß die Leitung die Schule als Experiment und Herausforderung verstehe. Sie scheint tatsächlich jung, intelligent und anpassungsfähig genug, den Lehrplan zu adaptieren, falls dies notwendig werden sollte.

Fürs erste können wir sicher nur glücklich sein über die zusätzliche Möglichkeit, in Bern durch Sandoz-Wander zu einer ausgezeichneten Berufsausbildung zu kommen, und in nicht ganz selbstloser Weise dürfen wir auch hoffen, daß der eine oder andere Laborant der Wander-Schule nicht ausschließlich den geraden Weg zur Industrie wandert, sondern vielleicht den Weg in ein wissenschaftliches Institut der Universität findet.

Die Schule für Biologielaboranten Wander, Zieglerstraße 64, 3007 Bern, gibt allen Interessenten gerne Auskunft. Sie nimmt weiterhin Anmeldungen zur Aufnahmeprüfung entgegen. Verlangt wird im allgemeinen eine Sekundarschulbildung, jedoch haben auch gute Primarschüler durchaus eine Chance nach bestandener Prüfung in die Schule aufgenommen zu werden. Für Frühling 1975 sind noch einige Plätze frei! M. Bertschmann

Große Ausbaupläne der petrochemischen Industrie in Kanada

Nach der umfangreichen Verankerung der petrochemischen Industrie zur Produktion von Fasern und Kunstharzen in der östlichen Hälfte von Kanada hat die Du Pont of Canada, Ltd., Montreal, bereits festumrissene Pläne, sich die Absatzmöglichkeiten der westlichen Hälfte von Kanada in großem Maßstab zu erschließen. Das war vor kurzem auf der Jahresversammlung der Aktionäre zu erfahren.

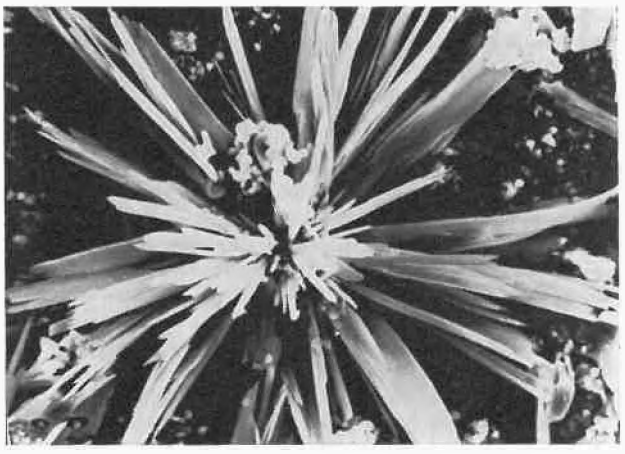
Im vergangenen Jahr hat die Gesellschaft über 43 Millionen Dollar investiert, um eine Reihe von Kapazitäten auszubauen, und beabsichtigt nunmehr, in diesem Jahr weitere 60 bis 80 Millionen Dollar aufzuwenden. Das bezieht sich u. a. auf den im letzten Jahr beschlossenen Bau einer Anlage für Dacron-Polyesterfasern für 40 Millionen Dollar in Coteau-du-Lace, Provinz Quebec. Eine weitere für Nylonstapelfasern soll ebenfalls in Coteau errichtet werden. Insgesamt sind dafür 60 Millionen Dollar vorgesehen.

Außerdem wurde eine neue Gesellschaft, die Petrosar, Ltd., Sarnia, Provinz Ontaria, gegründet, die Olefine und aromatische Kohlenwasserstoffe erzeugen soll. Für den neuen petrochemischen Komplex von internationalem Maßstab ist der Betriebsbeginn für 1977 festgesetzt. Er soll 1 Milliarde Pfund Äthylen im Jahr liefern, wenn er voll ausgebaut ist, und die Versorgung der Gesellschaft mit Rohstoffen sichern. An dem umfangreichen Unternehmen sind auch Union Carbide Canada, Ltd., und Koch Canada Fuels, Ltd. beteiligt.

Ergänzend interessiert hier, daß das erste Vierteljahr 1973, das einen Rekordgewinn von 3,3 Millionen Dollar gebracht hatte, im ersten Vierteljahr 1974 mit einem neuen Rekordgewinn von 5,2 Millionen Dollar um 56% überboten wurde. Die Umsätze sind im gleichen Zeitraum von 64,6 Millionen Dollar um 26,5% auf 81,7 Millionen Dollar gestiegen. Allerdings ist unter den heutigen Verhältnissen nicht mit einer gleichen Weiterentwicklung für das ganze Jahr zu rechnen. Bi

Mikrokristalle

Keine tropische Blüte, sondern ein Bleikristall, der sich am negativen Pol einer Blei/Säure-Batterie gebildet hat, gesehen durch ein Elektronenmikroskop mit 2000facher Vergrößerung. Die Aufnahme entstand im Forschungslaboratorium von General Electric in Schenectady, New York, wo an der Entwicklung von Bleibatterien mit längerer Lebensdauer gearbeitet wird.



General Electric Co., Brüssel

Flammverzögerndes und rauchschwaches Polyäthylen

Während der letzten Jahre sind bei Bränden und Flugzeugabstürzen in verschiedenen Teilen der Welt tödliche Unfälle vorgekommen, die weniger auf dem Brand als vielmehr auf der Rauchentwicklung beruht hatten. Daher entstand der Bedarf an einem flammenverzögernden Kunststoff von geringer Rauchentwicklung. Einen solchen bietet die U.S. Industrial Chemicals Co. unter der geschützten Bezeichnung «Flamolin 711» an. Es handelt sich um einen vernetzbaren Niederdruckpolyäthylen-Ansatz, der zu einer Gruppe flammverzögernder Polyolefine der Gesellschaft gehört.

Aus diesem Material stellt die Kitterman, Inc., Kansas City, Missouri, im Schleuderguß Behälter von 0,028 bis 0,227 m^3 in Dicken von 3 bis 6,3 mm für den Einbau in folgende Flugzeugtypen her: Boeing 747, Lockheed 1011 und McDonnell Douglas DC-10. Das Material entspricht auch den Bestimmungen der Federal Aviation Regulation 25.853 für Führerkanzeln und Kabinen von Großraum-Düsenflugzeugen.

Außerdem eignet sich «Flamolin 711» für elektrische und elektronische Zwecke und für Autobestandteile, bei denen seine Vorzüge zur Geltung kommen. Bi

Werbung für verbessertes Schweizer Epoxydverfahren in den USA

Um das Fünfzehn- bis Vierundzwanzigfache rascher als die üblichen Verfahren ist das von der Ciba-Geigy Corp., Ardsley, New York, entwickelte Gießverfahren für Epoxydharze, das infolge der Gelbildung unter Druck die Gußzyklen so erhöht, daß sie an das Preßspritzverfahren herankommen. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, daß das Verfahren um 35% weniger Unkosten als damit vergleichbare verursacht.

Vertreter der amerikanischen Tochtergesellschaft wiesen darauf hin, daß Epoxydharze für elektrische und elektronische Zwecke in den Vereinigten Staaten gegenwärtig nur etwa 5 Millionen Pfund im Jahr beanspruchen, während es in Europa 12 Millionen Pfund sind. Das Verfahren kommt auch für Dichtungen von Pumpen, Ventilen, zum Isolieren von Hochspannungsleitungen als Austauschstoff für Porzellan in Frage. Es sollte daher neue Absatzmöglichkeiten in den Vereinigten Staaten erschließen können. Bi

Ciba-Geigy AG plant für ihre Division Agrarchemie einen neuen Standort

Die Ciba-Geigy AG sieht vor, für ihre Division Agrarchemie in der Westschweiz ein neues Zentrum aufzubauen. Als Standort wurde ein neuerworbenes Gelände in Marly (Kanton Fribourg) in der Nähe der bestehenden Anlagen der Ciba-Geigy Photochemie AG gewählt, was ermöglichen wird, Aufgaben der Infrastruktur für beide Werke gemeinsam zu lösen.

Das neue Zentrum in Marly wird erlauben, der heutigen geographischen Zersplitterung der Tätigkeit dieser Division ein Ende zu bereiten. Es ist vorgesehen, ab Ende 1977 innerhalb von acht bis zwölf Jahren die Leitung, die Forschung, das Marketing sowie die Administration der Division Agrarchemie in der Schweiz an diesem Ort zu vereinigen. Die Produktion verbleibt nach wie vor in den Stammwerken Monthey, Schweizerhalle und Kaisten. Auch die Prüfstationen, die sich heute schon in der Westschweiz befinden, nämlich in St-Aubin (Kanton Fribourg) und in Les Barges (Kanton Wallis), werden nicht transferiert.

Die geplante Verlagerung der Division Agrarchemie in das westliche Mittelland eröffnet neue Entwicklungsmöglichkeiten sowohl für die Division Agrarchemie wie auch für die in der Region Basel verbleibenden Bereiche des Unternehmens. Dies liegt im Interesse beider Regionen und des ganzen Landes. C.-G.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 21. November 1974: Prof. Dr. *L. M. Venanzi* (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), Nuclear Magnetic Resonance Studies of Coordination Compounds. – 5. Dezember 1974: Professor *John Baldwin* (Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, USA), Stereochemistry of the Vinylcyclopropane Rearrangement (jeweils Donnerstag, 16.45 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 22. November 1974: Prof. Dr. *D. Arigoni* (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Bioorganische Stereochemie. – 13. Dezember 1974: Prof. Dr. *C. Pimentel* (Department of Chemistry, University of California, Berkeley, USA), Chemical Lasers (jeweils um 17.15 Uhr im mittleren Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie der Universität).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 19. November 1974: Dr. *P. Schieß* (Institut für organische Chemie der Universität Basel), Perizyklische Reaktionen ungesättigter Carbonylverbindungen. – 3. Dezember 1974: Professor *H. R. Christen* (Kantonale Oberrealschule Winterthur), Chemieunterricht und Chemielehrer-Ausbildung. – 17. Dezember 1974: Dr. *I. Tomka* (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Makromolekulare Chemie der Gelatine (jeweils um 17.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne. 20. November 1974: Prof. Dr. *C. Rüchardt* (Freiburg i. Br.), Steric Effects in Radical Chemistry. – 4. Dezember 1974: Prof. Dr. *L. M. Venanzi* (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), NMR Studies of Coordination Compounds (jeweils um 17.30 Uhr im Auditorium B 100, der ETH Lausanne).

Chemische Gesellschaft Zürich. 20. November 1974: Prof. Dr. *P. Le Goff* (Centre National de la Recherche Scientifique, 54600 Villers-Nancy, France), The Continuing Education of Engineers in the Chemical Industry. – 4. Dezember 1974: Prof. Dr. *George P. Pimentel* (University of California, Berkeley, USA), Chemical Lasers. – 11. Dezember 1974: Prof. Dr. *D. C. Phillips* (Laboratory of Molecular Biophysics, Oxford, England), Crystallographic Enzymology (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH Zürich, Zürich).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 21. November 1974: Prof. Dr. *G. R. Bird* (Rutgers University; Fellow, John Simon Guggenheim Memorial Foundation), The Matching of Dye Molecules to Semiconductor (AgX) Surfaces. – 5. Dezember 1974: Dr. *H. Camenisch* (Photographisches Institut der ETH Zürich), Mechanismus der Entladung in ZnO-Binderschichten. – 19. Dezember 1974: Prof Dr. *A. Lohmann* (Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg), Wie man die Krankheiten der Holographie ausnutzen kann (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal F 82 des Photographischen Instituts der ETH Zürich, Zürich).

Ausland

3e Congrès International des Chimistes de l'Iran

28 mars au 1er avril 1975 à l'Université de Pahlavi à Shiraz

Renseignements: M. Dr. Behforouz, Secrétaire du Congrès International des Chimistes, Section de Chimie à l'Université de Pahlavi, Shiraz (Iran).

Bücher

Comparative Physical Biology

Von *N. R. Joseph.* X+234 Seiten. Verlag Karger, Basel. Gebunden Fr. 87.–.

Im allgemeinen könnte man sich unter physikalischer Biologie die Anwendung physikalischer Methoden, in welcher Art auch immer, auf Probleme der Biologie vorstellen, aber eine Gleichung, und drehe man sie auch tausendmal herum, macht so wenig Physik wie eine Schwalbe den Sommer. Und der «Vergleich» bleibt im vorliegenden Falle auf Muskeln verschiedener Lebewesen verschiedenen Alters beschränkt. Der Titel des Buches ist nach Meinung des Rezensenten irreführend. Der Autor unternimmt den Versuch, mit Hilfe der klassischen Thermodynamik Aspekte der Biologie zu interpretieren, und unterliegt dem Fehler, auf zellulärer Ebene mit einer makroskopischen Theorie molekulare Geschehnisse zu beschreiben. Von der in

den letzten Jahrzehnten so augenfällig gewordenen Wichtigkeit der Dynamik biologischer Prozesse hat der Autor wohl ebenso wenig gehört wie von der Nützlichkeit der irreversiblen Thermodynamik. Der Autor hat sicherlich eine große Zahl interessanter Daten, die grundlegende Geschehnisse in der Zelle widerspiegeln, aus seinem Arbeitsgebiet (Beschreibung der Änderungen des Elektrolythaushaltes tierischer Zellen insbesondere beim Altern) zusammengetragen. Aber vier Elektrolyte machen wirklich nicht die Biologie aus. – Manchmal bietet die zitierte Literatur eine gute Handhabe, eine Publikation zu beurteilen. Das Buch stützt sich auf 113 Zitate, davon stammen 25 (22%) einschließlich 8 Eigenzitate aus den letzten zehn Jahren, jeweils ebenso viele Zitate entfallen auf die Zeiträume vor 1920, von 1920 bis 1940, und 1940 bis 1960. Dies charakterisiert trefflich, von welchem Wissensstand aus das Buch geschrieben wurde. Der Verlag hat das Buch sorgfältig hergestellt. Schade, denn es gibt sicher wichtigere und bessere Bücher verlegerisch zu unterstützen. Das Buch kann höchstens für Spezialisten auf diesem Gebiet nützlich sein, für den Unterricht und dem Lernenden ist es vielleicht als abschreckendes Beispiel für Einseitigkeit empfehlbar. Es ist bestimmt kein Werk, dessen Anschaffung für die Bibliothek ein Muß ist. R. Hopmann

Chemical Engineers' Handbook

Fifth Edition. Von *R.H. Perry* und *C.H. Chilton*. 1958 Seiten. McGraw Hill, New York/Düsseldorf 1973. Gebunden DM 147,70.
Perry's *Chemical Engineers' Handbook* first appeared in 1934. A new edition has been produced approximately every ten years and the fifth edition is now available for review. The work is a compendium of contributions by over 100 authors comprising almost 2000 pages and divided into 25 sections. – Emphasis is given, among other things, to the selection and detailed design of equipment providing much information that is not easily accessible in standard text books. – The coverage of technical chemical engineering problems is without doubt the most comprehensive available within the compass of a single volume, and the new edition can be recommended as a standard reference work. – Confirmed users of Perry will be interested in the changes introduced in the new edition. – The topics "Gas Absorption" and "Solvent Extraction" now appear in separate sections instead of together in a single section and the section from the 4th edition on "Humidification and Drying" has been eliminated, with redistribution of the material to other sections. Two sections on "Mechanical, Plant and Project Engineering" and "Electrical Engineering" have been deleted and partly replaced by a section on "Process Machinery Drives". – Many parts of the text have been taken over directly from the 4th edition, however in others substantial changes have been made. Comments upon these changes must be restricted to a few subjective impressions. One of the most significant developments of the last ten years has been in the industrial application of computers to model building, simulation, design, optimisation and control. Twelve to fifteen years ago, when the 4th edition of Perry was being prepared, the industrial use of computers was in its infancy. The effects of the computer revolution are only dimly reflected in the contents of the new 5th edition. Regression analysis occupies two pages and the content is unchanged from the 4th edition. The 5th edition contains a new 4-page-section on optimisation, which attempts to deal with variational calculus and dynamic programming each in half a page and the simplex method of linear programming in one and a half pages. A welcome new 15-page-section on "Process Simulation" is largely a description of how simulation packages work, in future attention will also have to be given to how they can be used most effectively by the practising engineer. A new subsection on "Reactor Design" reflects some of the substantial recent advances in chemical reaction engineering. Revision of the section on "Process Control" has reflected recent developments away from dominance by servo mechanism concepts drawn from electrical engineering to methods more appropriate to chemical processes. – Perry's 5th edition is welcomed and recommended. During the next ten years the demands made of chemical engineers are likely to change, if anything, more rapidly than in the past. It will be interesting to see how these further changes are reflected in the style and content of Perry's 6th edition expected in ca. 1984. D.W.T. Rippin

Einführung in die Methoden der Analytischen Chemie

Band I: *Trennungsmethoden*. Von *R. Bock*. VII + 362 Seiten, 236 Abbildungen. Leinen DM 42,–.
Im ersten Band der *Einführung in die Methoden der Analytischen Chemie* werden die Grundlagen der Trennverfahren auf der Basis einer allgemeinen Systematik beschrieben. – Ein einleitender Teil behandelt die Bewertung und Einteilung der Trennmethoden und gibt anschließend eine kurze Übersicht über Maskierungsreaktionen, Isotopenverdünnungsverfahren und Konzentrationsmaße. – Im zweiten Teil wird auf die Methoden eingegangen, bei denen die Trennung durch unterschiedliche Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Phasen zustande kommt. Zu dieser Gruppe gehören alle Verfahren, die auf einer analytischen Auswertung von Löslichkeits-, Adsorptions- und Verdampfungsphänomenen beruhen. – Im dritten Teil werden schließlich Trennungen diskutiert, die auf unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten in einer Phase basieren. Zu dieser Gruppe zählt z.B. die Massenspektrometrie, die Elektrophorese sowie Trennungen durch Diffusion und Sedimentation. – Prinzip, Anwendungsbereich und Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden werden besprochen und durch zahlreiche schematische Abbildungen und Tabellen anschaulich gemacht. Mit Hilfe der ausführlichen Literaturhinweise kann man sich rasch über experimentelle Details orientieren. Ohne Zweifel ist das Buch als systematische Methodenübersicht für praktisch tätige Chemiker sehr geeignet. Gegen seine Verwendung als Lehrbuch im Chemieunterricht können allerdings einige Bedenken vorgebracht werden. Die theoretische Basis der einzelnen Trennverfahren wird zum Teil nur sehr oberflächlich behandelt, und Berechnungsbeispiele fehlen völlig. Der Abschnitt über das Elektrodenpotential S. 203 enthält mehrere gravierende Fehler und sollte bei einer allfälligen Neuauflage umgeschrieben werden.
H. Gamsjäger

Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 46: *Zinn*, in 4 Teilen. Teil D: *Legierungen*. Hauptredaktor: *E. Koch*. VI, XX + 468 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 631,–.
Dieser Band behandelt die Zwei- und Mehrstofflegierungen des Zinns mit Sb, Bi, Alkali- und Erdalkalimetallen, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Seltenerdmetallen, Ti, Zr, Hf, Th und Ge. Die Beschreibung der einzelnen Systeme gliedert sich im allgemeinen in folgende Abschnitte: 1. Diffusion, 2. Zustandsdiagramm, 3. Metastabile feste Lösungen. 4. Bildung und Darstellung, 5. Physikalische Eigenschaften, 6. Elektrochemisches Verhalten, 7. Chemisches Verhalten. Bei den physikalischen Eigenschaften werden die kristallographischen und strukturellen Aspekte besonders ausführlich besprochen. Daran schließt sich eine eingehende Beschreibung der mechanischen und thermischen sowie der magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Publikationen über Fragen der Bindung werden in den Vordergrund gestellt. Neueren Untersuchungen des Mößbauer-Effektes und der Knight-Verschiebung in Zinnlegierungen, die zur Interpretation von elektronischen und ionischen Wechselwirkungen dienten, wurde genügend Platz eingeräumt. Im System Sn—In wurde vor allem das Phänomen der Supraleitung intensiv bearbeitet, während bei der intermetallischen Verbindung Mg_2Sn in erster Linie die Halbleitereigenschaften wissenschaftliches Interesse fanden. In einem Sonderkapitel werden die technisch verwendeten Zinnlegierungen beschrieben. Es handelt sich dabei vorwiegend um Legierungen für Gebrauchsgegenstände, Lote, Schutzüberzüge, Gleitlager und Elektroden. Viele Daten aus der Originalliteratur wurden in Tabellenform wiedergegeben, und die wichtigsten Zusammenhänge wurden in insgesamt 283 Abbildungen graphisch dargestellt. Mit diesem Band wurde die chemische Literatur über Zinn um ein wertvolles Nachschlagewerk bereichert. H. Gamsjäger

Internal Rotation in Molecules

Edited by *W. J. Orville-Thomas*. XVIII + 606 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1974. Gebunden £ 13.50.

Der Inhalt dieses Sammelbandes läßt sich am besten durch die Titel der einzelnen Beiträge und ihrer Autoren umschreiben: 1. Internal rotation in molecules (W. J. Orville-Thomas), 2. Studies of conformational equilibria in cyclic compounds by chemical methods (F. G. Riddell), 3. Dipole moment, dielectric loss and intramolecular motion (C. P. Smyth), 4. Infrared and Raman band intensities and conformational change (P. A. Park, R. J. D. Pethrick, B. H. Thomas), 5. NMR and ESR studies on simple rotamers (J. A. Ladd, H. W. Wardale), 6. Studies of internal rotation by microwave spectroscopy (N. L. Owen), 7. The calculation of barriers to internal rotation from torsional frequencies (A. V. Cunliffe), 8. Torsional vibrations and rotational isomerism (G. Allen, S. Fewster), 9. Molecular acoustics and conformational behaviour (S. M. Walker), 10. Electron diffraction studies and rotational isomerism (A. H. Clark), 11. Ab initio calculations of barrier heights (A. Veillard), 12. Ring inversion in some six-membered heterocyclic compounds (Miss V. M. Gittins, E. Wyn-Jones, R. F. M. White), 13. Medium effects on rotational and conformational equilibria (R. J. Abraham, E. Bretschneider). – Aus dieser Aufzählung geht hervor, daß der Stoffumfang nicht auf interne Rotationen im engeren Sinne beschränkt bleibt, sondern im wesentlichen die ganze Problematik der molekularen Konformation umfaßt. Die Vollständigkeit, mit welcher die Aufsätze der verschiedenen Spezialisten die gegenwärtige Literatur in den Teilgebieten umfassen, ist für einen Einzelnen schwierig zu beurteilen. Immerhin fällt auf, daß Zitate von einigen einschlägigen Arbeiten in dem Buch fehlen. – In den meisten Artikeln werden keine besonderen Vorkenntnisse vorausgesetzt. Der Band eignet sich daher gut als Einführung zu den verschiedenen Aspekten des Problems der Konformation und der zur Untersuchung benützten, vor allem physikalischen Methoden. In diesem Sinne kann er nicht nur physikalischen Chemikern, sondern auch organischen Chemikern empfohlen werden. H. Labhart

Chemical and Biological Basis of Adjuvants

Von *P. Jollès* und *A. Paraf*. Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics, Vol. 13. VIII + 153 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 48,–.

Immunologische Adjuvantien sind Hilfsstoffe, die nicht-immunogene Substanzen in Immunogene zu verwandeln vermögen und die ganz allgemein die Antikörperbildung sowie die Manifestationen der Spättypus-Überempfindlichkeit verstärken. Hierzu gehören sehr mannigfaltige und zum Teil komplexe Präparate, angefangen bei frisch gefälltem Aluminiumhydroxid, bis zur berühmten Adjuvansmischung von Freund, welche neben Mineralölen Mykobakterien enthält, und die so aggressiv ist, daß sie als Komponente von Impfstoffen zum Humangebrauch außer Betracht fällt. Komplexe Themen wie dieses werden gewöhnlich in mehr oder weniger gut editierten Sammelbänden, die Einzelbeiträge vieler Autoren vereinigen, behandelt. Es ist daher positiv zu vermerken, daß zwei Autoren, der eine Chemiker, der andere Veterinärmediziner, sich zusammengetan haben, um diese Monographie aus einem Guß zu schreiben. Allerdings ist dem Besprecher nicht ganz klargeworden, an wen sich dieser schmale Band wenden soll. Die Darstellung ist zwar präzis und wertvoll, weil sie weit Zerstreutes vereinigt und auch ältere, wichtige Ergebnisse wieder ans Licht hebt, anderseits dürfte für viele Spezialisten die Behandlung einer Reihe von Aspekten doch zu wenig gründlich sein. Für den Fernerstehenden, der sich einen Überblick verschaffen will, ist das Thema wohl gerade schmal genug. Ein stärkerer Einbezug der Immunogenität, auf die natürlich immer wieder verwiesen wird, und eine bessere Berücksichtigung der raschen Entwicklung des letzten Jahrzehnts, beispielsweise eine Diskussion über den Einfluß genetischer Faktoren, hätte den Wert des Buches erhöht. Wegen ihrer Handlichkeit und Übersichtlichkeit wird aber jeder Interessierte gerne auf die Monographie zurückgreifen. Sie sollte daher zum Bestand jeder einschlägigen Handbibliothek gehören. C. H. Schneider

Thermal Analysis of Polymers

Von *W. Wrasidlo*. Advances in Polymer Science, Vol. 13. II + 99 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 46,–.

Vol. 13 der Serie «Fortschritte der hochpolymeren Forschung» ist ganz der Thermoanalyse von Hochpolymeren im festen Zustand gewidmet. Der Autor des vorliegenden Bandes, W. Wrasidlo, wählte aus dem weitläufigen Gebiet drei Themenkreise, nämlich die Glasumwandlungen, das Schmelzen und Kristallisieren von Polymeren, die in je einem Kapitel behandelt werden. Das Schwergewicht liegt dabei vornehmlich in der Wiedergabe und der Diskussion von ausgewählten experimentellen Ergebnissen, doch werden vom Autor wo notwendig auch theoretische Grundlagen in geraffter Form erwähnt, um dem Leser die Beurteilung des umfangreichen, übersichtlich tabellierten Datenmaterials zu erleichtern. – In einem einführenden Kapitel werden zudem noch die wichtigsten experimentellen Untersuchungsmethoden dargestellt, so z. B. die adiabatische Kalorimetrie, die DTA und DSC, die Dilatometrie und die thermooptischen Analysenmethoden. – Anhand dieses Beitrags kann sich der Leser gewiß ein gutes Bild über den derzeitigen Stand der Kenntnisse auf diesem Teilgebiet der Polymerphysik machen. – Eine umfangreiche Zusammenstellung von Literaturreferenzen bis zum Jahre 1972 wird gewiß allen willkommen sein, die sich für jene Probleme interessieren, die, den Rahmen eines Übersichtsartikels übersteigend, nicht ausführlich behandelt wurden. P. Neuenschwander

Gas Chromatographie Detectors

By *D. J. David*. XII + 295 pages. Wiley, New York/London 1974. Bound £ 10.20.

Beim vorliegenden Werk handelt es sich im wesentlichen um eine Übersicht über die in der Gaschromatographie üblichen Detektoren mit einer Behandlung ihrer Arbeitsprinzipien, Funktionsmechanismen und Ansprechcharakteristiken. Es wird dabei die Literatur bis etwa zum Jahre 1970 ohne besondere Kritik wiedergegeben, wobei als neuste Angabe lediglich eine Literaturstelle aus dem Jahre 1971 stammt. Der Autor weist ausdrücklich darauf hin, daß keine analoge zusammenfassende Darstellung erschienen sei. Es ist mehr als peinlich, daß ihm das wesentlich kritischere Werk von D. Jentzsch und E. Otte, «Detektoren in der Gaschromatographie», Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1970, entgangen ist. – Der zur Diskussion stehende Band, der unnötige Wiederholungen aufweist (vgl. z. B. Fig. 1 und 2 auf Seite 6 und analoge Fig. 9 und 10 auf Seiten 36 und 37), enthält zwar nützliche Angaben aus schwer zugänglichen Literaturstellen (vgl. Tabelle IV, Seite 67), doch kann er wohl vor allem lediglich jenen empfohlen werden, die sich in die ältere Literatur über Detektionsprobleme in der Gaschromatographie einarbeiten wollen. W. Simon

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, 86. Jahrgang, Zweites September-Heft 1974: Auf dem Weg zu Carben- und Carbin-Komplexen (Nobel-Vortrag), E. O. Fischer. – Die lange Suche nach stabilen Alkyl-Übergangsmetall-Verbindungen (Nobel-Vortrag), G. Wilkinson. –

Nr. 19, 86. Jahrgang, Erstes Oktober-Heft 1974: Die Synthese ungewöhnlicher organischer Moleküle unter Verwendung cyclischer Peroxide, W. Adam. – Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexe: Eigenschaften und Bedeutung, D. Sellmann.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesell-

schaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 18, 46. Jahrgang, September 1974: Sorptionsmassen auf Basis Tonerde und Kieselsäure, F. Schwochow. – Gasreinigung mit Reinigungsmassen auf Kohlebasis, H. Krill und H. Wirth. – Gleichungen zur Darstellung der p,V,T-Daten von Flüssigkeiten, F. Hötte. – Polymeradsorption an der Grenzfläche fest/flüssig, E. Killmann. – Grenze zwischen Blasengasen und Strahlgasen bei niedrigviskosen Flüssigkeiten und konstantem Gasvolumen-Durchsatz, K. Ruff. – Numerische Lösung der Bilanzgleichungen der Reaktordynamik mit einem Mehrstellenverfahren, H.-W. Langensiepen und N. Peters. – Kennzeichnung makromolekularer Stoffe, K.-H. Meyer-Dulheuer. – *Synopse:* Der Entspannungsvorgang in Druckwechsel-Adsorptionsanlagen, H. Brück. – Adsorption of components having a saturation isotherm, I. Neretnieks. – Hydrodynamik von Tropfenschwärmen in Flüssig/flüssig-Sprühkolonnen, Th. Pilhofer. – Die Strömung von Suspensionen, K. Bauckhage. – Ermittlung der Schubkraft und Spannungen in Mantelrohren beim Anfahren der Anlage mit Hilfe eines zwei-dimensionalen instationären Temperaturfeldes, E. Raschke. – Bestimmung der örtlichen OH-Konzentration in Flammen aus Absorptionsmessungen, G. G. Matschuck, U. Boltendahl und F. Müller.

Nr. 19, 46. Jahrgang, Oktober 1974: Neue Entwicklungen bei der Abbildung und Analyse von Festkörper-Oberflächen, H. Seiler. – Neue Erkenntnisse bei der radiometrisch-elektronischen Messung von Schichtdicken, A. Ott. – Auswertung automatisierter potentiometrischer Titrationen, S. Ebel. – Wassermeßstation für stark verschmutztes Rohabwasser, R. Berthold und G. Gamer. – Optische Methoden zur Charakterisierung von Grenzflächen, G. A. Bootsma. – Teilchengrößenanalyse. 6. Trennverfahren, K. Loschonski, W. Alex und B. Koglin. – *Synopse:* Automatisierung von Analysenmeßverfahren mit Selbstkontrolle und Selbstkorrektur, untersucht am Beispiel einer Säure/Lauge-Titration, H. Saure und V. G. Gundelach. – Anwendung der substöchiometrischen Isotopenverdünnungsanalyse auf die Bestimmung von atmosphärischem Sulfat und Chlorid in "Background"-Luft, D. Klockow, H. Denzinger und G. Rönicke. – Einige Kriterien zur Auswahl der Lösungsmethode bei der numerischen Berechnung von Energie-, Stoff- und Impulsaustausch, H. Köhne. – Zeitoptimales Anfahren und Temperaturregelung eines Blasensäulen-Reaktors, H.-W. Langensiepen.

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. 9, 98. Jahrgang, September 1974: Verbund in der chemischen Industrie am Beispiel von Hüls, A. Kaupper und K. Gorzny. – Zukunftsorientierter Koppel- und Verbundsysteme zur Kohlenveredelung, W. Peters und H.-D. Schilling. – Die Berechnung der Stoff- und Wärmebilanz chemischer Großanlagen als Teil der Anlagenplanung, dargestellt am Beispiel einer Anlage zur Ammoniak-Synthese, E. Futterer und E. Pattas. – Berechnung von Simultangleichgewichten für homogene oder heterogene Reaktionen mit idealen oder realen Gasen, W. A. Stein. – 24. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau. – 8. Tagung der Preisträger für Chemie, F. Stricker.

Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. K. Maas. Redaktion: Dr. H. Möllinger, Dipl.-Ing. E. Zimmer. Verleger und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der elektrohydraulischen Regelungstechnik, M. Schlegel. – Radiometrische Prozeßsteuerung in der Kunststoff- und Gummiindustrie, A. Kosmowski. – Zur Berechnung von Apparatebauteilen nach der Finite-Element-Methode, E. Raschke. – Der geschlossene Hohlzylinder und die Hohlkugel unter Außendruck, H. Vollbrecht. – Dokumentation von Computerprogrammen in der Universitätsbibliothek der Technischen Universität Berlin, P. Frenzel. – Elektronischer Taschen- und Tischrechner – ein vielseitiges Programm für Wissenschaftler, Ingenieure und Kaufleute, F. B. Achter. – Beispiele einer Betriebsorganisation durch Personensuchanlagen in Raffinerien und der chemischen Industrie, H. Moonen.

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, 61. Jahrgang, September 1974: Naturwissenschaften und Medizin in Deutschland. Astronomie, H. Elsässer. – Biochemie, G. Pfleiderer. – Physiologie, H. Schaefer. – Die Bildung von Kratern durch den Aufprall extraterrestrischer Massen, W. v. Engelhardt. – Ein Schiff aus karolingischer Zeit und seine Konservierung, R. Pirling. – Zur Biochemie des Gedächtnisses. II Besseres Lernen von Fischen in Schwerem Wasser, E. Lehr und G. Werner, M. Wenzel.

verfahrens-technik. 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, 8. Jahrgang, September 1974: Staubstrommessungen mit Mehrfach-Gefäßsonde bei pneumatischer Flugförderung, R. Jung und G. Thomas. – Erfahrungen mit im Gegenstrom regenerierten Kationenaustauschfiltern verschiedener Systeme, G. Krüger. – Wägevorrichtung zur Automatisierung von Laborfilterversuchen, E.-U. Himmen. – Blenden-Regulierschieber für vertikale Zentrifugen, W. Heinrich. – Kontinuierliche Partikelgrößenmessung mit Ultraschall, B. Pfau. – Berechnung von Trennkurven für Gleichgewichtssichter, H. Rumpf, K. Sommer und M. Stieß. – Berechnung der Trennschärfe eines Fliehkraftsichters, F. Ebert. – Modellversuche an Newtonschen Flüssigkeiten mit temperaturabhängiger Viskosität, J. Pawlowski. – Laval-Strahlrohre zur Strahlmahlung, N. Rink.



Forschung Wissenschaft

Die Solvathülle und ihr Einfluß auf die Fluoreszenz*

Von A. Kawski**

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk, Polen

Summary

This review paper gives information about the nature of the microenvironment of luminescent molecules in non-polar/polar solvent mixtures. The following problems are discussed: 1. the influence of the environment on the absorption and fluorescence spectra of solute molecules, 2. determination of the effective dielectric constant of the solvent shell and the average degree of filling up the solvent shell with polar molecules, 3. the statistical model of Mazurenko, 4. determination of the average coordination number and the average interaction energy of the solute with the solvent molecules in the ground and excited state, 5. determination of the volume of the solvent shell from the depolarization of photoluminescence in liquid solutions, 6. the influence of the environment of solute on the energy transfer efficiency by gamma-ray excitation.

I Einleitung

Zwischen der Situation der organischen Fluoreszenzmoleküle in einer Lösung und in Gasphase, besonders bei niederem Druck, besteht ein wesentlicher Unterschied. In einer Lösung ist das absorbierende oder emittierende Molekül niemals ganz frei; es unterliegt zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen. Diese gegenseitigen Wechselwirkungen führen zur Änderung der elektrischen und optischen Eigenschaften des gelösten Moleküls (GM). Sie äußert sich u.a. in Änderungen der Lage und Intensität von Absorptions- und Emissionsbanden je nach Art des Lösungsmittels (nach Häntzsch[1] «Solvatochromie» genannt; siehe Reichardt[2]).

Die gelösten Moleküle mit einem permanenten elektrischen Dipolmoment erzeugen ein Dipolfeld, in dem sich die Lösungsmittelmoleküle in der Umgebung orientieren.

Das so entstehende Onsagersche Reaktionsfeld ist von der Art (unpolare bzw. polare) und jeweiligen Anordnung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle abhängig. Unter Normalbedingungen befindet sich das GM im schwingungslosen Niveau des Grundzustandes (So). Der Absorptionsprozeß geht außerordentlich schnell vor sich. Die Dauer eines Elektronenübergangs im nahen UV ist ungefähr 10^{-15} s. Er erfolgt daher unter Erhaltung der Umgebungsanordnung bei der Absorption. Für das GM sind in Verbindung mit den Änderungen in der Umgebung zwei Arten von Elektronenenergieniveaus zu unterscheiden: das Gleichgewichts- und das Franck-Condon-Niveau. Der Absorptionsübergang führt vom Gleichgewichtsniveau des Grundzustandes in das Franck-Condon-Niveau des angeregten Zustands. Letzterer geht in einer Relaxationszeit τ_R in den tieferen angeregten Gleichgewichtszustand über (s. Abb. 1).

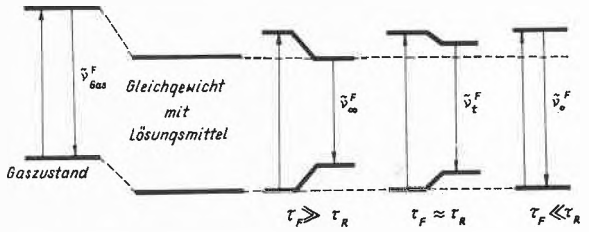


Abb. 1. Energieniveaudiagramm zur Darstellung der Absorptions- und Fluoreszenzwellenzahl eines Moleküls in einer Lösung für die verschiedenen Beziehungen zwischen τ_F und τ_R

Entsprechendes gilt für die Emission. Die dielektrischen Relaxationszeiten für die Dipolumorientierung im Lösungsmittel liegen im allgemeinen in der Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-10} s, so daß in der Regel die Lebensdauer der Fluoreszenz τ_f sehr groß gegen τ_R ist. Die Folge ist eine anomale Stokessche Rotverschiebung der Emission gegen die Absorption. Dabei wird ein entsprechender Anteil der Anregungsenergie in Wärme umgewandelt, der bis zu 50% betragen kann[3].

Die Quantenausbeute bleibt dabei im allgemeinen unverändert. Der Betrag dieser anomalen Stokesschen Verschiebung hängt von der Differenz zwischen Dipolmomenten $(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)$ im Anregungs- und Grundzustand ab und ist eine Funktion von Dielektrizitätskonstante *(DK)* und Brechungsindizes des Lösungsmittels.

Die quantitative Behandlung[4-9] ermöglicht eine Bestimmung des Dipolmoments im angeregten Zustand (S_1) für das Fluoreszenzmolekül. Für einkomponentige polare und unpolare Lösungsmittel findet man eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment[10-13].

Für Gemische von polaren und unpolaren Lösungsmitteln treten jedoch erhebliche Abweichungen auf[13-20]. Der nach der Theorie[7,8] zu erwartende lineare Zusammenhang zwischen $(\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F)$ und

$$f(\varepsilon, n) = \frac{2n^2+1}{n^2+2}\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$$

ist für Lösungsmittelgemische nicht erfüllt (Abb. 2)[19]. Das Verhalten bei verschiedenen gelösten Molekülen

* Eingegangen am 12. August 1974.

** Prof. Dr. habil. Alfons Kawski
Instytut Fizyki, Uniwersytetu Gdańskiego
Gdańsk 6, Poland, Ul. Sobieskiego 18

deutet auf eine Entmischung durch Bildung von Solvathüllen hin. Ein Beispiel zeigt Abb. 3 für N-Phenyl-α-Naphthylamin in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen[20].

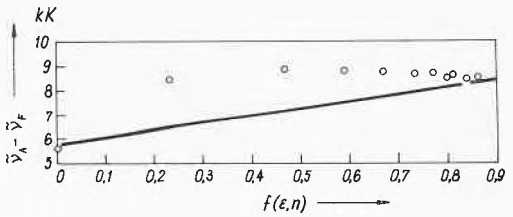


Abb. 2. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von 4-Aminophthalimid in Benzol/Methanol-Gemischen als Funktion von $f\,(\varepsilon,n)$. Ausgezogene Kurve berechnet mit m_1 = 3000 cm^{-1} (nach [19])

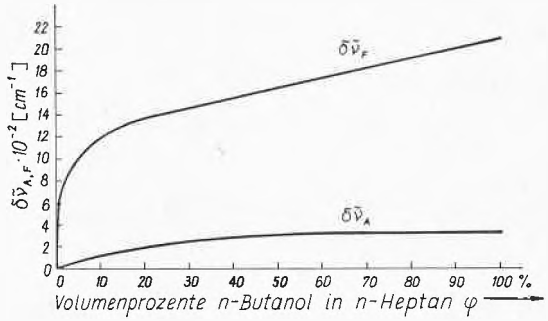


Abb. 3. Verschiebung des Fluoreszenzmaximums $\delta\tilde{\nu}_F$ und des Absorptionsmaximums $\delta\tilde{\nu}_A$ von N-Phenyl-α-Naphthylamin in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen (nach [20])

Einen ähnlichen Verlauf der Bandenverschiebungen erhält man in allen den Fällen, in denen das Dipolmoment im angeregten Zustand größer als im Grundzustand ist. Die Hauptverschiebung wird bereits bei geringem Zusatz der polaren Lösungsmittelkomponente beobachtet. Das ist darauf zurückzuführen, daß an der Bildung einer Solvathülle bevorzugt die Moleküle der polaren Lösungsmittelkomponente beteiligt sind.

II Modellvorstellungen für Lösungsmittelgemische

Ein Vergleich der Meßdaten mit Modellvorstellungen für Lösungsmittelgemische liefert eine Information über die Nahordnung in der Nachbarschaft des GM. Insbesondere erhält man Aussagen über folgende Eigenschaften der Solvathülle der GM:

a) die effektive lokale *DK* der Solvathülle $<\varepsilon_l>$,
b) die Zusammensetzung der Solvathülle (der mittlere Ausfüllungsgrad $<\Theta>$ der Solvathülle mit polaren Lösungsmittelmolekülen),
c) die mittleren Solvationszahlen N_m der untersuchten Substanzen,
d) die mittleren Wechselwirkungsenergien des GM mit den Lösungsmittelmolekülen im Grund- und Anregungszustand.

A. *Die effektive lokale DK und die Zusammensetzung der Solvathülle*

Die effektive lokale *DK* kann aufgrund der Theorie über den Lösungsmitteleinfluß auf die Elektronenübergänge bestimmt werden, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind[18]:

1. Die Brechungsindizes der beiden Lösungsmittel unpolares (I) und polares (II) sind ungefähr gleich ($n_I = n_{II} = n$).
2. Ein Austausch eines unpolaren Lösungsmittels in der ersten Koordinationssphäre der Solvathülle gegen ein polares erfolgt unter Erhaltung der Solvationszahl (das setzt annähernd gleiche Radien voraus) unter Aufwendung eines bestimmten Energiebetrags pro Molekül.

Die Theorie[8, 11] ergibt in diesem Falle für die Verschiebung $\delta\tilde{\nu}_{A,F}$ der Absorptions- und Fluoreszenzbanden

$$\delta\tilde{\nu}_{A,F} = (\Delta\tilde{\nu}^{I}_{A,F} - \Delta\tilde{\nu}^{I+II}_{A,F}) =$$

$$= C_{A,F}\left(\frac{2n^2+1}{n^2+2}\right)\left(\frac{<\varepsilon_l>-1}{<\varepsilon_l>+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \quad (1)$$

mit $C_A = {}^1/_2\,(m_2 - m_1)$, (2)

$C_F = {}^1/_2\,(m_1 + m_2)$, (3)

wobei die unabhängigen Parameter

$$m_1 = \frac{2(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)^2}{hca^3} \text{ und } m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3}$$

aus einem Vergleich der Meßdaten mit den theoretischen Überlegungen bestimmt werden (*a* ist der Onsager-Wechselwirkungsradius des GM).
Gl. (1) läßt sich umformen in die Gestalt

$$<\varepsilon_l> = \frac{n^2 + 2\Delta\tilde{\nu}_{A,F}}{1 - \Delta\tilde{\nu}_{A,F}}, \quad (4)$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{A,F} = \frac{\delta\tilde{\nu}_{A,F}}{C_{A,F}} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{(2n^2+1)}. \quad (5)$$

Die effektive lokale *DK* $<\varepsilon_l>$ der Solvathülle kann unabhängig dargestellt werden durch[18]:

$$<\varepsilon_l> = <\Theta_I>\varepsilon_I + <\Theta_{II}>\varepsilon_{II}, \quad (6)$$

wobei ε_I und ε_{II} die *DK* von unpolaren und polaren Lösungsmitteln, $<\Theta_I>$ und $<\Theta_{II}>$ die mittleren Ausfüllungsgrade der ersten Koordinationssphäre mit unpolaren (I) und polaren (II) Lösungsmittelmolekülen bedeuten.
Der mittlere Ausfüllungsgrad ($<\Theta> \equiv <\Theta_{II}>$) wird durch die Beziehung definiert

$$<\Theta> = 1 - <\Theta_I> = \frac{<N>}{<N'> + <N>}, \quad (7)$$

wobei $<N'>$ und $<N>$ die mittleren Anzahlen der Lösungsmittelmoleküle I und II in der Solvathülle sind. Aus (6) und (7) mit $<\varepsilon_l>$ aus (4) und (5) ergibt sich[21]:

$$<\Theta_{A,F}> = \frac{<\varepsilon_l> - \varepsilon_I}{\varepsilon_{II} - \varepsilon_I} = \frac{(n^2+2)^3\ \delta\tilde{\nu}_{A,F}}{(\varepsilon_{II} - \varepsilon_I)\,[3(2n^2+1)\,C_{A,F} - (n^2+2)^2\,\delta\tilde{\nu}_{A,F}]} \quad (8)$$

Aus dem experimentell ermittelten Zusammenhang zwischen $\delta\tilde{\nu}_{A,F}$ und dem Molenbruch der polaren Lösungsmittelmoleküle kann mit Hilfe der Gl. (8) der mittlere Ausfüllungsgrad der Solvathülle für den Grund- und Anregungszustand des GM bestimmt werden. In den Tabellen 1 und 2 sind als Beispiel[22, 23] die Fluoreszenzverschiebungen $\delta\tilde{\nu}_F$ bzw. Absorptionsverschiebungen $\delta\tilde{\nu}_A$ für 1,2-Dimethylindol und 2-Phenylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen und die aus den Gleichungen (4) und (8) berechneten Werte von $<\varepsilon_l>$ und $<\Theta_{A,F}>$ bei verschiedenem Molenbruch X (bzw. Volumanteil φ) dargestellt. In der Tabelle 2 sind auch zum Vergleich die Meßwerte[20] der makroskopischen DK (ε) bei verschiedenen Werten von X zusammengestellt. Wegen der Anreicherung der polaren *n*-Butanol-Moleküle in der Solvathülle ist die lokale DK $<\varepsilon_l>$ bei nicht zu großen Molenbrüchen X des *n*-Butanols in *n*-Heptan viel größer

Tabelle 1. Rotverschiebung der Frequenz (in cm^{-1}) des Fluoreszenzmaximums $\delta\tilde{\nu}_F$ von 1,2-Dimethylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen, die DK $<\varepsilon_l>$ und der mittlere Ausfüllungsgrad $<\Theta_F>$ bei verschiedenen Volumprozenten φ (Molenbrüche X) des *n*-Butanols in *n*-Heptan und 3 verschiedenen Temperaturen

φ [%]	X	20 °C $\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$<\varepsilon_l>$	$<\Theta_F>$ [%]	80 °C $\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$<\varepsilon_l>$	$<\Theta_F>$ [%]	120 °C $\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$<\varepsilon_l>$	$<\Theta_F>$ [%]
0,0	0,0000	0	1,918	0	0	1,841	0	0	1,783	0
0,1	0,0016	210	2,232	1,98	50	1,952	0,94	30	1,881	1,28
0,2	0.0032	220	2,241	2,04	100	2,013	1,46	80	1,941	2,07
0,4	0,0064	270	2,315	2,51	180	2,068	1,92	150	2,023	3,13
0,6	0,0095	330	2,397	3,03	200	2,142	2,55	180	2,057	3,58
0,8	0,0127	440	2,517	3,78	220	2,167	2,76	200	2,087	3,98
1,0	0,0158	510	2,700	4,94	260	2,227	3,27	250	2,149	4,79
2,0	0,0316	820	3,290	8,67	400	2,429	4,99	300	2,212	5,61
4,0	0,0624	1270	4,455	16,02	700	3,019	9,99	480	2,466	8,93
6,0	0,0925	1440	5,091	20,04	1000	3,600	14,92	650	2,736	12,46
8,0	0,1220	1720	6,400	28,31	1110	3,863	17,15	810	3,020	16,18
10,0	0,1500	1820	6,950	31,78	1250	4,259	23,90	910	3,217	18,79
20,0	0,2895	2120	9,371	47,08	1650	5,770	33,32	1300	4,160	31,08
40,0	0,5133	2380	12,765	74,82	2000	7,856	51,00	1500	6,004	55,20
60,0	0,7073	2510	15,355	84,87	2180	9,185	62,27	2000	7,102	69,56
80,0	0,8646	2540	16,099	89,57	2320	11,286	80,09	2200	8,519	88,09
100,0	1,0000	2600	17,750	100,00	2480	13,634	100,00	2300	9,430	100,00

Tabelle 2. Rotverschiebung der Frequenz (in cm^{-1}) des Fluoreszenzmaximums $\delta\tilde{\nu}_F$ und des Absorptionsmaximums $\delta\tilde{\nu}_A$ von 2-Phenylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen, die DK $<\varepsilon_l>$ und ε und der mittlere Ausfüllungsgrad $\Theta_{A,F}$, bei verschiedenen Volumprozenten φ des *n*-Butanols in *n*-Heptan und bei 20 °C

	Anregungszustand			Grundzustand			
φ [%]	$\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$<\varepsilon_l>$	$<\Theta_F>$ [%]	$\delta\tilde{\nu}_A$ [cm^{-1}]	$<\varepsilon_l>$	$<\Theta_A>$ [%]	ε gemessen
0,0	0	1,918	0	0	1,918	0	1,918
0,1	0	1,918	0	0	1,918	0	1,935
0,2	0	1,918	0	0	1,918	0	
0,3	50	2,131	1,33	30	2,096	1,11	1,940
0,4	100	2,341	2,66	50	2,213	1,85	
0,5	220	2,961	6,58	100	2,538	3,90	1,950
0,6	300	3,489	9,79	125	2,720	5,05	
0,8	400	4,312	15,10	150	2,916	6,29	1,956
1,0	450	4,829	18,37	200	3,365	9,13	1,962
2,0	500	5,430	22,17	250	3,786	11,79	1,970
4,0	550	6,165	26,81	300	4,560	16,68	2,008
6,0	600	7,050	32,40	350	5,380	21,86	2,063
8,0	650	8,150	39,35	400	6,438	28,56	2,128
10,0	700	9,558	48,19	450	7,848	36,82	2,198
20,0	750	11,416	59,98	500	9,522	48,02	2,698
40,0	800	13,984	76,21	550	12,800	68,73	5,170
60,0	830	16,062	89,38	580	15,422	85,28	8,980
80,0	845	17,371	97,6	595	17,116	96,0	13,550
100,0	850	17,750	100,0	600	17,750	100,0	17,750

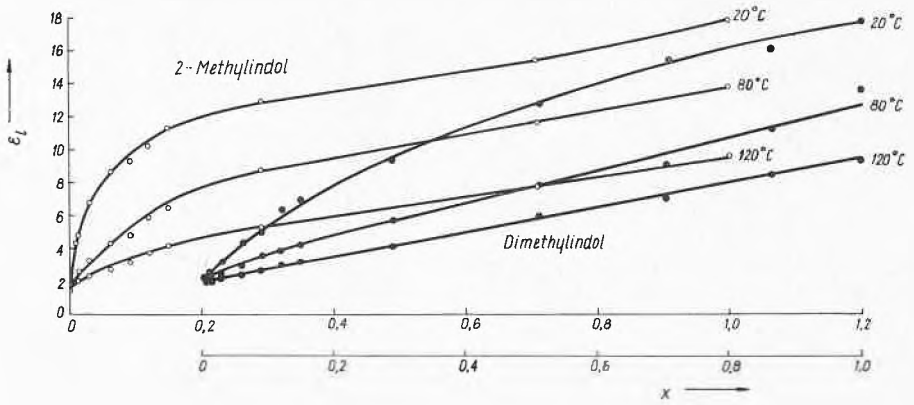


Abb. 4. Effektive lokale $DK < \varepsilon_l >$ von *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen in Anwesenheit von 1,2-Dimethylindol und 2-Methylindol im Anregungszustand bei verschiedenen Temperaturen (20, 80 und 120 °C) (nach [23, 37])

als die gemessene mittlere DK für das betrachtete System. Bei höheren Temperaturen (z.B. 120 °C) beobachtet man jedoch eine zunehmende Linearität von $< \varepsilon_l >$ mit der Konzentration der polaren Komponente (Abb. 4), verursacht durch eine thermische Zerstörung der Solvathüllen.

Das nichtlineare Verhalten der Fluoreszenzverschiebung $\delta\tilde{\nu}_F$ bei Zimmertemperatur und bei kleinen Konzentrationen des polaren Lösungsmittels ist also eine Auswirkung der Anreicherung der polaren Komponente in der Solvathülle. Mit der Annahme, daß $\frac{\mu^2}{a^3}$ (das Verhältnis des Dipolmoments zum Quadrat zu Onsager-Radius hoch drei) für das GM viel größer als für die Lösungsmittelmoleküle ist, erhielten Gorodyskii und Bakshiev[24] mit den anfangs erwähnten Annahmen für die relative Fluoreszenzverschiebung folgenden Ausdruck:

$$\Delta\tilde{\nu}_F^{rel} = \frac{\tilde{\nu}_F^I - \tilde{\nu}_F}{\tilde{\nu}_F^I - \tilde{\nu}_F^{II}} = \frac{X}{X' e^{-A} + X}, \qquad (9)$$

wobei

$$A = \frac{\mu_e^2}{a^3}\frac{C_{II} - C_I}{kT} - l\frac{<\mu_L^{II}>^2}{a_L^3}\cdot\frac{C_{II}}{kT} + l\frac{<\mu_L^I>^2}{a_L^3}\cdot\frac{C_I}{kT} \qquad (10)$$

und $C_{I,II} = \frac{\varepsilon_{I,II} - 1}{\varepsilon_{I,II} + 2}$;

$< \mu_L^I >$ und $< \mu_L^{II} >$ sind die gemittelten Werte von Dipolmomenten der Lösungsmittelmoleküle I und II in den Solvathüllen, a_L ist der Onsager-Radius der Lösungsmittelmoleküle, l ein empirischer Parameter, der mit der Bildung eines Hohlraumes verbunden ist; X und X' sind die Molenbrüche der polaren und unpolaren Lösungsmittelmoleküle.

Einen ähnlichen Ausdruck bekommt man auch für die Absorptionsverschiebung $\Delta\tilde{\nu}_A^{rel}$.

Wenn man die Gl. (9) in einer logarithmischen Form darstellt, kann man leicht aus den experimentellen Daten die Größe A, welche mit dem Dipolmoment des GM im Anregungszustand verbunden ist, bestimmen. Auf Abb. 5 sind die gemessenen und berechneten[24] [nach Gl. (9)] relativen Absorptions- ($\Delta\tilde{\nu}_A^{rel}$) und Fluoreszenzverschiebungen ($\Delta\tilde{\nu}_F^{rel}$) von 3-Aminophthalimid in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom Molenbruch X des *n*-Butanols darge-

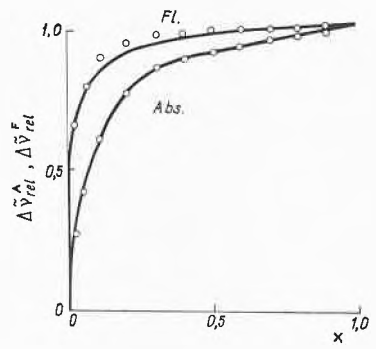


Abb. 5. Vergleich der experimentellen (Kurve) und berechneten (Punkte) relativen Absorptions- ($\Delta\tilde{\nu}^{rel}$) und Fluoreszenzverschiebungen ($\Delta\tilde{\nu}^{rel}$) von 3-Aminophthalimid in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen als Funktion von X (nach[24])

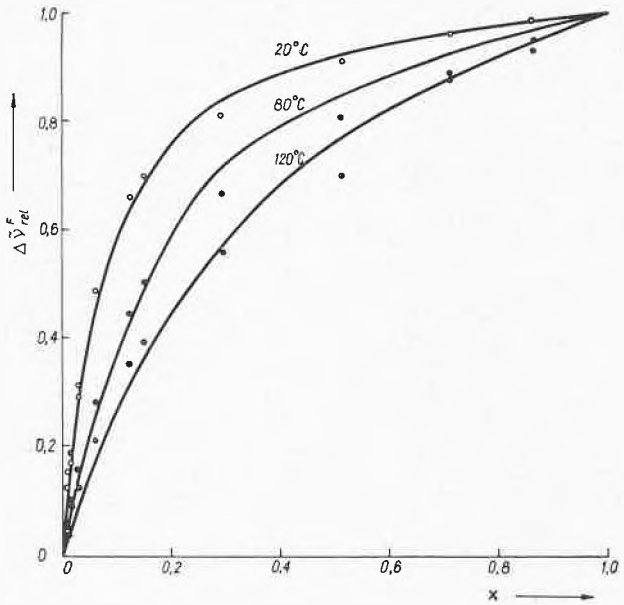


Abb. 6. Vergleich der experimentellen (Punkte) und berechneten [Gl. (9)] relativen Fluoreszenzverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_F^{rel}$ von 1,2-Dimethylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen bei 20, 80 und 120 °C als Funktion von X (nach[23])

stellt. Die Abb. 6 stellt die relativen Fluoreszenzverschiebungen ($\Delta\tilde{\nu}_F^{rel}$) von 1,2-Dimethylindol in denselben Lösungsmittelgemischen bei drei verschiedenen Temperaturen dar. Die in dieser Weise bestimmten Dipolmomente im Anregungszustand [nach Gl. (10)] sind in genügender Übereinstimmung mit denjenigen, die mit Hilfe anderer Methoden[11, 13, 25–27] erhalten waren.

B. *Die mittlere Wechselwirkungsenergie und die Solvationszahl*

Das oben überlegte Problem wurde kürzlich von Masurenko[28] aufgrund der statistischen Mechanik betrachtet. Das Masurenko-Modell enthält folgende Voraussetzungen:

a) Das Lösungsmittel wird als einfaches Käfigmodell einer Zweikomponentenflüssigkeit betrachtet.
b) Die Solvathülle des GM wird als ein Volumen mit N_m Zellen betrachtet, die mit N polaren und N' unpolaren Lösungsmittelmolekülen besetzt sind ($N_m = N + N'$).
c) Der Austausch eines unpolaren durch ein polares Lösungsmittelmolekül in jeder beliebigen der N_m Zellen führt annähernd zum gleichen Energiegewinn; im Extremfall des reinen polaren Lösungsmittels wird die Orientierungsenergie durch die N_m polaren Moleküle bestimmt (die Dispersions- und Induktions-Wechselwirkungsenergie kann annähernd als unabhängig von der Art der Lösungsmittel betrachtet werden).

Nach Masurenko[28] ist die Ausfüllungswahrscheinlichkeit $\Theta_{A,F}$ der Zellen mit polaren bzw. unpolaren Molekülen $(1 - \Theta_{A,F})$ im Gleichgewichtszustand durch den Ausdruck:

$$\Phi^{eq}(N) = \frac{N_m!}{N!\,(N_m - N)!}\,\Theta_{A,F}^{N}\,(1 - \Theta_{A,F})^{N_m - N} \qquad (11)$$

gegeben, wobei

$$\frac{\Theta_{A,F}}{1-\Theta_{A,F}} = \frac{X}{1-X}\exp\left(-\frac{F_{m(g,e)}}{N_m \cdot kT}\right); \qquad (12)$$

X und X' sind die Molenbrüche der polaren und unpolaren Lösungsmittelmoleküle. F_m ist der Minimalwert der freien Energie der Orientierungswechselwirkung, der der vollen Ausfüllung der N_m Zellen mit polaren Lösungsmittelmolekülen entspricht.

Die Größe $\Theta_{A,F} = \frac{<N>}{N_m}$ wurde bei einer vereinfachenden Rechnung[28] zu

$$\Theta_{A,F} = \frac{\tilde{\nu}^{I}_{A,F} - \tilde{\nu}_{A,F}}{\tilde{\nu}^{I}_{A,F} - \tilde{\nu}^{II}_{A,F}} \qquad (13)$$

bestimmt. Dabei bedeuten $\tilde{\nu}^{I}_{A,F}$, $\tilde{\nu}^{II}_{A,F}$ und $\tilde{\nu}_{A,F}$ die Wellenzahlen der Maxima des GM in unpolaren, polaren bzw. gemischten Lösungsmitteln. Eine genauere Rechnung[21] ergibt, bei der Annahme, daß die Brechungsindizes der unpolaren und polaren Lösungsmittel gleich sind, die Gl. (8). Die Gl. (12) kann in folgender logarithmischer Form dargestellt werden:

$$\ln\frac{\Theta_{A,F}}{1-\Theta_{A,F}} = \ln\frac{X}{1-X} + \gamma_{A,F} \qquad (14)$$

mit

$$\gamma_{A,F} = -\frac{F_{m(g,e)}}{N_m}\cdot\frac{1}{kT} = -\frac{\Delta F_{m(g,e)}}{kT}. \qquad (15)$$

Es sind dies je eine Gleichung für die aus Absorptions- bzw. Fluoreszenzdaten gewonnenen und mit den Indizes A, g bzw. F, e bezeichneten Größen. Die Solvationszahl N_m kann man nach Masurenko[28] aus folgender Beziehung abschätzen:

$$N_m = \frac{hc(\tilde{\nu}^{I}_{F} - \tilde{\nu}^{II}_{F} + \tilde{\nu}^{I}_{A} - \tilde{\nu}^{II}_{A})}{2\,kT\,(\gamma_F - \gamma_A)}. \qquad (16)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (14) und (16) erhält man die mittlere freie Energie der Orientierungswechselwirkung pro Molekül in der Solvathülle (ΔF_m) und die Solvationszahl (N_m), d.h. die Zahl von Lösungsmittelmolekülen, die mit dem gelösten Molekül in merklicher Wechselwirkung stehen.

Experimentelle Meßpunkte für 2-Phenylindol in n-Heptan/n-Butanol-Gemischen bei 20 °C sind in Abb. 7 gemäß der Masurenko-Beziehung (14) wiedergegeben unter Benutzung von Gl. (13) bzw. (8). Man erhält[21] bei Anwendung von Gl. (13) bzw. (8) zwei verschiedene Werte von $\Delta F_{m(g,e)}$, die Differenz $\Delta F_{m(e)} - \Delta F_{m(g)}$ bleibt jedoch konstant (siehe Tabelle 3).

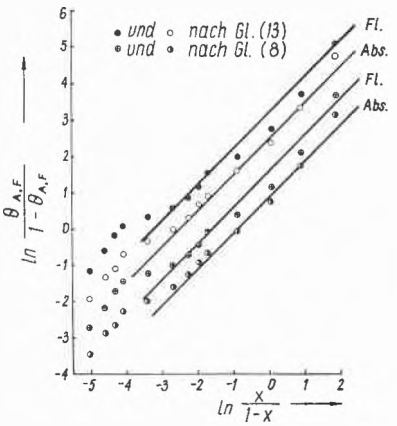


Abb. 7. Vergleich der experimentellen Absorptions- und Fluoreszenzdaten von 2-Phenylindol in n-Heptan/n-Butanol-Gemischen bei 20 °C mit dem Verlauf der Funktion $\frac{\Theta_{A,F}}{1-\Theta_{A,F}}$ der Masurenko-Beziehung Gl. (14) (nach[21])

Die unterschiedlichen Werte von $\gamma_{A,F}$, welche sich auf die Absorption und Fluoreszenz derselben Lösungsmittelmischung beziehen, weisen darauf hin, daß beim Übergang vom Grund- zum Anregungszustand ein Umbau der Solvathülle stattfindet. Die Änderung des elektrischen Dipolmoments während des Elektronenüberganges verursacht eine Änderung der gegenseitigen Orientierungswechselwirkung und somit der Verteilungsfunktion $\Phi^{eq}(N)$.

Unmittelbar nach der Anregung des GM findet ein Umbau der unmittelbaren Nachbarschaft des GM in Rich-

Tabelle 3

Verbindung	Lösungsmittelmischung	Spektren	$\Theta_{A,F}$ nach Gl. (13) $\gamma_{A,F}$	$-\Delta F_{m(g,e)}$ [cm^{-1}]	$\Delta F_{m(e)}-\Delta F_{m(g)}$ [cm^{-1}]	$\Theta_{A,F}$ nach Gl. (8) $\gamma_{A,F}$	$-\Delta F_{m(g,e)}$ [cm^{-1}]	$\Delta F_{m(e)}-\Delta F_{m(g)}$ [cm^{-1}]
2-Phenylindol	*n*-Heptan + *n*-Butanol	Absorption	2,5	509	143	0,9	186	140
		Fluoreszenz	3,2	652		1,6	326	
	n-Hexan + *n*-Butanol	Absorption	2,5	509	143	0,9	186	140
		Fluoreszenz	3,2	652		1,6	326	

tung einer neuen Gleichgewichtsverteilung $\Phi_e^{eq}(N)$ statt. Die Auswechselung der Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle des GM bedarf einer gewissen Relaxationszeit τ_t, die von der Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle abhängt. Aus den Untersuchungen[28, 23] folgt, daß die Zeit τ_t für den Umbau viel kürzer als die mittlere Lebensdauer des GM τ_F ist ($\tau_t \ll \tau_F$).

Beim 1,2-Dimethylindol und 2-Methylindol beobachtet man mit der Temperaturerhöhung eine wesentliche Verkleinerung von γ_F, und somit der freien Energie der Orientierungswechselwirkung pro Molekül (ΔF_m) (Tabelle 4). Bei den Temperaturen über 80 °C werden die Solvathüllen durch die Wärmebewegung stark gestört (siehe die Abbildungen 4 und 8).

III Rotationsdepolarisation der Fluoreszenz und das Solvatvolumen

Die Größe der Solvathülle des GM läßt sich aus experimentellen Untersuchungen der Depolarisation der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels abschätzen. Das Fluoreszenzlicht einer isotropen Lösung ist stets mehr oder weniger stark polarisiert. Besonders bei schwach viskosen Lösungen führen die GM eine schnelle Brownsche Rotationsbewegung aus, bei der sie während der Abklingdauer τ ihre Oszillationsvorzugsrichtung verlieren können.

Die Emissionsanisotropie r des Fluoreszenzlichtes einer Lösung bei polarisierter Anregung ist definiert durch[29]:

$$r = \frac{J^{\parallel} - J^{\perp}}{J^{\parallel} + 2J^{\perp}} = \frac{2P}{3-P} \quad (17)$$

Dabei bedeutet P den Polarisationsgrad, $J^{\parallel}$ die Intensität der parallel und $J^{\perp}$ diejenige der senkrecht zur Schwingungsrichtung des anregenden Lichtes schwingende Komponente der Lumineszenz, und $J = J^{\parallel} + 2J^{\perp}$ ist die gesamte Intensität. Wenn die Gesamtintensität J nach einer einfachen Exponentialfunktion

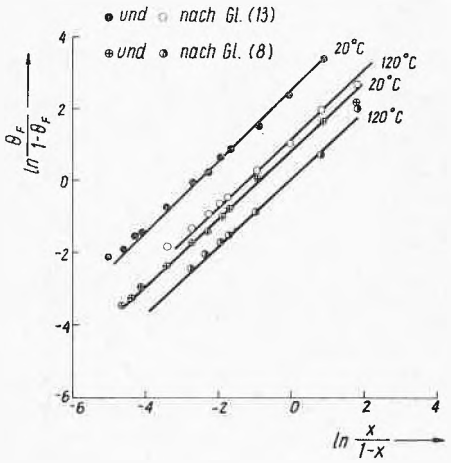


Abb. 8. Vergleich der experimentellen Fluoreszenzdaten von 1,2-Dimethylindol in *n*-Heptan/*n*-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen mit dem Verlauf der Funktion $\ln \frac{\Theta_F}{1-\Theta_F}$ der Masurenko-Beziehung (14) (nach[23])

$$J(t) = J_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (18)$$

abklingt und die Emissionsanisotropie eine Zeitfunktion $r(t)$ ist, so unterliegt das Abklingen der einzelnen Komponenten $J^{\parallel}$ und $J^{\perp}$ nicht dem Exponentialgesetz[30, 31]. Für die Emissionsanisotropie r der Fluoreszenz durch thermische Rotationsbewegungen der GM machte Jabloński den Ansatz

$$r(t) = r_0 \exp(-\varphi t), \quad (19)$$

$$\text{wobei} \quad \varphi = \frac{kT}{V\eta}. \quad (20)$$

Darin ist r_0 der Grenzwert von $r(t)$ bei $t = 0$, η die dynamische Zähigkeit, V das Volumen des GM mit der Solvathülle. Unter den Voraussetzungen (18) und (19) erhält man für den zeitlichen Mittelwert von r die bekannte Perrinsche[32] Beziehung:

Tabelle 4

Nr.	Verbindung	Lösungsmittelmischung	T [°K]	Spektren	Θ_F nach Gl. (13) γ_F	$-\Delta F_m$ [cm^{-1}]	N_m	Θ_F nach Gl. (8) γ_F	$-\Delta F_m$ [cm^{-1}]
1	1,2-Dimethylindol	*n*-Heptan/*n*-Butanol	293	Fluoreszenz	2,5	508	2,6	0,8	162
			393	Fluoreszenz	1,2	329	3,6	0,1	27
2	2-Methylindol	*n*-Heptan/*n*-Butanol	293	Fluoreszenz	3,8	773	2,3	1,6	326
			393	Fluoreszenz	1,8	491	3,3	0,6	164

$$\langle r \rangle = \frac{\int_0^\infty J(t)\, r(t)\, dt}{\int_0^\infty J(t)\, dt} = \frac{r_0}{1 + \varphi\tau}. \qquad (21)$$

Aus (17), (18) und (19) ergeben sich folgende Gleichungen für das Abklingen der Komponenten $J^{\parallel}$ und $J^{\perp}$:

$$J^{\parallel}(t) = \frac{J_0}{3}\,[1 + 2\, r_0 \exp(-\varphi t)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \qquad (22)$$

$$J^{\perp}(t) = \frac{J_0}{3}\,[1 - r_0 \exp(-\varphi t)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \qquad (23)$$

Die mittleren Abklingdauern $\tau^{\parallel}$ und $\tau^{\perp}$, definiert durch

$$\tau^{\parallel,\perp} = \int_0^\infty J^{\parallel,\perp}(t)\, t\, dt \Big/ \int_0^\infty J^{\parallel,\perp}(t)\, dt$$

mit Berücksichtigung der Gl. (21), ergeben sich aus Gleichungen (22) und (23) zu

$$\tau^{\parallel} = \tau\, \frac{r_0 + 2\langle r \rangle^2}{r_0 + 2 r_0 \langle r \rangle}, \qquad (24)$$

$$\tau^{\perp} = \tau\, \frac{r_0 - \langle r \rangle^2}{r_0 - r_0 \langle r \rangle}; \qquad (25)$$

daraus folgt der Grenzwert r_0:

$$r_0 = \frac{2\langle r \rangle^2 \tau}{\tau^{\parallel}(1 + 2\langle r \rangle) - \tau} = \frac{\langle r \rangle^2 \tau}{\tau - \tau^{\perp}(1 - \langle r \rangle)}. \qquad (26)$$

Aus den meßbaren Größen τ, $\tau^{\parallel}$, $\tau^{\perp}$ und $\langle r \rangle$ kann man r_0 bestimmen und damit aus Gleichungen (21) und (20) das Volumen der Solvathülle erhalten. Die Messungen von Bauer[33, 34], durchgeführt an Fluoreszein in Glycerol/Wasser-, Glycerol/Äthanol- und Glycerol/Methanol-Mischungen, ergaben, daß r_0 nur in der letzteren Mischung von der zweiten Komponente Methanolgehalt unabhängig ist, nicht dagegen in den übrigen Lösungen. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Ergebnissen an Fluoreszein in Glycerol/Methanol und Glycerol/Äthanol sind nach Bauer durch den Wassergehalt (8%) im Äthanol verursacht.

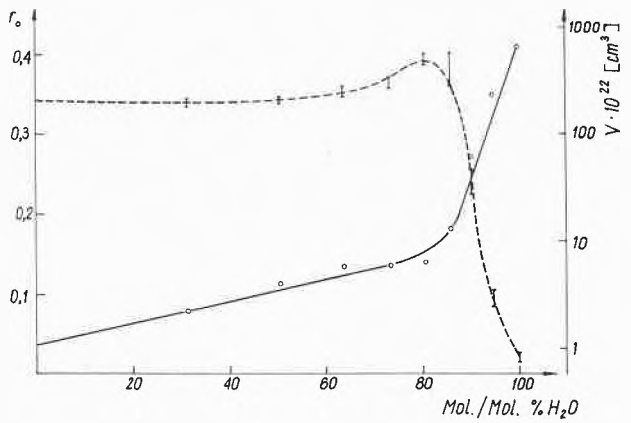


Abb. 9. Verlauf der Grenz-Emissionsanisotropie r_0 und des Solvatvolumens V von Fluoreszein in Glycerol/Wasser-Mischungen in Abhängigkeit vom Volumprozent φ des Wassers (nach[33])

Berechnung des Volumens der Solvathülle nach Gl. (20) unter Verwendung der makroskopischen Zähigkeit η, wie sie von Bauer u. a.[33–36] vorgenommen wurde, ist mit Vorbehalt zu betrachten.

Da die *DK* von Glycerol (ε = 44) und Methanol (ε = 31,2) sich viel weniger unterscheiden als die von Glycerol und Wasser (ε = 80), werden die Wassermoleküle durch das Onsagersche Reaktionsfeld viel stärker in die Solvathülle hineingezogen.

IV Energieübertragung in Lösungsmittelgemischen

Untersuchungen der Lumineszenz organischer Lösungen bei Anregung mit relativ kurzer Strahlung (γ-Strahlung) oder mit energiereichen Teilchen haben gezeigt, daß eine Übertragung der Anregungsenergie vom fluoreszierenden Lösungsmittel zum GM erfolgt[26, 38, 39]. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität J von der Konzentration c des GM läßt sich mit der von Kallmann und Furst[40] angegebenen Formel, die drei Parameter P, Q, R enthält, beschreiben

$$J = \frac{P \cdot c}{(Q + c) \cdot (R + c)}. \qquad (27)$$

Dabei ist Q ein für die Energieübertragung von den Lösungsmittelmolekülen zu den GM charakteristischer Parameter. P und R sind durch die Eigenschaften des GM bestimmt. Großes Q bedeutet geringe Energieübertragung. Die Energieübertragung vom angeregten Lösungsmittel auf die GM erfolgt entweder nach Förster[41, 42] durch unmittelbare quantenmechanische Resonanz oder nach Kallmann und Furst[40, 43] durch zwischenmolekulare Stöße.

Die Untersuchungen der Szintillationsintensität von GM in Lösungsmittelmischungen, die aus einer unpolaren (z. B. Xylol oder Benzol) und einer polaren (z. B. *n*-Butanol oder Methanol) Komponente bestehen, ergaben, daß die Anreicherung der polaren Lösungsmittelmoleküle in unmittelbarer Nachbarschaft der GM (z. B. Isoeugenol [Abb. 10] und 2-Phenylindol [Abb. 11]) den Energieübertragungsprozeß von den durch γ-Strahlung angeregten unpolaren Lösungsmittelmolekülen bedeutend behindert.

Fluoreszenzinaktive Lösungsmittel, wie Alkohole, übertragen die Anregungsenergie entweder schlecht oder gar nicht. Die Kurven für Mischlösungen auf der Abb. 10

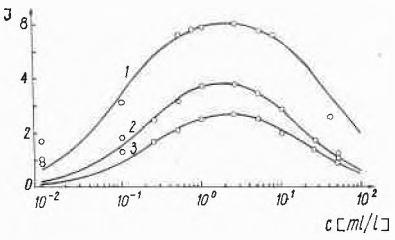


Abb. 10. Szintillationsintensitäten in Abhängigkeit von der Konzentration von Isoeugenol in Xylol (Kurve 1), Xylol + 1 Vol-% Methanol (Kurve 2) und Xylol + 10 Vol-% Methanol (Kurve 3), (nach[44])

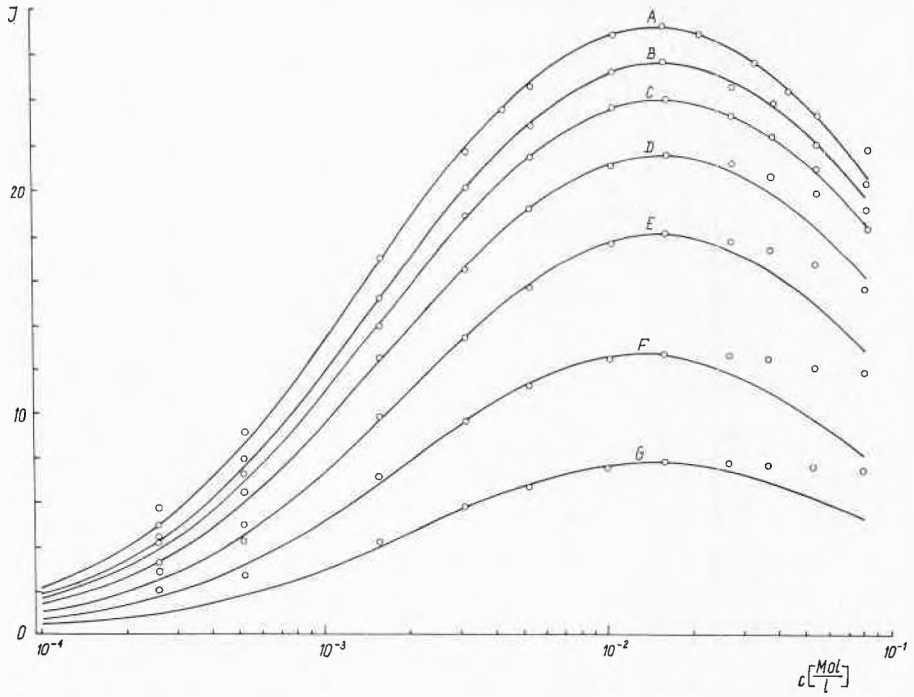


Abb. 11. Szintillationsintensitäten in Abhängigkeit von der Konzentration von 2-Phenylindol in Xylol (Kurve *A*), Xylol + 1 Vol-% *n*-Butanol (Kurve *B*), Xylol + 4 Vol-% *n*-Butanol (Kurve *C*), Xylol + 10 Vol-% *n*-Butanol (Kurve *D*), Xylol + 20 Vol-% *n*-Butanol (Kurve *E*), Xylol + 40 Vol-% *n*-Butanol (Kurve *F*), Xylol + 60 Vol-% *n*-Butanol (Kurve *G*) (Punkte bedeuten experimentelle Daten; die ununterbrochene Kurve wurde nach Kallmann-Furst-Formel (27) berechnet (nach[45])

zeigen einen ähnlichen Verlauf wie im Fall des einkomponentigen Systems Xylol—Isoeugenol. Die Lage des Maximums bleibt durch den Zusatz des Methanols unverändert, dagegen fällt seine Höhe schon bei kleinen Methanolmengen (φ = 1%) stark ab. Entsprechend stark wächst die Größe Q mit dem Methanolzusatz (in Xylol Q = 0,090, in Xylol + 1 Vol-% Methanol Q = 0,210 und Xylol + 10 Vol-% Methanol Q = 0,260[44]). Das bedeutet eine Abnahme der Energieübertragung vom Xylol zum Isoeugenol. Im Falle des 2-Phenylindols in Xylol/*n*-Butanol-Mischungen beobachtet man von φ = 10% ab eine Abnahme der Konzentrationslöschung. Die berechneten Kallmann-Furst-Kurven stimmen mit den gemessenen Punkten bei größeren Konzentrationen des GM nicht überein. Die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz kann nach Förster[46] durch die Vernichtung der Anregungsenergie durch die in geringer Konzentration vorhandenen Doppelmoleküle im Grundzustand gedeutet werden, wenn in der Lösung eine rasche Energiewanderung stattfindet. Die Solvathüllen vermindern die Assoziation, in dem sie die Annäherung der GM verhindern.

V Schlußbemerkungen

In Lösungsmittelgemischen können, besonders bei kleinen Konzentrationen der polaren Komponente, Solvathüllen des GM mit verschiedenen Anzahlen N der polaren Lösungsmittelmoleküle auftreten und somit verschiedene Lumineszenzzentren bilden[28, 47]. Die verschiedenen Lumineszenzzentren verursachen eine unsymmetrische Verbreiterung der gesamten Fluoreszenzbande, als Folge davon auch eine Verschiebung des Maximums.

Zahlreiche Untersuchungen[48–51] verschiedener Fluoreszenzverbindungen in flüssigen unpolaren bzw. polaren Lösungsmitteln ergaben, daß die Stepanovsche Beziehung zwischen der relativen spektralen Fluoreszenzverteilung und der Absorption gut erfüllt ist und die daraus bestimmte «effektive Temperatur» des Lumineszenzzentrums T^* gleich der Lösungsmitteltemperatur T ist. Eine große Differenz von $\Delta T = T^* - T$ wurde an 3-Aminophthalimid in *n*-Heptan/Propanol[52] und an 4-Aminophthalimid in Benzol/Methanol-Gemischen[53, 19] bei Zimmertemperatur festgestellt. In Lösungsmittelgemischen treten verschiedene Lumineszenzzentren auf, die verschiedenen Anteil zur Bandenverschiebung liefern, und in diesem Fall kann die Stepanovsche Beziehung nicht angewandt werden. Sie wurde nur unter der Voraussetzung, daß nur eine Sorte von GM (Zentren) in der Lösung vorhanden ist, abgeleitet.

Das vorliegende Thema war (1974) anläßlich eines Gastaufenthaltes am I. Physikalischen Institut der Universität Gießen Diskussionsstoff eines mehrwöchigen Kolloquiums.

Herrn Professor A. Schmillen danke ich verbindlichst für die Einladung und Mitarbeit bei diesem Kolloquium.

Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diesen Gastaufenthalt in großzügiger Weise unterstütze.

Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt im Rahmen des Projektes 09.3.1.

Literatur

1 A. Häntzsch, *Ber. dtsch. chem. Ges. 55* (1922) 953.

2 Chr. Reichardt, *Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie*, Chemische Taschenbücher 4, Verlag Chemie, Weinheim 1973 (Angaben über ältere Arbeiten).

3 W. Foerst, *Optische Anregung organischer Systeme*, 2. Internationales Farbensymposium, April 1964 im Schloß Elmau, Verlag Chemie, Weinheim 1966; E. Lippert, *Die Medienabhängigkeit der Fluoreszenzfarbe*, S. 342.

4 E. Lippert, *Z. Elektrochem. 61* (1957) 962.
5 N. Mataga, Y. Kaifu und M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan 29* (1956) 465.
6 E. G. Mac Rae, *J. Physic. Chem. 61* (1957) 562.
7 N. G. Bakhshiev, *Optika i Spektroskopya 10* (1961) 717, *16* (1964) 821.
8 L. Bilot und A. Kawski, *Acta Physica Polon. 22* (1962) 289; *Z. Naturforsch. 17a* (1962) 621, *18a* (1963) 10, 256.
9 W. Liptay, *Z. Naturforsch. 20a* (1965) 1441.
10 A. Kawski, *Acta Physica Polon. 29* (1966) 507.
11 N. G. Bakhshiev, M. J. Knjassanskii, W. J. Minkin, O. A. Osipov und G. W. Sajdov (russisch), *Uspechi Himii* 38 (1969) 1644.
12 H. Labhart, *Experientia 22* (1966) 65.
13 N. G. Bakhshiev, *Spektroskopie der zwischenmolekularen Wechselwirkungen*, Jzd. Nauka, Leningrad 1972 (russisch).
14 A. Kawski, B. Polacka und P. Czyż, *Acta Physica Polon. 23* (1963) 705.
15 A. Kawski, *Acta Physica Polon. 28* (1965) 647.
16 A. Kawski und U. Stefanowska, *Acta Physica Polon. 28* (1965) 805.
17 A. Kawski, *Acta Physica Polon. A 38* (1970) 749.
18 N. G. Bakhshiev, W. P. Wolkov und A. W. Altajskaja, *Optika i Spektroskopya 28* (1970) 51.
19 A. Kawski und J. Kukielski, *Z. Naturforsch. 25a* (1970) 1380.
20 A. Kawski und C. Strzałkowska, *Z. Naturforsch. 27a* (1972) 916.
21 A. Kawski, J. Czajko und M. Ahrens, *Acta Physica Polon. A 45* (1974) 625.
22 A. Kawski, J. Janić und J. Czajko, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astr. et Phys. 21* (1973) 589.
23 A. Kawski und J. Czajko, *Z. Naturforsch. 29a* (1974) 84.
24 Gorodyskii und N. G. Bakhshiev, *Optika i Spektroskopya 31* (1971) 218.
25 W. Liptay, *Angew. Chem. 81* (1969) 195.
26 A. Schmillen und R. Legler, *Landolt-Boernstein*, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe II, Band 3: *Lumineszenz organischer Substanzen*, Springer-Verlag, Berlin 1967.
27 A. Kawski, *Postepy Fizyki 16* (1965) 579 (polnisch).
28 Ju. T. Masurenko, *Optika i Spektroskopya 33* (1972) 1060.
29 A. Jabłonski, *Acta Physica Polon. 16* (1957) 471.
30 A. Jabłonski, *Z. Naturforsch. 16a* (1961) 1.
31 A. Jabłonski, *Luminescence of Organic and Inorganic Materials* (Ed. H. P. Kallmann und M. Spruch), John Wiley, New York 1962, S. 110.
32 F. Perrin, *Ann. Physique* (Paris) *12* (1929) 169.
33 R. K. Bauer, *Z. Naturforsch. 18a* (1963) 718.
34 R. K. Bauer, *Acta Physica Polon. 33* (1968) 441.
35 L. Gati, *Acta Phys. et Chem. Szeged 15* (1969) 5.
36 A. M. Sarshevskii und A. N. Sevtshenko, *Anizotropiya Pogloshcheniya i Ispuskaniya Sveta Molekulami*, Minsk 1971.
37 J. Czajko, Thesis, Gdańsk 1974.
38 J. B. Birks, *Scintillation Counting*, Pergamon Press, Oxford 1964.
39 D. L. Horrocks, *Liquid Scintillation Counting* (Ed. E. D. Bransome), Grune and Stratton, New York 1970.
40 H. Kallmann und M. Furst, *Physic. Rev. 79* (1950) 857, *81* (1951) 853.
41 Th. Förster, *Ann. Physik* (Leipzig) *2* (1948) 55.
42 Th. Förster, *Internationales Lumineszenz-Symposium über die Physik und Chemie der Szintillatoren*, Herausgeber N. Riehl und H. Kallmann, Verlag Thiemig, München 1966.
43 M. Furst und H. Kallmann, *Physic. Rev. 85* (1952) 816.
44 A. Kawski und T. Waśniewski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Math., Astr. et Phys. 21* (1973) 189.
45 A. Kawski und T. Waśniewski, in Vorbereitung.
46 Th. Förster, *Naturwiss. 33* (1946) 166.
47 W. Rapp, H.-H. Klingenberg und H. E. Lessing, *Ber. Bunsenges. phys. Chem. 75* (1971) 883.
48 J. Ketskeméty, L. Kozma und J. Hevesi, *Acta Phys. et Chem. Szeged 12* (1966) 83 (dort frühere Literatur).
49 J. Hevesi und G. S. Singhal, *Spectrochim. Acta 25A* (1969) 1751.
50 A. Kawski und J. Kukielski, *Z. Naturforsch. 25a* (1970) 653.
51 A. Kawski, B. Bartoszewicz und J. Kukielski, *Acta Physica Polon. A 38* (1970) 127.
52 A. W. Altajskaja, N. G. Bakhshiev und J. W. Piterskaja, *Optika i Spektroskopya 27* (1969) 1013.
53 A. Kawski, *Acta Physica Polon. A 37* (1970) 651.

Kurze Mitteilungen

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

Die Darstellung von Idoxanthin durch Oxidation von Crustaxanthin mit CrO_3 in Graphit*

Summary

A simple method for the preparation of idoxanthin (3,3′,4′-Trihydroxy-β,β-caroten-4-one), a possible intermediate in the natural transformation of zeaxanthin to astaxanthin, is described.
The relatively stable idoxanthin, prepared in a yield of 30% by oxidation of crustaxanthin (β,β-carotene-3,4,3′,4′-tetrol) with CrO_3 in graphite, is identified by electron-, mass-, infrared- and proton magnetic resonance spectra.

1. Einleitung

Bodea und Mitarbeiter[1] haben 1965 bei der Untersuchung der Pigmentzusammensetzung von *Arctodiaptomus salinus Daday* (Crustacea, Gattung Diaptomus[2]), neben verschiedenen anderen Carotinoiden größere Mengen von Astaxanthin (3,3′-Dihydroxy-β,β-carotin-4,4′-dion) in veresterter Form gefunden**.

Durch Reduktion dieses Esters mit KBH_4 in 95prozentigem Äthanol konnten neben einem Hauptprodukt (Crustaxanthin) kleinere Mengen eines 3,3′,4′-Trihydroxy-β,β-carotin-4-on-esters gefunden werden, der allerdings von den genannten Autoren nicht als solcher identifiziert werden konnte. Es wurde die Vermutung geäußert, daß diese semi-synthetisierte Verbindung als Zwischenstufe der im Organismus stattfindenden Oxidation von β-Carotin zu Astaxanthin vorliegen könnte. 1969 fand Herring[3] bei der Untersuchung der Assel

* Eingegangen am 23. September 1974.

** In der betreffenden Arbeit werden keine näheren Angaben über die Struktur dieses Esters gemacht.

Idotea metallica Bosc, die erwiesenermaßen bedeutende Mengen von Astaxanthin verwerten kann, neben anderen Carotinoiden ebenfalls das von Bodea postulierte 3,3′,4′-Trihydroxy-β,β-carotin-4-on, das er als Idoxanthin bezeichnete und mit Hilfe des Absorptionsspektrums (λ_{max} 457 ± 2 nm) und entsprechender Vergleichssubstanzen identifizierte. Das Vorhandensein dieser Verbindung beweist nach Herring, daß dieser Organismus befähigt ist, aufgenommenes Astaxanthin stufenweise zu reduzieren.

Andererseits ist das Idoxanthin möglicherweise ein Intermediärprodukt, das bei der Umwandlung von Zeaxanthin zu Astaxanthin entstehen kann[4].

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine einfache Methode zur Darstellung von Idoxanthin durch Oxidation von Crustaxanthin mit Hilfe von CrO_3 in Graphit sowie dessen Identifizierung mittels Elektronen-, Infrarot-, Massen- und Kernresonanzspektren.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 *Die Oxidation von Crustaxanthin mit Hilfe von CrO_3 in Graphit*

Die Zusammensetzung der Oxidationsprodukte bei der Umsetzung von Crustaxanthin mit CrO_3 in Graphit hängt stark von den Mengenverhältnissen zwischen Edukt, Lösungsmittel und Oxidationsmittel sowie von den gewählten Versuchsbedingungen ab. In sämtlichen durchgeführten Versuchen fiel jedoch Idoxanthin als Hauptprodukt an. Astacin, Astaxanthin, nicht umgesetztes Crustaxanthin und nicht-identifizierte polarere Verbindungen traten als Nebenprodukte auf (vgl. Abb. 1).

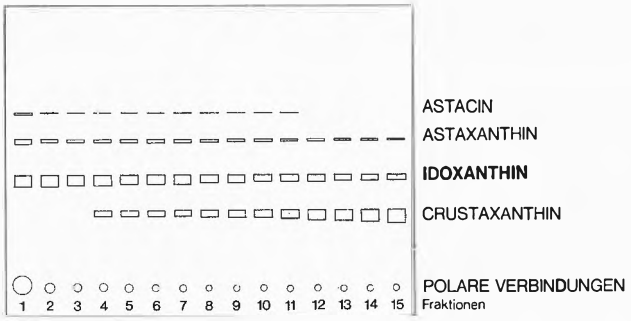


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm eines typischen Ansatzes

Wird Crustaxanthin mit Aceton durch eine mit dem Oxidationsmittel gefüllte Säule gespült, können ungefähr 30% des eingesetzten Eduktes als kristallines Idoxanthin isoliert werden. Die Isolierung des Idoxanthins aus den Fraktionen 1 bis 3 (vgl. Abb. 1) erfolgte direkt durch Kristallisation, diejenige aus den Fraktionen 4 bis 15 mittels vorangehender dünnschichtchromatographischer Trennung.

2.2 *Identifizierung des Hauptproduktes (Idoxanthin)*

Das in Hexan aufgenommene Elektronenspektrum zeigt ein leicht asymmetrisches Maximum bei 457 ± 1 nm (vgl.[1] und[3]). Dieser Wert liegt zwischen dem Hauptmaximum des Spektrums von Crustaxanthin (423, 448, 475 nm) und dem Maximum des Spektrums des Astaxanthins (470 nm).

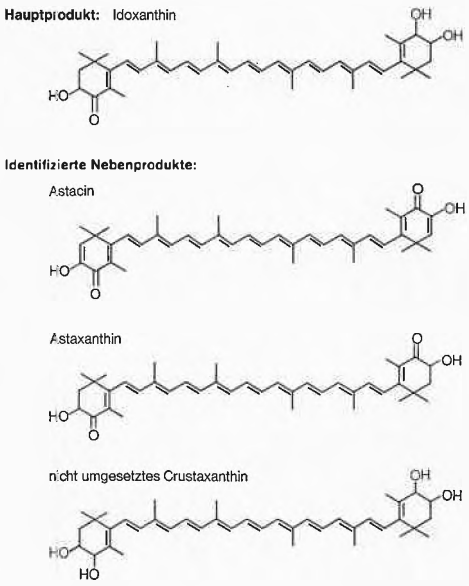


Abb. 2. Strukturformeln der identifizierten Haupt- und Nebenprodukte (die Identifizierung der Nebenprodukte erfolgte durch Aufnahme von Elektronen- und Massenspektren sowie mit Hilfe von Vergleichssubstanzen)

Das Massenspektrum (Abb. 3) bestätigt die vorgeschlagene Struktur [m/e 598 (M^+)] und zeigt u.a. folgende typische Fragmente: m/e 580 ($M-H_2O$), 506 (M-Toluol), 492 (M-Xylol).

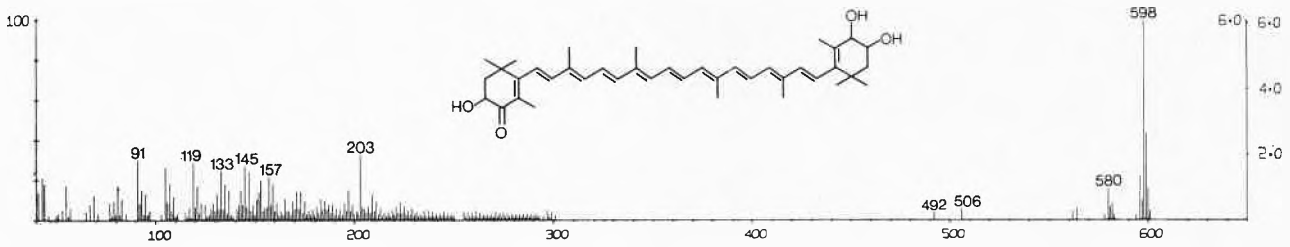


Abb. 3. Massenspektrum des Idoxanthins (MS 9, Elektronenstoßionisation, 70 V, etwa 250°C)

Das in DMSO aufgenommene PMR-Spektrum des Idoxanthins (Abb. 4) setzt sich additiv aus den ebenfalls in DMSO aufgenommenen Spektren des Astaxanthins und des Crustaxanthins[5] zusammen und steht im übrigen in Einklang mit den nach den Angaben von W. Vetter et al. zu erwartenden Werten[6].

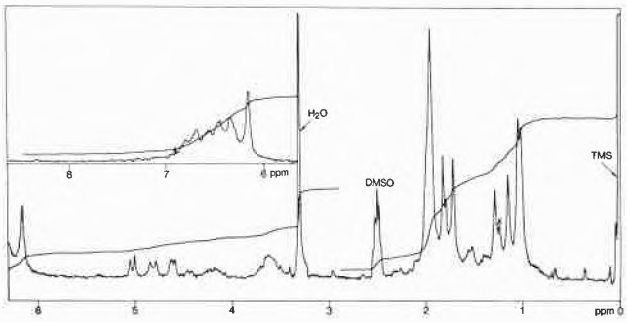


Abb. 4. 90-MHz-Fourier-Transform-PMR-Spektrum des Idoxanthins in DMSO-d_6

Für die nun folgende Zuordnung der einzelnen Signale wird die Bezeichnung der Kohlenstoffatome entsprechend der üblichen Nomenklatur vorgenommen, so daß die Atome im Ring mit der Carbonylgruppe die ungestrichenen Zahlen tragen, während die Atome im nichtoxidierten Ring mit gestrichenen Zahlen gekennzeichnet werden. Die Signale der Protonen der Methylgruppen 16 und 17 liegen wie im Spektrum des Astaxanthins bei 1,28 und 1,14 ppm, während die Signale der Protonen der Methylgruppen 16′ und 17′, wie im Spektrum des Crustaxanthins, bei 1,04 und 1,01 ppm liegen. Das Signal der 18-CH_3-Protonen liegt bei 1,81 ppm und dasjenige der 18′-CH_3-Protonen (diese Methylgruppe steht in Nachbarschaft zu einer Hydroxylgruppe im Gegensatz zur 18-CH_3-Gruppe, die neben einer Carbonylgruppe steht) wie zu erwarten bei höherem Feld, nämlich bei 1,71 ppm. (Die 18- und 18′-Methylgruppen im Spektrum des Astaxanthins liegen bei 1,81 ppm und diejenigen im Spektrum des Crustaxanthins bei 1,72 ppm.) Die Signale der Kettenmethylgruppen (19,20- und 19′,20′-Gruppen) liegen, wie beim Astaxanthin und beim Crustaxanthin, bei ungefähr 1,94 ppm.

Die Signalgruppe zwischen 3,5 und 3,8 ppm kann den Protonen an den C-Atomen 3′ und 4′ zugeordnet werden (Integral ungefähr 2 Protonen). Das Multiplett bei 4,2 ppm entspricht dem Proton am C-Atom 3 (Integral ungefähr 1 Proton). Die 3 Signale bei 4,60, 4,81 und 5,02 ppm werden den 3 Hydroxylprotonen zugeordnet. Auch diese chemischen Verschiebungen entsprechen fast genau denjenigen der Vergleichsverbindungen Astaxanthin und Crustaxanthin.

Die Signale der olefinischen Protonen der Kette liegen wie zu erwarten zwischen etwa 6 und 7 ppm und können nicht im einzelnen zugeordnet werden.

Das Infrarotspektrum (KBr) des Idoxanthins zeigt in Analogie zum Spektrum des Astaxanthins neben den CH_3- (1365 cm^{-1}), den CH_2- (1440 cm^{-1}) und den CH- (2830 bis 2980 cm^{-1}) Streckschwingungen eine scharfe Bande bei 970 cm^{-1} (*trans*-CH=CH-Deformationsschwingung), die Banden für sekundäre Hydroxylgruppen zwischen 1077 und 1134 cm^{-1}, die Banden bei 1534, 1566 und 1613 cm^{-1} für das konjugierte Polyensystem sowie eine scharfe Bande bei 1666 cm^{-1} für die Ketoncarbonylgruppe in Konjugation. Die Tatsache, daß die Intensität der Banden der sekundären Hydroxylgruppen im Spektrum des Idoxanthins wesentlich größer ist als diejenige der Carbonylgruppe in Konjugation, kann als weiterer Hinweis für das Vorliegen des Idoxanthins gewertet werden. Dieser Befund steht im Gegensatz zum Spektrum des Astaxanthins, wo die Ketoncarbonylbande die größte Intensität aufweist.

2.3 *Diskussion der Ergebnisse*

Die Auswertung der Spektren zeigt eindeutig, daß es sich beim Hauptprodukt der Oxidation von Crustaxanthin mit CrO_3 in Graphit um das als Idoxanthin bezeichnete 3,3′,4′-Trihydroxy-β,β-carotin-4-on handelt.

Die Tatsache, daß das eingesetzte Crustaxanthin praktisch ausschließlich auf einer Seite oxidiert wird, kann ohne weitere Experimente kaum erklärt werden. Die Annahme, daß eine strenge geometrische Anordnung des CrO_3 im Graphitgitter die Oxidation auf nur einen Ring des Moleküls limitiert, ist nicht stichhaltig. Vermutlich ist das Idoxanthin trotz seiner asymmetrischen Struktur ein sehr stabiles Zwischenprodukt, wobei vor der Weiterreaktion zum Astaxanthin mehrere noch nicht-identifizierte Nebenprodukte entstehen. Interessant ist auch die Tatsache, daß es uns nicht gelungen ist, Idoxanthin in guter Ausbeute in Astaxanthin umzuwandeln oder durch Verlängerung der Oxidationsmittelsäule, ohne Zunahme der Nebenprodukte, mehr Crustaxanthin zu oxidieren. Nebenversuche haben gezeigt, daß ein Mengenverhältnis von Oxidationsmittel zu Edukt von mindestens 5 zu 1 notwendig ist, um dünnschichtchromatographisch sichtbare Mengen von Idoxanthin zu erhalten. Die Oxidation von Crustaxanthin mit CrO_3 in Graphit ermöglicht somit die Herstellung kleinerer Mengen von Idoxanthin, eignet sich hingegen nicht für die Herstellung größerer Mengen dieses Carotinoides oder für die Partialsynthese von Astaxanthin.

Für die Aufnahme und Diskussion der Massen- und Kernresonanzspektren sei den Herren Dr. W. Vetter und Dr. G. Englert bestens gedankt.

3. Experimentelles

3.1 *Ausgangsmaterialien*

Crustaxanthin: Die Herstellung erfolgte durch Oxidation von Canthaxanthin mit Hilfe von Sauerstoff/Kaliumtertiärbutylat/*t*-Butanol[7] und anschließende Reduktion des entstehenden Astacins mit Natriumborhydrid in Methylenchlorid[8]. Die Reinigung des Crustaxanthins erfolgte durch Umkristallisation aus Dioxan.

CrO_3 in Graphit: käufliches Produkt der Firma Alfa Products (Beverly, Mass., USA, Artikel Nr. 88483, «Seloxcette»). Für Herstellungsmethoden vgl.[9, 10 und 11].

3.2 *Wahl des geeigneten Lösungsmittels*

Nach Versuchen mit den gängigen Lösungsmitteln erwies sich Aceton als am geeignetsten.

3.3 *Durchführung der Oxidation und Isolierung des Idoxanthins*

Die besten Ausbeuten an Idoxanthin wurden mit folgender Versuchsanordnung erhalten: In eine Säule (Länge: 18 cm, Durchmesser: 1,5 cm) wurden 8 g CrO_3 in Graphit trocken eingefüllt (Höhe der Oxidationsmittelsäule: 10 cm). 300 mg reines Crustaxanthin wurden in fester Form auf die Säule gegeben und anschließend mit 150 ml Aceton langsam durch das Oxidationsmittel gespült. Das Eluat wurde fraktionenweise aufgefangen. Die Lösungsmittelmenge pro Fraktion betrug 10 ml. Die direkte Isolierung von ungefähr 20 mg reinem Idoxanthin aus den Fraktionen 1 bis 3 (vgl. Abb. 1) erfolgte durch Kristallisation aus Aceton und *n*-Hexan. Aus den restlichen Fraktionen wurde das Idoxanthin zuerst mittels Dünnschichtchromatographie von nicht-umgesetztem Crustaxanthin und den erwähnten Nebenprodukten getrennt und anschließend ebenfalls aus Aceton und *n*-Hexan kristallisiert (verwendete Dünnschichtplatten: Merck Kieselgel F 254 D.C. Fertigplatten, verwendetes Laufmittel: Benzol/Essigester/Äthanol abs. 5 : 1 : 1). Auf diese Weise konnten weitere 70 mg reines Idoxanthin gewonnen werden, was eine Gesamtausbeute von ungefähr 30% ergibt.

M. Hodler*, H. Thommen und H. Mayer

Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Literatur

1 C. Bodea, E. Nicoara, G. Illyes und M. Serban, *Rev. Roum. Biochim. 2* (1965) 205.
2 F. Dahl, *Die Tierwelt Deutschlands und der angrenzenden Meeresteile*, 9. Teil, S. 40 (1928), Verlag G. Fischer, Jena.
3 P. J. Herring, *J. Mar. Biol. Ass. U. K. 49* (1969) 766.
4 H. Thommen, in O. Isler: *Carotenoids*, Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1971, S. 643.
5 Von Dr. G. Englert (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel) aufgenommene, nichtpublizierte Spektren.
6 W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi und U. Schwieter, in O. Isler, *Carotenoids*, Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1971, S. 204 ff.
7 J. B. Davis und B. C. L. Weedon, *Proc. Chem. Soc. 1960*, 182.
8 A. P. Leftwick und B. C. L. Weedon, *Chem. Comm. 1967*, 49, und private Mitteilung von Dr. R. Marbet, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.
9 J.-M. Lalancette, G. Rollin und P. Dumas, *Can. J. Chem. 50* (1972) 3058.
10 N. Platzer und B. de la Martinière, *Bull. Soc. Chim. France 1961*, 177.
11 R. C. Croft, *Austral. J. Chem. 9* (1956) 201.

* Received october 10, 1974.

* Post-doctoral fellow, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

The Synthesis of a Strained Bridgehead Olefin by an Intramolecular Wittig Reaction*

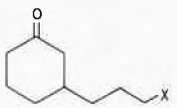
Summary

A number of olefins with the double bond at the bridgehead was synthesized by an intramolecular Wittig reaction starting from 2-(bromoalkyl)cyclanones. The ring closure of 3-(3-oxocyclohexyl) propyltriphenylphosphonium bromide leads to the strained bridgehead olefin ("Bredt-olefin") bicyclo[3.3.1]non-1-ene. Some reactions of this olefin were studied.

The synthesis of bridgehead olefins containing a strained double bond has received much attention in the last few years[1]. Such a double bond is usually formed by a 1,2-elimination of a properly substituted bicyclic compound, e.g. by Hofmann elimination of a bridgehead ammonium hydroxide[2, 3], fragmentation of a β-methanesulfonyloxycarboxylic acid[4], or dehalogenation of a 1,2-dihalide[5]. It could be expected that an internal Wittig reaction of a cyclic ketone bearing an alkylidenephosphorane sidechain would also lead to a strained bridgehead olefin, because the reaction is known to proceed by formation of a single bond followed by a 1,2-elimination of phosphine oxide[6]. This principle was tested by Dauben and Ipaktschi[7] who succeeded in synthesizing bicyclo[3.3.1]nona-1,3-diene **1**, isolated as a mixture of dimers, starting from cyclohexenone and propenylidenetriphenylphosphorane.

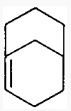


1



2

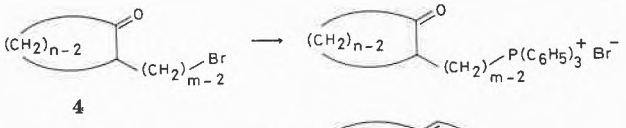
a X = Br
b X = $P(C_6H_5)_3^+Br^-$



3

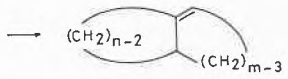
Here the synthesis of the known[2, 4] bicyclo[3.3.1]non-1-ene **3** from 3-(3-oxocyclohexyl)propyltriphenylphosphonium bromide **2b** by the intramolecular Wittig reaction[8] is reported. This reaction was first studied with ketoalkylidenephosphoranes which lead to unstrained annelated bridgehead olefins[9]. Thus, yields of 50 to 60% were obtained in the cyclisation of 2-(bromoalkyl) cyclanones **4** to the olefins **5** *via* alkylidenephosphoranes generated with sodium hydride in dimethylsulfoxide. These yields compare favorably with those of other syntheses of trisubstituted olefins by the Wittig reaction[6].

Reaction of ketobromide **2a** with one equivalent of triphenylphosphine in ether at 100 °C gave the phosphonium bromide **2b** as a non-cristalline solid. A suspension of **2b** and sodium hydride in dry tetraglyme containing one equivalent of tertiary amylalcohol was heated to 70 °C at which temperature a dark red colour due to the alkylidenephosphorane appeared and hydrogen gas



4

a $n = m = 5$
b $n = 5, m = 6$
c $n = 6, m = 5$
d $n = m = 6$



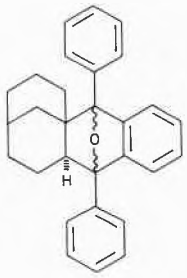
5

evolved. The reaction temperature was raised to 100° and the olefin distilled at 12 Torr as it was formed. The crude, air-sensitive olefin obtained in 22% yield contained traces of tetraglyme and benzene as the only impurities. Extraction with water and redistillation gave a 9% yield of pure bicyclo[3.3.1]non-1-ene **3**, which was characterized by its spectral properties (ir: $\lambda_{max}^{CCl_4}$ 3022, 1620, 1455 cm^{-1}; ^{1}H-nmr: $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 5.65 ppm (t, J = 7 Hz); ^{13}C-nmr: δ_{TMS}^{neat} 146.8 (bridgehead), 125.1 (=CH–), 36.6, 36.3, 34.4, 31.8, 31.6, 30.7, 25.3 ppm; m/e 122).



6 7

a R = H
b R = $COCH_3$



8

The stereochemical course of some addition reactions of bicyclo[3.3.1]non-1-ene **3** was also studied. Hydration with perchloric acid in acetone[2] gave a single alcohol, bicyclo[3.3.1]nonanol **6a**[10]. Treatment with acetic acid[4] and distillation yielded analytically pure acetate **6b** as the only product. Addition of bromine in carbon tetrachloride to olefin **3**, followed by column chromatography and distillation, gave a product with m.p. 26 to 28° (lit.[2] m.p. 36 to 37°) which analyzed for $C_9H_{14}Br_2$. Proton-nmr and gas chromatography show that this is a mixture of 87% exo- and 13% endo-dibromide **7**. Addition of 1,3-diphenylisobenzofuran to **3** in benzene gave a mixture from which two components in a ratio of 3:1 could be isolated by preparative layer chromatography and crystallisation, with m.p. 178 to 179° and 201 to 202°, respectively (lit.[2] m.p. 179 to 180°,[4] 80.5 to 81°). Elemental analysis and spectral properties suggest that these are exo- and endo-isomers of structure **8**.

A detailed publication will appear in *Helvetica Chimica Acta*.

The author thanks Professor C.A. Grob for helpful suggestions, and the CIBA-GEIGY AG for financial support.

Konrad B. Becker

Institut für Organische Chemie der Universität Basel
Sankt-Johanns-Ring 19, 4056 Basel

1 For reviews see G. Köbrich, *Angew. Chem. 85* (1973) 494, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 12* (1973) 464; G.L. Buchanan, *Chem. Soc. Rev. 3* (1974) 41.
2 J.R. Wiseman, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 5966; J.R. Wiseman and W.A. Pletcher, *J. Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 956.
3 J.R. Wiseman, H.F. Chan and C.J. Ahola, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 2812; B.L. Adams and P. Kovacic, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 8206.
4 J.A. Marshall and H. Faubl, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 5965, *92* (1970) 948.
5 D. Grant, M.A. McKervey, J.J. Rooney, N.G. Samman and G. Step, *Chem. Commun. 1972*, 1186; D. Lenoir, *Tetrahedron Letters 1972*, 4049; R. Keese and E.P. Krebs, *Angew. Chem. 83* (1971) 254, *84* (1972) 540; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 10* (1971) 262, *11* (1972) 518.
6 A. Maercker, *Organic Reactions*, Vol. 14 (ed. A.C. Cope), John Wiley and Sons, New York 1965, p. 270.
7 W.G. Dauben and J. Ipaktschi, *J. Amer. Chem. Soc. 95* (1973) 5088.
8 T.I. Bieber and E.H. Eisman, *J. Org. Chem. 27* (1962) 678; C.E. Griffin and G. Witschard, *J. Org. Chem. 29* (1964) 1001.
9 K.B. Becker, A.F. Boschung and C.A. Grob, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 2733.
10 W.G. Dauben and C.D. Poulter, *J. Org. Chem. 33* (1968) 1237.

The Dubinin equation and the size of micropores in active carbons*

Summary

A recently suggested relation between the Polanyi adsorption potential and the width Z of slot-like pores, is examined from the point of view of Dubinin's theory for the filling of micropores. The relation involves the structural constant B which varies with Z^2.

A semi-empirical approach has recently been suggested by Timofeev[1] for the determination of pore-widths, which is based on the Polanyi adsorption potential theory[2]. We wish to comment on this approach, and to show its implications in the light of Dubinin's theory for the filling of micropores[2,3] which has superseeded the former theory.

* Received november 6, 1974.

Polanyi has introduced a quantity ε, called the adsorption potential and defined by the relation

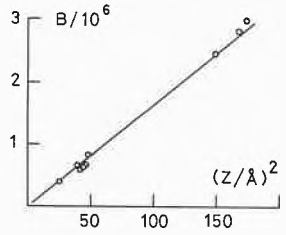
$$\varepsilon = RT \ln(P_0/P). \quad (1)$$

This is a thermodynamic potential, not to be confused with adsorption potentials arising from intermolecular forces. $-\varepsilon$ represents the change in free energy at temperature T, for the transfer of one mole of adsorbate from the liquid state (saturation pressure P_0) to the adsorbed state (pressure P and volume W). A plot of W against ε gives the so-called characteristic curve, from which a differential curve ($\Delta W/\Delta\varepsilon$ against ε) can be obtained. This

is a potential distribution curve with a maximum at $\varepsilon = \varepsilon'$, for which the largest relative contribution to the filling of the pores occurs. Therefore, it is legitimate to use this particular value, ε', for investigations on the properties of the average micropores. On the basis of the values obtained from the characteristic curves of benzene adsorption on two samples of microporous carbons, Timofeev derived the expression

$$\varepsilon' = 300 / Z^{1.8} \quad (2)$$

relating ε' (in kcal/mol) to the width Z (in Å) of slot-like micropores (the derivation also includes rather crude assumptions as to the relation between Z and the diameter of the benzene molecule). The basic idea of Timofeev to use ε' is certainly valid, but more can be learnt about its theoretical implications by considering Dubinin's theory.



The Polanyi potential (1) and the volume W of (condensed) gas adsorbed by a microporous solid at T and p, are related by the equation[2,3]

$$W = W_0 \exp[-k\varepsilon^2/\beta^2] = W_0 \exp[-B(T/\beta)^2 (\log p_0/p)^2], \quad (3)$$

where W_0 is the total volume of adsorption (practically the volume of the micropores, B is the so-called structural constant which depends only on the texture of the solid, and β is a scaling factor depending on the adsorbate (affinity coefficient, equal to unity for benzene).

Equation (3) gives little direct information about the size and shape of the pores, but constant B is related to these factors. The potential distribution function and its maximum can easily be obtained from the first and second derivatives of eq. (3). The maximum is given by the condition

$$(\delta^2 W/\delta\varepsilon^2)_{\varepsilon=\varepsilon'} = 0, \quad (4)$$

which leads to the relation

$$\varepsilon' = cte \cdot \beta/B^{1/2}. \quad (5)$$

This shows that ε' is related to the structural constant B, which can be obtained easily from one isotherm only (β can be calculated[2,3]). Therefore, it is appropriate to look for a relation between B and the pore with Z, rather than between ε' and Z. Such a correlation can be found from a number of simultaneous data[4] for B and the effective pore radius R_{eff}, obtained from X-ray measurements. These data include carbons of different types (E, D, Saran), and having one or two systems of micropores (5 to 8 and 11 to 14 Å). In the case of slot-like pores, the most likely shape, R_{eff} is equal to the average pore width Z. As shown in the figure, the structural constant B is proportional to the square of the pore-width Z. This relation applies to carbons having similar W_0 values (near 0.30 and 0.15 cm³/g for the first and second pore systems respectively).

In view of eq. (5), this implies $\varepsilon' \sim 1/Z$ for adsorbates which follow the Dubinin equation. The difference with relation (2) proposed by Timofeev can be explained by the fact that this author used only two sets of experimental values for ε' and Z.

It must also be pointed out, that constant B probably depends to some extent on W_0. This can be seen from the scatter of the points in the figure, and from earlier measurements by Plavnik and Dubinin[5] on a series of carbons obtained from sucrose. More experimental data would be welcome, especially for larger pores, in order to confirm the quadratic relation between B and Z.

H. F. Stœckli

Institut de Chimie de l'Université
CH-2002 Neuchâtel

Bibliography

1 D. P. Timofeev, *Zh. Fiz. Khimii 48* (1974) 1625.
2 M. Smizek and S. Cerny, *Active Carbon*, Elsevier, Amsterdam 1970.
3 M. M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci. 23* (1967) 487. E. M. Freemann, T. Simienewska, H. Marsh and B. Rand, *Carbon 8* (1970) 7.
4 M. M. Dubinin and G. M. Plavnik, *Carbon 6* (1968) 183. T. I. Izotova and M. M. Dubinin, *Zh. Fiz. Khimii 39* (1965) 2796. B. Parlitz, K. H. Schnabel, A. I. Sakharov, G. M. Plavnik and M. M. Dubinin, *Z. anorg. allg. Chem. 389* (1972) 43.
5 G. M. Plavnik and M. M. Dubinin, *Izvest. Akad. Nauk SSSR 1966* (ser. khimicheskaya) 628.

Synthese eines dreifach geschützten Spermidins*

11. Mitteilung über Schachtelhalmalkaloide[1]

Summary

We describe the synthesis of N¹-phthaloyl-N²-tosyl-N³-benzyloxycarbonyl-spermidine.

* Eingegangen am 9. November 1974.

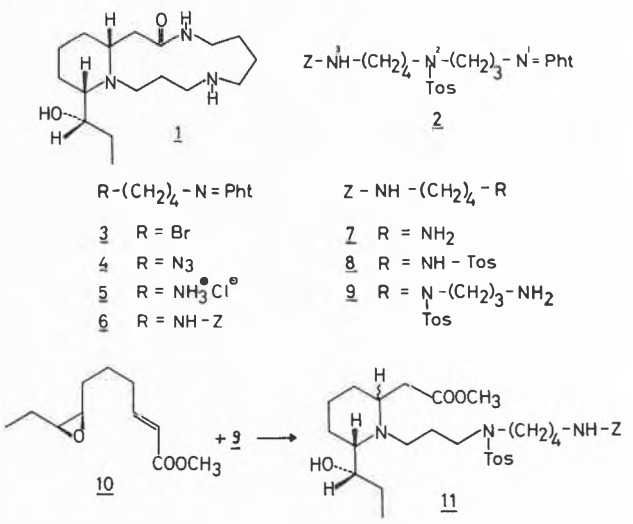
Eindeutige Synthesen von Spermidinalkaloiden[2] bedingen die Zugänglichkeit von geeigneten, mehrfach geschützten Spermidinen. Ein solches wird nachstehend beschrieben.

Für die Synthese von Dihydropalustrin (**1**)[1,3] benötigten wir ein Spermidin, welches an allen N-Atomen selektiv

abspaltbare Schutzgruppen aufweist, damit der notwendige Ringschluß zum 13gliedrigen Lactamring entweder vom primären Amid oder vom substituierten Piperidin aus bewerkstelligt werden kann. Die Schutzgruppe an N^2 soll Alkylierungen und Acylierungen an diesem Zentrum verhindern und die Abspaltungs- und Ringschlußreaktionen überdauern. Diese Bedingungen erfüllt Z-N^3-Tos-N^2-Pht-N^1-Spermidin (**2**)[4], welches wir wie folgt synthetisiert haben: N-(4-Brombutyl-)-phthalimid (**3**)[5] wurde in Äthanol-H_2O mit NaN_3 unter Rückflußkochen zu N-(4-Azidobutyl-)-phthalimid [**4**; 88,5%; Smp. 37°; IR (Chlf): 2097 s, 1770 s, 1705 s (cm^{-1}); NMR ($CDCl_3$)(δ): 1,65 (*m*, 4H, innere CH_2), 3,3 (*t*, J = 5,5 Hz, 2H, CH_2 an N_3), 3,7 (*t*, J = 2,5, 2H, CH_2 an Pht), 7,7 («*d*», J = 2,5, 4H, arom.)] umgesetzt. Nach der katalytischen Reduktion in Alkohol-HCl mit Pd/H_2 (Rosenmund-Reduktor) erhielten wir **5** [72%; Smp. 196°; IR (KBr): 2867 s, 1778 m, 1712 s (cm^{-1}); NMR (d_6-DMSO): 1,6 (*m*, 4H, innere CH_2), 2,75 (*m*, austauschbare H), 3,6 (*m*, 4H, CH_2 neben N), 7,8 (*s*, 4H, arom.)]. Anschließend wurde **5** mit Chlorameisensäurebenzylester carbobenzoxyliert [**6**; 87%; Smp. 105°; IR (KBr): 1708 s, 1684 s; NMR ($CDCl_3$): u.a. 5,05 (*s*, 2H, Benzyl)] und dann mit Hydrazinhydrat gespalten (**7**, 97%, Öl). Tosylierung von **7** führte zum Tosylat **8** [93%; Smp. 79°; IR (KBr): 3347 s, 3275 s, 1692 s, 1322 s, 1160 s; NMR (d_4-Methanol): 1,4 (*m*, 4H, innere CH_2), 2,35 (*s*, 3H, CH_3 an Arom.), 2,7 bis 3,1 (*m*, 4H, CH_2 neben N), 4,7 (*s*, austauschbare H), 5,0 (*s*, 2H, Benzyl), 7,25 (*s*, 7H, arom.), 7,6 (*d*, 2H, arom.)], welches anschließend mit N-(3-Brom-*n*-propyl-)-phthalimid in Dimethylformamid/K_2CO_3 bei 80° zum geschützten Spermidin **2** umgesetzt wurde [38%; Smp. 78,5°; IR ($CHCl_3$): 1712 s, 1400 s, 1380 s, 1343 s, 1208 s, 1160 s; NMR ($CDCl_3$): 1,4 bis 1,7 (*m*, 4H, innere CH_2), 2,35 (*s*, 3H, CH_3), 3,1 (*m*, 6H) und 3,6 (*m*, 4H) 4,2 (*t*, 1H, austauschbar), 5,0 (*s*, 2H, Benzyl), 7,25 (*s*, 7H, arom.), 7,6 (*m*, 6H, arom.)]. Als Nebenprodukt der chromatographischen Reinigung [SiO_2 / Chloroform - Essigester (6:1)] wurde aus der sich anschließenden (späteren) Zone 1,3-Di-phthalimido-propan [Smp. 189°; IR/KBr): 1770 s, 1708 s, 1397 s, 1380 s, 1367 s, 1338 s; NMR ($CDCl_3$) 2,15 (*q*, 2H, innere CH_2), 3,85 (*t*, 4H, CH_2 neben N), 7,85 («*d*», J = 2,5 Hz, 8H)], isoliert[6].

Vorläufige Versuche zeigen, daß sich das dreifach geschützte Spermidin **2** für die eingangs erwähnten Synthesen sehr gut eignet: mittels Hydrazinolyse wurde das doppelt geschützte Spermidin **9** mit freier N^1-Aminogruppe hergestellt (80%; Hydrochlorid Smp. 105,3 bis 107,7°) und dieses dann mit 7,8-(Z)-Epoxi-2-decen-1-säuremethylester (**10**) analog unserer früheren Synthesen der 4 stereomeren Dihydropalustraminsäuren[1] zum *threo*-Piperidin **11**[6,7] [30%; Öl; IR ($CHCl_3$): 2962 s, 1723 s, 1689 m] zyklisiert.

Formelschema



Über weitere Ringschlußreaktionen hoffen wir später berichten zu können.

Verdankungen: Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch 2.434.71) sowie dem Stipendienfonds der Schweizerischen Chemischen Industrie für Doktoranden für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Elisabeth Wälchli-Schaer
und Conrad Hans Eugster

Organisch-Chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistraße 76

1 10. Mitteilung: P. Wälchli und C. H. Eugster, *Angew. Chem. 1973*, 172; vgl. Peter Wälchli, Dissertation, Universität Zürich 1973. 9. Mitteilung: C. L. Green, C. Mayer und C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 673.

2 Zusammenfassender Bericht s. M. M. Badawi, K. Bernauer, P. van den Broek, D. Gröger, A. Guggisberg, S. Johne, I. Kompiš, F. Schneider, M.-J. Veith, M. Hesse und H. Schmid, *Pure Appl. Chem. 33* (1973) 81.

3 C. Mayer, W. Trueb, J. Wilson und C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 661.

4 Abkürzungen wie in der Peptidchemie gebräuchlich. Das Symbol Z für den Carbobenzyloxy-Rest unterscheidet sich leider nicht von der heute allgemein verwendeten Bezeichnung für geometrische Isomere.

5 *Org. Synth. Coll. I* (1941) 119; *Coll. II* (1943) 83, Note 5.

6 Alle hier beschriebenen Verbindungen gaben innerhalb der üblichen Fehlergrenzen stimmende Elementaranalysen.

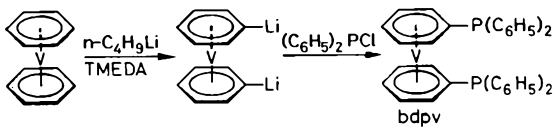
7 Palustrin (und Dihydropalustrin) sind am Piperidinring *threo-cis*-konfiguriert. Das synthetisierte Produkt **11** ist noch eine Mischung von *threo-cis*- und *threo-trans*-Verbindung.

Metall-π-Komplexe von Benzolderivaten[1] V: Metallierung und Folgereaktion an Bis(benzol)vanadin(0)*

Summary

Bis(benzene)vanadium(0) is metallated by *n*-butyllithium in the presence of N,N,N′,N′-tetramethylethylenediamine. Consecutive reaction with diphenylchlorophosphine yields bis(diphenylphosphino-η-benzene)vanadium(0), $[(C_6H_5)_2P{-}\eta\text{-}C_6H_5]_2V(0)$ which represents the first derivative of bis(benzene)vanadium(0) to be obtained *via* a substitution reaction. The compound is characterized by its ESR- and mass-spectra. In contrast to the isoelectronic complex $\{[(C_6H_5)_2P{-}\eta\text{-}C_6H_5]_2Cr(I)\}^+$, the neutral vanadium-complex resists solvolytic cleavage of the C(η-Ar)—P bond.

Sieht man von dem umfangreichen Tatsachenmaterial auf dem Ferrocen-Gebiet ab, so sind über Ringwasserstoff-Substitution erhältliche Derivate von Sandwich-Komplexen bisher nur durch wenige Arbeiten an Bis(benzol)chrom(0)[2,3] sowie an gemischten Komplexen vom Typ $C_5H_5MC_7H_7$ (M = Ti, V[4]; Cr[5]) bekanntgeworden. Unser Interesse gilt vor allem paramagnetischen Bis(aren)metall-Komplexen. Somit erschien es wünschenswert, einen Zugang zu Derivaten des Bis(benzol)-vanadins(0) zu erschließen, da diese – isoelektronisch mit den entsprechenden Bis(aren)chrom(I)-Kationen – bereits als Neutralkomplexe Paramagnetismus ($S = \frac{1}{2}$) aufweisen. Wir berichten im folgenden über die Metallierung des Bis(benzol)vanadins(0), Bz_2V, mit *n*-Butyllithium / N, N, N′, N′-Tetramethyläthylendiamin (TMEDA) und über die Folgereaktion mit Diphenylchlorphosphin. Das auf diese Weise (Gl. 1) erhaltene Bis(diphenylphosphino-η-benzol)vanadin(0), bdpv, ist das erste durch eine Substitutionsreaktion dargestellte Derivat des Bis(benzol)vanadins(0)[6].



bdpv (1)

Experimentelles

Die Darstellung von bdpv hat unter einer Atmosphäre von vorgereinigtem Stickstoff zu erfolgen und gleicht weitgehend derjenigen von Bis(diphenylphosphino-η-benzol)chrom(0), bdpc[7]. 5 m Mol (1,04 g) Bis(benzol)vanadin(0)[8] werden in 70 ml absolutem, N_2-gesättigtem Cyclohexan gelöst und mit 12 m Mol *n*-Butyllithium (7,3 ml einer 1,65molaren Lösung in Hexan) und 12 m Mol (1,8 ml) TMEDA bei 70° während 2 h umgesetzt. Hierbei scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab. Zum Reaktionsgemisch werden im Laufe von 30 min bei 0° 13,5 m Mol Diphenylchlorphosphin (2,4 ml, gelöst in 15 ml Cyclohexan) zugetropft. Nach 12stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird über eine G-3-Fritte filtriert. Der Frittenrückstand wird in 70 ml Benzol gelöst und die Lösung nach Einengen auf etwa 40 ml über eine Säule (40 × 5 cm) mit Al_2O_3 (neutral, 0,8% H_2O) chromatographiert. Unter diesen Bedingungen wandert nur eine rotbraune Zone, die sich mit Benzol eluieren läßt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und 1stündigem Trocknen am Hochvakuum (10^{-3}mm Hg, 120°) hinterbleibt analysenreines bdpv als rotbraunes Pulver. Durch Umkristallisation aus Cyclohexan wird die Verbindung in Form violettschwarzer Nadeln erhalten. Ausbeute: 630 mg (22%, bezogen auf eingesetztes Bz_2V). Schmelzpunkt (nach vorherigem Sintern): 214 bis 217°. bdpv, gef.: 75,85% C, 5,46% H, 11,0% P, 8,81% V; ber. für $C_{36}H_{30}P_2V$: 75,11% C, 5,25% H, 10,76% P, 8,85% V. bdpv löst sich gut in Benzol, dagegen ist seine Löslichkeit in Pentan oder Cyclohexan wesentlich geringer als die der Stammverbindung Bz_2V. Im Vergleich zu letzterer ist die Luftempfindlichkeit von bdpv deutlich vermindert: während sich Lösungen von Bz_2V in Benzol bei Luftzutritt augenblicklich unter Abscheidung schwarzer Flocken entfärben, bedarf es hierzu im Fall von bdpv einiger Minuten.

Eine Entscheidung zwischen homo- und heteroannularer Disubstitution kann auf Grund der Massenspektren (70 eV) von bdpv sowie des durch dessen oxidative Spaltung erhältlichen freien Liganden vorgenommen werden. Zusätzlich zum Molekül-Ion (*m*/e = 575, relative Intensität 0,16%) und dem als Basisspitze erscheinenden Liganden-Ion $(C_6H_5)_3P^+$ (*m*/e = 262, 100%) sowie dessen üblichen Fragment-Ionen[9] finden sich im Massenspektrum von bdpv Spitzen für $C_6H_4[P(C_6H_5)_2]_2^+$ (446, 0,36%), $(C_6H_5)_3PV^+$ (313, 3,2%), $C_6H_5V^+$ (128, 1,8%) und V^+ (51, 26,8%). Wird bdpv zunächst durch Einwirkung von Luftsauerstoff quantitativ gespalten, so zeigt ein anschließend aufgenommenes Massenspektrum Spitzen für $C_6H_4[P(C_6H_5)_2]_2^+$ (446, 0,39%) sowie für $(C_6H_5)_3P^+$ (262, 100%) und dessen charakteristische Bruchstücke.

Aus dem relativen Intensitätsverhältnis *I* (446) : *I* (262) < 1 : 250 kann geschlossen werden, daß bdpv ein praktisch ausschließlich heteroannular disubstituiertes Derivat des Bis(benzol)vanadins(0) darstellt. Diese Folgerung wird durch die Abwesenheit eines Fragment-Ions $C_6H_4[P(C_6H_5)_2]_2V^+$ (*m*/e = 497) im Massenspektrum von bdpv bestätigt.

Die in der Abbildung 1 enthaltene Gegenüberstellung der isotropen ESR-Spektren von $(C_6H_6)_2V$ und $[(C_6H_5)_2P{-}\eta\text{-}C_6H_5]_2V$ zeigt, daß die Spindichteverteilung in den beiden Komplexen weitgehend identisch ist. So sind die isotropen ^{51}V-Kopplungskonstanten [$a(^{51}V)$ = 63,8 ± 0,3 G] innerhalb der Meßgenauigkeit gleich und die $<g>$-Faktoren variieren nur geringfügig: $<g>$ (bdpv) = 1,9872; $<g>$ (Bz_2V) = 1,9860 (Korrektur-Term 2. Ordnung berücksichtigt). Unterschiede zwischen den beiden Spektren bestehen jedoch in der Liganden-Hyperfeinstruktur und in der Variation der Linienbreite als Funktion der Kernspin-Quantenzahl m_I (^{51}V). Während im Falle von $(C_6H_6)_2V$ die Hyperfeinaufspaltung durch 12 äquivalente Ringprotonen ausreichend aufgelöst erscheint [$a(^1H)$ = 4,0 ± 0,1 G][10], bewirken die mit der Einführung zweier $(C_6H_5)_2P$-Substituenten einhergehende Symmetrieerniedrigung der an V koordinierten aromatischen Liganden und die zu-

* Eingegangen am 12. November 1974.

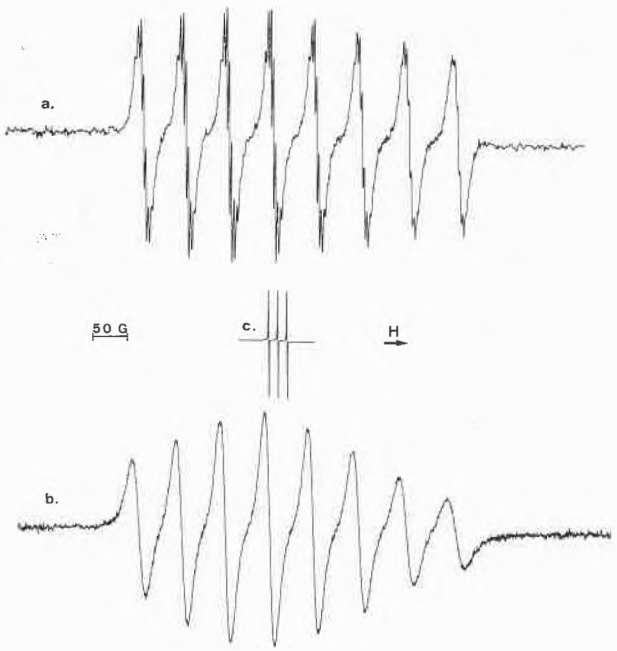


Abb. 1. ESR-Spektren der Verbindungen ($R-\eta$-$C_6H_5)_2V(0)$. Lösungsmittel: Toluol, Temperatur: +25°, Konzentration: etwa 10^{-4} m. a) R = H. b) R = $P(C_6H_5)_2$. c) $ON(SO_3K)_2$ in H_2O als externer Standard, $< g > = 2{,}0056$, $a(^{14}N) = 13{,}1$ G.

sätzliche Aufspaltung durch 2 äquivalente ^{31}P-Kerne eine Vergrößerung der Zahl der ESR-Linien, die sich durch gegenseitige Überlappung der Auflösung entziehen. Auch die in Abb. 1 gezeigte Abhängigkeit der Linienbreite einzelner ^{51}V-Hyperfeinkomponenten von der zugehörigen Quantenzahl m_I steht in ursächlichem Zusammenhang mit dem Ersatz zweier Ringprotonen durch $(C_6H_5)_2P$-Gruppen.

Nach Kivelson[11] gilt für die Linienbreitenvariation ein Ausdruck der allgemeinen Form

$$\frac{1}{T_2} = \pi \sqrt{3}\,(a_1 + a_2 m_I + a_3 m_I^2),$$

in dem der Faktor $a_2 = -\tau_c \left[\frac{14}{45}(A_{\parallel} - A_{\perp})\Delta\gamma H_0\right]$ bestimmt, wie stark die Komponenten m_{+I} und m_{-I} in ihrer Linienbreite differieren. Nimmt man für die Korrelationszeit der Molekülbewegung die Debye-Gleichung $\tau_c = (4\pi\eta/3kT)r^3$ an, so wird ersichtlich, daß eine Vergrößerung des mittleren Molekülradius r – durch Substitution am Molekül – über ein Anwachsen der Korrelationszeit τ_c zu einer Steigerung der Linienbreitevariation führen muß[12]. Die charakteristischen Unterschiede in den Spektren von Bz_2V und bdpv gestatten es – ähnlich wie im Falle des entsprechenden Chrom-Komplexes[7] – die ESR-Spektroskopie zur Untersuchung chemischer Reaktionen am Liganden von Bis(aren)vanadin(0)-Komplexen einzusetzen. Nachdem Bis(diphenylphosphino-η-benzol)chrom(I)-Kation, $bdpc^+$, durch THF/5% H_2O bei 50° glatt dephosphinyliert wird, erschien es interessant, den isoelektronischen Neutralkomplex bdpv den gleichen Solvolysebedingungen auszusetzen. Hierbei erwies sich bdpv gegenüber hydrolytischer Spaltung der Bindung C(η-Ar)–P resistent, denn das ESR-Spektrum blieb unverändert, wenn bdpv in THF/5% H_2O gelöst, während 2 Wochen bei +60° aufbewahrt wurde.

Die Reaktivität eines π-koordinierten Benzolderivates scheint somit nicht allein durch die Bindung desselben an ein Übergangsmetall, sondern wesentlich durch die positive Ladung auf dem Zentralmetall beeinflußt zu werden – wahrschenlich dadurch, daß sie den nukleophilen Angriff von Solvensmolekülen erleichtert[13].

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unter Projekt Nr. 2.477.371 unterstützt. Wir danken der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, für mikroanalytische Arbeiten und der Firma Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main, für die Überlassung von *n*-Butyllithium.

Ch. Elschenbroich und F. Stohler

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel

Literatur

1 4. Mitteilung: Ch. Elschenbroich und F. Stohler, *Angew. Chem.*, im Druck.
2 a) E. O. Fischer und H. Brunner, *Z. Naturforsch. 16b* (1961) 406; b) *Chem. Ber. 95* (1962) 1999, c) *ibid. 98* (1965) 175.
3 Ch. Elschenbroich, Ref. 1 und frühere Mitteilungen der Reihe.
4 C. J. Groenenboom, H. J. de Liefde Meijer und F. Jellinek, *J. Organometal. Chem. 69* (1974) 235.
5 E. O. Fischer und S. Breitschaft, *Chem. Ber. 99* (1966) 2905.
6 Der Nachweis eines Ringwasserstoff/Alkalimetall-Austausches im Bis(benzol)vanadin(0) gelang bereits Fischer et al., jedoch konnten auf Grund der relativ unübersichtlichen Verhältnisse bei der Metallierung mit *n*-Amylnatrium definierte Produkte vorerst nicht erhalten werden. E. O. Fischer und E. Priebe, unveröffentlichte Ergebnisse; E. Priebe, Dissertation, Technische Hochschule München (1963).
7 Ch. Elschenbroich und F. Stohler, *J. Organometal. Chem. 67* (1974) C51.
8 E. O. Fischer und A. Reckziegel, *Chem. Ber. 94* (1961) 2204.
9 D. E. Bublitz und A. Baker, *J. Organometal. Chem. 9* (1967) 383.
10 K. H. Hausser, *Z. Naturforsch. 16a* (1961) 1190.
11 D. Kivelson, *J. Chem. Physics 33* (1960) 1094.
12 F. Gerson, G. Plattner, A. J. Ashe III und G. Maerkl, *Molec. Physics 28* (1974) 601.
13 Vgl. hierzu auch die überaus leicht ablaufende Verseifung der Esterfunktion in $[(H_3COOC-\eta\text{-}C_6H_5)(\eta\text{-}C_6H_6)Cr(I)]^+$, Ref. 2c).

Contribution à l'étude cristallographique des dérivés du ferrite bicalcique où le fer est substitué par le chrome, le scandium ou l'yttrium*

Summary

It is possible to replace certain amounts of the iron(III) in $Ca_2Fe_2O_5$ by aluminium(III), scandium(III), chromium(III), gallium(III) and yttrium(III). The lattice constants for these orthorhombic crystals are reported as a function of composition.

L'étude de la substitution progressive du fer dans le ferrite bicalcique par des métaux de transition (le chrome, le scandium ou l'yttrium) trivalents met en évidence trois nouvelles séries d'oxydes mixtes, leurs variations de paramètres et changement de symétrie de la maille cristalline et une distribution des ions métalliques substitués dans le réseau hôte. Dans ce cristal $Ca_2Fe_2O_5$ qui est de structure orthorhombique[1] du groupe spatial *Pnma*, une moitié du fer (Fe_I) est logée dans les octaèdres $Fe(III)O_6$ et l'autre (Fe_{II}) dans des tétraèdres $Fe(III)O_4$. Les sommets des tétraèdres et des octaèdres se joignent et le calcium (entouré de huit oxygènes) s'intercale entre les feuillets de tétraèdres et d'octaèdres.

L'aluminium et le gallium (mais à bien moindre degré l'indium) permettent une substitution[2,3,4] du fer plus poussée comparativement aux métaux de transition. Lorsque les ions ont la couche *d* partiellement occupée, il faut tenir compte des perturbations non-sphériques des ions d'oxygènes voisins. Aussi bien dans le modèle électrostatique du champ cristallin que dans le modèle de recouvrement angulaire[5,6] l'effet de l'entourage tétraédrique est $(-4/9)$ fois plus fort (de point de vue de séparation énergétique entre les deux et les trois orbitales *d*) que celui de l'entourage octaédrique. Cette influence constitue une contribution majeure à la sélectivité des sites octaédriques et tétraédriques des spinelles[7] pour certains ions $3d$.

Les paramètres cristallographiques et les valeurs du taux de substitution x dans $Ca_2Fe_{2-2x}M_{2x}O_5$ sont donnés dans le Tableau 1. Les rayons ioniques sont plus grands pour M = Sc (0.73 Å) et Y (0.89 Å) que pour Fe (0.64 Å) et marginalement plus petit pour M = Cr (0.63 Å). Dans la série M = Cr, les trois paramètres passent par une valeur minimale pour $x = 0.15$, et le volume V de la maille varie d'une façon parabolique. En ce qui concerne les séries M = Sc et Y extrêmement restreintes, il ne semble pas possible de mettre en évidence une loi générale en fonction du rayon ionique. Le système $3d^3(S = 3/2)$ est caractérisé par un rapport $(3 \cdot 0.4) / [(2 \cdot 4) / 15 - 8/45] = 1.200/0.3556$ entre la stabilisation par le champ des ligandes des sites octaédriques et tétraédriques avec les mêmes ligandes aux mêmes distances de l'ion central, ce qui pourrait expliquer l'occupation des sites octaédriques seuls pour M = Cr. Cette conclusion est en accord avec les résultats récents[8] aussi bien quand au taux de substitution que pour la distribution du chrome obtenus par l'effet Mössbauer.

La symétrie de la maille primitivement *Pnma* change en *Imma* dès les plus faibles valeurs de x dans les cas de M = Cr et Y, alors que dans le cas[4] M = Al, la symétrie *Pnma* évolue plus lentement vers *Imma*. Le changement de symétrie est déduit d'une étude des extinctions systématiques des réflexions $h + k + l = 2n + 1$ étant du aux légers déplacements d'atomes en position spéciale dans le groupe *Imma*.

Milica Conkic et Christian Klixbüll Jørgensen

Département de Chimie minérale et analytique
Université de Genève
CH-1211 Genève 4

Bibliographie

1 E.F. Bertaut, P. Blum et A. Sagnières, *Acta Crystallogr. 12* (1959) 149.
2 D.K. Smith, *Acta Crystallogr. 15* (1962) 1146.
3 M. Conkic, *C.R. Acad. Sci.* (Paris) *B 270* (1970) 1684.
4 M. Conkic, *C.R. Acad. Sci.* (Paris) *B 278* (1974) 1091.
5 C.K. Jørgensen, *J. Physique 26* (1965) 825.
6 C.K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1971.
7 J.D. Dunitz et L.E. Orgel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 2* (1960) 1.
8 J.C. Grenier, F. Menil, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *C.R. Acad. Sci.* (Paris) *C 277* (1973) 647.

Tableau 1. Variations de paramètres (en Å) et volume de la maille (Å^3) des composés $Ca_2(Fe_{1-x}Mx)_2O_5$ pour M = Cr, Sc, Y

x		a	b	c	V
0.00		5.428	14.760	5.600	448.66
0.02	Cr, Sc, Y	5.420, 5.433, 5.421	14.745, 14.741, 14.787	5.593, 5.597, 5.617	447.0, 448.3, 450.3
0.05	Cr, Sc, Y	5.409, 5.439, 5.464	14.705, 14.691, 14.825	5.583, 5.593, 5.607	444.1, 446.9, 454.2
0.075	Cr, Sc, Y	5.407, 5.439, 5.450	14.693, 14.733, 14.818	5.580, 5.593, 5.607	443.3, 448.2, 452.8
0.10	Cr, –, Y	5.405, –, 5.447	14.681, –, 14.807	5.578, –, 5.607	442.6, –, 452.3
0.15	Cr, –, –	5.404	14.662	5.569	441.3
0.20	Cr, –, –	5.415	14.701	5.578	444.0
0.25	Cr, –, –	5.417	14.713	5.579	444.6

* Reçu le 16 novembre 1974.

Vortragsreferate

Coordination chemistry symposium in honour of Professor G. Schwarzenbach*, ETH Zürich

August 27, 1974

Professor *Sten Ahland* (University of Lund, Sweden)

Present Stand and Future Prospects of Solution Studies within Coordination Chemistry

The present state of the complex chemistry in solution is the result of much arduous work. The growth of knowledge has by no means been an easy and painless process. It is instructive to recall at least some of the conceptual and practical difficulties that have had to be overcome.

First, which complexes are formed between metal ions and ligands in solution, i.e. which equilibria are to be considered and determined? It is found that in most cases the number of ligands coordinated to the metal ion increases with the ligand concentration until a final saturated complex is formed. Generally, several of the complexes formed consecutively in such a system coexist in appreciable amounts in the same solution which very much complicates the determination of their equilibrium constants. In other cases, polynuclear complexes containing more than one metal ion are formed, often several within a single system. Contrary to the mononuclear complexes, the polynuclear ones are generally not formed in a stepwise fashion. Instead certain structure, often cyclic ones, are highly preferred. These are often of a fairly high nuclearity which makes their separation and identification even more difficult.

In order to disentangle the complicated equilibria described, it is necessary to vary the concentrations of the reacting species within wide limits. The only practical possibility to arrive at meaningful equilibrium constants under such conditions is to keep the activity coefficients at least approximately constant. This is generally done by the use of a constant ionic medium which implies that the measurements are performed in the presence of a high concentration of a supposedly inert salt. If values of the equilibrium constant valid for the pure solvent are wanted, measurements are done at several salt concentrations and the zero values found by extrapolation.

To determine the manifold of equilibria met with, a large number of accurate methods of measurements have had to be developed. Especially the various potentiometric methods, often precise as well as fast, have been widely used. The glass electrode is probably the most used, and most useful, single tool so far available for equilibrium studies in solution. With the advent of modern spectrophotometers, measurements of light absorption has also become a principal method. Also methods based on distribution between two phases are very useful. Especially if the distribution is determined by means of radioactive tracers, these methods can be applied also to extremely dilute solutions.

Much is also demanded from the methods of calculation. The first methods applied successfully were graphical ones. These are still of value though computer methods have in recent years become increasingly important. In very complicated cases the latter ones are in practice indispensible.

As a result of the progress outlined above we are now in the position to determine the equilibria in almost any system of complexes. The important question will now rather be which systems to choose. It is certainly no longer motivated just to determine stability constants, the constants determined must be of significance in a wider context. The investigations should shed light on problems of structure and bonding, or they should involve novel species or reactions. The equilibrium measurements ought moreover to be connected with measurements of other important properties in order to be as useful as possible. In the following a few lines of research thought to be profitable from these points of view will be enumerated.

Equilibrium measurements involving ligands coordinating *via* the (at least in solution) not so usual donor atoms S, Se; P, As, Sb, have already given very interesting results. Such ligands are generally very selective, they strongly prefer metal ions at the end of the transition series, especially those of the electron configuration d^{10}. The affinity also increases very much with the polarizability of the metal ion. The bonds formed by these ligand are evidently of a markedly covalent character and only metal ions able to participate in such bonds are strongly coordinated. The selectivity can be further enhanced by building such donor atoms into chelate ligands which have specific steric demands on the metal ion. In this way it should be possible to arrive at sequestering agents of a hitherto unknown selectivity.

The vast majority of equilibrium measurements performed so far refer to aqueous solutions. This has of course been well motivated by the general importance of water as a solvent. On the other hand, water is a rather special solvent. It has an unusually high dielectric constant and, as important, forms strong solvates not only with metal ions but also with many ligands. Especially ligands capable to participate in hydrogen bonding are strongly solvated by water, as a typically protic solvent. In aprotic solvents where hydrogen bonds cannot be formed the tendency of such ligands to coordinate metal ions is therefore much stronger than in water. This means that many reactions which occur only to a small or even negligible extent in water may run practically to completion in an aprotic solvent. On the other hand, certain species which are so poorly solvated in water as to be virtually insoluble may be much more strongly solvated in an aprotic solvent and consequently soluble there. Good examples are the copper(I) halides, as well as the mercury(II) iodide which are all soluble in the aprotic solvent dimethylsulphoxide, the last one even to an astonishing degree (4.25 M). Also this phenomenon permits many investigations, and preparations, which cannot be performed in water. From such studies, a better understanding can also be gained about the nature of the solvation which is certainly a fundamental problem of solution chemistry.

Equilibrium measurements inform about the standard free energy change ΔG^0 of the complex formation reaction. The complex may be very strong, i.e. $\Delta G^0 \ll 0$, either because the reaction is very exothermic, i.e. $\Delta H^0 \ll 0$, or because it is accompanied by a large gain of entropy, i.e. $\Delta S^0 \gg 0$. In recent years, calorimetric measurements have shown that complexes with bonds of markedly covalent character are always formed in strongly exothermic reactions (are enthalpy controlled) while complexes held together mainly be electrostatic interactions owe their stability to a large entropy gain (are entropy controlled). These measurements refer almost exclusively to aqueous solutions. It can be foreseen that changes of solvent will strongly alter these conditions. Calorimetric studies of the heats of complex formations in non-aqueous solvents, especially aprotic ones, will therefore yield important information about the solvation of the various species present in solvents of different properties.

The topics mentioned, all referring to the determination of thermodynamic quantities, should only be regarded as examples. Other types of investigations, thermodynamic as well as non-thermodynamic, will certainly prove as profitable. Among the latter ones, especially the various spectroscopic methods, infrared, raman, nmr, esca etc, will certainly be able to provide much information which would otherwise not be obtainable. But also direct structural investigations of species in solution by means of X-ray diffraction methods will certainly be of great and increasing importance in the future.

Summarized by the author

* Vgl. "Gerold Schwarzenbach siebzigjährig" (*Chimia 28* [1974] 95).

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

86. Jahresversammlung vom 20. und 21. September 1974 in Zug

Hauptvorträge

B. Hoffmann (Institut für Physiologie an der Technischen Universität München, Freising-Weihenstephan)

Moderne Verfahren der Östrogenbestimmung und deren Anwendung für die Rückstandsproblematik

Neben den konventionellen biologischen und chemisch-physikalischen Methoden werden in letzter Zeit vermehrt neuentwickelte *biochemische* Verfahren zur Bestimmung von Östrogenen eingesetzt. Mit diesen Verfahren ist es erstmals möglich geworden, spezifische Östrogenmessungen im Pikogrammbereich (10^{-12}g) durchzuführen. Analytisch bisher nicht erfaßbare Bereiche, z.B. die Konzentrationen körpereigener Östrogene in Blutplasma und verschiedenen Geweben, sind dadurch zugänglich geworden. Bei diesen neuen Analysenmethoden handelt es sich ganz allgemein um «Proteinbindungsmethoden», wobei der Bindungsvorgang durch die Verwendung radioaktiv markierter Östrogene erfaßbar gemacht wird. Am besten bewährt hat sich bisher der Einsatz von Antikörpern als Bindungsprotein, was zu der Namengebung «*Radioimmunotest*» (RIA) geführt hat.

Speziell für Östrogene und andere Steroidhormone – die ja zur Gruppe der Haptene gehören – gilt, daß diese Verbindungen allein nicht antigen wirksam sind. Erst nach Koppelung mit einem hochmolekularen Komplex, z.B. einem Protein, kann eine Antikörperbildung induziert werden. Durch die Art der Koppelung zwischen Steroid und Protein wird die Spezifität der gebildeten Antikörper beeinflußt. Radioimmunologische Verfahren konnten bisher zur Bestimmung der wichtigsten körpereigenen Östrogene (Östradiol-17β, Östradiol-17α, Östron, Östriol) sowie zur Bestimmung einiger synthetischer Östrogene (Östradiolbenzoat, Stilbene) eingerichtet werden.

Mit Hilfe dieser Methoden ist es erstmals gelungen, exakte quantitative Daten über Östrogenkonzentrationen in verschiedenen Geweben östrogenbehandelter und unbehandelter Kälber zu erstellen. [Bekanntlich werden ja zur Mehrerzeugung von Kalb- und Rindfleisch östrogenhaltige Anabolika, teils legal geregelt (USA), meist jedoch unkontrolliert und illegal (Europa), eingesetzt.] In eigenen Untersuchungen konnte nur bei vorzeitiger Schlachtung und auch nur im Muskelgewebe ein erhöhter Östrogenwert gemessen werden, der mit nur etwa 5 ng/g Gewebe in der gleichen Größenordnung lag, wie sie unter physiologischen Bedingungen im Muskelgewebe gravider Rinder gefunden wird. Bei Einhaltung einer Wartezeit von 72 Tagen zeigten sich zwischen behandelten und unbehandelten Kälbern keine signifikanten Unterschiede mehr. Die in Muskel, Leber, Niere und Fett gemessenen Östrogenkonzentrationen schwankten zum Zeitpunkt der Schlachtung zwischen 0,011 und 0,275 ng/g Gewebe. Eine ausführliche Darstellung und Zitierung der Literatur ist in der Originalarbeit in einer der folgenden Ausgaben von *Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène* gegeben. Autoreferat

F. Alder (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen)

Das Strahlenrisiko in der Schweiz

Der Zusammenhang zwischen Strahlendosis und Strahlenrisiko ist relativ gut bekannt: Das «individuelle Risiko» beträgt etwa 10^{-4} pro rad. Das «genetische Risiko» nimmt um etwa 1% pro rad pro Generation zu. Wenn man vom unvermeidlichen natürlichen Untergrund absieht, ist das Strahlenrisiko in der Schweiz einzig auf dem medizinischen Sektor nennenswert. Hier kann es auch am besten gerechtfertigt werden. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß es ohne Einbuße eines Nutzens noch wesentlich reduziert werden könnte. Schließlich darf festgestellt werden, daß das Strahlenrisiko von den Behörden gut kontrolliert wird. Autoreferat

Kurzvorträge

H. U. Daepp (Schweizerischer Obstverband, Zug)

Qualitätsbeurteilung und analytische Probleme bei der Obstverwertung

Das Referat befaßt sich einleitend mit der gesetzlichen Neuregelung bei der Qualitätskontrolle von Obst. Demnach obliegt der amtlichen Lebensmittelkontrolle die Stichprobenkontrolle im Detailhandel, während sich der Schweizerische Obstverband mit der Instruktion des Fachpersonals auf allen Handels- und Kontrollstufen sowie der Qualitätsüberwachung bei den Lagerbetrieben, Verladern, Abpackbetrieben, Großabnehmern und auch an der Verkaufsfront befaßt. Bei den in Revision begriffenen Qualitätsnormen sollen vermehrt auch die inneren Werte der Früchte berücksichtigt und integriert werden.

Nach einem kurzen Überblick über die bisherige Entwicklung auf dem Gebiet der Technischen Obstverwertung wird speziell auf die Qualitätsförderung bei Obstsaftgetränken eingegangen. Das Laboratorium des Schweizerischen Obstverbandes kontrolliert regelmäßig die auf dem Markt befindlichen Apfelsäfte, Apfelweine und ähnliche Produkte bezüglich degustativer und analytischer Qualität. Aufgrund des Ergebnisses dieser Qualitätsbeurteilung werden die einzelnen Betriebe dann in fachlich-technischer Hinsicht beraten. Mit diesem Verfahren konnte bereits eine wesentliche Qualitätsverbesserung bei den aus Äpfeln und Birnen hergestellten Getränken erzielt werden.

Abschließend wird auf die Organisation und die Aktivitäten der Internationalen Fruchtsaftunion hingewiesen. Deren Wissenschaftlich-Technische Kommission hat bereits 13 Symposien und Arbeitstagungen organisiert und die Vorträge sowie die wichtigsten Schlußfolgerungen daraus in Buchform publiziert. Die Analysenkommission hat 47 Analysenmethoden für Fruchtsäfte geprüft und in Form eines Ringheftes herausgegeben. Sowohl die Symposiumsberichte als auch die Analysensammlung können beim Schweizerischen Obstverband, Baarerstraße 88, CH-6300 Zug 2, bezogen werden. Autoreferat

Ch. Schlatter (Institut für Veterinär-Physiologie an der Universität Zürich, Zürich)

Bedeutung der Umweltskontamination mit Blei für Mensch und Tier

Blei wird hauptsächlich aus folgenden Quellen aufgenommen:

1. Nahrung (200 bis 400 μg/Tag; davon werden 15 bis 30 μg aus dem Darm ins Blut absorbiert). Es fehlen vorläufig genügende Unterlagen zur Abschätzung des durch den Autoverkehr bedingten Beitrages zum durchschnittlichen Bleigehalt der Nahrung.
2. Trinkwasser: Selten mehr als 10 μg/l, also heute im Gegensatz zu früher nicht mehr von Bedeutung.
3. Luft: Aufnahme ins Blut von 5 bis 10 μg/Tag bei Luftgehalt von 1 bis 2 μg/m^3 (Stadtluft im Freien).
4. Bleilässige Geschirre: Im allgemeinen wohl nicht von großer Bedeutung, in speziellen Fällen jedoch sogar Ursache schwerer akuter Vergiftungen.
5. Farben: in Kontinentaleuropa wohl kaum schwerwiegendes Problem.
6. Straßenstaub: enthält mit 1000 bis 2000 ppm 10- bis 50mal mehr Blei als Erde.

Versuchs- und Nutztiere sind wahrscheinlich gegenüber Blei wesentlich weniger empfindlich als Menschen, ertragen sie doch 100 ppm Blei im Futter ohne Schaden, während beim Menschen längerdauernde tägliche Aufnahme von einigen ppm, also 10- bis 20mal mehr, als in der Nahrung vorhanden ist, zu Krankheitserscheinungen führen kann. Autoreferat

P. Hegersweiler (Kantonales Laboratorium, Basel)

Untersuchungen über die Blei- und Cadmiumabgabe in Geschirren

Namhafte Wissenschaftler sind der Meinung, daß die durchschnittliche Bleibelastung der Bevölkerung in den europäischen Ländern die äußerste Toleranzgrenze erreicht hat. Da im Artikel 453 der LMV die Abgabe von Blei, Cadmium und Zink, einzeln oder zusammen, auf 3 mg festgelegt ist, wurde von den Kantonschemikern der Schweiz vorgeschlagen, neue niedrigere Toleranzwerte festzusetzen und gleichzeitig diesen Artikel zu revidieren. Eine «Arbeitsgruppe Bleitoleranzen für Geschirr» befaßt sich deshalb unter dem Vorsitz des EGA, Bern, und der Beteiligung von Prof. Dr. Ch. Schlatter sowie fünf Kantonalen Laboratorien mit diesen komplexen Fragen.
Nachdem kurz die toxikologischen Probleme erläutert wurden, ergaben sich auf Grund verschiedener Überlegungen folgende Normenvorschläge für die Innenoberfläche:

Pb	Cd	Zn
0,5 mg/dm²	0,05 mg/dm²	

Damit die Größe einer chronischen Bleiaufnahme durch Geschirr noch besser abgeschätzt werden kann, hat die Arbeitsgruppe verschiedene Untersuchungen in die Wege geleitet. Nachdem ein Ringversuch zuerst bestätigte, daß alle Teilnehmer sowohl Blei als auch Cadmium mit genügender Genauigkeit bestimmen konnten, wurden zur Untermauerung der Überlegungen folgende Versuche durchgeführt (bis jetzt etwa 1500 Blei- und etwa 300 Cadmium-Analysen):

1. *Abklärung der Einheitlichkeit eines Geschirrs innerhalb der gleichen Charge*

Es wurde festgestellt, daß sich fast jede Qualität anders verhält. Neben Chargen mit kleinen Differenzen (Schwankungen der kleinsten und größten Abweichung vom Mittelwert: 0,6 bis 4,8%) gibt es solche mit großen Unterschieden (15,8 bis 445%). Es stellt sich deshalb die Frage, ob es nicht problematisch sei, nur eine Probe zu erheben und zu analysieren.
Als Gründe für die starken Differenzen wurden u.a. folgende Ursachen, welche zum Teil durch separate Versuche bestätigt wurden, aufgezählt:

1. Unregelmäßiger Auftrag des Dekors bzw. verschiedene Dicke der Glasur.
2. Unterschiedliche Einbrenndauer bzw. Höhe der Einbrenntemperatur.
3. Übertragung von Blei aus bleihaltigem Geschirr oder Ofen auf bleifreie Ware während des Einbrennens.
4. Katalytische Wirkung bestimmter Farbpigmente (z.B. Kupferoxid).

2. *Abklärung der Bleiabgabe bei Einwirkungszeiten von weniger und mehr als 24 Stunden* (1, 2, 5, 10, 24 Stunden, 2 bis 7 Tage)

Auch hier wurden zwischen den verschiedenen Sorten ein stark unterschiedliches Verhalten gefunden. Während bei einer Qualität nach etwa 5 Stunden praktisch alles Blei herausgelöst worden war, gab ein anderes Geschirr noch nach der siebenten 24stündigen Extraktion die gleiche Menge ab wie nach dem ersten Tag. Zwischen diesen beiden Extremfällen gibt es alle Übergänge.

3. *Einfluß einer Reinigung durch Abwaschmaschinen*

Es konnte bei bestimmten Geschirrsorten nach der Behandlung in der Abwaschmaschine im Gegensatz zu einer Spülung mit destilliertem Wasser eine deutlich bis stark erhöhte Bleiabgabe beobachtet werden, während bei anderen Qualitäten kein Unterschied gefunden wurde. Also auch hier große Variationen zwischen verschiedenen Geschirren.

4. *Abgabe von Cadmium*

In großen Zügen wurden die gleichen Gesetz- bzw. Unregelmäßigkeiten wie beim Blei gefunden. Eine Cadmiumabgabe trat jedoch weniger häufig auf, wobei im allgemeinen die Werte deutlich unter denjenigen der entsprechenden Bleimengen lagen.
Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen. Einerseits werden die begonnenen Versuche weitergeführt, andererseits noch neue Probleme in Angriff genommen. Autoreferat

E. Hauser (Eidgenössisches Veterinäramt, Bern)

Zur Wertbestimmung von Fleischwaren mittels chemischer Analyse, dargelegt am Beispiel Corned Beef verschiedener Herkunft

Wesentlicher Beurteilungsmaßstab zur Wertermittlung einer Fleischware ist ihr Magerfleischanteil. Der Standard-Anteil an Magerfleisch einer jeden Sorte kann durch Betrachtung einer großen Zahl von Bestimmungen im Rahmen einer Marktuntersuchung ermittelt werden. Es ist möglich, aus dem Sortenstandard Grenzwerte und daraus gesetzliche Mindestanforderungen abzuleiten. Am Beispiel Corned Beef südamerikanischer und europäischer Herkunft werden Beurteilungsgrundsätze, die durch die Parameter Wassergehalt, Fettgehalt, Gesamteiweißgehalt und Bindegewebseiweißgehalt bestimmt werden, dargelegt. Autoreferat

Helena Windemann und *U. Müller* (Kantonales Laboratorium, Bern)

Die Bestimmung von Cadmium im Tabak mittels AAS

Die Bestimmung von Cd in Tabak mittels Atomabsorptions-Spektrophotometrie ist mit großen Störmöglichkeiten verbunden. Insbesondere werden die trockene und nasse Veraschung sowie die Anwendung des Tieftemperatur-Plasma-Veraschungsgerätes diskutiert und die Cd-Bestimmung direkt in der Aschelösung jener im Methylisobutylketon-Extrakt des Cd-Dithizon-Komplexes gegenübergestellt. Im weiteren wurden die Cd-Gehalte verschiedener Tabaksorten tabelliert. Autoreferat

R. Aeschbach und *H. Neukom* (Institut für Lebensmittelwissenschaft ETH Z, Zürich)

Die Bildung von Dityrosin in Proteinen durch Oxidation von Tyrosinresten

Durch enzymatische Oxidation von Proteinen mit Peroxidase und Wasserstoffperoxid bei *p*H 9,5 tritt eine oxidative phenolische Kupplung der Tyrosinreste ein, wobei die Proteinlösungen zähflüssig oder gelartig werden. Das dabei entstehende Dityrosin konnte nach der Hydrolyse in verschiedenen pflanzlichen und tierischen Proteinen und in Enzymen nachgewiesen werden. Das gebildete Dityrosin ist auch für die starke UV-Fluoreszenz der Proteinlösungen, die nach der Oxidation auftritt, verantwortlich. Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

6. November 1974

Prof. Dr. *L. Horner* (Universität Mainz)

Über einige Probleme und Ergebnisse der präparativen Elektrochemie

Aus formaler Sicht sollten elektroaktive organische Substrate mit Hilfe der Elektrochemie in alle reaktiven Zwischenprodukte vom Carbanion bis Carboniumionen übergeführt werden können. Am Beispiel der Hydrodimerisierung von aktivierten Olefinen werden diejenigen Faktoren aufgezeigt, welche den Elektrodenprozeß beeinflussen können. Eingehend wird die Wirkung der Leitsalze analysiert. Aus präparativer und stereochemischer Sicht werden behandelt: die elektrochemische Spaltung quartärer Ammonium- und Phosphoniumsalze, die kathodische Hydrogenolyse von Sulfonen, Sulfonsäure- und Carbonsäureestern sowie von Sulfon- und Carbonamiden. Aus der Potentialabhängigkeit unterschiedlich substituierter Acylgruppen ist die gezielte Abspaltung von Schutzgruppen aus organischen Substraten möglich.
Am Beispiel des Ephedrins und seiner Substitutionsprodukte wird gezeigt, daß die elektrochemische Reduktion von prochiralen Carbonylsystemen, z.B. Acetophenon, asymmetrisch verläuft. Die höchste an diesem System beobachtete asymmetrische Induktion liegt zur Zeit bei etwa 20%. Aus diesem Befund können Rückschlüsse auf die «Struktur» der elektrischen Doppelschicht gezogen werden.
Die Abhängigkeit des Carbinol-Pinakol-Verhältnisses sowie der asymmetrischen Induktion von verschiedenen Faktoren wird aufgezeigt und diskutiert. Autoreferat

Die Schutzmaßnahmen in der chemischen Industrie gehen weit über das Gebiet der Verhütung und Bekämpfung von

Bränden

hinaus. Wir haben im folgenden nur diese Sparte und was ihr zukommt herausgegriffen. Ausführungen kompetenter Fachleute mögen beweisen, wie weitschichtig die Maßnahmen sind. Unter der Rubrik «unproduktiver Aufwand» müssen ganz erhebliche Investitionen gemacht werden. Wir glauben immer wieder feststellen zu können, daß bei den Verantwortlichen ein ganz besonders ausgeprägtes Pflichtbewußtsein, ja fast eine Art Idealismus herrscht. Ungeschicklichkeiten, in vielen Fällen auch Pech, kann unter diesen Voraussetzungen mit Erfolg die Stirne geboten werden.

Brandbekämpfung in Industrien



Von R. Aubry*

Man kann nicht von Brandbekämpfung in Industrien reden, ohne nicht gleichzeitig die beiden weiteren Glieder der Brandschutzkette, nämlich die Brandverhütung und die Alarmierung, zu streifen. Die Brandbekämpfung in Industriebauten unterscheidet sich im wesentlichen von einer solchen in anderen Gebäuden dadurch, daß diese sich stark auf die bereits schon getroffenen Brandverhütungsmaßnahmen und die Alarmierung abstützt. Die Angriffstaktik wird von diesen beiden Punkten sehr stark beeinflußt. Die Wahl der Löschmittel, die Festlegung der Rett- und Angriffswege sowie die Bestimmung der allgemeinen Angriffsrichtung werden von den Brandverhütungsmaßnahmen maßgebend beeinflußt. Nicht selten richtet sich, so lange natürlich kein Menschenleben bedroht ist, der Schwerpunkt eines Angriffs auf einzelne, für den Betrieb lebensnotwendige Anlagen und Einrichtungen, deren Ausfall eine ganze Fabrik für lange Zeit lahmlegen könnten (z. B. Energiezentralen, Vorratslager).

Aus diesen Gründen sei im folgenden von allen drei Gliedern der Brandschutzkette, der Brandverhütung, der Alarmierung und der eigentlichen Brandbekämpfun, die Rede.

1. Brandverhütung

1.1. Verantwortung

Diese liegt ausschließlich beim Betriebsinhaber oder bei der Betriebsleitung. Sie kann nicht delegiert werden. Fachleute der Feuerwehr oder Sicherheitsbeauftragte wirken im beratenden Sinne. Sie orientieren über Gefahren und schlagen organisatorische und technische Abwehrmaßnahmen vor. Sie wirken als Sprachrohr, sei es nach oben oder nach unten.

1.2 Gesetz

Die Betriebe müssen den gesetzlichen Bestimmungen nachleben. Dies können eidgenössische, kantonale oder kommunale Gesetze sein. Sie werden ausgegeben

vom Eidgenössischen Fabrikinspektorat,
der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt,
dem Kantonalen Amt für Gewerbe, Handel und Industrien,
der Kantonalen Feuerpolizei,
der Gebäudeversicherungsanstalt,
dem Amt für Gewässerschutz,
dem Amt für Lufthygiene,
den Gemeinden.

Sie betreffen hauptsächlich bauliche und organisatorische Maßnahmen. Von ihrer Erfüllung hängt auch eine erfolgversprechende Brandbekämpfung ab, z. B.

Schaffung von Brandabschnitten,
Erstellung von Rett- und Fluchtwegen,
Bereitstellung von Löschmitteln,
Überwachung.

* René Aubry, SANDOZ AG, Basel

1.3. Inspektionen

Eidgenössische und Kantonale Inspektorate inspizieren die Betriebe regelmäßig. Sie sorgen für die Einhaltung der gesetzlichen Bestimmungen und erteilen die Betriebsbewilligungen. Sie genehmigen Pläne und Baugesuche. Als nützlich erweisen sich auch betriebsinterne Inspektionen durch Organe der Feuerwehr oder von Sicherheitsbeauftragten.

1.4. Beratung

Eine gute Betriebsleitung läßt sich beraten. Hierfür können eidgenössische und kantonale Behörden gewonnen werden, und es stehen dafür auch private Institutionen, wie z.B. der Brandverhütungsdienst, zur Verfügung.
Ebenfalls ist es Pflicht der Feuerwehr, die Betriebsinhaber oder -leitung ständig über den neuesten Stand der Löschtechnik und Löschtaktik zu informieren.

1.5 Löschmittel

Die Bereitstellung der Löschmittel richtet sich nach der Besonderheit und der Art der Betriebe. Sie muß in genügender Art und Menge erfolgen. An Orten, wo eine erfolgversprechende Löschaktion nur unter schwerer Gefährdung der Einsatzkräfte erfolgen kann, sind automatische Löschanlagen zu installieren, z.B. Tankkeller, Hochspannungsanlagen usw.
In Industrien, wo Großereignisse die Löschwasserversorgung gefährden können, sind netzunabhängige Wasserbezugsorte einzurichten.

1.6 Instruktionen

Erfahrungsgemäß werden in der Industrie mehr als 90% aller Brände im Entstehungsstadium durch die Belegschaft mit den bereitgestellten Löschgeräten erfolgreich bekämpft. Instruktionen der Belegschaft in der Handhabung der Feuerlöschgeräte durch die Organe der Feuerwehr sind unerläßlich und sehr nutzbringend. Sie dürfen nie vernachlässigt werden; es bezahlte sich teuer! Zur Instruktion gehört auch die Orientierung über das allgemeine Verhalten im Brand- und Katastrophenfall (Kameradenhilfe, Fluchtwege, Meldewesen).

2. Alarmierung

2.1. Personal

Jeder Betriebsangehörige, der eine Gefahr erkennt, muß die Alarmeinrichtungen kennen und bedienen können. Diese sollen an sicheren Orten und gut sichtbar installiert sein. Dem Personal muß Gelegenheit geboten werden, die Alarmeinrichtungen übungshalber zu bedienen.

2.2 Wächter

Wachtpersonal, welches den Betrieb außerhalb der Arbeitszeit kontrolliert, ist besonders gut über die Alarmauslösung zu instruieren. Alarmorganisation und -vorschrift müssen schriftlich abgefaßt sein.

2.3. Automatische Melder

Besonders gefährdete und nicht überwachte Gebäude und Anlagen rüstet man vorteilhaft mit automatischen Alarmgebern aus. Diese Automaten müssen von Fall zu Fall den gegebenen Verhältnissen angepaßt und netzunabhängig installiert sein. Die Industrie bietet heute verschiedene Alarmgeber an, z.B.

- Elektronische Brandgasmelder,
- Elektronische Flammenmelder,
- Thermomaximal-Brandmelder,
- Thermodifferenzial-Brandmelder,

die teilweise in Kombination miteinander und zugleich als Auslöser von Löschautomaten (CO_2, Staub, Sprinkler) angewendet werden können.

2.4. Mittel

Es gibt Mittel für stillen oder lauten Alarm. Beide müssen die Auflage der Netzunabhängigkeit erfüllen.

Stille Mittel: Telefon,
Funk,
Personensuchanlage,
Weckerlinien.

Laute Mittel: Glocken,
Hörner,
Sirenen,
Fabrikpfeifen,
verschiedene Lärminstrumente.

Vor- und Nachteile von lautem und stillem Alarm sind vorsichtig gegeneinander abzuwägen.
Der Alarmübermittlung aus den Betrieben heraus, sei es zur Ortsfeuerwehr oder zu benachbarten Betriebsfeuerwehren, ist besondere Beachtung zu schenken.

2.5. Evakuierung

Industriegebäude, in welchen ein Ereignis stattfindet, sind organisiert zu evakuieren. Dabei ist die Kontrolle der Bestände außerhalb des Schadenobjektes von größter Wichtigkeit (Sammelplatzorganisation). Die Evakuierung muß von Zeit zu Zeit mit der ganzen Belegschaft geübt werden.

2.6. Sicherung

In den wenigsten Fällen kann bei einem Ereignis ein ganzes Industriegebäude stillgelegt werden. Es gibt Arbeitsprozesse, die nicht ohne weiteres unterbrochen werden können, ohne eine zusätzliche, sekundäre Gefahr zu bilden. Arbeitsplätze sollen so «gesichert» verlassen werden, daß möglichst keine Gefahr für Rett- und Löschmannschaften bestehen. Laufende, nicht abstellbare Maschinen sind unbedingt dem Einsatzleiter unverzüglich zu melden.

3. Brandbekämpfung

Für die Brandbekämpfung in der Industrie gibt es keine allgemein gültige, separate Regel. Sie wird ebenfalls

geleitet von der Devise: Retten, Halten, Löschen. Bedeutend anders ist die Brandbekämpfung lediglich hinsichtlich der Erhaltung von Sachwerten und der Einbeziehung von weiteren Gefahrenmomenten. Einsätze in Industrien haben gegenüber herkömmlichen Bränden Vor- und Nachteile.

3.1. Vorteile

3.1.1. *Zeit:* Bei richtiger Alarmorganisation ist die Zeit zwischen Alarmgebung und Einsatz der Rett-Lösch-Mannschaft sehr kurz. Außer den normalen Arbeitszeiten müssen die Bestände durch Schichtpersonal oder Pikettkommandierungen sichergestellt werden.

3.1.2. *Eigenkräfte:* Dort, wo keine eigenen Betriebsfeuerwehren gebildet sind, müssen allermindestens sogenannte Hausfeuerwehren organisiert sein. – Eigenkräfte sind sehr schnell, mit den Örtlichkeiten und den speziellen Einrichtungen vertraut und besitzen Erfahrung in der Bekämpfung von Spezialbränden. – Innerhalb der Betriebsfeuerwehren können Spezialisten ausgebildet werden (Energie, Maschinendienst, Handwerkerequipen usw.). Die Mittel der Eigenkräfte können den speziellen Bedürfnissen eines Betriebes angepaßt werden, ebenfalls die Ausbildung. Das Meldewesen von Belegschaft zu Feuerwehr und von Feuerwehr zu Betriebsleitung läßt sich festlegen und kann geübt werden. – Einsatz und Bedienung von stationären Löschanlagen sind den Betriebsfeuerwehren bekannt. – Ebenfalls bekannt sind Gefahren, die durch Sekundärereignisse entstehen können.

3.1.3. *Angriffspläne:* In Industrien lassen sich Angriffspläne gut anfertigen und sind im Ernstfall von großem Nutzen. Es sollen darauf eingetragen sein:

- bauliche Gestaltung,
- apparative Ausrüstung,
- Wasserbezugsorte,
- eingelagerte Güter,
- Kraftzentralen,
- Spezialräume,
- stationäre Löschanlagen.

3.1.4. *Mobile Löscher:* Die richtige Wahl und die zweckmäßige Plazierung sollen durch Organe der Feuerwehr erfolgen. Sie stehen in erster Linie den Belegschaften zur Bekämpfung von Entstehungsbränden, aber auch der Betriebsfeuerwehr bzw. der Hausfeuerwehr zur Verfügung. Ihre Funktionstüchtigkeit hängt von deren Wartung ab, eine Arbeit, die nur durch Verantwortliche der Feuerwehr erfolgen soll. Es ist vorteilhaft, sämtliche Löscher in sogenannten Löschposten zusammenzuziehen, und nach Möglichkeit diese Löschposten in allen Stockwerken am gleichen Ort und in gleicher Weise anzuordnen. Im Ernstfall soll kein vertikaler Transport von mobilen Löscher erfolgen.

3.1.5. *Stationäre Löschanlagen:* Stationäre Anlagen finden Einsatz als Objekt- oder Raumschutzanlagen. Der Zweck solcher Anlagen ist ihr automatischer oder handgesteuerter Einsatz an Orten, wo durch bauliche Gegebenheiten oder infolge großer Massierung von Brennstoffen (Hitze, Rauch) ein Vordringen von Löschkräften gar nicht möglich ist. Weitere bevorzugte Einsatzorte sind Kraftzentralen, Farbspritzkabinen, Laborkapellen, Mahl- und Mischbetriebe. Große Vorteile bringen im Einsatz auch die festverlegten Trockensteigleitungen für Wasser, Schaum oder Staub, welche durch die Einsatzkräfte wahlweise in Betrieb genommen werden können (Einspeisung aus sicheren Orten). Hinsichtlich Wartung gilt das gleiche wie bei den mobilen Löschern. Allergrößte Vorsicht ist beim Einsatz von CO_2-Anlagen, wegen der Erstickungsgefahr für die Einsatzkräfte, zu wahren. – Der Einsatz von stationären Löschanlagen beeinflußt weitgehend die Einsatzschwerpunkte und die allgemeine Angriffsrichtung der Löschmannschaften.

3.2. Nachteile

3.2.1. *Brennstoffe:* Feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe sind in Industrien meist in großer Vielfalt und großen Mengen vorhanden. – Bei Bränden in Industrien muß, neben den üblichen und bekannten Punkten einer Rekognoszierung, der Erkennung der am Brand schon beteiligten oder dem Feuer in gefährlicher Nähe sich befindenden Brennstoffe größte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Mögliche Brandausbreitungen sind nicht immer mit Sicherheit vorauszusehen, da mit Explosionen von Apparaturen, Druckgasflaschen, ja sogar mit Raumexplosionen gerechnet werden muß. Nirgends so wie in Industrieanlagen muß der Sicherheit für Rett- und Löschmannschaften allergrößte Beachtung geschenkt werden (Sekundärereignisse).

3.2.2. *Wahl der Löschmittel:* Die Wahl der richtigen Löschmittel wird bei jedem Industriebrand zum Hauptproblem. Dabei sind auch Kombinationen mit stationären Löscheinrichtungen zu beachten. Der Einsatz falscher Löschmittel kann bei diversen Bränden katastrophale Folgen haben (Wasser : Alkalimetall, Wasser : Leichtmetall, Wasser : Öle und Fette, Wasser : Lösungsmittel, Schaum : Alkohole, usw.). In der Chemie ist es für die Wahl der Löschmittel von Wichtigkeit, daß die chemische Seite des Löscheinsatzes einkalkuliert wird und daß physikalische Daten, wie z.B. Flammpunkt, Brennpunkt, Zündpunkt, Schmelzpunkt, Siedepunkt, berücksichtigt werden.

3.2.3. *Löschmittelmengen:* Diese müssen in großen Mengen bereitgestellt sein. Im Einsatz selbst sind, gleich wie z.B. bei Bränden in Wohnbauten, Folgeschäden durch große, unnötige Löschmittelmengen ebenfalls zu verhindern. Auch in der Industrie soll mit den Löschmitteln sparsam umgegangen werden, weniger wegen ihrer direkten Kosten, als vielmehr wegen der Schadenvergrößerung durch die Löschmittel selbst. Schwierig ist die Bereitstellung von Schaum, da dieser bei sehr langer Lagerung Zersetzungsgefahr ausgesetzt ist, was u.a. dessen Löschkraft bedenklich verringern kann. – Für

Großeinsätze von Staub und Schaum muß eine gute Nachbarhilfe organisiert sein.

3.2.4. *Rauch:* Bei Industriebränden kann Rauch in großen Mengen und in gefährlicher Art auftreten. Deshalb muß dem Gasschutzdienst besondere Beachtung geschenkt werden. Ebenfalls ist mit Ausbrüchen giftiger Gase und Dämpfe jederzeit zu rechnen. Nicht nur müssen in Industrien größere Gastrupps als in Ortsfeuerwehren unterhalten werden, sondern auch auf diesem Gebiet muß eine gute Nachbarhilfe organisiert werden. In Industrien kann es notwendig werden, daß für Rauchabzug gesorgt werden muß, bevor mit dem eigentlichen Löschangriff begonnen wird, selbst auf die Gefahr hin, daß das Brandgeschehen etwas intensiver wird (Ventilationen, Sturmventilationen, Rauchabzugsklappen usw.).

3.2.5. *Hitze:* Hier gilt praktisch das gleiche wie beim Kapitel Rauch, da das Brandvolumen meist sehr groß ist und enorme Thermik stattfindet (vgl. z.B. Papier gegen Benzin). Auch hier kann die Ventilierung von Brandräumen Erleichterung für die Rett- und Löschmannschaften bringen.

3.2.6. *Ventilationsanlagen:* Hauptsächlich in Industrien können Ventilations- und Klimaanlagen zu gefährlichen Feuerbreiten werden. Wenn auch ihre Funktionierung für den eventuellen Abzug von Rauch und Hitze willkommen sein kann, so bleiben sie dennoch für die Feuerwehr als Brandverbreiter gefährlich. Es ist sinnvoll, Notausschalter von Ventilations- und Klimaanlagen außerhalb der Gebäude zu verlegen, um dem Einsatzleiter damit zu ermöglichen, je nach Brandablauf diese von außen her außer Betrieb zu nehmen.

3.2.7. *Transportanlagen:* Transportanlagen, zu denen auch Personen- und Warenaufzugsanlagen gehören, können gefährliche Rauch-, Hitze- und Feuerausbreiter werden, weil sie Verbindungen zwischen einzelnen Gebäudeteilen sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung schaffen. – Die Überlegung, daß Aufzugsanlagen bei Ernstfalleinsätzen in großen Industriegebäuden gute Dienste für Verwundetentransport, Rettungsaktionen, Materialtransport usw. leisten können, und ferner noch die Tatsache, daß die elektrischen Leitungen in den Aufzugsschächten selbst, d.h. gegen das Gebäude, isoliert, installiert sind und demnach bei schweren Gebäudeschäden keine Gefahr für Rett- und Löschmannschaft bilden, führt zu folgendem Schluß: Der Stromanschluß für Aufzugsanlagen soll grundsätzlich *vor* Gebäudehauptschaltern erfolgen. Selbst wenn dann aus Gründen der Sicherheit (Gefährdung der Mannschaft durch defekte elektrische Leitungen) ein Gebäude spannungslos gemacht werden muß, können Aufzugsanlagen von der Feuerwehr weiterhin benützt werden. – Bei der Rekognoszierung von Schadenobjekten muß den Aufzugsanlagen Beachtung hinsichtlich eventuell eingeschlossener Personen geschenkt werden. Die Instruktion über die Notbedienung von Aufzugsanlagen darf bei keiner Betriebsfeuerwehr vernachlässigt werden.

3.2.8. *Sachwerte, Produktionsausfall:* Wenn Personen außer Gefahr sind, richtet sich bei Industriebränden der Hauptakzent des Angriffs auf die Erhaltung lebenswichtiger Elemente des Betriebes und nicht nur bloß auf die eigentliche Brandausbreitung. Dabei stehen nicht nur unbedingt finanzielle Gründe im Vordergrund, als vielmehr die Erhaltung solcher Apparate und Einrichtungen, die nicht ohne weiteres ersetzt oder einfach ab Lager erhältlich sind (Energiezentralen, Spezialapparaturen usw.). Es kann vorkommen, daß ein Einsatzleiter Schwerpunkte zur Erhaltung und Rettung wichtiger Anlagen machen muß, wenn das auch gegen das allgemeine Gesetz der Löschtaktik verstößt. Gleiches gilt für die Erhaltung solcher Rohmaterialien, von denen man weiß, daß sie auf Jahre hinaus nicht zu ersetzen sind.

Brand-Verhütungs-Dienst für Industrie und Gewerbe*

Der Brand-Verhütungs-Dienst für Industrie und Gewerbe (BVD) wurde 1944 von den Feuerversicherern und Spitzenverbänden von Handel und Industrie ins Leben gerufen. Seine Aufgabe besteht in der Beratung der Mitglieder in Fragen des Brandschutzes. Sein Anliegen ist es, den angeschlossenen Betrieben eine brandschutztechnische Beratung «nach Maß» zukommen zu lassen. Dazu stehen ihm ein Stab von rund 30 Ingenieuren und Technikern verschiedener Fachrichtungen sowie ein administrativer Dienst zur Verfügung.
Heute zählt der BVD über 1800 Mitglieder mit rund 2600 angeschlossenen Betrieben, darunter zahlreiche aus der chemischen, pharmazeutischen, Kunststoff-, Lack- und Lebensmittelindustrie.
Die wichtigsten Tätigkeitsgebiete des BVD lassen sich wie folgt umschreiben:

- Revisionen: Die angeschlossenen Betriebe werden in regelmäßigen Abständen systematisch auf Brandschutzmängel untersucht. Das Ergebnis mit Sanierungsvorschlägen wird schriftlich festgehalten.
- Beratungen: In allen Fragen des Brandschutzes, wie sie bei der Projektierung von Neu- und Umbauten, Beurteilung von Produktionseinrichtungen, Beschaffung von Brandschutzanlagen und Organisation der betriebseigenen Löschhilfe auftreten, können die Mitglieder eine Beratung anfordern.

* Brand-Verhütungs-Dienst für Industrie und Gewerbe
Nüschelerstraße 45, 8001 Zürich

- Instruktion: In besonderen Kursen instruiert der BVD die von den Betrieben eingesetzten Sicherheitsbeauftragten. Weiter werden in den Betrieben auf Wunsch Experimental- und Filmvorträge durchgeführt. Seit einigen Jahren werden in einer Ganztagesschule in mehrwöchigen Kursen Brandschutzfachleute für Industrie und Versicherungen ausgebildet.
- Weitere Aufgaben: Der BVD fungiert als Vertrauensstelle der Feuerversicherer für automatische Brandmelde- und Sprinkleranlagen. Weiter arbeitet er in Fachkommissionen schweizerischer und ausländischer Organisationen mit. Dank seiner Erfahrung ist er in der Lage, brandschutztechnische Gutachten zu erstellen. Das Ingenieurbüro des BVD führt auch für Nichtmitglieder Arbeiten im Auftragsverhältnis durch. – Mit ähnlichen Organisationen im Ausland wird ein enger Kontakt unterhalten.

Der nachfolgende Artikel über stationäre Löschanlagen von Dr. E. Bamert, Direktor des BVD, bringt einige allgemeine Überlegungen zu diesem Thema, Überlegungen, die aber auch für den chemischen Betrieb gelten. Löschanlagen sind kein Ersatz für fehlende bauliche oder betriebliche Maßnahmen, doch vermögen sie in zahlreichen Fällen ein sonst nicht tragbares Risiko auf ein vernünftiges Maß zu reduzieren.

Stationäre Löschanlagen

Von E. Bamert*

1. Allgemeines

1.1 *Begriffe*

Stationäre Löschanlagen sind festinstallierte Einrichtungen, die es ermöglichen, im Brandfalle ein geeignetes Löschmittel unmittelbar am Ort des Brandherdes zum Einsatz zu bringen. Die Auslösung solcher Anlagen erfolgt selbsttätig oder durch eine manuelle Fernauslösung. Eine stationäre Löschanlage besteht im wesentlichen aus den folgenden Elementen:

- Löschmittelreserve,
- Verteilsystem, sofern das Löschmittel nicht direkt am Ort des Einsatzes bereitgestellt werden kann,
- Ausströmdüsen,
- Auslösemechanismus.

Bei automatischen, stationären Löschanlagen erfolgen Branderkennung, Auslösen der Löschung und Meldung des Brandausbruchs an eine Alarmstelle ohne irgendwelches menschliches Dazutun. Die Aufgabe der Branderkennung übernehmen dabei entweder auf Rauch, Wärme oder andere Brandkenngrößen ansprechende elektrische bzw. mechanisch-elektrische Systeme (Brandmeldeanlagen) oder aber normalerweise bei einer bestimmten Temperaturschwelle ansprechende, rein mechanische Systeme, wie z. B. Schmelzlotsicherungen.
Bei *nicht-automatischen Löschanlagen* bildet die Brandentdeckung normalerweise den größten Unsicherheitsfaktor. Man kann aber auch hier die Brandentdeckung mit Hilfe einer Brandmeldeanlage automatisieren, wobei es dann Sache der Betriebs- oder Löschkräfte ist, zu entscheiden, ob die vorhandene Löschanlage auszulösen ist.

* Dr. E. Bamert, dipl. Bau-Ing. ETH
Direktor des Brand-Verhütungs-Dienstes für Industrie und Gewerbe
Nüschelerstraße 45, 8001 Zürich

Besteht die Notwendigkeit zur Installation einer stationären Löschanlage und ist man darauf angewiesen, daß diese im Brandfall unter allen Umständen frühzeitig genug zum Einsatz kommt, so muß die Auslösung selbsttätig erfolgen. Bei einigen Systemen von automatischen Löschanlagen kann es zweckmäßig sein, eine manuelle und selbsttätige Auslösung, gegebenenfalls umschaltbar, vorzusehen.
Hinsichtlich des Schutzumfanges einer automatischen, stationären Löschanlage unterscheidet man zwischen

- Vollschutz und
- Partialschutz.

Der sogenannte *Vollschutz* liegt vor, wenn eine automatische, stationäre Löschanlage alle Räumlichkeiten eines Gebäudes, mit Ausnahme einzelner, in den diesbezüglichen Vorschriften umschriebener Brandabschnitte mit vernachlässigbar kleiner Brandbelastung erfaßt. Demgegenüber verwendet man die Bezeichnung *Partialschutz* für eine Installation, welche lediglich einzelne besonders feuergefährliche Brandabschnitte schützt.
Je nachdem, ob ein ganzer Raum bzw. ein ganzer Brandabschnitt, ein Teilbereich eines Brandabschnittes oder lediglich ein sich darin befindliches, besonders brandgefährliches oder besonders schützenswertes Objekt in den Wirkungsbereich der Anlage einbezogen wird, spricht man im weitern von

- Raumschutz,
- Bereichs- oder Zonenschutz und
- Objektschutz.

Raumschutz- und Objektschutz- bzw. Zonenschutzanlagen lassen sich auch kombiniert verwenden. Wesentlich ist, daß zwischen den Begriffen Raumschutz und Objektschutz unterschieden wird. Der Zonenschutz bildet eine Ausnahme. Er kommt beispielsweise dort zur Anwendung, wo in einem bestimmten Bereich brennbare Flüssigkeiten auslaufen können. Objektschutzanlagen werden z. B. installiert in Trafos, Generatoren, Papierfabrikationsmaschinen, Flugzeugtriebwerke, Druckereimaschinen.

1.2 *Löschmittel – Löschanlagen*

Grundsätzlich können alle bekannten Löschmittel in stationären Anlagen zum Einsatz kommen. Aus wirtschaftlichen Gründen und weil ein größerer Schaden durch die Löschaktion vermieden werden soll, stehen hier die Löschmittel Wasser, in besonderen Fällen Kohlendioxid und neuerdings die sogenannten Halone eindeutig im Vordergrund. Stationäre Schaumlöschanlagen werden fast ausschließlich nur für den Schutz von Tankanlagen oder etwa in großen Flugzeughangars verwendet. Stationäre Löschstaubanlagen sind vornehmlich als Kleinanlagen, z.B. für den Schutz geschlossener Zellen für die Verarbeitung radioaktiven Materials, erstellt worden. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die möglichen Einsatzarten der verschiedenen Löschmittel in stationären Anlagen.

Alle diese Anlagen eignen sich grundsätzlich sowohl für den Objektschutz als auch für den Raumschutz. Aus Gründen der Personengefährdung kommt der Vollschutz eines Gebäudes mit einer stationären CO_2-Anlage kaum in Frage, und aus Kostengründen fällt auch die Anwendung der Halone für diese Einsatzart heute noch außer Betracht.

Eine Sonderstellung nehmen Sprinkleranlagen ein. Bei diesen in der Regel für den Voll- oder Partialschutz von Gebäuden ausgelegten Anlagen öffnen sich im Brandfall nur die im Brandbereich gelegenen Düsen. Von der Wirkung und vom begrenzten Löschmitteleinsatz aus betrachtet bieten Sprinkleranlagen die Vorteile von Objektschutzanlagen, ohne deren Nachteil aufzuweisen, daß der Wirkungsbereich sich auf einzelne vorbestimmte Objekte beschränkt.

1.3 *Typische Anwendungen stationärer, automatischer Löschanlagen*

Der Erfolg einer Löschaktion ist in erster Linie und fast ausschließlich abhängig vom Einflußfaktor Zeit. Dort, wo es darauf ankommt, daß eine Löschaktion mit leistungsfähigen Mitteln im Anfangsstadium eines Brandes einsetzt, weil

a) infolge der Gefahr einer raschen Brandausbreitung
   - Menschenleben auf dem Spiele stehen (Warenhäuser, Shopping-Centers),
   - große Sachwerte zerstört werden können (Lagerhäuser, großflächige und großräumige Industrieanlagen),

b) sehr hohe, auf Brandeinwirkungen empfindliche Wertkonzentrationen vorliegen (Großcomputeranlagen),

c) ein rascher Löschangriff durch menschliche Löschkräfte mit einiger Wahrscheinlichkeit nicht möglich ist, insbesondere bei
   - der Gefahr giftiger Zersetzungsprodukte (Chemikalienlager, Kunststoffe),
   - dem Vorliegen stark qualmbildender Stoffe (Gummiverarbeitung, Lagerung),
   - großen Anmarschwegen der Löschkräfte,

muß zum Hilfsmittel der Automatisierung des Löschbeginns gegriffen werden.

1.4 *Wirkungsweise der automatischen, stationären Löschanlage*

In der nachstehenden Skizze, die stark schematisiert den Temperatur-Zeit-Verlauf eines Brandes wiedergibt, lassen sich folgende Phasen unterscheiden:

t_0 : Entzündung: Flammen sichtbar,

t_a : Anlaufphase, «Entstehungsbrand», Zeit zwischen Entzündung und örtlich voll entwickelten Flammen,

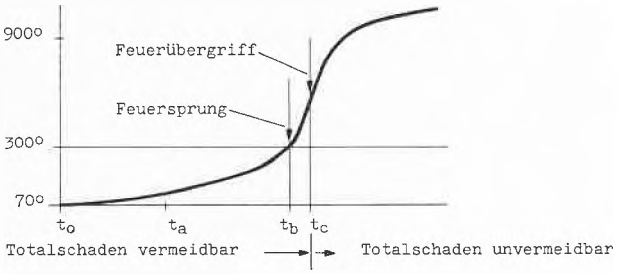
t_b : Zeit zwischen Entzündung und Eintritt des Feuersprungs (rasche vertikale Brandausbreitung),

t_c : Zeit zwischen Entzündung und Eintritt des Feuerübergriffs (Flash-over = rasche horizontale Brandausbreitung).

t_1 : Beginn der Löschaktion,

$t_1 < t_c$: Größerer Schaden vermeidbar.

$t_1 > t_c$: Groß- bzw. Totalschaden im betroffenen Brandabschnitt unvermeidbar. Der Feuerwehr verbleibt in der Regel nur noch die Aufgabe des Schutzes der Umgebung.



Einige Richtwerte für t_c:

– Warenhaus	5 bis 10 min,
– Büro, Wohnung	20 bis 30 min,
– Ölgetränkte Holzböden in einer Fabrik	1 bis 2 min,
– Brennbare Flüssigkeiten	weniger als 1 min,
– Hochregallager	2 bis 3 min.

Eine automatische Löschanlage braucht und kann nicht in jedem Falle derart bemessen sein, daß sie ein Feuer selbständig zu löschen vermag. Es genügt, wenn diese Anlage in der Lage ist, während genügend langer Zeit einen Brand zu kontrollieren, d.h. den Eintritt des Feuerübergriffs mit Sicherheit zu verhindern.

Unter allen erwähnten automatischen Löschanlagen nimmt die Sprinkleranlage eine dominierende Stellung ein. Es wird deshalb im folgenden etwas eingehender auf dieses System eingegangen. Einige weitere Ausführungen gelten stationären CO_2-Anlagen und den in letzter Zeit in vermehrtem Maße ins Blickfeld gerückten stationären Halon-Anlagen.

2. Aufbau und Wirkungsweise von Sprinkleranlagen

2.1 *Definitionen*

Bei Sprinkleranlagen wird das Löschwasser durch ein festverlegtes Leitungsnetz zu den in einem bestimmten

	Auslösung automatisch	manuell	Vollschutz	Raum (Partial-)schutz	Zonenschutz	Objektschutz
Wasser:						
Sprinkleranlage	*		*	*	*	*
– Deluge-Anlage	*	*	(*)	*	*	*
– Sprühflutanlage	–	*	(*)	*	*	*
– Schaumlöschanlage	*	*	(*)	*	*	*
Gase:						
– CO_2-Anlage	*	*		*		*
– Halon-Anlage	*	*		*		*
Staublöschanlage	*	*		(*)	(*)	*

(*) In der Regel nicht empfehlenswert.

Rasterabstand montierten, vorerst geschlossenen Düsen, den «Sprinklerköpfen», gebracht. Eine genügende Löschmittelmenge steht unmittelbar über jedem an beliebiger Stelle des Raumes ausbrechenden Feuer dauernd bereit.

Ein Sprinklerkopf öffnet sich nur, wenn er auf seine Ansprechtemperatur erwärmt wird. Letztere liegt normalerweise bei etwa 70 °C. Je nach den herrschenden Betriebstemperaturen können Sprinkler mit Ansprechtemperaturen von rund 100 °C, 145 °C und 180 °C, in Extremfällen bis 250 °C verwendet werden.

Im Brandfall öffnen sich nur die dem Brandherd zunächst gelegenen Köpfe, während die weiter entfernt liegenden nur bei einer eventuellen Weiterausbreitung des Brandes in Funktion treten. Laut einer USA-Statistik, auf die später nochmals eingegangen wird, kann in einem Drittel aller Fälle damit gerechnet werden, daß ein einziger geöffneter Kopf das Feuer kontrolliert oder löscht, und in zwei Dritteln aller Brandfälle öffnen sich weniger als 3 bis 4 Sprinkler. Diese Wirkungsweise unterscheidet sich ganz wesentlich von den bei uns vielerorts viel besser bekannten sogenannten Sprühflut- und «Deluge»-Anlagen, bei denen jeweils ein ganzes Düsenfeld von einem entweder von Hand oder mittels Detektor («Pilot-System») automatisch betätigten Wasserschieber aus gleichzeitig in Betrieb gesetzt wird.

2.2 *Sprinklerdüse*

Die Sprinklerdüse, oder kurz auch «Sprinkler» genannt, besteht im Prinzip aus einer Düse und dem Verschluß, der durch das zwischen ihm und dem Bügel angeordnete Sperrelement in seiner Schließstellung gehalten wird. Fällt dieses weg, so wird der Verschluß durch den Wasserdruck weggestoßen, das Löschwasser strömt aus, prallt auf den Sprühteller und wird von dort in Form eines ziemlich gleichmäßigen «Regenkegels» über dem Brandherd verteilt.

2.3 *Löschvorgang*

Ein offener Sprinkler gibt je nach der dem Gefährdungsgrad des Betriebs angepaßten Bemessung von Düsengröße und Wasserdruck etwa 45 bis 150 Liter Wasser pro Minute ab. Bei mittlerer Gefährdung beträgt die rechnerische Wassermenge 60 l/min, und die Bodenfläche, die eine einzelne Sprinklerdüse zu «beherrschen» vermag, beträgt 12 m², was einem Wirkungskreis von etwa 4 m Durchmesser entspricht. Bei einer Wasserabgabe von 60 l/min ergibt dies eine Wasserleistung von 5 l/m² min, das sind 5 mm Wasser/min im Wirkungsbereich des oder der geöffneten Sprinkler. Wegen ihrer Brenneigenschaften oder der Art ihrer Stapelung schwer zu löschende Güter erfordern höhere Wasserleistungen, in Extremfällen bis zu 30 l/m² min.

Die Wirkung eines Sprinklers kann bezüglich Löschkraft etwa mit jener des Sprühstrahles eines Kleinhydranten verglichen werden. Der Sprinkler hat jedoch den Vorteil, daß er das Löschwasser senkrecht von oben nach unten direkt auf den Brandherd bringt. Mit dem Strahlrohr muß es aus mehr oder weniger horizontaler Richtung aufgebracht werden, wobei es teilweise unwirksam in der Umgebung verspritzt. Vergleicht man auf rein theoretischer Basis die Löschleistung eines mittleren Strahlrohres mit derjenigen einer Sprinklerdüse, wobei beim Sprinkler angenommen wird, daß 50 % des Wassers verdampfen, so ergibt sich folgendes Bild:

	Strahlrohr	*Sprinkler*
Wasserleistung	300 l/min	60 l/min
Kühlwirkung durch Erwärmung des Wassers	10 °/l	50 % auf
– bzw. Verdampfen des Wassers	–	100 °C
Wärmeentzug	10 kcal/l	500 kcal/l
Totaler Wärmeentzug pro Zeiteinheit	3000 kcal/min	15000 kcal/min

Es ergibt sich somit für den Sprinkler bei einer 5mal kleineren Wasserleistung eine gut 5mal höhere Löschleistung. Dieser Vergleich ist wohl etwas theoretisch. In der Praxis spielen eine Vielzahl weiterer Einflußfaktoren mit. Diese Gegenüberstellung erklärt aber doch weitgehend die überragende Wirksamkeit derartiger Löscheinrichtungen. Als Vorteile kommen hinzu, daß der Sprinkler seine Aufgabe auch unter der Einwirkung von giftigen und sichtbehindernden Zersetzungsprodukten (Qualm) und aus optimaler Stellung auch an unzugänglichen Orten zu erfüllen vermag.

2.4 *Aufbau von Sprinkleranlagen*

Eine Sprinkleranlage kann an die öffentliche Wasserversorgung (Hydrantennetz), an ein überhöhtes oder ebenerdiges Wasserreservoir mit Pumpstation angeschlossen werden. In vielen Fällen wird die Anlage primär aus einem unter Luftdruck stehenden Tank gespiesen. Vor dem Alarmventil passiert das Wasser einen Hauptschieber, durch den die Anlage z. B. nach erfolgter Löschung oder zu Reparaturzwecken abgetrennt werden kann. Bei Anschluß an die öffentliche Wasserversorgung ist in der Regel auch ein Rückschlagventil erforderlich, damit kein abgestandenes Wasser aus der Anlage in die Versorgung zurückfließen kann.

Beim Ansprechen eines Sprinklerkopfes wird gleichzeitig auch Alarm ausgelöst. Das Branderkennungssystem arbeitet nach dem Grenztemperaturprinzip (Maximalmelder).

Man unterscheidet nach dem *Naßsystem* und nach dem *Trockensystem* arbeitende Sprinkleranlagen. Das Naßsystem, bei welchem das Rohrnetz bis an die Sprinkler mit Wasser gefüllt ist, soll in allen Räumen angewendet werden, in denen keine Frostgefahr besteht.

2.5 *Funktionssicherheit*

Dank dem einfachen Wirkungsprinzip, der technischen Vollkommenheit der heute erhältlichen Armaturen und der jahrzehntelangen Erfahrung – in den USA werden Sprinkleranlagen seit etwa 1880 gebaut – besitzen wir im Sprinklerschutz ein sehr geeignetes Mittel, um hohen Brandrisiken in den Industriebetrieben wirksam zu begegnen. Wie zuverlässig diese Anlagen arbeiten, geht beispielsweise aus der Sprinklerstatistik der USA hervor. Von 1925 bis 1964 wurden insgesamt 75290 Brandfälle in gesprinklerten Objekten statistisch erfaßt. In rund 96% aller Fälle wurde das Feuer durch die Anlage entweder vollständig gelöscht oder unter Kontrolle gehalten. Unbefriedigende Resultate wurden lediglich bei den restlichen 4% verzeichnet. Sie waren hauptsächlich auf geschlossene Hauptschieber, ungenügende Wasserzufuhr, Anlagedefekte und besonders in früheren Jahren auf ein fehlerhaftes Verhalten der am Brandherd eintreffenden Löschkräfte zurückzuführen. Um einen vermeintlichen allzu großen Löschwasserschaden zu vermeiden, wurde die Sprinkleranlage manchmal abgestellt, bevor die eigene Einsatzbereitschaft zum Löschen erstellt war. Einige katastrophale Großbrände waren die Folge.

Heute ist es so, daß gerade die amerikanischen Feuerwehren die Sprinkleranlage als ihre beste Unterstützung im Kampf gegen das Feuer betrachten. Die automatische Löschanlage gibt ihr die nötige Zeit, den Brandplatz zu erreichen, die Brandlage zu erkunden, die Löschbereitschaft zu erstellen, während der die geöffneten Sprinkler bei den heutigen modernen, richtig berechneten und in ihrer Funktionsbereitschaft elektrisch überwachten Anlagen mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit verhindern, daß es zum gefürchteten «Flash-over» kommt.

In den USA wird heute alles daran gesetzt, auch die Versagerquote von 4% – es handelt sich hier schließlich in vielen Fällen um Totalschäden – zu eliminieren. Bei bedeutenden Anlagen überwacht heute ein elektrisches System Wasserdruck, Reservoirinhalt und Stellung der Hauptschieber.

2.6 *Wirtschaftlichkeitsfragen*

In Erkenntnis der mittels Sprinkleranlagen erzielbaren erheblichen Verminderung des Brandrisikos gewähren die privaten und einige öffentlich-rechtliche Feuerversicherer namhafte Sprinklerrabatte. Die meisten kantonalen Gebäudeversicherungsanstalten subventionieren überdies freiwillig erstellte Anlagen. Durch die Prämienvergünstigungen lassen sich die nach Abzug der Subvention verbleibenden Anlagekosten, insbesondere bei Objekten, die mit hohen Prämiensätzen belegt sind, meistens auf interessante Weise amortisieren, auch wenn man die Kosten für die Wartung und den Unterhalt berücksichtigt.

Die Festigkeit von Stahlkonstruktionen nimmt bei Temperaturen über etwa 450 °C rasch ab. In sprinklergeschützten Stahlbauten, insbesondere Industriehallen, kann auch bei Brandbelastungen über 15 kg Holz/m² von der relativ teuren und auch technisch oft schwer realisierbaren Verkleidung der Tragelemente abgesehen werden. Die Sprinkler erfüllen nicht nur die Aufgabe des Löschens, sondern auch des Kühlens der Bauteile. Die aktiv schützende Sprinkleranlage kommt oft nur wenig oder überhaupt nicht teurer zu stehen als der lediglich passive Schutz einer wärmeisolierenden Verkleidung.

3. Stationäre CO_2-Anlagen

3.1 *Anwendungen*

Kohlendioxid (CO_2), in stationären Löschanlagen eingesetzt, eignet sich zur Bekämpfung der verschiedensten Brandklassen, mit Ausnahme von Metallbränden und von Bränden, bei denen Stoffe beteiligt sind, die in der Hitze selbst Sauerstoff abgeben (z. B. Nitrocellulose). Die hauptsächlichste Anwendung besteht im Schutze von geschlossenen Räumen, Anlagen und Einrichtungen, in denen brennbare Flüssigkeiten gelagert oder verarbeitet werden. Der Löschvorgang kommt zustande, indem das Kohlendioxid eine gewisse Zeit lang eine inerte Atmosphäre um den Brandherd bzw. über der Flüssigkeitsoberfläche schafft.

Weil CO_2 elektrisch nichtleitend ist, wird es auch sehr häufig in elektrischen Anlagen und Einrichtungen, wie Verteil- und Schaltkasten, Steueranlagen u. dgl., eingesetzt. Als ausschlaggebender Vorteil kommt hinzu, daß dieses Löschmittel keinerlei Rückstände hinterläßt und selbst auch keine direkten korrosiven Wirkungen ausübt. Indirekte Korrosionen in geringem Maße wegen örtlichen Abkühlungs- und Kondensationseffekten sind trotzdem möglich.

Die «Sauberkeit» dieses Löschmittels läßt seine Verwendung in Räumen mit hohen Wertkonzentrationen, wie Computeranlagen, Archivräume für Datenträger, Steuerungsanlagen für Produktionsprozesse u. dgl., zu. CO_2 besitzt den weiteren Vorteil, daß es durch seinen eigenen Druck durch Leitungen und Düsen ausströmt und daß es als Gas alle Brandzonen im Wirkungsbereich der Anlage erfassen kann.

3.2 *Personengefährdung*

Bei stationären CO_2-Raumschutzanlagen muß vor der Auslösung immer eine akustische und optische Warnung erfolgen, damit die sich im Raume befindenden Personen in Sicherheit begeben können. Die SUVA schreibt eine Vorwarnzeit von 30 Sekunden vor.

3.3 *Löschmittelkonzentrationen*

CO_2 ist schwerer als Luft, und die erforderliche Löschmittelkonzentration ist davon abhängig, wie weit das CO_2 vom Brandherd abfließen kann, bzw. von heißen Brandgasen, besonders beim Objektschutz, weggetragen wird.

Man rechnet, daß bei geringem Löschmittelverlust pro m^3 Raum 1 kg CO_2 genügt. Bei Räumen mit großen Öffnungen, wie Fenster, Klimakanäle usw., müssen größere Mengen bis etwa 1,5 kg/m^3 Raum und bei offenen Objekten etwa 2 kg/m^3 zu schützendem Raum eingesetzt werden.

Zur Vermeidung einer übermäßig großen Löschmittelreserve empfiehlt es sich, Öffnungen wie Zugänge, Lüftungsklappen, Klimakanäle usw. – durch die das Gas abströmen könnte – mittels der BM-Anlage selbsttätig zu schließen.

4. Stationäre Halon-Löschanlagen

4.1 *Eigenschaften der Halone*

Von den verschiedenen, seit Jahren bekannten und teilweise eigens für Löschzwecke in Militärfahrzeugen und Flugzeugen entwickelten halogenierten Kohlenwasserstoffen eignen sich für den Einsatz in stationären Objekt- oder Raumschutzanlagen:

Halon 1211 Difluorchlorbrommethan CF_2ClBr
und
Halon 1301 Trifluorbrommethan CF_3Br

Es handelt sich bei diesen Löschmitteln um «saubere», d.h. praktisch rückstandsfreie, bei Raumtemperaturen und Atmosphärendruck gasförmige Medien, die sich verhältnismäßig problemlos zur Verteilung im gewünschten Wirkungsbereich bringen lassen.

Wesentlichster Vorteil der Halone ist die auf das Gewicht und Lagervolumen bezogene außergewöhnlich große Löschwirkung. Nachteilig ist der ziemlich hohe Preis der beiden Löschmittel und eine gewisse toxische und korrosive Wirkung der in der Brandhitze zersetzten Halonmengen.

Für einen sicheren Löscherfolg muß die erforderliche Löschmittelkonzentration nicht nur aufgebaut, sondern während einer gewissen Einwirkzeit auch aufrechterhalten bleiben. Brände mit tiefsitzenden Gluten benötigen bei der angegebenen minimalen Löschmittelmenge sehr lange Einwirkzeiten. Sofern mit Glutbränden zu rechnen ist, sollte das zu schützende Objekt deshalb nach außen einen möglichst dichten Abschluß aufweisen.

Eine rasche Löschung ist auch bei Glutbränden möglich, nur sind dann wesentlich größere Halon-Konzentrationen von bis zu 20 Volumprozenten und mehr erforderlich, und das Löschmittel muß die Gluten in flüssiger Form erreichen und benetzen. Raumschutzanlagen sind deshalb in solchen Fällen aus wirtschaftlichen Gründen Grenzen gesetzt.

Die nachstehende Tabelle enthält einige physikalische Eigenschaften der beiden Löschmittel:

Halon Nr.	Zustand unter Druck	Dampfdruck bei 20 °C	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Vol-% für Löschung[1]
1211	flüssig	2,5 kg/cm²	− 4 °C	1,83	9,3 %
1301	flüssig	14,6 kg/cm²	− 58 °C	1,58	6,1 %

[1] Minimale Konzentration zur Unterdrückung der Explosion eines Heptan-Luft-Gemisches (nach NFPA, *Fire Protection Handbook*, vgl. Literaturangabe).

4.2 *Toxizität*

Unzersetzte Halone, besonders aber die in der Flammen- oder Gluthitze entstehenden Zersetzungsprodukte wirken toxisch, sobald ihr Anteil an der Raumluft ein bestimmtes Maß übersteigt. Die Frage, welche Grenzkonzentration für den Menschen bei den beiden in Frage kommenden Halon-Arten noch ungefährlich und tolerierbar sein könnte, gibt in der Fachwelt noch immer zu Meinungsverschiedenheiten Anlaß. Wohl wurden im Ausland eine Vielzahl von Tierversuchen durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich aber nicht ohne weiteres auf den Menschen übertragen.

Aus praktischer Erfahrung weiß man, daß bei einem längeren Aufenthalt (mindestens 20 min) in einer 7prozentigen Halon-1301-Atmosphäre sich erste leichte Schwindelgefühle und eine verminderte Reaktionsfähigkeit einstellen. Bei einem Halon-Anteil von 10 bis 15 % stellen sich dieselben Symptome wesentlich verstärkt ein, und bei 20 % können Störungen der Herztätigkeit auftreten. Bei einem Aufenthalt im Freien verschwinden diese Symptome wieder vollständig.

Beim Halon 1211 treten die angegebenen Beeinträchtigungen und Gefährdungen möglicherweise schon bei etwas geringerer Konzentration auf. Beide Halon-Arten sind aber in unzersetztem Zustand im Gegensatz beispielsweise zum früher in Handfeuerlöschern eingesetzten Halon-Tetrachlorkohlenstoff praktisch ungiftig.

4.3 *Korrosionserscheinungen*

Unzersetzte Halone in gasförmigem Zustand üben auf die meisten Stoffe und Waren keine oder nur eine unbedeutende korrosive Wirkung aus. Hingegen führt die Aufspaltung der Halone in der Hitze zur Bildung der Säuren HCl, HBr und HF, die besonders blanke Metalloberflächen rasch angreifen.

Es ist in diesem Zusammenhang aber zu bedenken, daß jeder Brand mit unerwünschten Folgeerscheinungen verbunden ist. Erfaßt ein Schadenfeuer beispielsweise PVC-ummantelte Kabel, so ist die dabei entstehende Salzsäuremenge wesentlich größer als die Menge der korrosiven Zersetzungsprodukte, die durch das Halon beim Löschvorgang entsteht.

4.4 *Anwendungsgebiete*

Halon-Löschanlagen lassen sich praktisch ausnahmslos in allen Anwendungsfällen einsetzen, die bisher den stationären CO_2-Anlagen vorbehalten waren. Die Halon-Anlage wird dort von Vorteil sein, wo ein möglichst kleines Lagervolumen des Löschmittels und im Zusammenhang damit eine raumsparende Installation gefordert wird.

Stationäre Halon-Anlagen sollten im frühestmöglichen Zeitpunkt nach dem Brandausbruch eingesetzt werden. Damit lassen sich das Entstehen von Gluten und die Bildung giftiger und korrosiver Zersetzungsprodukte durch die am Brande beteiligten Stoffe sowie durch das Löschmittel weitgehend vermeiden. Für die Brandentdeckung eignen sich in der Regel automatische, auf Rauch ansprechende Brandmeldeanlagen. Die Auslösung der Löschanlage soll automatisch, gegebenenfalls unter Einschaltung einer Sicherheitsverzögerung, und manuell erfolgen können.

Bei Computeranlagen, Steuereinrichtungen für Arbeitsprozesse, Kommandoräumen von Kraftwerken u. dgl. ist es auch im Falle eines Brandausbruchs unumgänglich, daß im betroffenen Raume noch gewisse Schaltprogramme ausgeführt werden können. Ein Aufenthalt des Personals in den geschützten Räumen sollte deshalb während und nach der Flutung durch das Löschmittel noch einige Zeit möglich sein.

5. Literaturhinweise

- *Fire Protection Handbook* der NFPA, National Fire Protection Association, 13. Ausgabe, Boston 1969.
- NFPA-Standards Nr. 12 A + 12 B: Halogenated Extinguishing Agent Systems, Halon 1301 (1971) + Halon 1211 (1972).
- BVD-Blatt «Sprinkleranlagen» AL/44/2404.



Die brandschutztechnischen Aspekte zum Aufbau einer modernen Werkfeuerwehr

Von R. Sandmeier*

Einleitung

An der 19. Generalversammlung und Arbeitstagung des Comité Européen des Assurances im Juni 1974 in Brüssel, unter dem Vorsitz des Schweizer Generaldirektors E. Rychen, konnte zusammenfassend entnommen werden, daß in Westeuropa die Zahl der Schäden und der Großbrände noch immer steigende Tendenz aufweisen. Ich möchte bei dieser Gelegenheit in Erinnerung rufen, daß 1973 in der kleinen Schweiz für über 133 Millionen Franken Brandschäden entstanden sind oder 11300 Brandfälle, d.h. fast alle *45 Minuten* brannte es irgendwo in der Schweiz.

Wenn man im weiteren bedenkt, daß es sich bei diesen 11300 Brandfällen um registrierte versicherte Schäden handelt und somit die nichtregistrierten, die sogenannte «Dunkelziffer» noch hinzugerechnet werden muß, so sieht es im Zeitalter des Strebens nach technischer Perfektion doch äußerst bedenklich aus.

Branddirektor Achilles Ernst schreibt in einem seiner Berichte über den Brandschutz: «Viele Bauherren und Architekten neigen zu einer verhängnisvollen Fehleinschätzung der Gefahren und glauben auch heute noch, Baukostensteigerungen durch Verringerung der Maßnahmen für die Sicherheit des Gebäudes oder der Anlage auffangen zu können.»

* Major Rudolf Sandmeier, Chef Feuerwehrwesen
LONZA AG, CH-3930 Visp

Diese bedauerliche und unverständliche Handlungsweise zeigt die Ursachen klar und eindeutig auf: An unseren Mittel-, Ingenieur- und Hochschulen wird das wichtige Gebiet des vorbeugenden Brandschutzes überhaupt nicht oder aber nur sehr oberflächlich behandelt, so daß die Absolventen ihrem künftigen Beruf als Architekt oder Ingenieur auf diesem Gebiet völlig unvorbereitet entgegentreten. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn sie diese einengenden Forderungen in ihrer vollen Tragweite überhaupt nicht erkennen und Planungen anstellen, die im Brandfall zu einer ernsten Gefährdung für alle Bewohner der Objekte führen können.
Diese Unkenntnis teilen mit ihnen aber auch zahlreiche Architekten, die schon lange im Berufsleben stehen und auch heute noch nicht über die grundlegenden Forderungen des vorbeugenden Brandschutzes informiert sind. Wären sie sich ihrer strafrechtlichen Verantwortung voll bewußt, könnte eine derart gleichgültige Handlungsweise wohl kaum auftreten.
Eine praxisnahe Ausbildung an unseren Hochschulen und eine kontinuierliche Information und Weiterbildung der im Beruf stehenden Architekten und Ingenieure ist daher unumgänglich, um uns vor großen Verlusten an Menschenleben und Sachwerten zu schützen. Der ästhetischen Gestaltung einer Bauwerksfassade wird heute leider immer noch mehr Aufmerksamkeit und Arbeitseifer beigemessen als den Sicherheitsanforderungen für die später in diesen Objekten lebenden Mitmenschen.
Es ist unbestritten, daß die Vielfalt der Brand- und Explosionsgefahren, die ohnehin in den meisten Industriebetrieben nicht klein sind, in der chemischen Industrie ihren höchsten Wert erreichen. Tatsache ist, daß in den letzten Jahren die Brandschäden und insbesondere in der Industrie nicht nur an der Anzahl, sondern auch in der Schwere ständig zugenommen haben.

Die Gründe liegen insbesondere an

- höheren Wertkonzentrationen und Brandbelastungen zufolge Produktionssteigerung und maximaler Ausnützung der Lagerflächen,
- der Wertzunahme der technischen Einrichtungen zufolge Steigerung der Maschinenleistung und fortschreitender Automation,
- den größer werdenden Brandabschnitten,
- der vermehrten Anwendung brennbarer Baustoffe im Industriebau, insbesondere Kunststoffe,
- der Anwendung höherer Tourenzahlen, Drücke und Temperaturen, zunehmender Gebrauch brennbarer Flüssigkeiten und anderer feuergefährlicher Chemikalien sowie Häufung der elektrischen Verbraucher.

Und schließlich das am meisten zu Fürchtende:

- die Zunahme des menschlichen Versagens in allen seinen Formen und Schattierungen.

Sicher ist die Erhöhung der Schadensummen eine äußerst betrübliche Angelegenheit, doch viel bedeutsamer ist, daß alljährlich immer und immer wieder viele Menschen den Tod durch *Verbrennen* oder *Ersticken* im Rauch finden.

Der Aufbau der Werkfeuerwehr

Seit der Gründung des Werkschutzes im Jahre 1967 wurde die Werkfeuerwehr LONZA systematisch reorganisiert, d.h. der Bestand an Mannschaft und Material den heutigen Verhältnissen angepaßt, unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Endausbaues.



Abb. 1

Als Grundlage dieser Ermittlung dienten eingehende Untersuchungen in Form einer sogenannten «Brandschutztechnischen Werkanalyse» nach der Grundformel VKF/BVD:

$$B = \frac{P}{M} = \frac{P}{N \cdot S \cdot F};$$

darin sind:

B = Brandgefährdung, N = Normalmaßnahmen,
P = potentielle Gefahren, S = Sondermaßnahmen,
M = Schutzmaßnahmen, F = Feuerwiderstand.

Das Prinzip der Methode Gretener

Der Grundgedanke des Verfahrens besteht darin, einerseits sämtliche für die Brandentstehung und -entwicklung und anderseits alle für die Brandverhütung bedeutungsvollen Faktoren in relativen, empirisch ermittelten Zahlenwerten auszudrücken. Das Produkt der Gefahrenfaktoren ergibt die potentielle Brandgefährdung, während dasjenige der brandvermindernden Werte den effektiven Schutzwert ausdrückt.
Es ist also:

$$\text{Brandgefährdung} = \frac{\text{Potentielle Gefährdung}}{\text{Schutzmaßnahmen}}.$$

Eine gewisse «normale» Brandgefährdung muß sowohl die Feuerpolizei wie auch der Versicherer in jedem Objekt in Kauf nehmen. Es ist dies die sogenannte maximal zulässige Brandgefährdung B_{max}. Entsprechend der den gegebenen Verhältnissen bestehenden

potentiellen Brandgefährdung sind so viele Schutzmaßnahmen zu verlangen, daß der Wert B_{max} nicht überschritten wird.

Das Gefahrenpotential in unserem Werk ist, gestützt auf diese Werkanalyse, als groß zu bewerten (Abb. 2).

Eine Bedingung, die zu verstärkten vorbeugenden Brandschutzmaßnahmen, vor allem aber einer Werkfeuerwehr, führt, die in der Lage sein muß, an jeder Stelle des Werkes und zu jeder Zeit Entstehungs-, Klein- und Großbrände sowie Havarien, Gasausbrüche und Gewässerverschmutzungen unter Kontrolle zu bringen, um die Gefahr einer Ausbreitung zur Katastrophe zu verhindern.

Es ging dabei darum, den vorbeugenden Brandschutz = Brandverhütung und Brandbegrenzung, sowie den abwehrenden Brandschutz = Brandbekämpfung zu den potentiellen und Aktivierungsgefahren ins richtige Verhältnis zu setzen, um das Brandrisiko zu mindern bzw. auf einem – im Rahmen der wirtschaftlichen und technischen Möglichkeiten – verantwortbaren Niveau zu halten.

Unsere Werkfeuerwehr ist eine anerkannte, selbständige, auf freiwilliger Basis rekrutierte Privatfeuerwehr mit Pikett-Organisation und einer ständigen Bereitschaftsdienstgruppe.



Abb. 2

Sie gewährleistet aufgrund ihrer guten und vielseitigen Ausbildung einerseits und Kenntnis der örtlichen Gegebenheiten und das Vertrautseins mit den Eigentümlichkeiten sowie den Gefahren der Betriebe anderseits eine sofortige und wirkungsvolle Hilfeleistung.

Die Ausbildung richtet sich auf der Stufe «Einheitsfeuerwehrmann» vorwiegend nach den Richtlinien des Schweizerischen Feuerwehrverbandes (SFV) sowie den zuständigen kantonalen Instanzen.

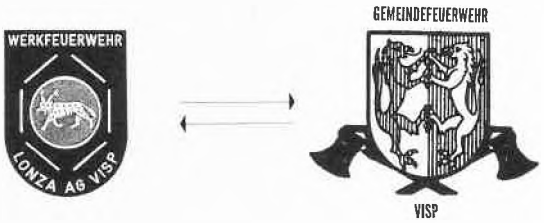
Geistige und körperliche Gesundheit sowie Leistungsfähigkeit und persönlicher Mut sind unbedingte Voraussetzungen. Dazu kommt eine echte Begeisterung für den Feuerwehrdienst, ohne die nicht auszukommen ist. Da sich Kader und Mannschaft aus Freiwilligen rekrutiert – Männer und Frauen, Handwerker, Meister, Akademiker, Techniker, Betriebsleiter, Chemiker, Kaufleute usw. – ohne Unterschied ihres betrieblichen Ranges, brauchen wir uns nicht um mangelnde Begeisterung zu sorgen.

Man könnte nun die Frage stellen: Warum brauchen wir überhaupt eine eigene Werkfeuerwehr und stützen uns nicht einfach auf die Gemeindefeuerwehr?

Die Werkfeuerwehr hat der Gemeindefeuerwehr etwas ganz Wesentliches voraus:

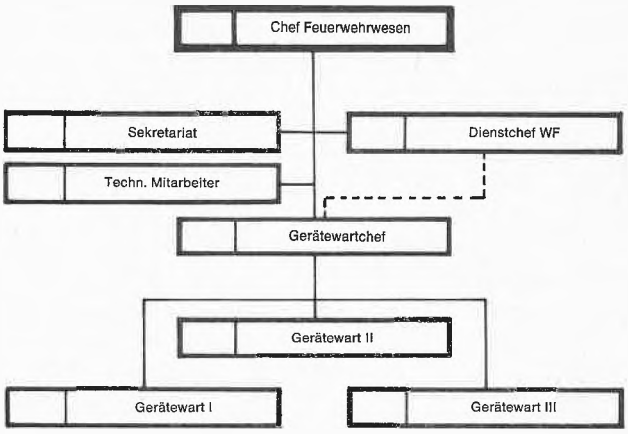
- Ihre Ausbildung, Gliederung, Gerätschaft und Löschmittel sind den besonderen Gefahren des Werkes angepaßt.
- Sie läßt sich viel rascher alarmieren, steht sie ja Tag und Nacht, an Sonn- und Feiertagen in einer Mindeststärke, die einer Einsatzgruppe entspricht, im Bereitschaftsdienst.
- Im übrigen kann die ganze Werkfeuerwehr mit modernsten Alarmierungseinrichtungen in sogenannten Alarmstufen innert Sekunden alarmiert und zum Einsatz gebracht werden.

Daß wir trotz dieser bedingten Vorteile der eigenen Werkfeuerwehr nicht auf die Hilfe der Gemeindefeuerwehr verzichten können, versteht sich von selbst. Aus diesem Grunde pflegen wir nicht nur den kameradschaftlichen Kontakt mit Kader und Mannschaft der Gemeindefeuerwehr, sondern finden uns zu gemeinsamen taktischen und technischen Kaderkursen sowie realen Einsatzübungen zusammen, die weit über das übliche Verhältnis hinausgehen zum Nutzen der Gemeinde und des Werkes.



Eine Werkfeuerwehr aufzustellen und sie auszurüsten, genügt nicht. Nur eine bis aufs feinste ausgebildete Mannschaft, die mit allen Eigenheiten ihres möglichen Einsatzgebietes vertraut ist, kann den ihr erteilten Auftrag erfüllen. Das Erkennen besonderer Gefahren, die Wahl und der Einsatz des im Augenblick richtigen Rettungs- oder Löschmittels, die Beherrschung der vielseitigen «Feuerwehrwaffen» erfordert ständiges Üben. In Geräte- und taktisch-technischen Kursen, Einsatzübungen schulmäßiger Art und unter erschwerten Bedingungen – das Übungsprogramm umfaßt zur Zeit 64 Übungen im Jahr – trainieren wir den Ernstfall.

Feuerwehrwesen Vollamtlicher Dienstbetrieb

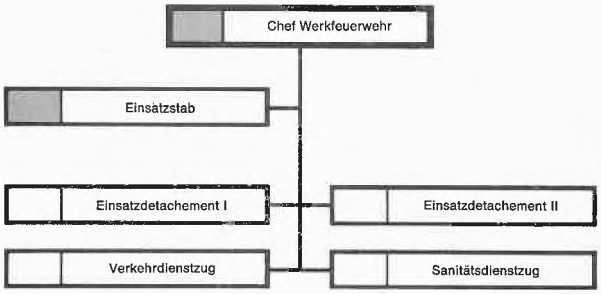


Für die Belange der Werkfeuerwehr

Chef Feuerwehrwesen:	Gesamt-Leitung Werkfeuerwehr
Dienstchef Werkfeuerwehr:	Verantwortlich für den Dienstbetrieb, Ausbildung u. administrative Aufgaben
Gerätewartchef:	Verantwortlich für den gesamten Geräte- und Fahrzeugpark sowie die Ueberwachung der Pflichtlager
Gerätewart I:	Verantwortlich für Hydrantenanlage, stationären Löscheinrichtungen sowie die betrieblichen Löschmittel
Gerätewart II:	Verantwortlich für das gesamte (Werkfeuerwehr und Betrieb) leichte und schwere Atemschutz- bzw. Gasschutzmaterial.
Gerätewart III:	Allgemeine Mithilfe und Reinigungsarbeiten usw.

Im übrigen werden spezielle Arbeiten (an Fahrzeugen, Geräten, Neuentwicklungen sowie Werkstattdienst) gemeinsam verrichtet. Bei Alarm während der Arbeitszeit rücken diese vollamtlichen Werkfeuerwehrleute sofort aus.

Werkfeuerwehr



Mannschaftsbestände

		Stab	EiDet I	EiDet II	VdZ	SdZ
CWF	Chef Werkfeuerwehr	1				
DC	Dienst-Chef	1				
DetC	Detachements-Chef		1	1		
EiZC	Einsatz-Zug-Chef		2	2		
VdC	Verkehrsdienst-Chef				1	
SdC	Sanitätsdienst-Chef					1
Adj	Adjutant	1				
CB	Chemischer Berater	1				
TB	Technischer Berater	1				
LAD	Luft- und Abwasserdienst	1				
SiD	Sicherheitsdienst	1				
EB	Elektro-Berater	1				
Four	Fourier	1				
PED	Personal- +Erkennungsdienst	1				
GrC	Gruppen-Chef		4	4	2	2
EM	Einsatz-Mann		33	33	17	17
	T o t a l 130 Mann	10	40	40	20	20



Abb. 3. Der Gasschutz

Abgesehen vom Opfer an Freizeit, das Kader und Mannschaft im Interesse ihrer Arbeitskameraden und des Werkes bringen, verlangt der Feuerwehrdienst bei uns besonders vom Kader ein ständiges Sichauseinandersetzen mit den fabrikatorisch bedingten Veränderungen im Werk und den Eigenschaften neuer Rettungs- und Löschmittel sowie Gerätschaften. Die Aufgabe der Feuerwehr ist so komplex, daß sie nur von einem Stab vollamtlicher Leute bewältigt werden kann.

Unserer Werkfeuerwehr sind Millionenwerte anvertraut. Bewußt oder unbewußt vertrauen weit über 2500 Werksangehörige ihren Feuerwehrmännern, daß diese sie und ihren Arbeitsplatz schützen, daß sie bereit sind, ihnen in Not Hilfe zu bringen.

Wir von der Feuerwehr kennen unsere Verantwortung, wir tragen sie gerne.

Alarmorganisation

Einsatzleitzentrale

Im Alarmfall wird die parallelgeschaltete Einsatzleitzentrale mit Personal der Werkfeuerwehr besetzt und übernimmt die weitere Koordination.

Die Alarmierung der Werk- sowie der Gemeinde- bzw. Stützpunktfeuerwehr erfolgt in sogenannten Alarmstufen.



Abb. 4. Der Einsatz

Infolge dieser Organisation haben wir uns verpflichtet, zu regionalen Hilfeleistungen bei Großereignissen bzw. speziellen Einsätzen im Umkreis von 15 km auf Anforderung hin sofort auszurücken.
Im weiteren gehören zum Einsatzdispositiv der Werkfeuerwehr: die auswärtigen LONZA-Objekte sowie die Tankanlagen Carbura & Okk. Für Einsätze im übrigen Kantonsteil wird von Fall zu Fall entschieden.



Abb. 5. Die Alarmzentrale (zur Zeit der Aufnahme im Umbau) ist im 24-Stunden-Betrieb permanent mit ständiger Funkkanalüberwachung 3 + 5 (Stützpunkt und Katastrophenkanal) besetzt.

Alarmierung

Die Alarmierung der Werkfeuerwehr sowie der Gemeinde- bzw. der Stützpunktfeuerwehr oder Teilbeständen derselben erfolgt in 7 Alarmstufen (0 bis 6) für die Werkfeuerwehr, und in 4 (V1 bis V4) für die Gemeindefeuerwehr.
Die Alarmstufen 0 bis 3 bzw. V1 bis V3 sind sogenannte «Stille Alarme» und werden mittels Telefon-Gruppenalarm (intern und extern) oder/und Funkrufes ausgelöst.
Die Alarmstufen 4 bis 6 bzw. V4 sind sogenannte «Akustische Alarme» und werden mittels Ericsson-Tyfon-Sirenen ausgelöst.

Folgende Sirenenalarme können ausgelöst werden: Werk-Feueralarm, Werk-Gasalarm, Gemeinde-Feueralarm, Katastrophen-Alarm sowie Wasser-Alarm.
Der letztere kann von der Alarmzentrale nicht selber ausgelöst werden.
Die Auslösung der Sirenenalarme kann mittels Auslösetaste, aber auch über Funk erfolgen.

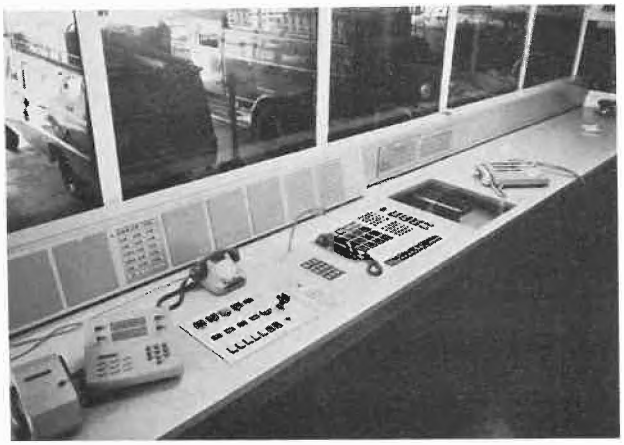


Abb. 6. Einsatzleitzentrale

Einsatz und Funknetz

Unsere Werkfeuerwehr hat infolge betrieblicher Gegebenheiten ein sehr großes Einsatzgebiet; zudem kommen die vertraglichen Verpflichtungen zur gegenseitigen Hilfeleistung im 15-km- bzw. im ganzen Kantonsgebiet dazu.
Um die Einsatzfahrzeuge jederzeit unter Kontrolle zu haben (ganz speziell außerhalb des betrieblichen Einsatzraumes) und um die koordinierende Zusammenarbeit mit den Stützpunkten und den kantonalen Instanzen zu erleichtern, haben wir ein modernes, gut ausgebautes Funknetz für den Ereignisdienst aufgebaut.
Der Übermittlung dienen ein Funknetz über 12 Mobilstationen-Fahrzeuge und 8 Handfunkgeräte (Abb. 7).

Alarmstufen

Werkfeuerwehr

Stufe	
0	Bereitschaftsdienst Werkfeuerwehr (6 Mann), die Alarmierung erfolgt telefonisch, Gruppenalarm oder/und mittels Funkrufes;
1	1 Pionierzug, red. EiStab, VdTr und SdTr (30 Mann), die Alarmierung erfolgt telefonisch, Gruppenalarm oder/und mittels Funkrufes:
2	1 Einsatzdetachement, red. EiStab, VdGr und SdGr (60 Mann), Alarmierung erfolgt telefonisch, Gruppenalarm oder/und mittels Funkrufes;
3	ganze Werkfeuerwehr (130 Mann), die Alarmierung erfolgt telefonisch, Gruppenalarm oder/und mittels Funkrufes;
4	ganze Werkfeuerwehr (130 Mann), die Alarmierung erfolgt mittels Sirenen-Feueralarmes;
5	Katastrophen-Sirenenalarm = Alarmierung der ganzen Werkfeuerwehr und Gemeindefeuerwehren, sowie des kantonalen Katastrophen-Einsatz-Stabes.
6	Werk- und Quartier-Sirenen-Gasalarm;

Gemeinde- bzw. Stützpunktfeuerwehr Visp

Stufe	
V1	Ueberland-Mannschaft der Stützpunkt-Feuerwehr Visp (8 Mann), die Alarmierung erfolgt telefonisch und mit Funkruf;
V2	Pikett 1, die Alarmierung erfolgt telefonisch sowie mit Funkruf, tagsüber interner Telefon-Gruppenalarm;
V3	ganze Gemeinde-Feuerwehr Visp, die Alarmierung erfolgt telefonisch, (Telefon-Alarmgruppen sowie Funkruf);
V4	ganze Gemeinde-Feuerwehr Visp/Eyholz, die Alarmierung erfolgt mittels Sirenen-Feueralarmes

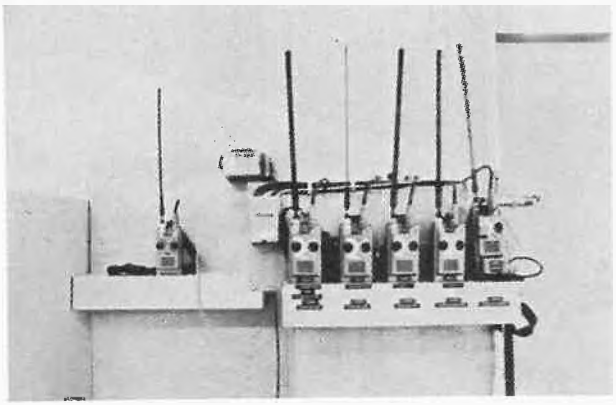
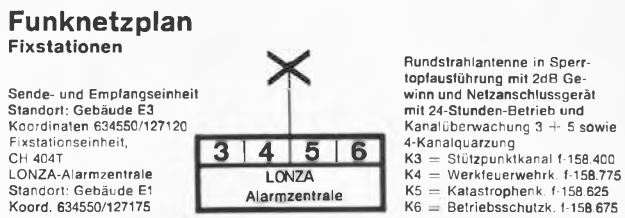


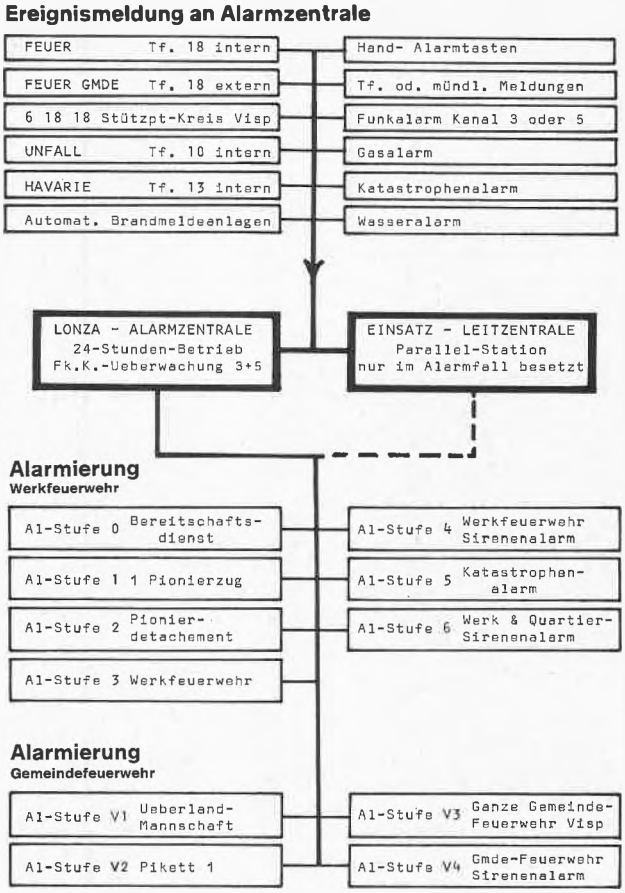
Abb. 7. Handfunkgeräte (Ladestation)



Aufgabenbereich

Hilfeleistung bei Bränden (Abb. 8), Explosionen, Gasausbrüchen, Havarien, Wasserwehr, Gewässerverschmutzung, Ölwehr und sonstigen Ereignissen oder Gefahrensituationen.

Ausbildungsprogramm: Schulung, Kurse, Demonstrationen (Abb. 9), Testversuche, Katastrophenübungen, realistische Einsatzübungen.



Die Werkfeuerwehrzentrale

Zweck

Die Werkfeuerwehrzentrale dient der zentralen, fachgemäßen Lagerung des gesamten Einsatz- und Pflichtmateriales sowie der Möglichkeit einer sofortigen Retablierung desselben.



Abb. 8

Zudem passen die Büroräumlichkeiten für den vollamtlichen Werkschutzbetrieb sowie Werktelefon- und Einsatzleitzentrale ins Gefüge der Werkfeuerwehrzentrale, sind sie doch ein integrierender wesentlicher Bestandteil derselben.



Abb. 9



Abb. 10. Die Fahrzeughalle (Südteil) mit automatischen Garagetoren dient zur Garagierung von 12 Feuerwehrfahrzeugen und Anhängern



Abb. 11. Die Garderoben für die persönliche Ausrüstung der gesamten Feuerwehrmannschaft (130 Mann) befinden sich im Mitteltrakt der Fahrzeughalle, von allen Seiten gut zugänglich

Die wichtigsten Räumlichkeiten

Auf der Nordseite harmonisch verbunden mit den Garderoben befindet sich der Waschraum, bestehend aus: 2 Waschfontänen, Stiefelwaschanlage sowie 2 Duschanlagen. Die WC-Anlagen liegen in der gleichen Zone.



Abb. 12. Im Nordwestteil des Erdgeschosses befindet sich die automatische Schlauchwasch- und Trocknungsanlage mit einem Fassungsvermögen von 16 Schläuchen zu 20 m



Abb. 13. Die Werkstatt der Gerätewarte befindet sich im Nordostteil des Erdgeschosses. Die laufende Instandhaltung der Geräte und Fahrzeuge erfordert eine gut ausgebaute Werkstatt sowie eine Fahrzeugarbeitsgrube in der Fahrzeughalle mit zwei 15-t-Wagenhebern

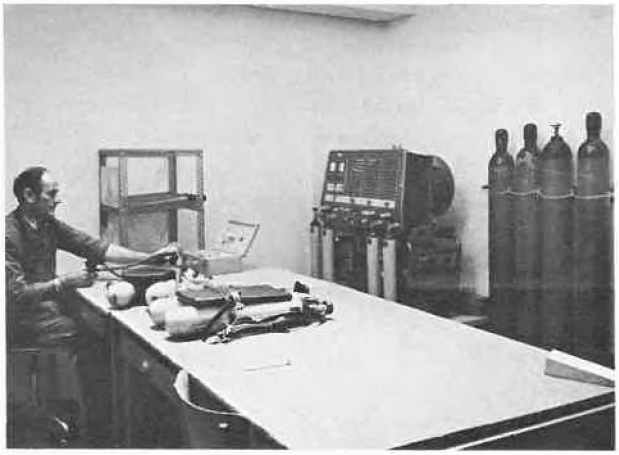


Abb. 14. Im Mittelteil des Obergeschosses befindet sich der *Gasschutzretablierungsraum;* in diesem werden sämtliche im Werk und bei der Feuerwehr befindlichen Gasschutzgerätschaften retabliert, repariert, kontrolliert und desinfiziert



Abb. 15. Verbunden mit dem Retablierungsraum befindet sich klimatisiert und dunkel der *Gasschutzgeräteraum.* In diesem werden für die Werkfeuerwehr einsatzbereit gelagert:

40 Preßluftatmer inkl. 80 Preßluftreserveflaschen
30 Kreislaufgeräte mit 150 Alkalipatronen und Sauerstoffreserveflaschen
10 schwere Gasschutzanzüge für Chlor, Blausäure und Ammoniakeinsätze

Instruktions- bzw. Schulungsraum

Auf der Nordwestseite in Verbindung mit dem Treppenhaus befindet sich der Instruktionsraum. Er ist ein wichtiges Glied der Einrichtung in der Werkfeuerwehrzentrale. Die Instruktion bzw. Schulung ist doch das Grundelement für ein gutes Funktionieren des Einsatzes.

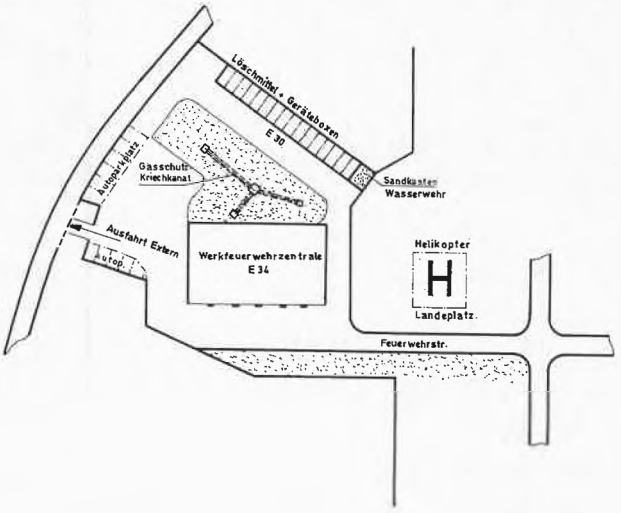
In einem Werk mit diesem Umfang und dieser Vielfalt von Einsatzmöglichkeiten muß anhand von Plänen sowohl das Kader wie auch die Mannschaft auf alle Möglichkeiten des taktischen Einsatzes theoretisch durch Instruktion und Diskussion vorbereitet werden.

Kader wie Mannschaft müssen bei der Kompliziertheit moderner technischer Einsatzmittel (Fahrzeuge, Geräte und Löschmittel sowie Gasschutz) theoretisch anhand von Schemata und anderem Instruktionsmaterial bzw. Unterlagen geschult werden, wenn wir nicht bei einem Einsatz ein Versagen riskieren wollen.

Dieser Raum ist für 40 Personen ausgebaut und mit allen modernen Einrichtungen versehen. Ihm angegliedert ist ein Lehrmittelraum, um das umfangreiche Instruktions- und Demonstrationsmaterial unterzubringen.

Büroräume und Telefonzentrale

Auf der Südseite über der Fahrzeuggarage befinden sich die Büroräumlichkeiten für das Feuerwehrwesen, die Unfallverhütung, den Sicherheitsdienst sowie die Telefonzentrale. – Der Standort der Werktelefonzentrale etwas außerhalb des Werkes, im Obergeschoß erhöht (Überschwemmungsgefahr Rhone) und durch das Gebäude vom Werk geschützt (Westseite), muß im Hinblick auf Ereignisse als gut bezeichnet werden.



Einsatzleitzentrale

In der Einsatzleitzentrale laufen parallel zur Alarmzentrale alle Alarme zusammen und werden auf Tonband und IBM-Schreiber automatisch registriert. Die Alarmzentrale alarmiert je nach Ereignismeldung die Einsatzkräfte nach Alarmstufe. Beim Einrücken derselben übernimmt die Werkfeuerwehr die weitere Koordination *via* Einsatzleitzentrale, stehen ihr doch die modernsten Einrichtungen zur Verfügung.

Fernziel: die Einsatzleitzentrale wird im 24-Stunden-Betrieb vollamtlich durch die Werkfeuerwehr besetzt.

Sondermaßnahmen

Hydrantenanlage (Abb. 16)

Ein wichtiger Teil der Maßnahmen, die zum Werkbrandschutzdispositiv gehören, ist die Hydrantenanlage.

Die Erfahrung zeigt und findet auch in den jüngsten Explosions- und Brandkatastrophen in der chemischen Industrie die Bestätigung, daß ein gut ausgebautes, in richtiger Tiefe verlegtes Hydrantennetz auch nach einer sehr großen Explosion – man spricht im Fall Rotterdam z. B. von 10 bis 20 KT TNT – noch intakt bleibt.

Das Werk verfügt über eine netzunabhängige, separate, d. h. von der Trinkwasserversorgung getrennte zweistufige Hochdruckhydrantenanlage mit einem normalen Arbeitsdruck von 5 bar, welcher bei Alarm automatisch auf die Hochdruckstufe 15 bar umschaltet.

Die Hydrantenanlage ist mit nahtlosen Stahlrohren – Stammleitungen 250 mm und Stichleitungen 100 bis 150 mm NW – im Ringnetz geschaltet verlegt.

154 Überflur-Hochdruckhydranten sind je nach Brandgefährdungszone bzw. Brandschwerpunkten im Werk so verteilt, daß der Abstand von Hydrant 50 bis maximal 80 m beträgt.

Die Hydrantenhauptleitungen können pro Sektor mittels Hauptschieber abgestellt werden.

Um das Risiko größerer Abstellungszonen zu vermeiden, ist jeder Hydrant mit einem zusätzlichen Schieber versehen.

Die ganze Anlage ist 1,10 m tief im Boden verlegt und somit vor Eingefrieren und Explosionskatastrophen geschützt.

Die Einspeisung der Hydrantenanlage erfolgt mittels voneinander getrennten Elektro/Diesel-Hochleistungspumpen mit einer Leistung: Niederdruckstufe 5000 Liter/min, 5 bar, und auf der Hochdruckstufe 10000 Liter/min, 15 bar.

Der Wasserbezug erfolgt *via* Wasserfassung Rhone unbeschränkt, wobei der Verschmutzungsgrad des Wassers zur Zeit noch in Rechnung genommen werden muß, später Grundwasserfassung in Projektierung, was den Wartungs- und Unterhaltsdienst außerordentlich erschwert.

Wasser- und Schaumwerfer (Abb. 17)

In besonders gefährlichen Betrieben mit hoher Brandbelastung, wo der bauliche Brandschutz nicht oder nur erschwert durchgeführt werden konnte, mußte die Lösung mittels stationären Wasser-Schaumwerfern, welche auf der Hydrantenhauptleitung fest aufmontiert wurden, gelöst werden, z. B. Benzinspaltanlage, Acetaldehydbetrieb usw. Man hat mit dieser Maßnahme im Ereignisfall die Möglichkeit, sofort Anlageteile, Tankanlagen, Tragkonstruktionen zu kühlen, Brandabschnitte, sogenannte kalte Wände, einzulegen oder mit Schaum auf große Distanz einen Löscherfolg zu erzwingen.

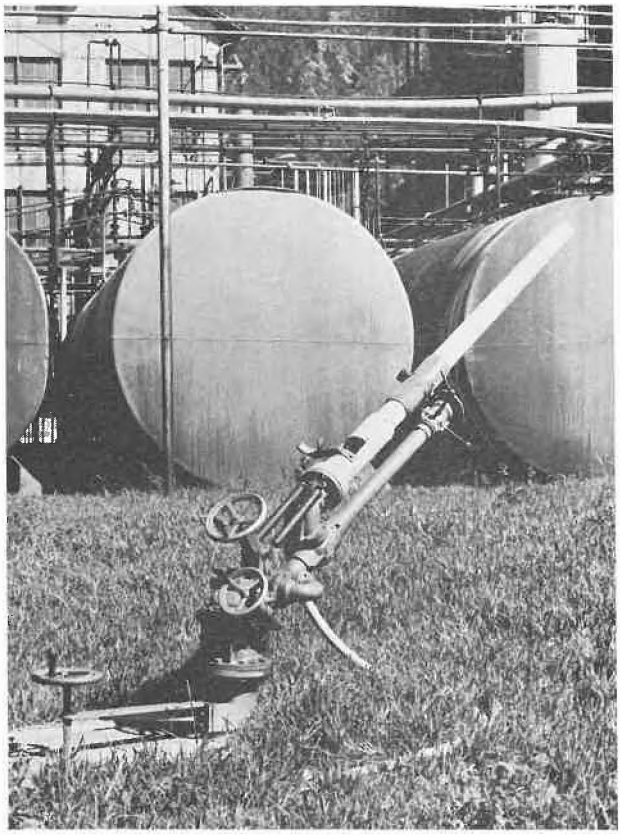


Abb. 17. Stationärer Wasser-Schaumwerfer

Innenhydranten

Zusätzlich zu den Außenhydranten sind in größeren Gebäuden, wie z. B. Verwaltungs-, Labor- und Betriebsgebäuden, in den Treppenhäusern bzw. in der Zone der Fluchtwege, der ja auch als Angriffsweg dient, Innenhydranten, sogenannte Wandhydranten, mit Schlauchlängen je nach Aktionsdistanz von 15 bis 30 m installiert, welche an der Trinkwasserversorgung der Gemeinde mit 6 bis 8 bar angeschlossen sind (Abb. 18).

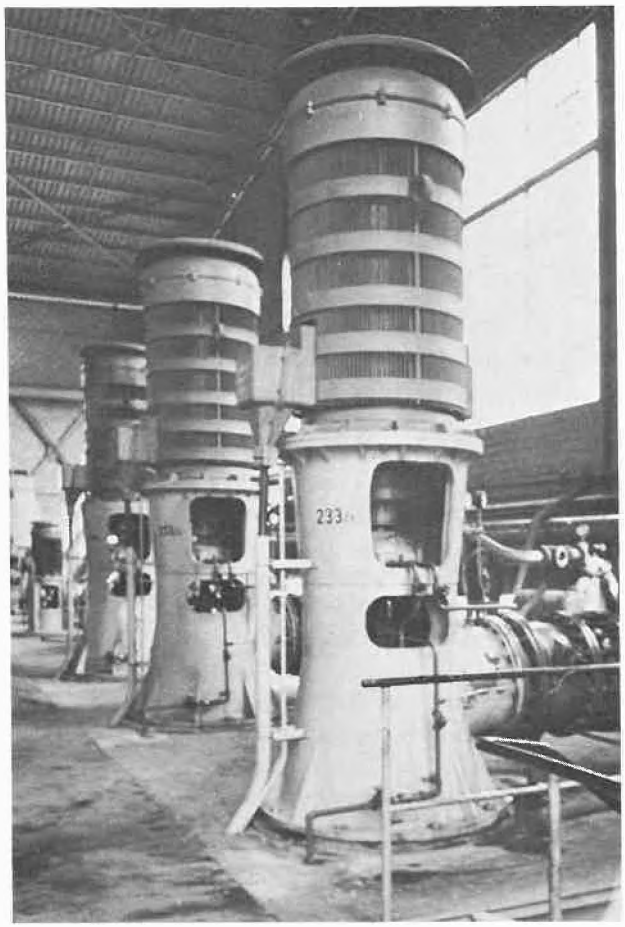


Abb. 16. Hochdruck-Elektropumpen



Abb. 18. Schlauchkistendepots, Gasschutzgeräteposten

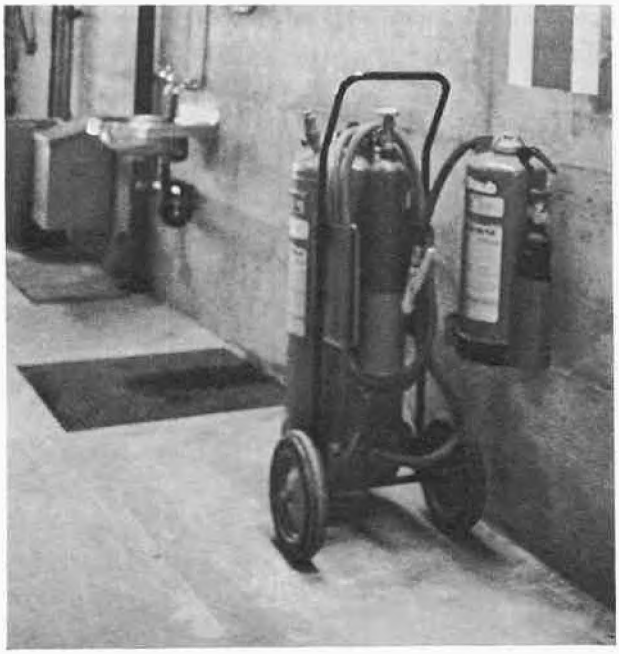


Abb. 19. Kohlensäurelöscher

Betrieblicher Brandschutz

Die Hauptträger des betrieblichen Brandschutzes sind die Handfeuerlöscher bzw. mobilen Löschgerätschaften; zur Zeit befinden sich im Werk verteilt:

Pulverlöscher (Standard-Staublöscher):
7 Pulverlöschanhänger 250 kg
42 Pulverlöscher 100 kg fahrbar
132 Pulverlöscher 50 kg fahrbar
1086 Pulver-Handlöscher 6 und 12 kg

Kohlensäurelöscher (Abb. 19):
36 CO_2-Löscher 30 kg
347 CO_2-Löscher 3 bis 6 kg

Diverse Handlöscher:
75 Schaum- und Naßlöscher, usw.

Total 1725 Stück.

Diese Löscher werden im Jahr zweimal kontrolliert und plombiert; über jeden Löscher gibt es eine Karteikarte mit allen wesentlichen Eintragungen.

Die staatliche Qualitätskontrolle der Lebensmittel

Prof. Dr. Erich Baumgartner, Berner Kantonschemiker und Referent an nationalen und internationalen Tagungen, setzt sich seit Jahren für eine Kapazitätserweiterung der Lebensmittelkontrolle in unserem Land ein. An einer Jahresversammlung der Stiftung für Konsumentenschutz (SKS) wies er schonungslos auf Mängel hin. Kürzlich streifte er in einem vielbeachteten Vortrag den stets sich erweiternden Problemkreis der Qualitätskontrolle.

Die Lebensmittelkontrolle hat sich in ihrer Tätigkeit bekanntlich auf zwei Grundsätze auszurichten, die dem Konsumenten in jeder Hinsicht einwandfreie Lebensmittel garantieren sollen. Diese Grundsätze sind weltweit unbestritten und anerkannt und enthalten die Forderungen, wonach der Konsument keinesfalls durch Lebensmittel in seiner Gesundheit gefährdet werden darf und daß er Schutz genießen soll vor Täuschung, Enttäuschung und Übervorteilung in bezug auf die Qualität von Lebensmitteln.

Konsultiert man die expliziten und konkreten Bestimmungen beispielsweise der Schweizerischen Lebensmittelverordnung, so wird der Grundsatz der Hochhaltung der Qualität von Lebensmitteln erst recht deutlich. Die beiden Artikel 6 und 8 bestätigen:

«Lebensmittel dürfen gesundheitsschädigende Stoffe sowie Organismen, welche die menschliche Gesundheit gefährden können, nicht enthalten.»

«Lebensmittel dürfen nicht verfälscht sein und – wenn sie als vollwertig ausgegeben – nicht verunreinigt, ganz oder teilweise verdorben oder sonstwie im Werte verringert sein. Als Wertverminderung gilt auch ein deutlich über das normale Maß erhöhter Keimgehalt.»

Trotz diesen fast idealen und eigentlich selbstverständlichen Formulierungen haftet der Lebensmittelkontrolle in bezug auf die Garantierung einer einwandfreien Qualität der Lebensmittel ein Mangel an, der in der Natur ihrer Überwachungsorganisation liegt. Es ist das Dilemma zwischen Präventiv- und Stichprobenkontrolle. Wohl wird beispielsweise alles Fleisch, bevor es in den Verkehr kommt, ausnahmslos kontrolliert, weil dieses Lebensmittel in besonderem Maße geeignet wäre, krankheitserregende Mikroorganismen auf den Menschen zu übertragen und so seine Gesundheit zu gefährden. Die Präventivkontrolle ist daher auf dem Fleischsektor lückenlos durchorganisiert. Wenn trotzdem von Zeit zu Zeit kleinere, durch Fleisch ausgelöste Epidemien auftreten, so bestätigt dies nur die Notwendigkeit einer strengen präventiven Kontrolle der hygienischen Qualität.

Aus dem Gebiet der Lebensmittelkontrolle im engeren Sinne ist eine analoge Präventivkontrolle nur noch bei den gesammelten wildwachsenden Pilzen anzutreffen. Daß bei den auf dem Markt feilgebotenen oder in Gaststätten verwendeten frischen Pilzen eine derartige vorsorgliche Kontrolle notwendig ist, leuchtet ohne weiteres ein.

Die üblichen Kontrollen

Auf dem restlichen Gebiet der Lebensmittelkontrolle hat der Gesetzgeber demgegenüber vorgesehen, daß die Kon-

trolle – abgesehen von konkreten Verdachtsfällen – nur stichprobenweise geschehe. Allerdings haben diese Stichproben heute nicht mehr viel mit vereinzelten Untersuchungen vieler vereinzelter Lebensmittel zu tun. In vermehrtem Maße fragt heute die Lebensmittelkontrolle nach ihrer Effizienz, sie fragt mit anderen Worten, ob ihre Tätigkeit von Produktion, Industrie und Handel derart registriert wird, daß ganz allgemein die Qualität der Lebensmittel vor allem dort angehoben oder hochgehalten wird, wo die Lebensmittelproduktion nicht selber dafür sorgt oder sorgen kann. Dies bedingt ein gezieltes Ausrichten der Kontrolle auf einzelne Probleme und deren systematische Bearbeitung, bis eine Sanierung des Marktes erreicht ist. Das schönste Beispiel hiefür ist wohl die Sanierung des Rückstandsgehaltes beim Schweizer Käse, die allerdings nur in enger Zusammenarbeit mit milchwirtschaftlichen Organisationen gelöst werden konnte. Diese Form der Lebensmittelkontrolle hat mit der ursprünglichen Form der Stichprobenkontrolle wenig mehr zu tun, weil die effektive Sanierung nur mit einer systematischen Kontrolle der Gesamtheit der rund 1500 Käsereien erreicht werden konnte.

Ein Kontrollgebiet, das die Lebensmittelkontrolle heute ebenso intensiv beschäftigt, ist die Kontrolle der

Bleilässigkeit von Keramikgeschirren.

Die Frage wurde 1966 akut, als in Bern ein Säugling eine schwere Bleivergiftung erlitt, weil die Mutter die saure Säuglingsnahrung ständig in derselben Keramiktasse aus Frankreich zubereitete, die eine übermäßig hohe Bleilöslichkeit aufwies. Es mußte daraufhin eine ganze Arbeitsgruppe für die systematische Überwachung der Keramikgeschirre eingesetzt werden. Heute sind wir soweit, daß wir neben vielen Beschlagnahmungen auch mit der Keramikindustrie und den Kunstgewerbeschulen ins Gespräch kommen, damit eine technisch mögliche Lösung dieses Problems erreicht und die Gefahr der gesundheitlichen Gefährdung des Konsumenten gebannt werden kann. Dies ist auch hier nur möglich mit einer umfassenden Kontrolle und Überwachung des Marktes. Mit vereinzelten Stichproben können solche Probleme heute unmöglich gelöst werden.

Das Beispiel zeigt im übrigen, daß die Lebensmittelkontrolle in gewissen Fällen bis in den Haushalt hinein für eine einwandfreie Qualität der Lebensmittel zu sorgen hat.

Die Interpretation der Stichprobenkontrolle

als umfassende Qualitätskontrolle des Marktes läßt leicht erkennen, daß die Lebensmittelkontrolle nur auf soviel Gebieten eingreifen kann, als sie über eine entsprechende Zahl von Arbeitsgruppen verfügt. Und hier wird der weiter vorne anvisierte Mangel der Lebensmittelkontrolle offensichtlich. Auch wenn in der Schweiz 20 amtliche Laboratorien tätig sind, so ist die Zahl der Problemkreise dennoch derart groß, daß eine stete Präsenz der Lebensmittelkontrolle auf allen Gebieten, die im Sinne der Qualitätskontrolle zu überwachen wären, leider nicht möglich ist. Die einzige Reaktion darauf, daß die Ideallösung nicht erreichbar ist, besteht darin, daß die Lebensmittelkontrolle die Überwachungsprobleme in Prioritäten einteilt, sie zudem zeitlich staffelt und dafür sorgt, daß die Tätigkeit der 20 Laboratorien ökonomisch koordiniert wird. Diese freiwillige Koordination macht trotz der föderalistischen Struktur der ausführenden Lebensmittelkontrolle heute gute Fortschritte.

Die Hochhaltung der Qualität der Lebensmittel durch die amtliche Kontrolle vollzieht sich im übrigen auf verschiedenen Ebenen und mit verschiedenen hochgesteckten Zielen. Die Anforderungen der Lebensmittelverordnung reichen von Mindestanforderungen bis zu sehr hochgestellten Ansprüchen. Einige Beispiele mögen zeigen, in welchen Stufen und nach welchen Prinzipien die Lebensmittelverordnung zur Qualitätsförderung beiträgt:

Das im Hinblick auf eine einwandfreie hygienische Beschaffenheit am meisten kontrollierte Lebensmittel ist in der Regel das Trinkwasser. Hier ist die konsequent periodische und nicht nur sporadische Querschnittuntersuchung notwendig. Zwar ist heute die Gefahr von Trinkwasserepidemien bei einer dicht gelegten Kontrolle nicht mehr groß. Aber nur deshalb ist das Risiko gering, weil die Überwachung intensiv ist. Es sind noch keine hundert Jahre her, da fast jedes Jahr im Kanton Bern eine bis mehrere Typhusepidemien ausbrachen. Die Trinkwasserkontrolle ist deshalb als Qualitätskontrolle zu einer Daueraufgabe geworden, die eine Arbeitsgruppe in einem amtlichen Laboratorium voll auslastet.

Eine Lebensmittelkategorie, deren Kontrolle mindestens ebenso große Aufmerksamkeit geschenkt wird wie dem Trinkwasser, ist diejenige der Milch und der Milchprodukte. Hier teilen sich allerdings milchwirtschaftliche Organisationen und Lebensmittelkontrolle in die große Aufgabe. Die neuesten Bestimmungen über die Qualitätsbezahlung haben den Schwerpunkt auf eine intensive Kontrolle der Produzentenmilchen gelegt. Dadurch ist es der amtlichen Kontrolle möglich, in vermehrtem Maße die vor allem bakteriologisch einwandfreie Beschaffenheit der Milch in jenem Zeitpunkt zu kontrollieren, da sie der Konsument kauft. Wie bedeutungsvoll diese Kontrolle an der Verkaufsfront ist, haben vor allem die Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt. Hier hat die Lebensmittelkontrolle eine entscheidende Funktion im Sinne der Qualitätskontrolle. Auch diese Lebensmittelkategorie erfordert eine stete Präsenz der Kontrolle, wenn die Qualität hochgehalten werden soll. Wie sehr die Lebensmittelkontrolle zu einer Qualitätskontrolle gezwungen wird, mag das Beispiel jener *Salmonella-java*-Epidemie erläutern, die im Jahre 1967 im Kanton Bern auftrat und etwa 50 Erkrankungen – glücklicherweise ohne Todesfälle – zur Folge hatte:

Milchprodukte

Durch eine eingehende Befragung der Patienten konnte eindeutig die Butter eines bestimmten kleineren Ausformbetriebes für den Ausbruch der Epidemie verantwortlich gemacht werden. Die eigentliche Quelle der Infektion ließ sich indessen nicht ermitteln. *Angesichts dieser Sachlage konnten die Folgerungen nur darin bestehen, den gesamten Buttermarkt im Sinne einer eigentlichen Qualitätskontrolle viel häufiger zu untersuchen mit dem Ziel, bakteriologisch kontaminierte Butter im Handel zu eliminieren, bevor Salmonellen darin auftreten.*

Wein

Ein geradezu klassisches Beispiel für die Qualitätskontrolle durch die Lebensmittelkontrolle stellt die Überwachung der Weinproduktion und des Weinhandels dar. Im Gegensatz zu jenen Kontrollen, die gewissermaßen als Aktion eine bestimmte mißliche Situation sanieren sollen, muß auch die Kontrolle des Weinhandels als Daueraufgabe organisiert werden, soll der Konsument wirklich immer den Wein erhalten, wie ihn die Etikette auf der Flasche deklariert. Die Eidgenössische Weinhandelskommission mit ihren Inspektoren erfüllt hier eine kaum zu unterschätzende Aufgabe, um den Konsumenten vor Täuschung zu bewahren.

Toxische Rückstände

Auf die Kontrolle der Lebensmittel auf Rückstände von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln, von toxischen Metallen oder auf eine Kontamination mit Mykotoxinen sei nur nebenbei verwiesen, obwohl diese Gebiete zu den aufwendigsten der Lebensmittelkontrolle gehören.

Die Lebensmittelkontrolle als Qualitätskontrolle

stünde heute vor fast unlösbaren Aufgaben, würden nicht die Lebensmittelproduzenten und der Handel in aller Stille das Ihre zur Qualitätskontrolle beitragen. Gesamthaft gesehen, macht die Produktionskontrolle sicher ein Mehrfaches der amtlichen Lebensmittelkontrolle aus, wenn auch die Schwergewichte auf beiden Seiten nicht immer ganz gleich gelagert sind. Ein Aspekt, der für die Industrie sicher von eminenter Bedeutung ist, stellt die organoleptische Qualität eines Lebensmittels dar. Hier überprüft die Lebensmittelkontrolle praktisch nur eben auf Fehler – wie z. B. beim Wein – oder auf Verderbnis. Die Beurteilung der geschmacklichen Qualität z. B. eines Joghurts überläßt sie indessen dem Konsumenten und sorgt nur dafür, daß keine unzulässigen Aromastoffe verwendet werden. Pikanterweise ist die Lebensmittelkontrolle nur beim Wein und bei den Spirituosen auf eine organoleptische Kontrolle der Qualitätsstufen verpflichtet.

Stiftung für Konsumentenschutz (SKS)

Wirtschaft

Unsicherheit zum Jahreswechsel für die schweizerische chemische Industrie

Die zehn vergangenen Monate haben praktisch für alle unsere Industriezweige vermehrt Sorgen gebracht – auch wenn dieser Tage noch die Tatsache hervorgehoben wurde, daß sich unsere Wirtschaft im großen und ganzen der notwendig gewordenen Umstrukturierung bisher gut anzupassen vermochte. Unsere chemische Industrie blieb von diesen Schwierigkeiten nicht verschont; die drei Hauptsorgen, mit denen sie sich in den ersten zehn Monaten 1974 konfrontiert sah, waren:

- der unbekannte Ausgang der eidgenössischen Volksabstimmung vom 20. Oktober über die Überfremdungsinitiative,
- die spektakuläre Kostenexplosion im Sektor Rohstoffe (+ 149,6 % innert 18 Monaten),
  der Zuwachs der Exporte, gefolgt von einem relativen Rückgang unserer Ausfuhr.

Über das erste dieser Probleme ist alles gesagt worden – mit Ausnahme der besonderen Befürchtungen der chemischen Industrie, die um ihre wissenschaftliche und technische Zukunft bangte: eine Annahme der Initiative der Nationalen Aktion hätte für sie unabsehbare und äußerst schwerwiegende Folgen gehabt. Eine eingehende Betrachtung aller Aspekte dieses Problems hat die Wichtigkeit der Anwesenheit ausländischer Mitarbeiter in Forschung und Entwicklung wie auch den Umfang ihres wissenschaftlichen und technischen Beitrages klarer in Erscheinung treten lassen; und dies ist gerade in einem Industriesektor, dessen Zukunft weitgehend von kreativem Geist und bahnbrechenden Neuerungen abhängt, von lebenswichtiger Bedeutung.

So haben denn auch die Verantwortlichen unserer chemischen Industrie das eindeutige Resultat der Volksabstimmung vom 20. Oktober mit größter Genugtuung und Erleichterung zur Kenntnis genommen.

Bereits vor längerer Zeit hatten sie Schritte unternommen, um ihre ausländischen Mitarbeiter besser zu integrieren und zu assimilieren; sie hoffen, nunmehr diese Bemühungen in Ruhe fortsetzen zu können – dies allerdings, ohne dabei die Bestrebungen der Bundesbehörden zur Stabilisierung der Anzahl niedergelassener Fremdarbeiter in der Schweiz außer acht zu lassen.

Durch den Wegfall dieser Hypothek wird sich die chemische Industrie wiederum der prospektiven Studie ihrer mittelfristigen Zukunft widmen können, die sie unterbrochen hatte; in der Tat mußten alle wichtigen Entscheidungen – namentlich in bezug auf Investitionen – bis zur Urteilsfällung durch das Schweizer Volk zurückgestellt werden.

Diese mittelfristige Zukunft wird bis zu einem gewissen Grad von der Preisentwicklung im Sektor chemische Produkte abhängen, deren Absatz auf dem Weltmarkt seinerseits Funktion der Gestehungskosten ist. In dieser Hinsicht geben die Ereignisse der letzten Monate, die wir in unserer letzten Chronik behandelt haben, Anlaß zu begründeter Besorgnis.

Es ist heute auch schwierig abzuschätzen, wie sich die eingetretenen Teuerungen namentlich in jenen Sektoren der schweizerischen chemischen Industrie auswirken werden, deren Schicksal eng mit demjenigen der von der gegenwärtigen Konjunkturkrise betroffenen Wirtschaftszweige verbunden ist (Textil-, Automobil- und Baubranche, usw.).

Größere Zuwachsrate bei der Einfuhr als bei der Ausfuhr

Die Entwicklung der Exporte seit letztem Sommer ist ein weiterer Unsicherheitsfaktor. Zwar hatte die Chemieausfuhr in den ersten sieben Monaten 1974 gegenüber der Vergleichsperiode des Vorjahres massiv zugenommen. Diese Steigerung war jedoch mehr nominell als reell, war sie doch größtenteils (2/3 bis 3/4) eine Folge der Inflation (Teuerung der Rohstoffe, höhere Produktionskosten).

Noch spektakulärer aber ist die Zuwachsrate der Einfuhr ausgefallen; dies geht aus nachstehender Tabelle deutlich hervor:

Monat	Einfuhr Millionen Fr.	+ %	Ausfuhr Millionen Fr.	+ %
Januar	428	26,6	685	25,1
Februar	440	50,5	701	32,8
März	462	42,6	711	34,7
April	481	72,5	743	49,7
Mai	491	45,4	771	27,5
Juni	448	40,9	660	28,5
Juli	510	57,7	758	36,5
Durchschnitt		48,8		34,5

Die starke Zunahme der Einfuhr hat seit den Sommermonaten angehalten (August: 437 Millionen/+ 36,9 % – September: 445 Millionen/+ 45,1 % – Oktober: 487 Millionen/+ 24,6 %), während die Ausfuhr eine spürbar rückläufige Tendenz aufweist: so waren August (mit 596 Millionen/+ 14,6 %), September (618 Millionen/+ 16,0 %) und Oktober (680 Millionen/+ 14,6 %) die schwächsten Monate des laufenden Jahres. Unter Berücksichtigung des Faktors «Inflation» darf angenommen werden, daß sich hinter der im Verlauf der letzten drei Monate verzeichneten Zuwachsrate gegenüber 1973 ein quantitativer Rückgang verbirgt.

Man wird aber die Resultate der Monate November und Dezember abwarten müssen, um beurteilen zu können, ob es sich dabei lediglich um einen Zwischenfall handelt, oder ob dieser Zustand dauerhaften Charakter annehmen könnte; dann allerdings wäre zu befürchten, daß über kurz oder lang auch die chemische Industrie vom rückläufigen Geschäftsgang getroffen würde, der sich bereits in anderen Sektoren unserer Wirtschaft bemerkbar macht.

Ohne großes Risiko, sich zu irren, darf man bereits heute sagen, daß 1974 als ein zufriedenstellendes Jahr in die Annalen der schweizerischen chemischen Industrie eingehen wird – dies trotz dem Handikap, das das «Floating» der Währungen und der hohe Kurs des Schweizer Frankens auch weiterhin bedeuten. Es wird aber erst Anfang 1975 möglich sein, eine Prognose für das neue Jahr zu wagen – ein Jahr, in dem es an Schwierigkeiten sicherlich nicht fehlen wird. Infochemie

Die Teuerung der chemischen Produkte innert 18 Monaten

In unserem letzten Bericht «18 Monate Krise im Sektor Petrochemie» (*Chimia 28* [1974] 705, Novemberheft) hat sich leider bei der Abschrift ein Fehler in die Tabelle der Preisentwicklung für chemische Produkte in den letzten 18 Monaten (Februar 1973 bis August 1974) eingeschlichen.

Nachstehend die Zahlen, wie sie sich in Wirklichkeit ergeben:

Grundstoffe

Anorganische Produkte: + 27,2 %, Organische Produkte: + 149,6 %

Fertigprodukte (+ %)

Kunststoffe	58,7	Kosmetika	17,2
Klebstoffe	55,3	Farbstoffe	16,4
Düngemittel	39,3	Applikationsmittel	16,6
Farben und Lacke	36,8	Seifen und Waschmittel	12,4
Riech- und Aromastoffe	21,7	Pharmazeutika	12,4
Schädlingsbekämpfungsmittel	16,8	Totalindex	44,6

Infochemie



Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Generalversammlung und Wintertagung

Samstag, den 8. Februar 1975

Besuch des Technikums beider Basel in Muttenz BL

Referenten:

Direktor *P. Hauenstein*, Technikum beider Basel
Prof. Dr. *W. Richarz*, ETH Zürich
Dr. *E. Bernold*, Direktor, Ciba-Geigy AG, Basel

An die Mitglieder des SChV ergeht anfangs Januar 1975 eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte.

Neue Mitglieder

Hansruedi Gubler, Stud. Chem., Katzenbachstraße 243, 8052 Zürich
Bruno Kriech, Dipl. Chemiker, Römerstraße 83, 8404 Winterthur
Dr. Sgarlata Massimo Lattmann, avenue de Bel-Air 60 a, 1225 Chêne-Bourg
Urs Marti, Stud. Chem. HTL, Irchelstraße 5, 8542 Wiesendangen
Edgar Wittlin, Stud. Chem. HTL, Berglistraße, 8505 Pfyn
Ulrich Zweifel, Dipl. Chemiker HTL, Talgutstraße 46, 8400 Winterthur

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

Themenplan der Chimia 1975

Monatsschrift des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Praxis – Technik – Industrie

1 Januar	Wasch- und Netzmittel
2 Februar	Neues aus der Verfahrenstechnik
3 März	Vorträge der Wintertagung (GV) des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 8. Februar 1975 Schweizer Mustermesse, 12. bis 21. April 1975
4 April	Computereinsatz für chemische Arbeiten in Forschung und Praxis
5 Mai	Intrumentalanalytik
6 Juni	Der Trend im Laboratoriumsausbau verschiedener Fachrichtungen
7 Juli	Neues aus der Chemie-Ingenieur-Technik
8 August	Industrielle Elektronik – Steuerung und Überwachung INELTEC, 9. bis 13. September in Basel
9 September	Oberflächentechnik – Galvanotechnik – Korrosionsschutz SURFACE, 30. September bis 3. Oktober in Basel Vorschau auf NUCLEX, 7. bis 11. Oktober, Basel
10 Oktober	Düngemittel und Umweltschutz
11 November	Chemie und graphisches Gewerbe
12 Dezember	Textilveredelung

Chronik



Prof. Dr. Max Brenner zum 60. Geburtstag

Der 60. Geburtstag von Prof. Dr. Max Brenner am 9. Januar 1975 gibt Anlaß, dem dynamischen Förderer der Chemie der Aminosäuren und Polypeptide für seine zahlreichen Denkanstöße zur integralen Betrachtungsweise der Naturvorgänge zu danken.

Nach Absolvierung des Gymnasiums Winterthur studierte Max Brenner an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Chemie. Er diplomierte 1937 als Ingenieur-Chemiker und doktorierte 1940 bei Professor Ruzicka mit einer Arbeit über den «Abbau am Betulin; die Überführung des Betulins in Lupeol», die mit der Silbernen Medaille der ETH und einer Prämie der Kernschen Stiftung ausgezeichnet wurde. Brenner verbrachte dann ein Jahr bei Professor M. Bergmann am Rockefeller-Institut in New York, um sich auf dem Gebiet der Proteine und Enzyme auszubilden. Nach 6 Jahren Tätigkeit in verschiedenen Forschungslaboratorien der Firma J. R. Geigy und der Aligena in Basel trat er 1947 als wissenschaftlicher Assistent in die Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel über und habilitierte sich im Wintersemester 1949/50 in organischer Chemie. Im Oktober 1951 wurde Max Brenner ein Lehrauftrag für «Eiweißchemie und analytische organische Chemie» erteilt, und anfangs 1954 wurde er zum außerordentlichen Professor ernannt. 1956 wurde ihm der Werner-Preis mit Medaille verliehen.

In seiner für ihn typischen, echt naturwissenschaftlichen Neugier hat sich Professor Brenner in die verschiedenartigsten chemischen Randgebiete eingearbeitet, in denen Aminosäuren, Polypeptide und Proteine eine zum Teil zentrale Rolle spielen. Oft haben ihn, den scharfen Beobachter, Nebenreaktionen mehr noch als die Hauptreaktionen interessiert. Die Feststellung, daß bei der enzymatischen Hydrolyse von gewissen Aminosäureestern als Nebenreaktion auch die Bildung kleinerer Peptide erfolgt, hat er zur ersten enzymatischen Synthese von freien Peptiden *in vitro* entwickelt. Beim weiteren Studium der

Chemie der Aminosäureester wurde gefunden, daß bei Aminoacylsalicylsäure-Derivaten eine überraschende Umlagerung in Salicyloylaminosäuren eintritt (Aminoacyleinlagerung). Diese Versuche wurden dann konsequent auf die in Proteinen vorkommenden Hydroxysäuren Serin und Threonin übertragen und ganz allgemein die Reaktionen der Hydroxyaminosäuren im Peptidverband untersucht. Die Acylierung von Peptidbindungen (Backbone-Acylierung) als unerwünschte Nebenreaktion bei der Festphasensynthese wurde neuerdings bearbeitet und ein analytisches Testsystem zum rationalen Vergleich verschiedener Synthesemethoden in bezug auf diese Nebenreaktion entwickelt. Die stete Betonung der Analytik hat auch zu wesentlichen Beiträgen zur Reindarstellung von Peptiden geführt.
Daß neben den wissenschaftlichen Zielen auch praktische Ziele verfolgt wurden, ist aus den Arbeiten zur Synthese der essentiellen Aminosäure *L*-Lysin aus Caprolactam ersichtlich, die anfangs der 50er Jahren ausgeführt wurden. Bekanntlich kann das Lysin-Defizit des Weizens durch Zusatz von Lysin zum Mehl kompensiert und so dessen Protein-Nährwert erhöht werden. Breite Verwendung hat auch die Veresterung von Aminosäuren mit Hilfe von Thionylchlorid gefunden.
Professor Brenner hat es stets verstanden, seine Schüler für die Arbeit zu begeistern, sie zu klarem, wohlüberlegtem und sauberem Experimentieren zu erziehen und sie in seinen anregenden Diskussionen über das unmittelbare Arbeitsgebiet hinaus zu selbständig denkenden, verantwortungsbewußten Wissenschaftern zu erziehen. Freunde und ehemalige Schüler wünschen Professor Brenner weiterhin viel Freude und Genugtuung bei seinen weiteren Studien. R.O.S.

Ehrungen

Anläßlich des Dies Academicus verlieh die Universität Fribourg die Ehrendoktorwürde an Professor *Gerold Schwarzenbach*, emeritierter Ordinarius für anorganische Chemie der ETH, sowie an Professor *Eduard Schmid*, Leiter des Instituts für organische Chemie der Universität Zürich. Professor Schwarzenbach wurde für seine Verdienste im Bereiche der anorganischen Chemie geehrt, Professor Schmid für seine «originellen und umfassenden Arbeiten auf den Gebieten der Pflanzen- und Insekteninhaltstoffe, der molekularen Umlagerung und der Photochemie heterozyklischer Verbindungen».

Am 15. November wurde anläßlich des Dies Academicus der ETH Zürich die Ehrendoktorwürde an Herrn Dr. Dr. h.c. *Kurt Grob* verliehen. Dr. Grob erhielt diese Würdigung in Anerkennung seiner Verdienste um den Mittelschul-Chemieunterricht sowie für seine Forschertätigkeit auf dem Gebiete der hochauflösenden Gaschromatographie.

Ernennungen

Universität Bern. PD Dr. *Heinz Gamsjäger*, Institut für anorganische Chemie, wurde zum Extraordinarius für anorganische und analytische Chemie befördert.

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Dr. *Antonio Quattropan* wurde vom Bundesrat zum Ordinarius für Physik ernannt.

Veranstaltungen

Inland

Société Chimique de Genève. 20 janvier 1975: Dr. *H.T. Witt* (Max-Volmer-Institut, Berlin), Elementary Events in the Functional Membrane of Photosynthesis (17 h. 30, Sciences II, Salle 440, 30, quai Ernest-Ansermet).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne. 22 janvier 1975: Dr. *K. Gollnick* (München), Generation and Reactions of Electronically Excited Singlet Oxygen (17 h. 30, Auditorium B100, Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 9. Januar 1975: Dr. *F. Tomamichel* (Photographisches Institut, ETH Zürich), Farbexperimente nach Goethe, ihre Deutung und Bedeutung (17.15 Uhr, im Hörsaal F82 des Photographischen Instituts der ETH Zürich, Zürich).

Berichte Informationen

Hohe Auszeichnung für den Erfinder des Kunststoffnetzes

Nach Sir Alastair Pilkington, dem Erfinder des Fließglasverfahrens, einer aus vier Mann bestehenden englischen Forschergruppe, die das halbsynthetische Penicillin entwickelt haben, nach Dr. W.R. Boon, der Unkrautvernichtungsmittel entdeckt und entwickelt hat, und nach Sir Charles Oatley, dem Konstrukteur des Elektronenmikroskops, hat *F.B. Mercer* für seine Erfindung, die als «hervorragender Beitrag» zur Förderung der Wissenschaft, Technik und Technologie bezeichnet wurde, den Mullard Award 1974 der Royal Society zugesprochen erhalten.
Sie besteht in einem Verfahren, aus einem Kunstharzgranulat Netze beliebiger Stärke und Maschenweite zu extrudieren. Damit ist F.B. Mercer der Begründer einer völlig neuen und lebensfähigen Industrie geworden. Er selbst ist der Leiter eines Unternehmens, das eine Vielzahl von Netzen für alle erdenklichen Zwecke herstellt. Sie dienen zum Einsammeln von Oliven in Italien, Spanien und Griechenland, zum Schutz von Straßen gegen Schneeverwehungen in Skandinavien, zur Anlage von Austernbänken in Frankreich, zu Verpackungen und Einkaufsnetzen in aller Welt. Bi

11 Milliarden Unfallkosten in einem Jahr

Wie groß ist eigentlich die Belastung, die der schweizerischen Volkswirtschaft aus dem Unfallgeschehen erwächst?
Zur Diskussion steht hier der Unfall mit Personenschaden oder, in der Definition des Eidgenössischen Versicherungsgerichts, die «plötzliche, nicht beabsichtigte schädigende Einwirkung eines mehr oder weniger ungewöhnlichen äußeren Faktors auf den menschlichen Körper». Der daraus entstehende materielle Schaden schlägt sich in direkten und indirekten Kosten nieder.
Die direkten Kosten beziehen sich auf die Heilung oder Wiederherstellung der verunfallten Person sowie auf die Deckung ihres allfälligen Verdienstausfalls. Unter den indirekten Kosten versteht man den wirtschaftlichen Schaden, der durch den Ausfall der Arbeitskraft der verunfallten Person verursacht wird. Gerade diese Auswirkungen betragen in einer hochspezialisierten Arbeitswelt ein Vielfaches der direkten Unfallkosten. Um diesen volkswirtschaftlichen Verlust auch nur einigermaßen zuverlässig zu erfassen, müßte man sich auf eine gesamthafte Unfallstatistik stützen können.
In der Schweiz wie in anderen europäischen Ländern beschränkt sich jedoch die statistische Erfassung des Unfallgeschehens auf einige wenige Teilaspekte. Für 1972 sind folgende Zahlen bekannt:

- total 3785 Menschen starben an Unfalleinwirkungen;
- bei den polizeilich registrierten 77982 Straßenverkehrsunfällen wurden 37108 Personen verletzt und 1722 getötet;
- die Schweizerische Unfallversicherungsanstalt (SUVA), bei der rund ein Viertel der schweizerischen Wohnbevölkerung versichert ist, registrierte 157182 Betriebs- und 119328 Nichtbetriebsunfälle.

Noch rudimentärer sind die Angaben bezüglich der Unfallkosten. Die Zahlen für 1971:

– Unfallprämien	SUVA	727,4 Mio. Fr.
	Private Unfallversicherungen	594,3 Mio. Fr.
– Versicherungsleistungen	SUVA	592,6 Mio. Fr.
	Private Unfallversicherungen	289,9 Mio. Fr.

Damit wenigstens die Summe der durch Unfälle ausgelösten Versicherungsleistungen errechnet werden könnte, müßten aber auch die entsprechenden Zahlen der IV und der Militärversicherung, der Lebens-, Haftpflicht- und Kaskoversicherungen sowie der beruflichen Vorsorgeeinrichtungen zur Verfügung stehen. Schließlich wäre zu berücksichtigen, daß ein großer Teil der indirekten Unfallkosten eben nicht durch Versicherungen gedeckt, sondern von der Wirtschaft direkt getragen wird.
Um dennoch eine Vorstellung über die volkswirtschaftlichen Auswirkungen des Unfallgeschehens in der Schweiz zu erhalten, hat die

SUVA aufgrund der Unfallzahlen 1970 eine Grobschätzung vorgenommen. Sie ist dabei zu den folgenden Werten gelangt:

- 1970 haben sich total 1 095 000 Unfälle mit Personenschaden zugetragen.
- Rund 60 Millionen Arbeitstage gingen verloren, was etwa der Jahresleistung der Berufstätigen in der Stadt Zürich entspricht.
- Direkte Unfallkosten: 2,2 Milliarden Franken
  Indirekte Unfallkosten: 8,8 Milliarden Franken
  Gesamtkosten: 11,0 Milliarden Franken

Diese Summe entspricht nicht weniger als einem Achtel des Bruttosozialprodukts der Schweiz.
Die Beobachtung der Unfallentwicklung hat ergeben, daß sich im Zusammenhang mit der allgemeinen Arbeitszeitverkürzung das Schwergewicht des Unfallgeschehens immer mehr von den Betriebs- zu den Nichtbetriebsunfällen verlagert. 1970 wurde jeder zehnte Einwohner Opfer eines Nichtbetriebsunfalls. Von den rund 1,1 Millionen Unfällen ereigneten sich 635 000 in der Freizeit, darunter allein 3000 der insgesamt 3800 Unfälle mit tödlichem Ausgang. Der weitaus größte Anteil aller Verkehrs-, Haushalt- und Sportunfälle entfällt auf die Freizeit.

Quellen: Statistisches Jahrbuch der Schweiz 1973; Mathematisch-statistische Abteilung der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt (SUVA). Pharma-Information

Neues Supermikroskop

Das bisher stärkste Mikroskop der Welt hat jetzt der amerikanische Chemiker Professor Lawrence Bartell von der Universität von Michigan in Zusammenarbeit mit seinem Assistenten Charles Ritz entwickelt. Mit einer 500millionenfachen Vergrößerungskraft übertrifft dieses neue Gerät die bisherigen Elektronenmikroskope um ein Vielfaches, und auch hinsichtlich des Auflösungsvermögens, d.h. der Deutlichkeit der Einzelheiten, ist es ihnen überlegen. Diese erstaunlichen Leistungen ermöglicht eine Kombination der Elektronenmikroskopie mit der Holographie, die mit Hilfe eines Laserstrahls dreidimensionale Bilder erzeugt. Pharma-Information

Bücher

Der Chemiker im Wandel der Zeiten

Herausgegeben von *E. Schmauderer*. 348 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Broschiert DM 39,–.
Ein sehr interessantes Buch, das seinem Inhalt nach bedeutend mehr bietet, als der Titel vermuten läßt. Anhand von acht unabhängigen, aber ineinandergreifenden, fesselnd geschriebenen Kapiteln wird von den Alchemisten des Mittelalters (J. Weyer), den Chymisten der Renaissance (B. Strahlmann), den Chemiatrikern des Barocks (E. Schmauderer), den Chemikern im Zeitalter der Aufklärung (H. Schimank) bis zu den Chemikern der heutigen Zeit (O. Krätz, H. W. Schütt, H. Ramstetter und W. Fritsche) berichtet. Dazu kommen sechzig zum Teil seltene Abbildungen und neun Tafeln, welche den Wert dieser Schrift ungemein erhöhen. – Erfreulicherweise hat das Interesse für die Geschichte der Chemie in den letzten Jahren stark zugenommen. Es ist an der Zeit, daß sich die Chemiker ihrer geistigen Leistung und ihrer Verdienste für die Gesellschaft wieder bewußt werden. Die vorliegende exemplarische Vorstellung zur Geschichte der Chemie leistet dazu einen unschätzbaren Beitrag. E. Rey

Transfer coefficients in electrochemical kinetics

By *J. P. Brenet* et *K. Traore*. IV + 158 pages. Academic Press, London and New York 1971. Bound £ 3.50.
La monographie préparée par le Professeur Brenet de Strasbourg et son collaborateur le Dr Traore est centrée sur la notion de cœfficient de transfert à l'électrode; elle fait le point sur ce problème fondamental de la cinétique électrochimique dont les auteurs reconnaissent dès le départ qu'il n'a pas encore reçu une solution satisfaisante. – Le premier chapitre rappelle les notions thermodynamiques à la base de l'électrodique; le deuxième résume les premiers résultats expérimentaux (Tafel) et théoriques (Volmer, Audubert, Erdey,...); la théorie classique de la surtension de transfert est alors exposée au chapitre III, où l'on trouve ainsi rassemblées les bases généralement admises de la cinétique électrochimique: la question de la signification physique des *coefficients de transfert* s'en dégage. Le chapitre suivant présente les travaux et tentatives d'interprétation plus récents (1940 à 1968), développés par Eyring, Bonnemay, van Rysselberghe, Brenet; il s'agit de comprendre le mécanisme du transfert électronique à partir de modèles moléculaires simples ou de raisonnements phénoménologiques. Enfin, le chapitre V expose les idées de base des théories du transfert électronique à l'interface élaborées par Marcus d'une part et Levitch d'autre part, qui traitent le transfert par la mécanique quantique. Le dernier chapitre est rédigé en forme de conclusion. – Rendu difficile par la juxtaposition de deux phases condensées différentes, le problème central de la cinétique électrochimique (surtension de transition) n'a pu encore recevoir une solution assez élaborée pour interpréter tous les résultats expérimentaux, et les valeurs du cœfficient de transfert en particulier. Pourtant, chacun sait l'importance de ce problème pour l'étude de questions très actuelles: piles à combustible, nouveaux accumulateurs, génie électrochimique. La monographie de Brenet et Traore est l'ouvrage qui doit permettre au chimiste ou à l'ingénieur concernés d'aborder ces problèmes avec succès; grâce à elle, il pourra avoir accès ensuite aux publications originales. P. Lerch

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis

Par *F. D. Snell* et *L. S. Ettre*. Volume 19. XIV + 620 pages. John Wiley & Sons Ltd. éd., Chichester 1974. Relié £ 22.75 (le volume), £ 18.80 (souscription).
Ce volume débute par le thorium et se termine par le zinc et les pesticides. Ces derniers ont été mis à cette place à la suite de circonstances particulières. Par contre, le zirconium ne fait pas partie de ce volume et pourtant il semble bien que nous soyons en fin d'ouvrage... Y aura-t-il des compléments, nécessaires pour que cette œuvre d'envergure garde toute son actualité? – Les principales matières traitées sont: le thorium, l'étain, le titane, le tabac, le triphénylméthane, le tungstène, l'uranium et les transuraniens, le vanadium, la vanilline, l'eau, les vins, le zinc et les pesticides. – Si nous examinons de plus près l'un de ces chapitres, l'eau par exemple, dont l'importance est considérable dans notre monde pollué, nous y trouvons les diverses méthodes d'analyses organoleptiques, physiques et chimiques des eaux naturelles. Puis la détermination du *p*H, de l'acidité, de l'alcalinité, de la dureté, des principaux anions et cations, chlore, oxygène dissous, BOC, COD, TOC; les composés phénoliques, les pesticides, et ce, par les méthodes les plus modernes. Enfin, le chapitre se termine par des mesures de radioactivité. Ce sujet aurait peut-être mérité un développement plus important, particulièrement dans le domaine des eaux usées et du contrôle de l'épuration. – Nous avons maintenant une vue d'ensemble de cet ouvrage et constatons qu'il est essentiellement orienté dans les domaines des applications pratiques et ne s'embarrasse pas de considérations théoriques approfondies. Il sera donc un précieux auxiliaire du chimiste analyste de l'industrie et des administrations, car les méthodes ont été judicieusement choisies, que leurs descriptions sont claires et suffisamment détaillées, que d'autre part une foule de renseignements – difficiles à trouver – sur la fabrication, les désignations commerciales, sont donnés, et qu'enfin une bibliographie succinte mais suffisante complète chaque chapitre. D. Monnier

Machs Philosophie der Naturwissenschaft

Von *J. Bradley*. Aus dem Englischen übersetzt von *W. Petri*. VIII + 208 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1974. Kartoniert DM 20,–.
Ernst Mach (1838–1916) ist einer der anregendsten, eigenwilligsten und kritischsten Physiker-Philosophen des späten 19. Jahrhunderts,

und sein Einfluß auf die Naturwissenschaften und die Wissenschaftstheorie unseres Jahrhunderts kann kaum hoch genug eingeschätzt werden. Durch seine antimetaphysische, extrem sensualistische Erkenntnistheorie sowie durch seine Bestimmung der Wissenschaft als bloße denkökonomische Zusammenfassung sinnlich gegebenen Erfahrungsmateriales hat Mach den entscheidenden Anstoß zur späteren Entwicklung des Positivismus des Wiener Kreises gegeben. Viele bedeutende Naturwissenschafter um die Jahrhundertwende waren entweder große Bewunderer oder heftige Gegner Machs. So war der junge Einstein tief beeindruckt durch Machs kritische Analyse der Newtonschen Mechanik und hat aus ihr entscheidende Anregungen zur Entwicklung sowohl der speziellen als auch der allgemeinen Relativitätstheorie empfangen. – Bradleys Darstellung der Machschen Wissenschaftstheorie erhebt keinen Anspruch auf eine umfassende Behandlung des anspruchsvollen Themas. Aber gerade wegen des knappen Umfanges und der Beschränkung auf die zentralen Ideen als auch durch seine einfache Sprache ist dieses Buch für alle philosophisch interessierten Naturwissenschafter und Studenten der Wissenschaftstheorie eine geeignete Einführung in Machs Gedankenwelt. Der Autor ist ihr offensichtlich auf Grund langjähriger Auseinandersetzung mit Machs Werken sehr zugetan und versucht, wesentliche Ideen Machs (wie z.B. die Konzeption der physikalischen Maßbegriffe und der Geometrie als Physik des Raumes) noch weiter auszubauen. Andererseits tritt er auch einigen (wenn auch nicht allen) unhaltbaren Anschauungen Machs kritisch entgegen. Was jeden Naturwissenschafter auch heute noch an Mach besonders fasziniert, sind seine kritischen Analysen physikalischer Theorien (wie z.B. die Verdeutlichung des konventionellen, historisch bedingten Charakters der Begriffsbildung anhand von einfachen alternativen Begriffsbildungen); einige typische Beispiele dieser Art werden von Bradley wiedergegeben. Falls der Leser durch diese Delikatessen angeregt wird, Machs Werke selber zu lesen, dann hat das Buch sicher seinen Zweck erfüllt. V. Gorgé

Thermal Analysis

Par *T. Daniels*. 272 pages. Kogan Page éd., Londres 1973. Relié, £ 6.00.

Le sujet est si vaste que l'auteur s'est contenté de donner l'essentiel des techniques à l'analyse thermique, de l'instrumentation et des applications les plus importantes. – Dans une brève introduction, les diverses méthodes sont énumérées (absolue, différentielle et dérivés). Puis il est question de l'instrumentation et des divers modules qui la constituent: la programmation de température et les divers systèmes d'enregistrement. Viennent ensuite les techniques de mesure de la masse des échantillons par divers systèmes de thermobalance, avec beaucoup de détails pratiques et illustrés de schémas appropriés. – Le chapitre 4 a pour objet les techniques basées sur la variation des propriétés thermiques de l'enthalpie et de la chaleur spécifique. L'auteur insiste à juste titre sur l'interprétation des résultats. – Au chapitre 6, il est question des propriétés électriques et magnétiques, d'analyse électrothermique (ETA) et thermomagnétique. De nombreuses courbes et quelques applications illustrent cet exposé. – Dans le chapitre 7, l'auteur décrit les techniques de la détection des produits volatils: y sont évoqués les radiomètres infra-rouges, les catharomètres, les détecteurs basés sur la densité et l'ionisation du gaz. – L'emploi combiné de diverses techniques d'analyse thermique et l'équipement commercial de ces méthodes termine cet ouvrage. – En bref, peu de critiques à formuler. Ce livre est destiné aux praticiens. Les bases théoriques ne sont qu'esquissées; par contre, l'utilisateur y trouvera une foule de données pratiques aussi bien en ce qui concerne l'instrumentation que l'interprétation des courbes et autres résultats. – Une bibliographie limitée mais judicieusement choisie accompagne chaque chapitre. D. Monnier

Inorganic Solids

An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry. Von *D. M. Adams*. XVI+336 Seiten. Verlag Wiley, London/New York 1974. Gebunden £ 7.50; broschiert £ 3.50.

Im Verlauf der letzten zwölf Jahre hat in der anorganischen Chemie das Interesse am festen Zustand etwas zugenommen. Wie der Autor im Vorwort dieses Buches ausführt, liegt jedoch das Hauptgewicht moderner anorganischer Studiengänge im Vordiplomstudium bei den Organometallverbindungen, ihrer Synthese und der darauf angewendeten Physikochemie. In Großbritannien sei infolgedessen der feste Stoff im Studiengang ernstlich unterbewertet. Als eine weitere Folge seien weite Teile des Gebiets von der Physik unter dem Namen Festkörperphysik annektiert worden. Damit ist das Programm des Buches ausgelegt: Es soll eine phänomenologische Einführung auf der Vordiplom-Stufe geben. Diese nicht gerade leichte Aufgabe versucht der Autor wie folgt zu lösen: Beginnend mit dem Gitter, den Symmetrieelementen, der Bändertheorie, den Brillouin-Zonen, den Atom- und Ionenradien (unter Mitverwendung des Ionenradiensatzes von Shannon und Prewitt), gelangt er zu den Hauptkapiteln mit der Überschrift «Welche Strukturen sind möglich?». Überlegungen zur Packungsdichte und zum Bindungstyp lassen in zwei Kapiteln das Ungenügen dieser zwei Gesichtspunkte erkennen, so daß in einem dritten Kapitel «Weitere die Kristallstruktur bestimmende Faktoren» erörtert werden müssen. Hier erscheinen einige neuere Strukturtypen, wie z.B. $CaCO_3 . 6 H_2O$ und das Kalium-Makrotetrolid, um die komplizierte Kristallchemie der d^0-Kationen ins rechte Licht zu setzen. Danach werden die d^1 bis d^9-Kationen besprochen. Unter den Molekel-Kristallen kommt Kitaigorodskiis Packungstheorie zu ihrem Recht; der Autor nimmt sich die Mühe, die Gründe für die fast zwei Jahrzehnte dauernde Unterschlagung von Kitaigorodskiis Konzept zu untersuchen. Auch die Silikate kommen hier zur Sprache. Ein eigenes Kapitel befaßt sich mit den Elementmetallen. Das abschließende 9. Kapitel behandelt Fehlordnungsarten und führt zu den Verbindungen mit groben Abweichungen von der Stöchiometrie. Hier werden Mikrodomänen, Scherungsstrukturen und Blockstrukturen eingeführt. Die Übersicht zeigt, daß die Literatur bis in die siebziger Jahre verarbeitet ist, was uns besonders verdienstvoll scheint. Azároffs «Introduction to Solids» mag in mancher Hinsicht (z.B. Reaktionen in festen Stoffen) eine ausgewogenere Darstellung sein; da die beiden Autoren aber nicht nach dem gleichen Konzept vorgehen, hat das Buch von Adams durchaus seinen Platz neben bisherigen Lehrbüchern. R. Giovanoli

Chemie – Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen

Von *H. R. Christen*, VI + 96 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1974. Broschiert DM 6,80.

Beim vorliegenden Büchlein handelt es sich um einen im wesentlichen unveränderten Abdruck von zwei Kapiteln aus dem Buch *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie* des gleichen Autors. Die Reihe «Studienbücher Chemie» soll an Oberstufen von Gymnasien als Lehrmittel zur vertieften Behandlung bestimmter Stoffgebiete (Leistungskurse) dienen. Trotz dem weithin anerkannten methodischen und didaktischen Geschick des Autors, wagen wir zu bezweifeln ob das Gebiet der chemischen Thermodynamik, mit den Bezügen zur Physik und Mathematik, geeignet ist zur vertieften Behandlung an Oberschulen. – Zum Inhalt: Die Darstellung der thermodynamischen Grundlagen ist exakt und wird ergänzt durch eine ausreichende Anzahl durchgerechneter Beispiele und Übungsaufgaben. Sehr schön sind die Illustrationen zur Aktivierungsenergie und zu den Reaktionsmechanismen. – Eigentlich hätte man gerne einen kleinen Hinweis auf die Schrödingersche Interpretation des Entropie-Begriffes (What is life?) und einen Bezug zur Frage der Informationstheorie gefunden. Dies im Hinblick auf die doch wohl hier angestrebte fächerverbindende und allgemeinbildende Aufgabe der vertieften Behandlung eines naturwissenschaftlichen Themas. In den gleichen Problemkreis gehört, daß man gerne hätte wenn, speziell in den Gymnasien, die neuen SI-Einheiten konsequent eingeführt würden (Joule anstelle von kcal). – Das kleine Werk wird demnach eher für Studenten in den ersten Studiensemestern (z.B. Biologen) geeignet sein. Aber auch da wäre man besser beraten, wenn man das ausgezeichnete und umfassende Buch von H. R. Christen als Ganzes anschaffen würde. H. P. Stauffer

Chemistry in Non-Aqueous Solvents

(Traduction anglaise de «La Chimie en solvants non-aqueux», paru en 1971 aux Presses Universitaires de France, Paris.) Von *B. Trémillon*. VI + 285 Seiten. Verlag D. Reidel Publishing Co., Dordrecht-Holland/Boston-USA 1974. Gebunden f 78.–.

Dans cet ouvrage, l'auteur fait le point sur l'état de nos connaissances dans le domaine extrêmement vaste et divers des liquides non-aqueux, avec le souci constant d'être aussi complet et clair que possible. – L'eau a toujours joué un rôle prépondérant en chimie et en électrochimie à cause principalement de son abondance, de sa relative facilité à être obtenue pure et de sa constante diélectrique élevée. Cependant, depuis quelques décades, les autres liquides suscitent un grand intérêt tant théorique que pratique. Par solvants non-aqueux, l'auteur comprend tous les liquides ne contenant pas d'eau ou dont la présence de celle-ci n'intervient pas notablement dans leur comportement. C'est à ce propos d'ailleurs que l'on est un peu étonné de trouver dans les solvants non-aqueux des sels hydratés, tels que $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (p. 21) dont le comportement électrochimique en tout cas, est très proche de celui d'une solution aqueuse. Il faut savoir gré à l'auteur d'avoir cherché à mettre de l'ordre dans un domaine comprenant des milieux liquides aussi différents que les composés organiques, les sels fondus et les métaux liquides. Il a choisi une classification très simple, sans omettre de constater que les frontières entre ces classes sont bien difficiles à délimiter. – Le chapitre I propose en effet 3 classes: 1. les solvants moléculaires dont la caractéristique principale est la faible conductivité électrique, 2. les solvants ioniques à forte conductivité par électromigration des ions et 3. les métaux liquides dont la conductivité élevée est essentiellement électronique. Dans cette partie sont encore traitées les interactions solvants—solutés et les associations entre les ions. – Les chapitres II, III et IV décrivent respectivement les phénomènes d'acidité et de protolyse, les autres systèmes d'échange ionique et les problèmes d'oxydo-réduction pour ces différents types de solvants. – Enfin, dans la dernière partie, le chapitre V, l'auteur s'attaque au délicat et important problème des relations existant entre les propriétés des différents solvants non-aqueux, dont la résolution permet une meilleure compréhension de leur comportement. On trouve, au début de cette partie, une intéressante approche thermodynamique des problèmes de solvatation et des conséquences pratiques qui en résultent; on peut relever, en particulier, que le concept d'énergie libre de transfert d'un solvant à un autre permet de calculer la variation de la constante d'équlibre d'une réaction lorsqu'on change de milieu liquide. – Dans cet ouvrage, les sels fondus, vu l'importance considérable qu'ils ont pris, ont une place de choix; l'intérêt est d'autant plus grand qu'il s'agit là de l'un des domaines de recherches de l'auteur et de ses collaborateurs. – De nombreux tableaux de solvants et une judicieuse bibliographie complètent heureusement cet ouvrage qui peut être vivement recommandé à tous ceux qui ont affaire à des milieux liquides; c'est une excellente base qui leur évitera bien des démarches inutiles et leur facilitera le choix pour les opérations projetées. R. Monnier

Displacement of Water and its Control of Biochemical Reactions

Von *S. Lewin*. XIV + 367 Seiten. Academic Press, London/New York 1974. Gebunden £ 9.30.

In den letzten zehn Jahren sind die Biochemiker mehr und mehr auf die Wichtigkeit von Wasser als Ligand und Strukturelement von Makromolekülen aufmerksam geworden. Speziell bei Nukleinsäuren und Proteinen und ihren Konformationsänderungen spielen Wasserverschiebungen eine eminente Rolle, wobei für die Richtung des Reaktionsablaufs meist die Entropieänderung des Wassers von ausschlaggebender Bedeutung ist. Sherry Lewin hat den löblichen Versuch unternommen, in einer umfangreichen Darstellung, welche ein Anrecht auf Vollständigkeit beanspruchen darf, die Wechselwirkungen von Wasser mit Biopolymeren auf 350 Seiten systematisch zu besprechen. – Nach einer leichtverständlichen, das ganze Gebiet gut einführenden Einleitung widmet er sich im 1. Kapitel dem Wasser und seinen Strukturen. Das 2. Kapitel setzt sich mit der Störung von Wasser durch die wichtigsten biologisch relevanten hydrophilen und hydrophoben Stoffe auseinander. Es folgt dann ein fast hundertseitiges Kapitel über Konformationsänderungen an Biopolymeren, welche eine Verschiebung von Wassermolekeln bedingen. Dieser sehr weitgehend thermodynamisch untermauerte Abschnitt stellt das eigentliche Kernstück des Buches dar. Im 4. Kapitel folgt eine Auseinandersetzung mit der Denaturierung und im 5. Kapitel eine Besprechung von Interaktionen zwischen gelösten Molekülen im Zusammenhang mit Änderungen deren Hydratation. Das 6. Kapitel befaßt sich mit dem Phänomen der Ausfällung, und im 7. Kapitel werden die speziellen Verhältnisse bei biologischen Membranen, allerdings nur kurz, beschrieben. Sehr interessant ist das 8. Kapitel, in welchem der Autor die Unterschiede von D_2O gegenüber H_2O im Zusammenhang mit der Beeinflussung biologischer Verhältnisse (strukturelle und dynamische) eingeht. Den Schluß bildet ein lesenswertes Kapitel über die Evolution makromolekularer Strukturen unter dem Gesichtspunkt der Wechselwirkungen mit Wasser. – Entsprechend der Gesamtkonzeption des Buches ist ein umfangreiches Literaturverzeichnis der neuern Arbeiten auf diesem Gebiet sowie ein Autoren- und Sachverzeichnis angefügt. P. Zahler

Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut. 8. Auflage. Ergänzungswerk 13. Band: Borverbindungen. Teil 1: Bor. VIII, X + 331 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 444,–.

Im Rahmen des Gmelin-Ergänzungswerkes sind mehrere Bände vorgesehen, die sich mit den B—N-, B—C- und B—H-Verbindungen befassen. Der vorliegende erste Band dieser Serie enthält die folgenden drei Kapitel: 1. Binäre Bor-Stickstoffverbindungen, 2. B—N—C-Heterozyklen, 3. Polymere Bor-Stickstoffverbindungen. Das erste Kapitel ist praktisch ausschließlich dem Bornitrid BN gewidmet. Für die verschiedenen Modifikationen werden die Darstellungsmöglichkeiten aufgeführt, die kristallographischen Eigenschaften zusammengestellt und in ausführlicher Weise die verschiedenen physikalischen Eigenschaften (mechanische, thermische, magnetische, elektrische und optische Eigenschaften) besprochen. Im zweiten Kapitel findet sich am Anfang ein Abschnitt über die Nomenklatur der zyklischen B—N—C-Verbindungen. Die Schwerpunkte des zweiten Kapitels liegen in der teilweise sehr detaillierten Beschreibung der Darstellungsmethoden und der Zusammenstellung der Moleküleigenschaften, wobei speziell die NMR- und IR-Daten aufgeführt werden. Einen analogen Aufbau besitzt das letzte Kapitel über polymere Bor-Stickstoffverbindungen. Die Originalliteratur ist bis 1972 verarbeitet worden. A. Ludi

The Total Synthesis of Natural Products, Vol. 2

Herausgegeben von *J. ApSimon*. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 12.50.

Erstaunlich rasch ist der 2. Band des auf drei Bände geplanten Werks erschienen. Er ist im Gegensatz zum ersten im Offsetverfahren gedruckt worden, was offenbar die Herausgabe beschleunigt hat, ohne die Qualität der Präsentation zu vermindern. Der Stellenwert der Totalsynthese von Naturstoffen ist anläßlich der Besprechung des 1. Bandes gewürdigt worden [vgl. *Chimia* 27 (1973) 691]. – Der 2. Band ist ausschließlich Naturstoffen, die keinen Stickstoff enthalten, gewidmet, wobei vor allem die Terpene zum Zuge kommen. Der erste Beitrag stammt aus der Feder von A. F. Thomas, eines Mitarbeiters der Firmenich S. A. in Genf, und ist der Synthese von Monoterpenen gewidmet. 596 Literaturstellen sind verwertet worden. – Nahezu ein Buch für sich stellt der umfassende Artikel von Clayton H. Heathcock über die Totalsynthese von Sesquiterpenen dar. Er umfaßt 359 Seiten. Der dritte Beitrag ist vom Herausgeber selber, von J. W. ApSimon zusammen mit J. W. Hooper verfaßt. Er behandelt die Synthese auf dem Triterpengebiet. – Den Abschluß des Buches bildet die Übersicht von D. Taub über die Synthese von natürlich vorkommenden aromatischen Steroiden, d. h. von Equilenin, Equilin und Östron. – Alle Beiträge sind sorgfältig geschrieben

worden. Sie informieren den Leser nicht nur über den Stand der Forschung auf Spezialgebieten, sondern stellen auch eine Fundgrube für Anregungen zur Lösung von allgemeinen synthetischen Problemen dar. Eine wertvolle Hilfe beim Gebrauch des Buchs stellt das Substanz-Register dar. Ch. Tamm

Polymer Spectroscopy

Edited by *D. O. Hummel*. XII + 401 pages. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Bound DM 125,–.
This sixth volume of the continuing series «Monographs in Modern Chemistry», which is being published by Verlag Chemie, is a collection of contributions by different authors on the principles and applications in the field of macromolecular compounds of a number of selected spectroscopic techniques. Vibrational spectroscopy is dealt with first, with sections on the vibrational analysis of highly ordered polymers (H. Tadokoro and M. Kobayashi), on the practical applications of infrared spectroscopy to polymers (D. O. Hummel and on the Raman spectroscopy (P. J. Hendra). Following this are treated the high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy (E. Klesper and G. Sielaff), the electron spin resonance spectroscopy (H. Fischer and D. O. Hummel), and the mass spectrometry (D. O. Hummel, H.-D. Schüddemage and K. Rübenacker). No account is given of other important spectroscopic methods such as those based on X-ray and electron diffraction, on UV absorption, on optical rotatory dispersion and circular dichroism. There is certainly some justification for excluding all these additional topics from this volume. However, after considering the general title of the volume, one is rather disappointed not to find in it a more complete coverage of the subject. This criticism does not affect the value of the single contributions which are authoritatively written. They may certainly serve as an introduction to the physical principles and the practical scopes in the field of macromolecular chemistry of the spectroscopic methods considered, but they will be more appreciated by the experienced worker as a useful reference guide. G. P. Lorenz

Organische Stereochemie, Begriffe und Definitionen

Von *W. Bähr* und *H. Theobald*. Heidelberger Taschenbuch, Band 131: XV + 122 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York 1974. Geheftet DM 16,80.
Die Beschreibung des räumlichen Baus von Molekeln ist Inhalt der statistischen Stereochemie. Da sich die Chemie als Experimentalwissenschaft entwickelte, erfolgte diese Beschreibung nicht immer in der angemessenen Sprache der Geometrie, sondern es wurden oft auch experimentelle Kriterien in Definitionen mit einbezogen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß viele der heute verwendeten Begriffe nicht eindeutig definiert sind und von verschiedenen Schulen auch unterschiedlich interpretiert werden. Im Buch *Organische Stereochemie* von W. Bähr und H. Theobald widerspiegelt sich denn auch dieser Sachverhalt. Die Autoren geben eine unkritische Bestandesaufnahme der heute im Gebrauch stehenden Begriffe, Definitionen und Regeln aus dem Bereich der organischen Stereochemie mit besonderer Berücksichtigung der statischen Stereochemie. Der Inhalt ist in 89 Stichworte gegliedert, die in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt sind. Werden zur Charakterisierung eines Sachverhalts mehrere Begriffe verwendet, so sind sie von den Autoren aufgezählt, aber nicht bewertet. Die Definitionen beruhen zum Teil auf Originalarbeiten, oft aber auch auf Versionen in den Standardwerken der Stereochemie von K. Freudenberg (1933), E. L. Eliel (1962) und K. Mislow (1967). Literaturzitate beschränken sich jeweils auf einige historische Angaben und die neusten Übersichtsartikel. Das Buch ist sicher sehr hilfreich für alle, die mit neuen Ausdrücken aus der Stereochemie in Berührung kommen. Ob es für den Studenten, der sich in die Materie einzuarbeiten hat, sehr zweckmäßig ist, muß aufgrund der geschilderten Situation eher bezweifelt werden. Persönlich habe ich den Eindruck, daß dieses Buch als hervorragend organisiertes, lexikonähnliches Nachschlagewerk sicher wertvoll ist, ein zukunftsweisendes Werk über Begriffe und Definitionen der Stereochemie aber noch aussteht. R. Scheffold

Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie

4., völlig neu bearbeitete Auflage in 25 Bänden. Band 7: XVI + 704 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim. Gebunden DM 385,–.
Die vorliegende Neuauflage ist als 25bändiges Werk konzipiert. Die ersten 6 Bände beinhalten Grundlagen und Themen aus dem Gebiet der Verfahrenstechnik (Grundoperationen und Reaktionstechnik), Verfahrensentwicklung und Regelungstechnik sowie physikalisch-chemische Analysenverfahren, Umwelt-, Arbeitsschutz und Patentrecht. Die Bände I bis III sind bereits erschienen. – Der vorliegende Band VII eröffnet den systematischen, alphabetisch geordneten Hauptteil des Gesamtwerkes. Jeweils nach drei Bänden erscheint ein Sachregister sowie als Schlußband ein Gesamtregister, welche zweisprachig – deutsch und englisch – konzipiert sind. Der entsprechende Band der letzten Auflage erschien vor etwa 22 Jahren. Veränderte Rohstofflage, Zwang zur Rationalisierung, Erfordernisse des Umweltschutzes, neue, verbesserte Produkte und Arbeitstechniken haben die Entwicklung rasch vorwärts getrieben und machten eine vollständige Neufassung des Textes notwendig. – Die Gliederung unter den einzelnen Stichworten – Acaricide bis Antihistaminica – wird konsequent durchgeführt, straff gehalten und übersichtlich gestaltet. Sie berücksichtigt im allgemeinen die folgenden Themen: Eigenschaften, Vorkommen, Rohstoffe, Herstellung, Qualität, Lagerung und Versand, Abwasser- und Abgasprobleme, Verwendung, wirtschaftliche Fragen, Toxikologie und schließlich Literatur- und Patentregister. Verglichen mit der letzten Auflage wird reichlich historischer Ballast abgeworfen, dafür den Umwelt-, Lager- und Sicherheitsproblemen vermehrt Rechnung getragen. Bemerkenswert ist die Notwendigkeit, zunehmend den Spezialisten mit der Bearbeitung der einzelnen Themen zu beauftragen. So bewältigen unter dem Stichwort Acetylen 8 Autoren auf 29 Seiten die Aufgabe, während sich in der letzten Auflage ein einzelner Autor auf 26 Seiten zu diesem Thema äußerte. Die Beschränkung auf das Wesentliche rechtfertigt es, wenn gewisse Stichworte der alten Auflage jetzt unter übergeordneten Begriffen aufzufinden sein werden. So sind Stichworte wie Acetondicarbonsäure oder Anilinschwarz in der vorliegenden Auflage nicht mehr berücksichtigt worden. Andererseits kann man sich fragen, ob es sinnvoll ist, den kurzkettigen Alkylschwefelsäuren auf eineinhalb Seiten ein spezielles Kapitel zu widmen, während für die langkettigen Vertreter dieser Klasse auf das Stichwort Tenside – ein ausgesprochen umfangreiches und heterogenes Thema – hingewiesen wird. – Was unter den Stichworten Alkylierung und Acylierung subsumiert wird, findet der interessierte Leser in jedem modernen Lehrbuch oder in einschlägigen Monographien, so z. B. zur Reaktion nach Friedel-Crafts oder zur Fries-Umlagerung, während man dagegen in der älteren Auflage wenigstens einige technische Arbeitsvorschriften zur NH-Acylierung findet. Hier scheinen mir die Akzente für ein Handbuch mit ausgesprochen technischer Zielsetzung falsch gesetzt. – Diese kritischen Bemerkungen werden relativiert und müssen vorläufiger Natur sein, wenn man bedenkt, welche Koordinationsprobleme personeller und stofflicher Natur sich bei der Konzipierung eines derart umfangreichen Werkes ergeben. – Der Band enthält 208 Abbildungen, 211 Tabellen und präsentiert sich dem Leser in gediegener und gepflegter Aufmachung. Das Werk wird dem Praktiker – nicht zuletzt im Mittel- und Kleinbetrieb – zum unentbehrlichen Nachschlagewerk. H. Kühne

Actualités de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique

Publiées sous la direction de *J. A. Gautier, P. Malangeau* et *F. Pellerin*. 21e série. 186 pages. Edition Masson, Paris 1972. Broché FF 98.–.
Vingt et unième de la série, cet ouvrage comprend six chapitres qui sont: la polarographie à courant alternatif surimposé, appliquée à l'étude de l'élimination et des bilans métaboliques de certains médicaments – principes et exemples (étude de l'éthionamide) –, intéressant non seulement pour suivre l'évolution des substances dans l'organisme, mais aussi pour en déterminer la cinétique. Le deuxième sujet a pour titre: Quelques Applications de la Chromatographie sur plaque au Contrôle des Formes Pharmaceutiques. Il s'agit donc

essentiellement de couches minces et de considérations pratiques. L'action oxydante du V (V) sur les composés hydroxyles et carbonyles fait l'objet du chapitre III. Il comprend l'étude des réactions d'oxydation par le vanadium en milieu acide de cétones, alcools, acides... Le mécanisme de certaines de ces réactions est décrit. – Le chapitre IV est une étude des résidus pepticides dans les aliments par chromatographie gazeuse, sujet de brûlante actualité. – Vient ensuite un exposé où les auteurs étudient, entre autres, le comportement des molécules sur les résines échangeuses d'ions renfermant des accepteurs *ad hoc*. – Un tableau intitulé «Fixations et séparations de coordinats sur supports échangeurs d'ions» et un autre «sur supports non échangeurs d'ions», très complets, terminent cette partie. On donne les divers coordinats, supports, agents accepteurs, éluants et les références. – Enfin, il est proposé une application de la résonance magnétique nucléaire «Large Bande» à l'analyse des corps gras. Les parties essentielles sont le dosage de l'huile dans les graines oléagineuses et la détermination de la teneur en solide des corps gras plastiques. – Cette série est la bienvenue, car ces mises au point permettent à chacun de se tenir au courant de façon particulièrement aisée des dernières méthodes dans les domaines les plus variés de la chimie analytique appliquée. D. Monnier

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, 86. Jahrgang, Zweites Oktober-Heft 1974: 1,3-Anionische Cycloadditionen von Organolithiumverbindungen, eine erste Übersicht, Th. Kauffmann. – Die Helicene, R. H. Martin.

Nr. 21, 86. Jahrgang, Erstes November-Heft 1974: Rezepte und Zutaten für kontrollierte CC-Verknüpfungen mit Organometall-Reagentien, M. Schlosser. – Moderne Methoden zum Studium von Elektrodenvorgängen, J. Heitbaum und W. Vielstich. – «Through-bond»-Wechselwirkungseffekte, R. Gleiter.

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, 46. Jahrgang, Oktober 1974: Gasanalytische Methoden der thermischen Analyse, D. Krug. – Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Hartstoffe und Hartmetalle, R. Kieffer und P. Ettmayer. – Über die Wirtschaftlichkeit verschiedener Verfahren zur Entwässerung von biologischem Klärschlamm, J. Lohmann. – *Synopse:* Effect of Longitudinal Vibrations on the Mass-Transfer at Vibrating Electrodes, A. M. Al-Taweel, M. I. Ismail and M. Z. El-Abd. – Heat transfer to an Ellis model fluid flowing in a circular pipe, K. Meenakshi Sundaram and G. Nath. – Berechnung von Rührwerken, F. Gütlhuber und R. Feller. – Einfluß von polynärer Diffusion und Thermodiffusion in einer laminaren Diffusionsflamme, N. Peters und W. Jockel. – Besonderheiten bei der Planung des Pumpwerks und der Neutralisation für die BASF-Großkläranlage, J. Recknagel. – Messungen der Temperaturgrenzschicht an der längsangeströmten Platte, L. Böswirth. – Elektrische Doppelschichten an Fest/flüssig-Phasengrenzen, H. Lyklema. – Optimale Bodenkonstruktion durch dynamische Programmierung, M. A. Mostafa.

Nr. 21, 46. Jahrgang, November 1974: Auslegung moderner Tieftemperatur-Anlagen zur Gewinnung von Sauerstoff, Stickstoff und Edelgasen, H. Springmann. – Sauerstoff-Bereitstellung für Großverbraucher in Chemie und Stahlindustrie, K. Baumgärtner. – Konzentrieren von Salpetersäure mit Schwefelsäure, D. Gericke. – Teilchengrößenanalyse, K. Leschonski, W. Alex und B. Koglin. – *Synopse:* Prozeß-Entwurf durch vereinfachte Simulierung, I. V. Klumpar und G. Enyedy. – Korrelation der p, V, T-Daten für Benzol, B. Djordjević und Mitarbeiter. – Messung der Größenverteilung fluider Partikel in Blasensäulen und Sprühkolonnen, Th. Pilhofer und Mitarbeiter. – Ermittlung von Spannungen an zwei Kondensator-Wärmeaustauscher-Umlenkkappen mit Hilfe der Finite-Element-Methode und deren festigkeitsmäßige Beurteilung, S. Dittmar. – Die kathodische Reduktion von Sauerstoff an pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff und Graphit in alkalischen Elektrolyten, Ch. Fabjan. – Die Längsvermischung in einem begasten Rohrreaktor und Maßnahmen zu ihrer Verminderung, F. Moser und O. Wolfbauer.

Chemiker Zeitung. Chemie, Technische Chemie, Chemiewirtschaft. Redaktion: Dr. rer. nat. Heinz Möllinger und Dr. rer. nat. Sieghard Neufeldt. Verleger und Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 10, 98. Jahrgang, Oktober 1974: Elementares Bor und Metall–Bor-Verbindungen, G. Will. – Bindungssysteme des Bors mit den Elementen, Schwefel, Selen und Tellur, W. Siebert. – Neuere Untersuchungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen, K. Niedenzu. – Zucker-Borat-Komplexe. Struktur, Nachweismethoden und Anwendungen, W. Voelter. – Spurenbestimmung von Bor in Oberflächengewässern und Trinkwässern, G. Graffmann und Mitarbeiter. – Technischer Einsatz von Borverbindungen, A. Graf von Matuschka.

Chemie–Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: Dr. Sieghard, Neufeldt, Dipl. Chem., Verleger und Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 10, 3. Jahrgang, Oktober 1974: Stand, Entwicklung und Aussichten der Destillation und Rektifikation im Vergleich zu anderen Trennmethoden, R. Billet. – Vakuum-Gegenstrom-Gefrierkonzentrieren – Vorschlag für ein neues, leistungsfähiges Verfahren, G. Steinbach. – Heißgas-Filtration – Filtration von Gasen bei hohen Temperaturen, H. Ch. Gürtler und H. Dietrich. – AD-2 - eine neue elektronische Mikrowaage mit besonderen Vorteilen für die instrumentelle Analytik, H.-D. Schulze. – Automatisches Dosieren kleinster Pulvermengen, R. Scheidegger. – Meßgeräte für den Strahlenschutz, 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. 10, 61. Jahrgang, Oktober 1974: Meteoritenkrater, W. v. Engelhardt. – Polymers in the Next Decades, H. F. Mark. – Limulus: a Living Fossil, K. W. Barthel. – Polydesoxynucleotide als DNA-Modelle, K. Wulff. – Mitotic Recombination Maps in *Drosophilam-melanogaster*, H. J. Becker. –

verfahrens-technik. Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußgold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 10, 8. Jahrgang, Oktober 1974: Magnetische Blasen – künftige Möglichkeiten für die Datenspeicherung, W. Hagen. – Müll-Klärschlammverwertung im Recycling-System. – Tieftemperatur – Energieübertragung der Zukunft. – Elektrochemisches Ätzverfahren zur Herstellung gedruckter Schaltungen. – Rationelle Abluftverbrennung durch Einsatz von Ganzmetall-Combustoren, N. Awerbuch. – Zur Wärmeübertragung an horizontalen Längsrippenrohren in Gas-Fließbetten, H.-J. Natusch und H. Blenke. – Prozeßkühlung durch verdampfende Flüssigkeiten, H. Dallmeyer. – Entscheidungskriterien für die Auswahl eines flüssigen organischen Wärmeträgers, M. Nitsche.