

CHIMIA

Redaktoren/Rédacteurs/Editors

Prof. Dr. Hans Nitschmann
Institut für organische Chemie
Erlachstrasse 9a
CH-3012 Bern Tel. 031 658075

Dr. Max Lüthi
Alpenstrasse 20
CH-3400 Burgdorf Tel. 034 221062

Redaktionssekretariat Secrétariat de rédaction/Editorial Staff

Marlise Zesiger
Erlachstrasse 9a
CH-3012 Bern Tel. 031 658071

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-8908 Zürich Tel. 01 329069

Verlag/Editeur/Publishers

Sauerländer AG, Postfach, CH-5001 Aarau
Tel. 064 221264, Telex 68736 sag ch

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

Jahresabonnement/Abonnement annuel/Annual
subscription: Schweiz/Suisse/Switzerland sFr. 74.-
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 84.-
Einzelnummer/Le fascicule seul/Single issue sFr. 8.-
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 473400

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

Beratende Mitarbeiter Consultants à la rédaction Advisory Board

Prof. Dr. H. Ammann, Fribourg
Dr. M. Brönnimann, Burgdorf
Prof. Dr. E. Cherbuliez, Genève
Prof. Dr. H. Dahn, Lausanne
Dr. A. Geiger, Zürich/Winterthur
Prof. Dr. C. Grob, Basel
Prof. Dr. A. Jacot-Guillarmod, Neuchâtel
Prof. Dr. C. K. Jørgensen, Genève
Prof. Dr. P. Lerch, Lausanne
Prof. Dr. P. Pino, Zürich
Prof. Dr. W. Richarz, Zürich
Prof. Dr. H. Schmid, Zürich
Prof. Dr. E. Schumacher, Bern
Prof. Dr. A. von Zelewsky, Fribourg

Chimia Vol. 29-1975

CHIMAD



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

Dunn I. J. Enzyme Reactor Engineering	103	Krasnobajew V. und R. Böniger Verwendungsmöglichkeiten von PAG-Copolymerimmobilisierten Enzymen in der Stärkeindustrie	123
Durisch W. und A. Buck Zusammensetzung und Dichte der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase	436	Laederach H., P. Mötteli und F. Widmer Wärmeleitfähigkeit von Dispersionen	419
Fraade D. J. and R. C. Smith A Dual Process Computer Control-System - Problems and Answers	497	Leisinger Th. S. Evolution von Stoffwechselwegen bei Mikroorganismen	1
Graßmann P. Elektrolytische Messung von Stoffaustauschkoeffizienten - Verfahrenstechnik als eigenständige Wissenschaft	432 411	Margaretha P. Zyklische Oxa-Enone: Untersuchungen mechanistischer und stereochemischer Aspekte der [2+2]-Photocycloaddition von Enonen an Olefine	203
- und K. Hilfiker Mehrphasenströmungen	422	Nelboeck M. und D. Jaworek Immobilisierte Enzyme und Prinzipien für deren Anwendung bei analytischen und präparativen Verfahren	109
Gut G., R. U. Meier, J. J. Zwicky und Ö. M. Kut Aktivität, Selektivität und Katalysatorvergiftung bei der Hydrierung von Phenolen an Palladium in Flüssigphase	295	Rathgeb K. und A. Buck Versuchsanlage zur Bestimmung von Phasengleichgewichten, insbesondere des Systems $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$	435
Hofmann H. Bestimmung reaktionstechnischer Parameter industrieller Prozesse	159	Reichert K.-H. W. Herstellung von Polyestern durch ringöffnende, ionische Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden und Ringäthern	453
Hody D. Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Extraktion am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich	427	Seiler J. P. Chemical Mutagenesis	8
Jørgensen C. K. Chemical Effects on Photo-electron Spectra—Hoxpes, Deceptions and Surprises 1971-74	53	Tarodo de la Fuente B. and C. Alais Physico-chemical studies on the enzymatic coagulation of milk	381
Konecny J. Enzymes as Industrial Catalysts	95	Widmer F. 25 Jahre Institut für Verfahrens- und Kältetechnik an der ETH Zürich	409

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
 Acklin W. C 526
 Alais C. A 381
 Alebiž T. B 170
 Ammeter J.H. C 18, 525, B 504
 Anderegg P. C 470
 Anker P. C 470
 Antonakis K. B 59
 Arigoni D. C 24, 26
 v. Arx D. C 525
- B
 Bader H. C 20, B 264
 Baldwin J. E. C 70
 Balsenc L. B 65
 Barothy J. D 240
 Bärtschi H.P. D 542
 Ba Tuong H. B 341
 Bauder A. D 183
 Baum J. B 514
 Baum S. B 300
 Bedeković D. B 344
 Belluco U. B 348
 Benedetti E. B 256
 Berg W. F. C 69
 Bernasconi P. C 24
 Bernauer K. C 17
 Bernold E. D 145
 Berthon H. B 65
 Beutler P. C 525
 v. Bézard D. A. C 30
 Bianchi M. B 256
 Birraux C. C 470
 Bissig P. B 463
 Blauer G. C 20
 Blažević N. B 170
 Boekelheide V. C 270
 Böniger R. A 123
 Borer R. C 27
 Boss R. B 461
 Botteghi C. B 256
 Brossi A. C 27
 Brühshweiler H. D 31
 Bucher R. C 18, 525
 Büchi G. H. C 172
 Büchler H. C 525
 Buck A. A 435, 436
 Buffle J. B 253
 Bühler R. E. C 525, 526
 Bukowiecki A. D 394, E 494
 Bunge A. E. E 92
 Bürgi H.-B. C 353
 Bürgin E. C 470
 Burckhardt C. B. C 524
 Bürki P. B 266, 517
 Büschel W. D 357
 Büttner P. D 186
- C
 Camenisch J.L. C 69
 Carafoli E. C 270
 Carbonell J. D 542
 Christen H.R. C 68
 Cimerman Z. B 344
 Consiglio G. C 30
 Cornaz J.P. D 85
- Cornish D. C. D 398
 Courtin A. B 168, 260
 Covelli B. D 78
 Cramer Y. B 301
- D
 Daniel R. C. C 470
 Dessauer R. C 467
 Do Duc H. C 19
 Dorn F. C 24
 Dunn I. J. A 103
 Dünner W. D 229
 Durisch W. A 436
- E
 Ehrenfreund J. C 29
 Eicke H.-F. C 176
 Emmenegger F. P. C 467
 Ernst R. R. D 179
- F
 Farage J. V. B 258
 Favez R. B 346
 Feitknecht W. E 288
 Fenkart K. D 225
 Fétizon M. C 17
 Fiedler U. B 344
 Fink P. D 43, 471
 Fischer H. C 136
 Flückiger R. D 229
 Fraade D. J. A 497
 Fráter G. C 528
 Frey A. B 212
 Frey G. C 470
- G
 Galantay E. C 27
 Gale M. T. C 312
 Gama jäger H. C 525
 Gaoni Y. C 29
 Gartenmann R. D 363
 Geiger R. C 21
 Geisser P. B 461
 George P. B 210
 Georges P. C 470
 Gerecke M. C 27
 Ghatak K. L. B 463
 Gilgen P. D 233
 Giovanoli R. B 266, 517
 Giuffredi M. B 517
 Gloor J. C 529
 Göbel B. A. D 190
 Gonzenbach H. U. C 528
 Gorsane M. B 343
 Graf W. C 23
 Gränacher Ch. E 195
 Granwehr B. B 463
 Großmann P. D 71, A 411, 422, 432
- Graziani M. B 348
 Greguss P. C 272
 Grosclaude J. P. C 528
 Güdel H. U. C 18
 Guggi M. B 344
 Günthard Hs. H. C 68
 Gut G. A 295
- H
 Haerdi W. B 62, 253, C 470
 Haering M. B 384, D 537
 Hansen H.-J. C 25, B 264
 Hartland S. D 314
 Haselbach E. C 21, 22
 Hasler R. D 542
 Hauenstein P. D 141
 Hayakawa K. C 530
 Heinzer P. C 174
 Hertli L. B 304
 Hilfiker K. A 422
 Hody D. A 427
 Hoesch L. C 531
 Hofmann H. A 159
 Hoigné J. C 20
 Huber K. E 195
 Hurni B. C 526
- I
 Ibl N. D 390
 Isler O. E 447
- J
 Jachimowicz F. C 22
 Jäger V. B 516
 Janjic D. B 258
 Jaworek D. A 109
 Jeger O. C 29
 Johnson W. S. C 310
 Jordan P. B 344
 Jørgensen C. K. A 53, B 65, 210
- K
 Kaden Th. A. C 19, B 304
 Kaempff K. D 233
 Kajfež F. B 170
 Kesse R. C 217, E 493
 Kiß J. C 28
 v. Kleinsorge R. B 385
 Knop K. C 312
 Koch H. J. C 23
 Konecny J. A 95
 Krasnobajew A 123
 Kuhn H. C 137
 Kummer P. C 470
 Kut Ö. M. A 295
- L
 Laederach H. A 417
 Landry J.-Cl. B 253, C 470
 Lawrence J. G. D 367
 Lehner H. D 223
 Leisinger Th. A 1
 Levental M. B 253
 Libert V. B 343
 Lindskog S. C 65
 Lloyd D. C 311
 Löffler H. G. B 385
 Lüthy C. C 23
 Lutz H. U. C 532
- M
 Malyszko J. B 166
 de Man J. C. C 470
 Margaretha P. A 203
- Mareis U. B 520
 Marinček B. B 510
 Martin H. B 343
 Martin R. H. C 137
 Martinoni B. C 26
 Matteoli U. B 256
 May K. B 344
 McKillop A. C 176
 McLain L. D 284
 Mehra M. C. B 62
 Meier R. U. A 295
 Meißner J. C 388
 Mey A. C. D 88, 193, 329, 444
 Mitschke K.-H. B 264
 Moisar E. C 522
 Motte J.-Cl. B 515, 516
 Möttli P. A 417
 Monnier R. E 36
 Müller P. C 29
- N
 Nakamura Y. C 21
 Nelboeck M. A 109
 Nembrini G. B 253
 Neuenschwander M. C 26, B 59, 60, 105, 117, 119, 212, 215
 Nobs F. C 22
 Nordschild Ch. A 517
- O
 Oesch F. C 66
 Oeschger H. D 396
 O'Murchú C. B 506, 508
 Oswald N. C 18, 524
 Ott F. B 262
- P
 Pachlatko P. C 526
 Pathasarathy V. B 210
 Patwardhan B. B 463
 Pausen P. L. C 174
 Pecher J. B 343
 Perlberger J.-C. C 528
 Petrič A. B 466
 Pfenninger H. C 470
 Pino P. C 30
 Piskala A. B 341
 Posmowski P. D 281
 Prelog V. B 344, E 493
 Pretsch E. B 344
 Prijs B. B 134
- Q
 Quarroz D. B 306
- R
 Rach P. D 233
 Ramakrishnan S. D 314
 Rathgeb K. A 435
 Reichel D. D 482
 Reichert K. H. W. A 453
 Rendić S. B 170
 Reymond J. J. D 389
 Richarz W. D 148
 Rossi M. C 21
 Roulet R. B 346, 348

IV

- | | | | |
|------------------------|--|----------------|------------------|
| Russel J. P. | C 312 | Walther F. P. | D 354, 395 |
| Rutishauser M. | E 50, 92, 549 | Weidlein J. | B 262 |
| S | | Weiß H. | B 384 |
| Schaffner K. | C 528, 529 | Weißmann Ch. | C 311 |
| Schaer J.-J. | B 258 | Wermeille M. | C 17 |
| Scheffold R. | B 461, 463, 520 | Widmer F. | D 78, A 409, 417 |
| Schenk W. K. | B 215 | Wild U. P. | D 184 |
| Schetty G. | C 17 | Wolf H. R. | C 29 |
| Schläpfer K. | D 474 | Wyß P. C. | C 28 |
| Schlatter H.-R. | C 23 | Z | |
| Schlosser M. | B 341 | Zingg P. | D 393 |
| Schmid H. | C 530 | Zuberbühler A. | C 19 |
| Schneider F. | B 385 | Zwicky J. J. | A 295 |
| Scholz D. | B 512, 514 | | |
| Schumacher E. | B 441, C 469 | | |
| Schur F. | C 470 | | |
| Schütz J. F. | D 357 | | |
| Schweingruber M. | B 301 | | |
| Schweizer P. | D 78 | | |
| Schwitler H. | D 394 | | |
| Seelig J. | C 218 | | |
| Seiler J. P. | A 8 | | |
| Séquin U. | C 527 | | |
| Siegfried M. | C 527 | | |
| Sigel H. | B 134 | | |
| Simon W. | B 344 | | |
| Smith, R. C. | A 497 | | |
| Sonney J.-M. | B 303 | | |
| Stamm G. | D 536 | | |
| Stanovnik B. | B 466 | | |
| Steiner E. | C 17 | | |
| Stoekli H. F. | C 271 | | |
| Stöckli J. | D 238 | | |
| Strahlmann B. | C 523 | | |
| Strubert W. | D 361 | | |
| Stumm G. | D 532 | | |
| Šunjić V. | B 170 | | |
| T | | | |
| Tabacik C. | C 526 | | |
| Tamm Chr. | C 311 | | |
| Tarchini C. | B 341 | | |
| Tarodo de la Fuente B. | A 381 | | |
| Tataruch F. | B 514 | | |
| Thoma A. P. | B 344 | | |
| Tisler M. | B 466 | | |
| Tissot P. | C 19 | | |
| Trombe F. | D 281 | | |
| Trottmann M. | D 141 | | |
| U | | | |
| Unger K. | D 679 | | |
| V | | | |
| Vanest J.-M. | B 343 | | |
| Verbruggen R. | B 350, 352 | | |
| Viehe G. H. | B 300, 350, 352,
512, 514, 515, 516 | | |
| Vogel H. | D 275 | | |
| Vogel P. | B 306 | | |
| Vouillamoz R. | B 348 | | |
| W | | | |
| Wagnière G. | C 20, 21 | | |
| Walliser R. | D 542 | | |

Sachverzeichnis Table des matières Subject Index

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

- A**
 Abwasserreinigung, Neues Analysenverfahren der BASF zur - D 373
 Acetylenes as Partners in Cycloaddition Reactions, Iminium Substituted B 300
 Acylierung über Glycidnitrile, Nukleophile - B 461
 Amide Chlorides: 5-Dimethylamino-1H-Tetrazoles from N,N-Dimethyl-Azido-chloromethylenonium Chloride and Primary amines, Functionalized - B 209
 Amino-Substituted 2-Azabutadienes, New Syntheses of - B 514
 3-Aminotoluol-2-sulfonsäure, Notiz zur Synthese von - B 260
 Analytiker, Hilfsmittel für den - D 243
³⁸Argon für die ⁴⁰K-⁴⁰Ar-Geochronologie, Herstellung von > 99,9997% - B 441
 Austauschwechselwirkungen in schwach gekoppelten Dimeren: Modellbeispiel H₂, Zur Interpretation von antiferromagnetischen - B 504
 Azinyl Sulfides, Oxidative Transformations of Some - B 466
- B**
 Basler Chemische Gesellschaft C 65, 70, 137, 176, 270
 Berichte Informationen E 51, 92, 154, 196, 250, 289, 335, 406, 449, 494, 550
 Berner Chemische Gesellschaft C 66, 137, 217, 270, 467
 (±)-α-(3-benzoylphenyl)-propionic acid (Ketoprofen) and diastereometric interaction of its enantiomers with some biological systems, Resolution of - B 170
 Biochemische Vereinigung Bern C 531
 Bortrifluorid-katalysierte Umsetzung von 2H-Azirinen und Vinylaziden mit Nitrilen B 264
 5-bromo-5,6-dihydro-orotic acid, The preparation and hydrolysis of - B 508
 Bücher E 51, 93, 156, 198, 251, 291, 337, 377, 406, 449, 496, 551
 tert-Butylnitrosoacetylene, Oxidation and Reduction of - B 515
- C**
 Carbaryl (N-Methyl-1-naphthyl-carbamate), Bemerkungen zur Rückstandsanalytik - B 384
 Carbohydrates by High Performance Liquid Chromatography, Analysis of - D 367
 Carbonyl Compounds into Dinitrobenzene Derivatives, Transformation of - B 352
 Carotinoide, ihre Bedeutung, ihre Erforschung (Symposium, Bern 25.-29. 8. 75) E 403
 Chemie die Menschheit retten?, Kann die - D 275
 Chemie-Dissertationen 1974 (Universitäten Basel, Bern, Fribourg, Genève, Lausanne, Neuchâtel, Zürich, ETH-L, ETH-Z) C 218
 Chemie-Forschung - warum?, Einige Gedanken zur Frage: - D 490
- Chemie-Ingenieur-Ausbildung an der ETH-Z D 148
 Chemie-Ingenieur-Wesen D 314
 Chemische Gesellschaft Fribourg C 68, 271
 Chemische Gesellschaft Zürich C 137, 172, 353
 Chiral Ruthenium Complexes, I: Enantioselective Hydrogenation of Ketones and Ketoximes Catalyzed by H₄Ru₂(CO)₈[(-)-DIOP]₂, Asymmetric Synthesis by - B 256
 Chronik E 50, 91, 153, 195, 249, 288, 333, 376, 403, 447, 549
 Computer Control System - Problems and Answers, A Dual Process - A 497
 Computer-Einsatzes im Laboratorium, Kosten und Nutzen - D 186
 Computer-kontrolliertes Flußsystem zum Studium rascher Gasreaktionen D 183
 Cycloadditions with 2-Chloro-1-Nitroethylen B 350
 Cyclopropan- und Oxiran-Derivaten in der Dreikomponentenreaktion von Basen, α-Halogen-acrylsäure-derivaten und Carbonylverbindungen, Studien zur Bildung von - B 463
- D**
 Diazotypiefilme, Neue Einsatzmöglichkeiten für - D 482
 Dichloro (Norborniadiene) Palladium (II), On the Attack by Alcohol on One Carbon-Carbon Double Bond of - B 348
 Dünnschichtchromatographie, Zur Bestimmung von Fließkonstanten in der - B 301
- E**
 Elektronische Datenverarbeitung D 179
 Einführungsvorlesung an der ETH Zürich (Meißner) C 388
 Enantiomerenselektives Verhalten in Membranen eines chiralen, elektrisch neutralen Ionophors B 344
 Energiebedarf decken, Die Sonne soll den steigenden - D 281
 enzymatischer Modellreaktionen, Zur Temperaturabhängigkeit der pH-Abhängigkeit B 385
 Enzyme Reactor Engineering A 103
 Enzyme und Prinzipien für deren Anwendung bei analytischen und präparativen Verfahren, Immobilisierte - A 109
 Enzymes as Industrial Catalysts A 95
 Enzymreaktoren: Gegenwärtiger Stand und Zukunftsentwicklungen A 95
 Exergieanalyse, ein konsequenter Weg zur Energieeinsparung, Die - D 71
 Extraktion am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich, Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der - A 427
- F**
 Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen auf Polyesterfasern, Kenngrößen für das Programmieren von - D 541
- Fluorosulfuric Acid to Norbornadiene and Quadricyclane, Double Addition of - B 306
 Führungsdaten für ein mittelgroßes Chemieunternehmen D 190
- G**
 Generalversammlungen
 - CIBA-GEIGY AG D 327
 - Roche-Sapac D 328
 - SANDOZ AG D 327
 Gold (I) Complexes with Triphenyl Derivatives of Group V Elements and with Dimethylchalconides, Stability of - B 346
 Graphischen Industrie, Forschung und Entwicklung in der - D 471
 grenzflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), Eigenschaften und biologisches Abauverhalten von - D 31
- H**
 Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase, Zusammensetzung und Dichte der - A 436
 Helicenes: The Photochemical Ring-Closure of Polymer-Supported 1,2-Diarylethylenes: Hexahelicene- and benzo[c]phenanthrene-2-carbaldehyde B 343
 Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, Freiprogrammierbare vollautomatische Probensammeleinrichtung für - D 361
 Hydrierung von Phenolen an Palladium in Flüssigphase, Aktivität, Selektivität und Katalysatorvergiftung bei der - A 295
 hydroxocomplexes du fer (III) en solution aqueuse, Contribution à l'étude des - B 253
- I**
 ILMAC 74 A 95
 Ineltec D 354
 Institut de Chimie Physique Lausanne C 136
 Instrumentalanalytik und Mikrochemie, Die schweizerische Gesellschaft für - D 223
 Ionenselektive Elektroden zur Kontrolle von Lösungen D 398
 John-Eggert-Preis-Stiftung E 155
- K**
 Kernenergie-Streiflichter D 88, 193, 329, 444
 Kernenergie, Verzerrte Proportionen in der Diskussion um die - D 396
 5000-Korngrößenanalysator, Micromeritics Sedigraph - D 240
 Kolloquium für Physikalische Chemie an der Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne C 68
 Korrosionsspezialisten im Jahre 1974, Aus der Tätigkeit Schweizerischer - D 394
- L**
 Liquidchromatographie (HPLC), Hochleistungs- - D 238

- M**
maleuric acid, Rearrangement of - B 506
Manganese Oxide Hydroxides. IV: The Buserite Group; Structure Stabilization by Transition Elements, Layer Structured - B 517
Marine Manganese Nodules and Non-marine Manganese Ore Deposits, Comparison of X-ray Evidence of - B 266
Massenspektrometersystem zur Kopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie D 229
Materialprüfung, Moderne physikalisch-chemische Methoden in der - D 536
Mehrphasenströmungen A 422
Messwesen, Spezialisierung im - D 354
Mikroorganismen, Evolution von Stoffwechselwegen bei - A 1
Mikrosomen, Über den Steringehalt pflanzlicher - B 132
milk, Physico-chemical studies on the enzymatic coagulation of - A 381
Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
- Wintertagung und Generalversammlung 1975 E 48, D 141
- Neue Mitglieder E 48, 91, 153, 195, 249, 333, 403, 447, 549
- Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1974 E 48
- Protokoll der 56. Generalversammlung (8.2.75) E 249
- Herbsttagung 1975: Die Grundlagenforschung in der pharmazeutischen Industrie E 447
- In eigener Sache, Neuregelung der Herausgabe der Chimia E 549
- Generalversammlung und Wintertagung 1976 E 549
Mustermesse in veränderter Umwelt D 139
Mutagenesis, Chemical - A 8
- N**
N-Haloamine and N-Haloimine Additions to Electron Poor Acetylenes B 512
nickel dans l'acide nitrique en présence de chlorures, Dissolution périodique du - B 258
Ni²⁺ macrocyclic complexes by cyanide ions, Complexes with macrocyclic ligands, VII¹: Demetallation of - B 304
Nitroacetylenes by Electrophilic Substitution on Trialkylstannylacetylenes, Synthesis of - B 516
2-Nitrotoluol-6-sulfonsäure und 2-Aminotoluol-6-sulfonsäure, Bemerkungen zur Synthese von - B 168
Nobelpreisträger für Chemie 1975, Prof. Dr. V. Prelog, Zürich - E 493
Nonafulven: chemischer und spektroskopischer Strukturbeweis B 212
Nucleosides. Synthesis, Reactivity and Biological Activity of Keto-Hexose Nucleosides, A New Class of - B 59
Nuclex 75 - Kerntechnik auf dem Prüfstand D 395
- O**
Offsetdruck, Grenzflächenphänomene im - D 474
Olefinbildende Elimination von Wasser aus Alkoholen mit Carbodiimidium-Verbindungen B 520
Organic Molecules on Gold Studied by Photo-electron Spectra, Adsorption of Iodine and Halogen-containing - B 64
Osmose - ein vielversprechendes Reinigungsverfahren für verschiedene Flüssigkeiten, Umgekehrte - D 284
- P**
PAG-Copolymerimmobilisierten Enzymen in der Stärkeindustrie, Verwendungsmöglichkeiten von - A 123
palladium (II)phenanthroline complexes containing additional ligands, Formation constants and spectra of - B 210
Parametern an der rotierenden Scheibenelektrode, Ein Verfahren zur Bestimmung von elektrochemisch-kinetischen - B 166
Parameter industrieller Prozesse, Bestimmung reaktionstechnischer - A 159
Phasengleichgewichten, insbesondere des Systems CO₂-NH₃-H₂O-CO(NH₂)₂, Versuchsanlage zur Bestimmung von - A 435
[2+2]-Photocycloaddition von Enonen an Olefine, Zyklische Oxa-Enone: Untersuchungen mechanistischer und stereochemischer Aspekte der A 203
Photo-electron Spectra—Hopes, Deceptions and Surprises 1971-74, Chemical Effects on - A 53
Photographisches Kolloquium der ETH Zürich C 69, C 174, C 272, C 312, C 467, C 522
Polarographie und Voltammetrie, Apparative Fortschritte in der - D 232
Polyestern durch ringöffnende, ionische Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden und Ringäthern, Herstellung von - A 453
Prillturmes, Dimensionierung eines - D 78
programmierbaren Steuergeräten in Chemieanlagen, Einsatz von - D 357
- R**
Radiometric Analysis of Hg (II), Ag (I), Cl (I) and SCN (I) Using a Solid Surface as an Analytical Reagent B 62
Reproduktionstechnik, Die - D 471
- S**
SANDOZ-Pavillon an der Mustermesse 1975 D 141
SANDOZ AG, Das Lagerzentrum der - E 154
Sauerstoffaufblas-Stahlerzeugungsverfahren, Beitrag zur geschichtlichen Entwicklung des - B 508
Schweizerische Chemische Gesellschaft C 17, 310
- Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie C 469
Schweizerisches Komitee für Chemie, Tätigkeit E 550
Schweizerische Naturforschende Gesellschaft E 404, C 524
Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft, Chronik und Organisation D 393
Schweizer Mustermesse D 139
Seminar des Instituts für Organische Chemie, Universität Bern C 311
Spectrophotometer, A Computer-Controlled Ultraviolet-Visible - D 184
Spectroscopy, Two-Dimensional - D 179
Spurenbestimmung von Elementen in organischer Matrix mit Röntgenfluoreszenzanalyse D 225
Sessile Interfaces, Determination of Contact Angles and Interfacial Tension from the Shape of - D 314
Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne C 176, 218
Spritzgießmaschine kann die Produktivität verdoppeln, Regelung einer - D 363
Stoffaustauschkoefizienten, Elektrolytische Messung von - A 432
Surface 75, Internationale Fachtagung - D 390
- T**
Technikum beider Basel, Das - D 141
Technikum Muttenz und der chemischen Industrie, Die Beziehungen zwischen dem - D 145
Ternary Complexes in Solution, XXII¹: Comparison of the Stability of 2,2'-Bipyridyl-Cu²⁺-1,2-Diaminobenzene with some Related Mixed-Ligand Complexes B 134
Tetramethylarsenverbindungen mit kovalenter Molekülstruktur B 262
Textilveredelung, Die Rolle der Chemie in der - D 533
Triafulven und Calicen, Versuche zur Darstellung - B 215
- V**
Verfahrens- und Kältetechnik D 443
Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich, Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Extraktion am Institut für - A 427
Verfahrens- und Kältetechnik an der ETH Zürich, 25 Jahre Institut für - A 409
Verfahrenstechnik als eigenständige Wissenschaft A 411
Verfahrenstechnik als Zielsetzung einer Fachgruppentätigkeit D 85
Verfahrenstechnik D 71
Veranstaltungen E 50, 91, 153, 195, 250, 289, 333, 404, 448, 494, 550
Voltammetrie, apparative Fortschritte in der Polarographie und - D 232

W

Wärmeleitfähigkeit von Dispersionen A 417

Waschmittel D 31

Waschmittelposphate, pro und contra D 43

Wittig-Reaktion: zyklische oder ringoffene Zwischenstufen?, Zum Ablauf der – B 341

Wirtschaft

– Die schweizerische chemische Industrie bekennt sich zur freien Marktwirtschaft D 326

– Die Ausgaben für medizinische Zwecke könnten das gesamte Bruttosozialprodukt absorbieren D 375

– Hat die Pharmaforschung ihre Grenzen erreicht? D 402

– Unsere chemische Industrie könnte wesentliche Strukturänderungen vornehmen D 443

– Die chemische Industrie bleibt weiterhin eine Wachstumsindustrie D 547

– Ungewisse Berufsaussichten für die chemische Industrie D 46

– Die Stellung der Chemischen Industrie in der Schweiz der Zukunft D 89

– Die Preiserhöhungen verdecken den Rückgang des Chemie-Außenhandels per Ende 1974 D 151

– Die schweizerische chemische Industrie und ihre Beziehungen zur Dritten Welt D 192

– Geburtstagsfeier in der Waadtländer Pharmaindustrie: Zyma ist 75jährig D 246

– Wirtschaftliche und technische Bedeutung der «Feinchemikalien» für die Pharma-Industrie D 286

Z

Zeitschriften E 52, 94, 158, 202, 252, 294, 340, 378, 408, 452, 496, 554

Zyma ist 75jährig D 246

Allen P.E.M. and Patrick C.R., Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions	292	Hasted J.B., Aqueous Dielectrics	51
Andersen J.R., Structure of Metallic Catalysts	552	Hay J.M., Reactive Free Radicals	93
Atkins P.W., Quanta—A Handbook of Concepts	251	Hollahan J.R., Techniques and Applications of Plasma Chemistry	338
Beck F., Elektroorganische Chemie	378	Hollas J.M., Die Symmetrie von Molekülen	377
Behrens D., Dechema-Werkstoff-Tabelle. Chemische Beständigkeit der Werkstoffe	198	Hommel G., Handbuch der gefährlichen Güter, Loseblattform	156
Bellamy L.J., The Infrared Spectra of Complex Molecules	450	— Handbuch der gefährlichen Güter, Loseblattform	293
Boschke F.L., Topics in Current Chemistry, Vol. 53	452	Isaacs N.S., Reactive Intermediates in Organic Chemistry	201
— Topics in Current Chemistry, Vol. 54	452	Jirgensens B., Optical Activity of Proteins and Other Macromolecules	200
— Topics in Current Chemistry, Vol. 55	452	Johnston D.O. et al., Chemistry and the Environment	157
— Topics in Current Chemistry, Vol. 56	452	Jorgensen W.L. und Salem L., Orbitale organischer Moleküle	200
Butler A.R. and Perkins M.J., Organic Reaction Mechanisms	293	Jurs P.C. and Isenhour T.L., Chemical Applications of Pattern Recognition	450
Christen H.R., Struktur — Stoff — Reaktion	291	Kern W., Die Makromolekulare Chemie	496
Churchill S.W., The Interpretation and Use of Rate Data: The Rate Concept	157	Kersten H. and Kersten W., Inhibitors of Nucleic Acid Synthesis	339
Corbridge D.E.C., The Structural Chemistry of Phosphorus	291	Kirkbright G. F. and Sargent M., Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy	292
Corcoran J.W. and Hahn F.E., Antibiotics III	408	Klyne W. and Buckingham J., Atlas of Stereochemistry	407
Dauben W.G. et al., Organic Reactions, Vol. 21	407	Koch O.G. und Koch G.A., Handbuch der Spurenanalyse	200
— Organic Reactions, Vol. 22	407	Krell E. et al., Einführung in die Trennverfahren	450
Day P., Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds, Vol. 3	201	Krischner H., Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse	198
Denbigh K.G. und Turner J.C.R., Einführung in die Reaktionstechnik	93	Kroto H.W., Molecular Rotation Spectra	553
Denbigh K., Prinzipien des chemischen Gleichgewichts	202	Kutzelnigg W., Einführung in die Theoretische Chemie	553
Desautels P.E., Minerale, Kristalle, Steine	252	Lauffer M.A., Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics, Vol. 20	377
Dollish F.R., Fatley W.G. and Bentley F.F., Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds	198	Levitt B.P., Physical Chemistry of Fast Reactions, Vol. 1	52
Dose K. und Rauchfuß H., Chemische Evolution und Ursprung lebender Systeme	554	Lippard S.J., Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 14	94
Dunitz J.D. et al., Structure and Bonding, Vol. 18	157	Mathews M.B., Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics, Vol. 19	291
— Structure and Bonding, Vol. 21	552	Mausser H., Formale Kinetik	339
— Structure and Bonding, Vol. 22	553	Miller J.M., Separation Methods in Chemical Analysis	407
— Structure and Bonding, Vol. 23	553	Nakanishi K. et al., Natural Products Chemistry, Vol. 1	338
Durcansky G., Digitale Elektronik — Grundlagen und Praxis	338	Naves Y.R., Technologie et Chimie des Parfums Naturels	292
Elias H.G., Makromoleküle. Struktur — Eigenschaften — Synthesen — Stoffe	451	Onken U., Thermische Verfahrenstechnik	554
Faktor M.M. and I. Garrett, Growth of Crystals from the Vapour	451	Orth H., Korrosion und Korrosionsschutz	198
Fieser M. and Fieser L.F., Reagents for Organic Synthesis, Vol. 4	292	Patai S., The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Part 1 and Part 2	201
Fitzer E. und Fritz W., Technische Chemie	450	Peinke W., Mess-, Steuer- und Regelungstechnik in der Chemischen Industrie	451
Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie		Peters D.G., Hayes J.M. and Hieftje G.M., Chemical Separations and Measurements	157
— Teil C: Alkohole, Äther, Ketone, Säuren	337	Pizey J.S., Synthetic Reagents, Vol. 1	201
— Teil 2: Borverbindungen	200	— Synthetic Reagents, Vol. 2	407
— Teil A: Ferrocen I	198	Rauschenbach P. et al., Messung von radioaktiven und stabilen Isotopen	93
— Teil C: Hydroxide, Oxo- und Hydroxoverbindungen, Stickstoffverbindungen	337	Richard C. and Granger P., NMR—Basic Principles and Progress	199
— Teil C3: Kohlenstoff	337	Rose L.M., The Application of Mathematical Modelling to Process Development and Design	291
— Teil D: Kohlenstoff	337	Rumpf H., Mechanische Verfahrenstechnik	553
— Teil C2: Mangan	551	Snyder L.R. and Kirkland J.J., Introduction to Modern Liquid Chromatography	157
— Teil 1: Nickel-Organische Verbindungen	552	Stauffer H.P. und von Arx U., BAG Chemie-Lexikon, Band A: Verfahrenstechnik, Band B: Laboratoriumstechnik	552
— Teil 2: Nickel-Organische Verbindungen	338	Stock R. and Rice C.B.F., Chromatographic Methods	406
— Teil 3: Perfluorhalogenorgan-Verbindungen	551	Strazhesko D.N., Adsorption and Adsorbents, No. 1	156
— Teil C: Seltenerdelemente	337	Taube M., Plutonium—A General Survey	93
— Anhangband: Sauerstoff	199	Taylor M.J., Metal-To-Metal States of the Main Group Element	449
— Teil A1: Transurane	251	Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 4	199
— Teil D1: Transurane	451	— Band 8	339
— Teil D2: Transurane	451	Wagner F., Kompendium der Kunststoffe, Band 11	51
— Teil C3: Uran	551	Wittenberger W., Chemische Betriebstechnik	200
— Teil C: Zinn	337		
— Teil C: Verbindungen von Zinn und Schwefel	337		
— Sonderdrucke von Veröffentlichungen der Mitarbeiter des Gmelin-Instituts	293		
— Formula Index	293, 552		
Grossauer A., Die Chemie der Pyrrole	293		

Evolution von Stoffwechselwegen bei Mikroorganismen*

Von Th. Leisinger

Mikrobiologisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätstraße 2, CH-8006 Zürich

Summary

Research on the evolution of new metabolic pathways in microorganisms is challenged by two fields of current interest: Enzyme engineering and accumulation of some man-made chemicals in the biosphere. On theoretical grounds it is assumed that metabolic pathways have evolved in a retrograde manner by a stepwise process of tandem gene duplication and subsequent divergence of gene function. Some steps of this process have been studied by analyzing the evolution of new enzymatic activities in catabolic pathways of bacteria. In studies on the acquisition of xylitol utilization in *Aerobacter aerogenes* and on the directed evolution of the aliphatic amidase of *Pseudomonas aeruginosa* new metabolic activities were related to defined changes in enzymes and regulatory systems. The evolution of biosynthetic pathways is not amenable to experiments but has been studied by comparative biochemistry. While biosynthetic pathways seem to be similar in widely divergent microorganisms the regulatory patterns may be very different. This general observation is illustrated by comparing the regulation of arginine biosynthesis in *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*.

Einleitung

Spekulationen über den Evolutionsprozeß haben seit jeher eine große Faszination auf Biologen ausgeübt. Der bekannte Mikrobiologe Roger Stanier hat den Hang, Betrachtungen über die Evolution anzustellen, als harmlose Gewohnheit bezeichnet, die aber zum gefährlichen Laster werden kann, wenn sie mit Leidenschaft betrieben wird¹. Diese Ansicht ist vielleicht berechtigt, wenn man an die vergleichende Evolutionsforschung denkt, die retrospektiv ausgerichtet ist und deren Anliegen es ist, längst abgeschlossene Vorgänge aus dem Vergleich der Eigenschaften von heute lebenden Organismen zu rekonstruieren. Eine Disziplin also, die mit der Hypothek des Spekultativen belastet ist und daher auf viele Wissenschaftler eher abschreckend wirkt.

Mit Mikroorganismen, insbesondere mit Bakterien, kann nicht nur vergleichende, sondern auch experimentelle Evolutionsforschung betrieben werden. D.h. es ist im Prinzip möglich, die Eigenschaften eines Bakteriums im Labor in einer gewünschten Richtung gezielt zu verändern^{2,3}. Diese Art der Evolutionsforschung, experimentelle Evolutionsforschung mit Bakterien, kann nicht nur als «harmlose Gewohnheit» bezeichnet werden, sondern berührt Problemkreise, die auch dem Chemiker nahestehen und von denen zwei erwähnt seien:

- In einigen Fällen ist es gelungen, die biochemische Evolution von Mikroorganismen zu lenken und dadurch Stämme mit neuen enzymatischen Eigenschaften zu erhalten^{4,5,6,7}. Denkt man an die Enzym-

technologie, deren industrielle Möglichkeiten heute immer deutlicher erkannt werden⁸, so erhält die gezielte Veränderung der Eigenschaften von Enzymen besondere Bedeutung. Es ist denkbar, daß industriell wichtige Enzyme in Zukunft so verändert werden, daß sie für den technologischen Einsatz besser geeignet sind, d.h. z.B. besser an Träger gebunden werden können, ihre Aktivität länger behalten oder Reaktionen katalysieren, die das ursprüngliche Enzym nicht durchführen konnte.

- Gewisse synthetische organische Moleküle, die als Insektizide, Fungizide oder Detergenzien verwendet werden, sammeln sich in der Biosphäre in quantitativ bedeutsamen Mengen an. Diese Anhäufung geschieht deshalb, weil sich diese synthetischen organischen Substanzen der Mineralisierung durch Mikroorganismen widersetzen, d.h. weil es keine Mikroorganismen gibt, die befähigt sind, diese Verbindungen in nützlicher Frist abzubauen. Das Auftreten von schwer abbaubaren Verbindungen hat den Glauben an die Unfehlbarkeit von Mikroorganismen erschüttert. Wir wissen heute nicht, ob das Fehlen von Mineralisierungspotential für gewisse synthetische Produkte darauf zurückzuführen ist, daß noch zu wenig Zeit für die Evolution neuer Stoffwechselwege verflossen ist⁹. Schließlich hat sich die biochemische Evolution in der Natur über einen Zeitraum von gut 3 Milliarden Jahren erstreckt, während die nicht abbaubaren organischen Verbindungen erst seit 10 bis 20 Jahren in größeren Mengen in der Biosphäre anzutreffen sind. Es wäre aber auch möglich, daß das Potential für die Evolution neuer Stoffwechselwege durch biochemische und genetische Gegebenheiten beschränkt ist und sich nicht weit über die relativ enge Klasse der biologisch produzierten Verbindungen hinausentwickeln kann. Mit Hilfe von Evolutionsexperimenten an Mikroorganismen sollte es möglich sein, zu entscheiden, welche der beiden Ansichten eher zutrifft: die optimistische, die unbegrenzte Möglichkeiten für die Evolution annimmt, oder die pessimistische, welche Evolution nur innerhalb eines begrenzten Rahmens sieht. Die Antwort auf diese Frage dürfte sich auch auf die Handhabung von schwer abbaubaren Verbindungen in der Praxis auswirken.

Bakterien sind aus verschiedenen Gründen die geeigneten Objekte für Untersuchungen über die Evolution von Stoffwechselwegen; sie gehören zu den Prokaryonten, d.h. ihre Zellen sind verhältnismäßig einfach organisiert. Sie lassen sich nicht nur biochemisch, sondern auch

* Vortrag vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 20. Juni 1974.

genetisch analysieren, sie können leicht in großen Populationen gezüchtet werden, haben eine Generationszeit in der Größenordnung von einer Stunde und bringen deshalb, was für Evolutionsexperimente wichtig ist, in kurzer Zeitspanne eine große Anzahl Generationen hinter sich.

Stoffwechselwege als «biochemische Organelle»

Unter einem Stoffwechselweg versteht man eine Folge von chemischen Reaktionen, durch die eine Verbindung *A* über eine Reihe von Zwischenprodukten in das Endprodukt *D* übergeführt wird (vgl. Abb. 1).

Die einzelnen Umwandelungsschritte laufen nicht spontan ab, sondern werden durch Enzyme katalysiert. Die Enzyme sind in ihrer Wirkung spezifisch, so daß in der Regel für jeden Stoffwechselschritt ein individuelles Enzym ausgebildet ist. Die Spezifität der Enzyme ist in ihrer Struktur begründet, und die Information für ihre Struktur wiederum ist im genetischen Material der Zelle, in der DNS, codiert (Abb. 1). Der Apparat, der die Übersetzung von DNS in Proteine besorgt (mRNS, tRNS, Ribosomen), ist nicht spezifisch für einen bestimmten Stoffwechselweg. Er liegt in einer Bakterienzelle in ungefähr 10000- bis 20000facher Ausführung vor und wird für die Übersetzung der verschiedensten Gene in die entsprechenden Proteine gebraucht¹⁰.

Strukturgene und Enzyme genügen aber nicht, um einen Stoffwechselweg zu einem funktionstüchtigen Teil des Gesamtstoffwechsels, zu einem leistungsfähigen biochemischen Organell zu machen. Es sind in jedem Stoffwechselweg noch Regulationselemente ausgebildet, die es ermöglichen, die Bildungsrate des Endprodukts zu regulieren, sie auf die Produktion anderer Metabolite abzustimmen und so den einzelnen Stoffwechselweg in das Gesamtgeschehen zu integrieren. Im Prinzip kennt man zwei Typen solcher Regelmechanismen:

1. Repression und Induktion. Diese Mechanismen wirken auf die Enzymsynthese. Repression¹¹ liegt vor, wenn ein Überschuß an Endprodukt *D* die Übersetzung von DNS in Protein hemmt und damit zu einer verminderten Bildung der Enzyme des Stoff-

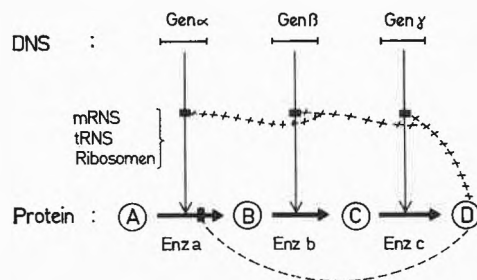


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Biosynthesewegs. Die Verbindung *A* wird in drei enzymatischen Schritten in das Endprodukt *D* übergeführt. *D* reprimiert die Synthese der Enzyme a, b und c (+ + + + +) und hemmt die Aktivität von Enzym a (— — — — —). Vgl. Text

wechselwegs, nicht aber aller andern Enzyme in der Zelle führt. Repression wird meistens bei Biosynthesewegen beobachtet (Abb. 1). Von Induktion¹² spricht man, wenn die Anwesenheit des Ausgangsprodukts *A* zu einer Steigerung in der Bildungsrate derjenigen Enzyme führt, die an der Umwandlung von *A* in *D* beteiligt sind. Induktion kommt bei katabolischen Wegen vor (Fig. 2).

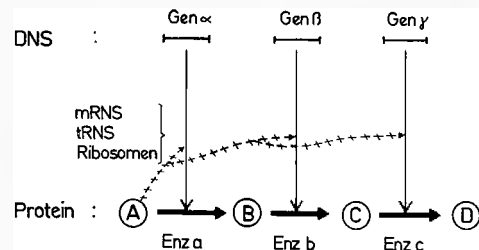


Abb. 2. Schematische Darstellung eines katabolischen Stoffwechselwegs. Die Verbindung *A* wird in drei enzymatischen Schritten zu *D* abgebaut. *A* induziert die Synthese der Enzyme a, b und c (+ + +). Vgl. Text

2. Feedback-Hemmung¹³. Ein Mechanismus, der auf der Ebene der Enzymaktivität eingreift. Ein Ansteigen der Konzentration des Endprodukts *D* führt zur Hemmung eines, meistens des ersten Enzyms eines Stoffwechselwegs.

Retroevolution

Wendet man sich der Frage nach dem Mechanismus der Entstehung neuer Stoffwechselwege zu, so sieht man sich vor allem der Schwierigkeit gegenübergestellt, eine Erklärung für die schrittweise Entstehung komplexer, mehrstufiger Stoffwechselwege zu finden. Einerseits ist es undenkbar, daß alle Komponenten eines mehrstufigen Stoffwechselweges schlagartig und gleichzeitig entstanden sind, andererseits ist ein in Entstehung begriffener und daher noch nicht funktioneller Stoffwechselweg negativer Selektion ausgesetzt, da er die Ökonomie der Zelle belastet, der Zelle aber keine Vorteile bringt. Das einzige Modell, das dieser Situation gerecht wird, ist die Theorie der Retroevolution¹⁴, die im Jahre 1945 von N. H. Horowitz aufgestellt worden ist und die auf folgenden Überlegungen beruht.

Verschiedene Experimente¹⁵ deuten darauf hin, daß zu Beginn der biologischen Evolution, also etwa vor 3,5 Milliarden Jahren, auf der Erde ein reiches Gemisch von organischen Molekülen vorhanden war. Aus dieser nährhaften organischen Suppe konnten die damals lebenden primitiven Organismen alle für ihre Vermehrung benötigten Bausteine beziehen. Sie waren also in bezug auf Ernährung von ihrer Umgebung abhängig und besaßen nur geringe Fähigkeiten, Zellbausteine selbst zu synthetisieren. War nun eine essentielle organische Verbindung in der Ursuppe aufgebraucht, so kam das Wachstum

zum Stillstand. Ein Organismus, der in dieser Situation durch Mutation die Fähigkeit erwarb, eine Vorstufe der essentiellen Verbindung in diese umzuwandeln, konnte wieder wachsen und hatte sich dadurch einen großen selektiven Vorteil erworben. Das Wachstum konnte weitergehen, bis die Vorstufe erschöpft war und sich in gleicher Weise Organismen mit der Fähigkeit, eine Vorstufe der Vorstufe zu verwerten, durchsetzten. Man nimmt also an, daß die Evolution der einzelnen Schritte eines Biosynthesewegs rückwärts stattgefunden hat, in der Richtung, die dem Metabolitfluß im Stoffwechselweg entgegengesetzt ist. Auf das in Abb.1 dargestellte Schema bezogen, bedeutet dies, daß die Enzyme des von A nach D führenden Stoffwechselweges in der Reihenfolge Enzym c, Enzym b, Enzym a entstanden sind.

Horowitz hat seine Theorie der Retroevolution am Beispiel der Biosynthesewege entwickelt. Wie steht es aber mit der Entstehung der anderen großen Klasse von Stoffwechselsequenzen, den katabolischen Wegen oder Abbauwegen, welche komplexe Verbindungen dem zentralen Stoffwechsel zuführen? Bakterien benötigen die Enzyme solcher Wege nur, wenn das Ausgangsprodukt des Stoffwechselweges, z.B. irgendein Zucker oder eine aromatische Verbindung, im Nährmedium vorliegt. Die Enzyme von Abbauwegen werden deshalb in der Regel durch das erste Substrat des Abbauweges induziert. Auch auf die Frage nach der Entstehung von katabolischen Wegen ist der Mechanismus der Retroevolution bis jetzt die einzige einleuchtende Antwort. Auch hier gilt die Tatsache, daß ein einzelner Schritt eines mehrstufigen Abbauweges dem Organismus nichts nützt, sondern erst der gesamte Stoffwechselweg zu einem selektiven Vorteil führt.

Experimentelle Evolution katabolischer Stoffwechselwege

Katabolische Wege eignen sich gut, um den Prozeß der Entstehung neuer Stoffwechselfunktionen im Experiment zu studieren. Meist ist dabei folgendes Vorgehen gewählt worden: Einem Bakterienstamm, der unfähig ist, auf einer gewissen Verbindung zu wachsen, wird diese Verbindung als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle vorgelegt. Nach der Behandlung mit mutagenen Agenzien werden Mutanten isoliert, welche das neue Substrat verwerten können. In genetischen und enzymatischen Untersuchungen der Mutanten wird dann festgestellt, worauf der Gewinn der neuen Stoffwechselfunktion zurückzuführen ist. Als Beispiel für diese Art von Experimenten seien die Arbeiten von Lin und Mitarbeitern besprochen^{4, 16}. Diese Autoren haben die Mutationsschritte analysiert, durch die *Aerobacter aerogenes* die Fähigkeit zur Verwertung einer neuen Kohlenstoffquelle gewinnt. Der Wildstamm dieses Bakteriums wächst auf den verschiedensten Kohlenstoffquellen, nicht aber auf dem Polyalkohol Xylit. Es gelang, eine spontane Xylit verwertende Mutante (X1) zu selektionieren, von der nach Mutagenese mit N-Methyl-N'-nitro-N-

nitrosoguanidin die Xylit besser verwertende Mutante X2 isoliert worden ist. In einem dritten Schritt schließlich ist dann die Mutante X3 gewonnen worden, die Xylit noch besser verwertet als X1 und X2 (Tabelle 1).

Stamm	Verdoppelungszeit auf Xylit
Wildtyp	∞
↓ Selektion	
Mutante X1	270 Minuten
↓ Mutagenese, Selektion	
Mutante X2	120 Minuten
↓ Mutagenese, Selektion	
Mutante X3	55 Minuten

Tabelle 1. Gewinn der Fähigkeit, Xylit zu verwerten durch *Aerobacter aerogenes* (nach Wu et al.⁴)

Die enzymatische Analyse der 3 Mutanten hat ergeben, daß die Fähigkeit von X1, Xylit zu verwerten, auf den Verlust der Regulation für die Synthese des Enzyms Ribitdehydrogenase zurückzuführen ist. Während im Wildtyp Ribitdehydrogenase durch Ribit induziert wird, d.h. nur gebildet wird, wenn Ribit im Medium vorliegt, ist dieses Enzym in der Mutante X1 konstitutiv, d.h. es wird immer, unabhängig von der Zusammensetzung des Milieus, gebildet. Da Ribitdehydrogenase, allerdings mit geringem Wirkungsgrad, Xylit zu Xylulose oxidiert und da Xylulose von *Aerobacter* verwertet wird, führt die Mutation zu Konstitutivität dazu, daß Xylit als Kohlenstoffquelle dienen kann. Im ersten Mutationsschritt ist also die Quantität eines an sich nicht für Xylit,

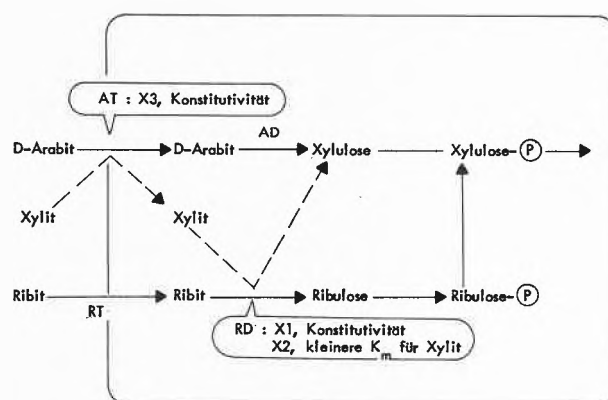


Abb. 3. Xylitverwertung durch *Aerobacter aerogenes* (nach Wu et al.⁴). Die ausgezogenen Pfeile geben die Verwertung von D-Arabit und von Ribit durch den Wildtyp von *Aerobacter aerogenes* an, der unfähig ist, Xylit zu verwerten. Gestrichelte Pfeile zeigen den Weg der Verwertung von Xylit durch die Mutanten X1, X2 und X3. RD: Ribitdehydrogenase; AD: Arabitdehydrogenase; RT: Transportsystem für Ribit; AT: Transportsystem für Arabit

$\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Amidase}} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$				
Stamm	Wildtyp	→ C-Mutante	→ B-Mutante	→ V-Mutante
Regulation der Amidase	induzierbar	konstitutiv	konstitutiv	konstitutiv
Substrat-spektrum	Acetamid Propionamid	Acetamid Propionamid	Acetamid Propionamid Butyramid	— Propionamid Butyramid Valeramid

Tabelle 2. Evolution der aliphatischen Amidase von *Pseudomonas aeruginosa* (nach Clarke²)

sondern für die verwandte Verbindung Ribit bestimmten Enzyms erhöht worden. Es konnte gezeigt werden, daß im zweiten Mutationsschritt die Qualität dieses Enzyms verbessert worden ist. Die Ribitdehydrogenase der Mutante X2 hat eine gegenüber dem Enzym aus Mutante X1 um den Faktor 2,5 erhöhte Affinität für Xylit, wodurch die Mutante X2 auf diesem Substrat schneller wachsen kann (Tabelle 1).

Im dritten Mutationsschritt hat der Organismus schließlich ein Transportsystem für Xylit erworben. Die Mutante X3 kann mit Hilfe dieses Transportsystems Xylit aktiv in der Zelle konzentrieren und dadurch die Verdoppelungszeit nochmals herabsetzen. Wie in Abb. 3 angedeutet, beruht der Erwerb des Xylit-Transportsystems auf der Konstitutivität einer Permease für den verwandten Alkohol Arabit. Die Reihenfolge der Mutationen in diesem Beispiel entspricht dem Prinzip der Retroevolution: gegenläufig zum Metabolit-Fluß ist zuerst Xylitdehydrogenase-Aktivität und erst nachher Xylitpermease-Aktivität erworben worden.

Ein anderes Beispiel für systematische Studien über die Evolution eines Enzyms sind die Arbeiten von P. Clarke und Mitarbeitern^{2, 5} über die aliphatische Amidase von *Pseudomonas aeruginosa*. Der Wildstamm von *P. aeruginosa* kann Acetamid oder Propionamid als einzige Kohlenstoff- und Stickstoffquelle verwenden. Die höheren Homologen Butyramid und Valeramid werden vom Ausgangsstamm nicht verwertet, da die von ihm gebildete Amidase nur durch Acetamid und Propionamid induziert wird und auch nur diese beiden Amide zu hydrolysieren vermag (Tabelle 2). Eine Mutante (C-Mutante), welche die Wildtyp-Amidase konstitutiv, d.h. auch in Abwesenheit von Acetamid oder Propionamid synthetisiert, ist nicht fähig, auf Butyramid zu wachsen. Die erhöhte Produktion dieses Enzyms genügt also in diesem Falle nicht, um die fehlende Spezifität dieses Enzyms für Butyramid wettzumachen. Ausgehend von C-Mutanten, können aber in einem zweiten Mutationsschritt B-Mutanten mit erweitertem Substratspektrum erhalten werden, die nun auf Butyramid wachsen und diese Verbindung zu hydrolysieren vermögen. In einem dritten Schritt schließlich kann das Substratspektrum der Amidase so erweitert werden, daß sie auch Valeramid spaltet (V-Mutante). Mit dem Gewinn der Fähigkeit, Valeramid

zu spalten, verliert das Enzym aber die Möglichkeit zur Hydrolyse von Acetamid (Tabelle 2). Man scheint hier also an eine Grenze der Variationsmöglichkeiten des Enzymproteins anzustoßen. Die Definition solcher Begrenzungen und der Vergleich der Strukturen dieser Serie von Amidasen sind natürlich Aspekte, die für den Enzymologen von großem Interesse sind und die im Amidase-System gegenwärtig auch bearbeitet werden. Bei der Entstehung der Xylitverwertung, bei der Evolution neuer Amidasen sowie auch in den meisten andern Fällen, in denen die Aquisition neuer Stoffwechselfunktionen untersucht worden ist, hat man den selben Ablauf von Geschehnissen beobachtet. In einem ersten Schritt wird durch eine Regulationsmutation die Konzentration eines Enzyms, das keine oder nur geringe Spezifität für das neue Substrat hat, erhöht. Erst wenn die Zelle eine genügende Menge des unspezifischen Enzyms produziert, wird dieses Enzym durch eine Reihe von Mutationen im Strukturgen der Verwertung des neuen Substrats optimal angepaßt.

Die erwähnten Beispiele zeigen, daß es durch die Wahl einer geeigneten Strategie möglich ist, neue katabolische Fähigkeiten von Bakterien im Labor zu selektionieren. Ein wichtiger Punkt dieser Strategie scheint es zu sein, an bestehende Enzymreaktionen anzuknüpfen. Um ans Ziel zu gelangen, muß die Selektion von neuen Eigenschaften schrittweise erfolgen. Die Wahrscheinlichkeit für die Veränderung eines Enzyms in Richtung Verwertung eines neuen Substrats darf nicht zu gering sein, d.h. modifiziertes Enzym muß in einem oder in zwei Mutationsschritten entstehen können. Mutet man den Bakterien hingegen zu viel zu und stellt bei der Selektion nach neuen Eigenschaften zu hohe Ansprüche, so wird der Erfolg ausbleiben. Mutanten mit den gewünschten Eigenschaften werden aus dem Ausgangsstamm nur durch Kumulation mehrerer unabhängiger Mutationen entstehen können, und die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher Mutationen in ein und derselben Zelle und in der richtigen Kombination ist zu klein.

Evolution von Biosynthesewegen

Im Fall von Biosynthesewegen liegen die Verhältnisse etwas anders. Die Synthesewege für die wichtigsten Zellbausteine, wie z.B. für Aminosäuren und Nukleotide,

sind evolutionsmäßig gesehen älter als die katabolischen Wege. Die verschiedensten Organismen bauen ihre Zellen aus den selben Bausteinen auf, und die von ihnen betriebene Synthese der biologisch wichtigen Makromoleküle (Proteine, Nukleinsäuren) ist so auf die Verwendung der Standard-Monomere (Aminosäuren, Nucleotide) eingespielt, daß ihnen aus der Evolution eines neuen Biosynthesewegs kein selektiver Vorteil entstehen würde. Experimentelle Anordnungen, mit denen für die Bildung eines neuen Biosynthesewegs positiv selektioniert werden könnte und die damit die Voraussetzung für die Durchführung von Evolutionsexperimenten schaffen, sind denn auch nicht bekannt. Aus diesem Grunde ist die Evolution von Biosynthesewegen nicht experimentell, sondern mit Hilfe der vergleichenden Evolutionsforschung untersucht worden.

Solche vergleichende Untersuchungen von Biosynthesen in Mikroorganismen und in höheren Organismen haben gezeigt, daß diese Klasse von Stoffwechselwegen im Verlaufe der Evolution erstaunlich konservativ weitergegeben worden ist¹⁷. Mit wenigen Ausnahmen^{18, 19} sind die Zwischenprodukte eines Biosynthesewegs und die Art der Enzymreaktionen in allen Organismen, die einen bestimmten Syntheseweg besitzen, die selben. Neuerdings zeigt es sich, daß die Weitergabe von Stoffwechselwegen trotzdem nicht so monoton abgelaufen ist. Verschiedene Organismen haben im Verlaufe der Evolution ganz verschiedenartige Mechanismen für die Regulation eines bestimmten Stoffwechselwegs ausgebildet. Während sich das Gerüst der Biosynthesewege nicht verändert hat, findet man große Variationen in bezug auf die Regulationsmechanismen, welche die Synthese²⁰ oder die Aktivität^{21, 22} von Enzymen steuern. Kehrt man zur Vorstellung von Biosynthesewegen als biochemischen Organellen zurück, so kann gesagt werden, daß die Funktion dieser Organelle während der Evolution konstant geblieben ist, ihre Struktur sich aber verändert hat.

Diese allgemeine Beobachtung wird im folgenden am Beispiel der Regulation der Argininbiosynthese in zwei Bakterien zu illustrieren versucht.

Escherichia coli und *Pseudomonas aeruginosa* besitzen etwa gleich viel genetische Information pro Zelle, unterscheiden sich aber in bezug auf die Basenzusammensetzung der DNS (50% Guanin + Cytosin bei *E. coli*, 67% Guanin + Cytosin bei *P. aeruginosa*). Die Argininsynthese verläuft in beiden untersuchten Bakterien, wie übrigens auch in allen andern Organismen, die Arginin synthetisieren können, von Glutaminsäure ausgehend in acht enzymatischen Schritten zu Arginin^{23, 24}. Die ersten vier Zwischenprodukte dieser Synthesekette sind N-acetyliert, was sie vor einer internen Zyklisierung schützt. Bei *E. coli* beobachtet man das «klassische Bild». Alle acht Biosynthese-Enzyme werden durch einen Überschuß des Endprodukts Arginin reprimiert²³; ihre Synthese wird durch Arginin unterdrückt. Das erste Enzym, die N-Acetylglutamat-Synthetase, unterliegt der Feed-

back-Hemmung durch Arginin, d. h. dieses Enzym wird durch Arginin in seiner Aktivität gehemmt^{25, 26}, was bei einem Überschuß an Arginin zur sofortigen Unterbrechung des unnötig gewordenen Stoffwechselwegs führt (Abb. 4). Es ist ferner zu beachten, daß *E. coli* N-Acetylglutamat unter Investition von Acetyl-CoA synthetisiert, die Acetylgruppe dann aber im fünften enzymatischen Schritt unter Bildung von Acetat hydrolytisch abspaltet.

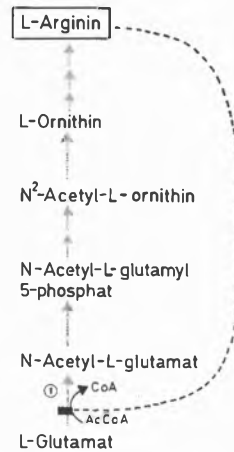


Abb. 4. Argininbiosynthese in *Escherichia coli*. Alle acht Enzyme des Synthesewegs werden durch Arginin reprimiert. Enzym 1 (N-Acetylglutamat-Synthetase) wird durch Arginin gehemmt (— — —)

Bei *P. aeruginosa* ist die Kontrolle der Enzymsynthese durch Arginin wenig ausgeprägt. Der Spiegel von nur drei der acht Biosyntheseenzyme wird durch Arginin reguliert^{24, 27}. In diesem Organismus ist aber die Argininsynthese energetisch rationeller gestaltet, indem die N-Acetylgruppe von Acetylornithin nicht abgespalten, sondern durch eine Transacetylase auf Glutaminsäure übertragen wird. Dadurch bleibt die in Form von Acetyl-CoA investierte Energie erhalten, und es entsteht, wie in Abb. 5 angegeben, ein Zyklus von acetylierten Verbindungen. Dem ersten Enzym, der N-Acetylglutamat-Synthetase, kommt dabei nur noch die Funktion zu, diesen Zyklus wiederaufzufüllen.

Die Einführung dieser energetisch vorteilhaften Modifikation der Argininbiosynthese bei *P. aeruginosa* hat verschiedene Veränderungen im Feedback-Muster zu Folge (Abb. 5):

- Um die Argininsynthese durch das Endprodukt wirksam zu kontrollieren, ist das zweite Enzym, die N-Acetylglutamat-5-Phosphotransferase, feedbackempfindlich geworden²⁸. Hemmung nur des ersten Enzyms allein durch Arginin, wie das bei *E. coli* beobachtet wurde, würde die Argininsynthese nicht unterbinden.
- Außerdem ist eine Feinkontrolle des Acetylierungsschritts eingeführt worden, welche eine synergistische Hemmung des ersten Enzyms durch Acetylglutamat und Arginin ermöglicht²⁹.

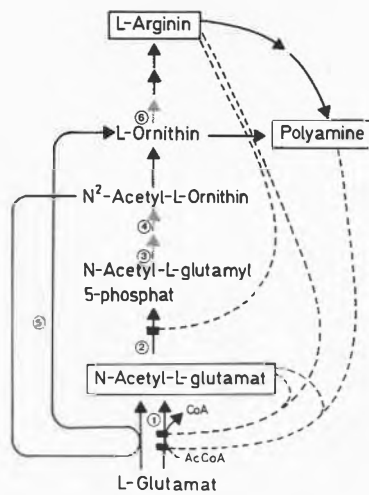


Abb. 5. Argininbiosynthese in *Pseudomonas aeruginosa*. N-Acetylglutamat, das erste Zwischenprodukt des Synthesewegs, wird durch Enzym (N-Acetylglutamat-Synthetase) oder durch Enzym 5' (Ornithin-Acetyltransferase) gebildet. Der Spiegel von drei Enzymen (3,4,6) wird durch Arginin reguliert. Arginin hemmt Enzym 2 (N-Acetylglutamat-5-Phosphotransferase) und übt zusammen mit N-Acetylglutamat eine synergistische Hemmung auf Enzym 1 aus (— —). N-Acetylglutamat wirkt auch zusammen mit Polyaminen als Inhibitor von Enzym 1 (— — —)

– Und schließlich wird die Rate des Acetylierungsschritts nicht nur auf den Argininbedarf abgestimmt, sondern auch auf die Konzentration an Polyaminen (Spermidin, Spermin und Putrescin) in der Zelle, die als Folgeprodukte von Arginin angesehen werden können. Polyamine und Acetylglutamat üben ebenfalls synergistische Hemmung auf das erste Enzym aus²⁹. Alle diese Feedback-Mechanismen in *Pseudomonas* wirken also auf eine möglichst genaue Kontrolle des Spiegels an acetylierten Verbindungen hin.

Obwohl die Argininsynthese in den beiden untersuchten Bakterien über die selben Zwischenprodukte verläuft, haben sich zwei ganz verschiedene Typen der Regulation dieses Biosynthesewegs herausgebildet. Bei *E. coli* zielt die Regulation auf eine möglichst rationelle Proteinsynthese ab, bei *P. aeruginosa* hingegen beobachtet man eine raffinierte Kontrolle des Spiegels der energetisch wertvollen acetylierten Zwischenprodukte der Argininbiosynthese. Welche selektionierenden Kräfte im Verlaufe der Evolution zur Ausbildung des einen oder des andern Regulationstyps geführt haben, ist unbekannt.

Ähnliche Unterschiede in den Regulationsmustern, wie sie bei *E. coli* und *P. aeruginosa* für den Fall der Argininbiosynthese geschildert worden sind, wurden in andern Biosynthesewegen und in andern Mikroorganismen gefunden^{20, 21, 22}. Es zeichnet sich dabei ab, daß jeder Regulationstyp einer bestimmten taxonomischen Gruppe von Organismen entspricht, so daß diese Regulationsmuster als evolutionäre Marken angesehen werden können, welche die Einheitlichkeit der Biosynthesewege gewissermaßen kompensieren.

Wie entstehen neue Gene?

Das entscheidende Geschehen bei der Entstehung neuer Stoffwechselfunktionen spielt sich auf der Ebene der Gene ab. Hier treten Mutationen auf, welche Veränderungen in den Eigenschaften der entsprechenden Enzyme zur Folge haben und so zu neuen Stoffwechselfunktionen oder zu Veränderungen in der Regulation bestehender Stoffwechselwege führen. Die Entstehung neuer Stoffwechselfunktionen kann aber nicht nur auf der Modifikation bereits bestehender Gene beruhen, wie das bei den besprochenen Beispielen der Fall war. Im Verlaufe der Evolution mußte sich auch das genetische Material der Zelle vermehren. Man stellt sich vor, daß die Vermehrung der Gene durch Genduplikationen zustande kommt, durch gelegentliche Fehler bei der DNS-Verdoppelung, die vor jeder Zellteilung abläuft³⁰. Im Falle einer Genduplikation wird ein bestimmter DNS-Abschnitt zweimal kopiert. Ist ein Gen verdoppelt, so kann eine Kopie die ursprüngliche Funktion beibehalten, die andere Kopie des Gens hingegen durch eine Folge von Mutationen eine neue Funktion übernehmen (Abb. 6).

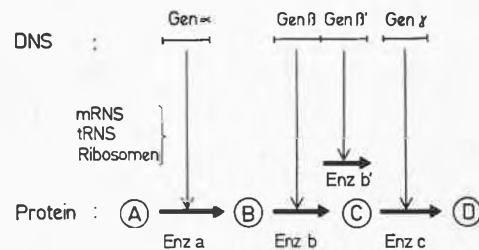


Abb. 6. Genverdoppelung. Durch einen Fehler bei der Replikation ist Gen β verdoppelt worden. Die eine der beiden Kopien des Gens kann als Folge von Mutationen eine neue Funktion übernehmen, ohne daß das Funktionieren des bestehenden Stoffwechselwegs beeinträchtigt wird

Es ist unklar, welche bestehenden Gene das Rohmaterial für die Gene eines neu entstehenden Stoffwechselwegs liefern. Man erwägt heute zwei Möglichkeiten für die Abstammung der Gene eines Stoffwechselwegs³¹.

Nach dem Modell der *horizontalen* Evolution nimmt man an, daß bei der Selektion eines Enzyms für eine neue Funktion in erster Linie seine katalytischen Eigenschaften ausschlaggebend sind. Erst nachträglich, durch eine Folge von Mutationen, ist dann in diesem Enzym die Fähigkeit geschaffen worden, ein neues Substrat, ein Zwischenprodukt des neuen Stoffwechselwegs, wirkungsvoll zu binden. Bei dieser Art von Evolution erwartet man eine verstreute Anordnung der Gene des neu entstehenden Stoffwechselwegs auf dem Bakteriengenom. Die Gene für die einzelnen Schritte des neuen Wegs sind ja aus verschiedenen, schon bestehenden Wegen zusammengesucht worden (Tabelle 3).

Tabelle 3. Woher stammen die Gene eines Stoffwechselwegs?

	horizontale Evolution	vertikale Evolution
primäre Selektion für	katalytische Aktivität	Bindung von Substrat
Entwicklung während der Evolution	Bindung von Substrat	katalytische Aktivität
Lage der Strukturgene	verstreut	gruppiert

Im Modell der vertikalen Evolution wird vorgeschlagen, daß alle Gene eines Stoffwechselwegs durch eine Folge von Genduplikationen aus dem selben Gen hervorgegangen sind³². Wenn man die Fähigkeit, ein Substrat zu binden, als diejenige Funktion betrachtet, für die primär selektioniert wird, so ist ein Enzym des selben Stoffwechselwegs der bevorzugte Kandidat für die Übernahme des nächsten enzymatischen Schritts. Es besitzt bereits die Fähigkeit, das Substrat zu erkennen, und kann durch Mutationen so verändert werden, daß es die katalytische Funktion des nächsten Stoffwechselschritts ausführen kann. Läuft dieser Prozeß auch für die folgenden Schritte konsequent ab, so sollte man für die Gene eines Stoffwechselwegs eine gruppierte Anordnung erhalten (Tabelle 3).

Untersucht man die Anordnung der Gene in den heute lebenden Bakterien, so findet man beide Typen von genetischer Organisation (Abb. 7). Die Gene gewisser Stoffwechselwege sind verstreut angeordnet, die Gene anderer Stoffwechselwege hingegen liegen gruppiert, in sogenannten Operons³³ zusammengefaßt, auf dem Chromosom. Da die beobachtete Anordnung der Gene auch sekundär entstanden sein könnte, scheut man sich davor,

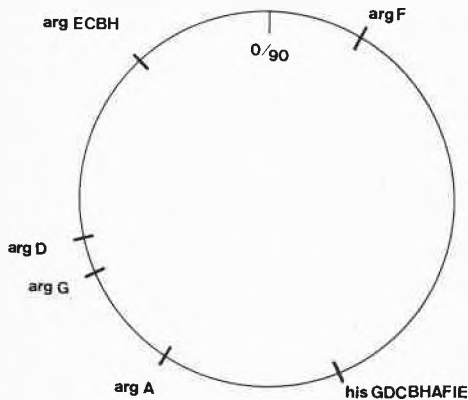


Abb. 7. Verstreute und gruppierte Anordnung der Gene von Stoffwechselwegen auf dem Bakterienchromosom. Das genetische Material von *Escherichia coli* liegt in Form eines ringförmigen Riesenmoleküls vor. Mehr als 450 verschiedene genetische Loci sind auf diesem Ringchromosom kartiert³⁴. In der Figur ist die Lage der acht Strukturgene der Argininbiosynthese (teils verstreute, teils gruppierte Anordnung) und die Lage der neun Strukturgene der Histidinbiosynthese (gruppiert in einem einzigen Operon) angegeben.

auf Grund der Genanordnung allein auf die Art und Weise der Entstehung eines Stoffwechselwegs zu schließen. Zuverlässigere Informationen über die Herkunft der Gene eines Stoffwechselwegs wären von Analysen der Aminosäuresequenz der Enzyme zu erwarten. Bis heute liegen noch keine Daten über die Primärstruktur der Enzyme ein und desselben Weges vor. Im Falle der vertikalen Evolution würde man bei einem Vergleich der Aminosäuresequenzen eine gewisse Homologie zwischen den Enzymen eines Stoffwechselwegs erwarten. Für den Fall der horizontalen Evolution hingegen sollte Homologie zwischen funktionell verwandten Enzymen verschiedener Stoffwechselwege beobachtet werden können.

Literatur

- 1 R. Y. Stanier, *Symp. Soc. Gen. Microbiol.* 20 (1970) 1.
- 2 P. H. Clarke, *Symp. Soc. Gen. Microbiol.* 24 (1974) 183.
- 3 G. D. Hegemann und S. L. Rosenberg, *Ann. Rev. Microbiol.* 24 (1970) 429.
- 4 T. T. Wu, E. C. C. Lin und S. Tanaka, *J. Bacteriol.* 96 (1968) 447.
- 5 J. L. Betz, P. R. Brown, M. J. Smyth und P. H. Clarke, *Nature* 247 (1974) 261.
- 6 J. C. Francis und P. E. Hansche, *Genetics* 74 (1973) 259.
- 7 G. T. Cocks, J. Aguilar und E. C. C. Lin, *J. Bacteriol.* 118 (1974) 83.
- 8 *Industrial Aspects of Biochemistry*, FEBS Special Meeting, Dublin 1973, North-Holland, Amsterdam 1974.
- 9 G. D. Hegeman, in *Degradation of Synthetic Organic Molecules in the Biosphere*, National Academy of Sciences, Washington, D. C., 1972.
- 10 J. D. Watson, *Molecular Biology of the Gene*, 2nd Ed., W. A. Benjamin Inc., New York/Amsterdam 1970.
- 11 M. Cohn, J. Monod, M. R. Pollock, S. Spiegelman und R. Y. Stanier, *Nature* 172 (1953) 1096.
- 12 J. Monod und M. Cohn, *Adv. Enzymol.* 13 (1952) 67.
- 13 H. E. Umbarger, *Science* 123 (1956) 848.
- 14 N. H. Horowitz, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 31 (1945) 153.
- 15 S. L. Miller, in *The Origin of Life on Earth*, Pergamon Press, London 1959.
- 16 S. A. Lerner, T. T. Wu und E. C. C. Lin, *Science* 146 (1964) 1313.
- 17 M. Florkin in *Unity and Diversity in Biochemistry*, Pergamon Press, London/New York 1960.
- 18 S. L. Stenmark, D. L. Pierson, R. A. Jensen und G. I. Glover, *Nature* 247 (1974) 290.
- 19 H. J. Vogel in *Evolving Genes and Proteins*, Academic Press, New York 1965.
- 20 J. L. Canovas, L. N. Ornston und R. Y. Stanier, *Science* 156 (1967) 1695.
- 21 R. A. Jensen, D. S. Nasser und E. W. Nester, *J. Bacteriol.* 94 (1967) 1582.
- 22 H. B. LéJohn, *Nature* 231 (1971) 164.
- 23 H. J. Vogel, *Methods in Enzymology* 17A (1970) 249.
- 24 J. H. Isaac und B. W. Holloway, *J. Gen. Microbiol.* 73 (1972) 427.
- 25 S. Vyas und W. K. Maas, *Arch. Biochem. Biophys.* 100 (1963) 542.
- 26 D. Haas und Th. Leisinger, *Path. Microbiol.* 40 (1974) 140.
- 27 R. Voellmy und Th. Leisinger, *J. Gen. Microbiol.* 73 (1972) xii.
- 28 D. Haas, V. Kurer und Th. Leisinger, *Eur. J. Biochem.* 31 (1972) 290.
- 29 D. Haas und Th. Leisinger, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 60 (1974) 42.
- 30 A. L. Koch, *Genetics* 72 (1972) 297.
- 31 L. N. Ornston, *Bacteriol. Rev.* 35 (1971) 87.
- 32 N. H. Horowitz, in *Evolving Genes and Proteins*, Academic Press, New York 1965.
- 33 F. Jacob und J. Monod, *J. Molec. Biol.* 3 (1961) 318.
- 34 A. L. Taylor und C. D. Trotter, *Bacteriol. Rev.* 36 (1972) 504.

Chemical Mutagenesis*

By J. P. Seiler

Swiss Federal Research Station, CH-8820 Wädenswil, Switzerland

Summary

Whereas the hazards of ionizing radiation for the human genetic material have been recognized early, the danger of chemical mutagenesis attracted attention only recently. The human environment is being contaminated with chemical compounds, whose influence on the genetic material is only insufficiently known. Research in chemical mutagenesis has been undertaken in view of eliminating such hazards. In this review a short account on molecular mechanisms of chemical mutagenesis is given as an introduction. Testing systems available to assess mutagenic activities in many different organisms from viruses to man are then described.

Many chemicals—in most cases drugs—have been tested in such systems. Some of the results are presented. Emphasis is then placed on chemicals of generalized use, like food contaminants, where whole populations are exposed to possibly noxious compounds. Whereas in the case of drugs with known strong mutagenic activity precautions are possible in order to diminish the genetic danger for possible offspring, this might be impossible for environmental pollutants. In many cases a connection between mutagenic and carcinogenic activity of a given compound exists. Mutagenic substances are therefore suspected of being also carcinogenic. At least the available experimental evidence points in this direction.

The main problem of mutagenicity testing lies in the extrapolation of the results from animals to man. In this context the need for more research into the fundamental biochemical processes of uptake, distribution, metabolism, excretion and molecular mechanisms of genetic activity is obvious. For only a thorough understanding of chemical mutagenesis will lead to the complete elimination of dangerous substances from our environment.

Introduction

Mutations are sudden heritable undirected changes in the genetic material. They can be of unknown origin (i.e. spontaneous mutations) or they can be artificially produced by a variety of agents. The influence of ionizing radiation on the genetic material has become known early¹, and the successful experiments of Auerbach and Robson² opened the way to the induction of mutations through chemical agents. After years of only academic interest in chemical mutagenesis the increasing concern over the environmental pollution focused attention also on possible genetic consequences of this situation. The magnitude of this problem can only be estimated by considering, that nearly 25% of the admissions to the Montreal Children's Hospital are either from genetic diseases or from congenital malformations³. Increasing the mutation frequency would add considerably to this load. It has also been shown, that more than 30% of the recognized spontaneous abortions are associated with chromosomal defects. In this case, too, the pollution of the environment with mutagenically active substances could increase this figure proportionately. Environmental pollutants may not be very active mutagenic substances, but one has to consider thereby, that the whole

population is exposed to such agents, whereas in the case of drugs, which may be much more active agents, specific target populations, under medical supervision, are exposed for limited periods of time only. In this review we will describe evidence for the mutagenicity of drugs and environmental contaminants, and point out possible guidelines for the assessment of the danger to human health.

Molecular mechanisms of chemical mutagenesis

Mutations in general can be divided into gene mutations (point mutations), where only submicroscopical changes take place, and into chromosome mutations, which are microscopically visible alterations of chromosome structure or number. Only for the former class of mutations molecular mechanisms can be described, whereas for the latter practically no experimental evidence exists at the moment on how they arise.

Deoxyribonucleic acid (DNA) is the carrier of inherited information. This information is stored as a sequence of only four different bases. After transcription into ribonucleic acid (RNA), translation of the information into the amino acid sequences of proteins is accomplished in the following way: The base sequence is read in groups of three bases (triplets), which specify the amino acid to be inserted. Each base triplet codes for only one amino acid, but as there are 64 possible triplets and only 20 amino acids, the code is "degenerate", i.e. each amino acid may be specified by more than one triplet. The high fidelity of information transmission, and thus the genetic stability, is due to the very stringent base pairing rules. Adenine pairs only with thymine (in DNA, and with uracil, in RNA, resp.), and guanine pairs only with cytosine (Fig. 1). This base pairing is necessary for the sequence recognition in transcription and translation. If a base pairs with a wrong partner, a point mutation may be the consequence of the altered base sequence.

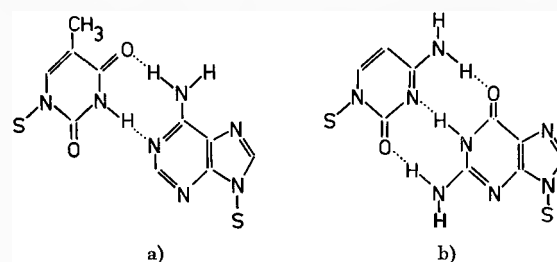


Fig. 1. Normal base pairing in DNA (S = desoxyribose). a) A-T pair, b) G-C pair

* Received September 17, 1974.

Depending on the type of chemical used two main categories of molecular mechanisms lead to point mutations: base substitution and intercalation. Base substitutions can arise from either a direct incorporation of a base analogue into the genetic material, or from a chemical reaction taking place at the DNA and altering one or more of the natural bases. The four bases, which constitute the genetic code, are to different degrees susceptible to such alterations. Alkylating agents, like diethylsulphate, methylmethane sulphonate etc., attack predominantly the N-7 position of guanine. This 7-alkyl-guanine has changed electronic properties and therefore a changed equilibrium between lactam and lactim form, which can lead to an erroneous pairing of this base (Fig. 2). Instead of pairing normally with cytosine the N-7-alkylguanine can form a pair with thymine, and will thus be replaced at the next replication by adenine.

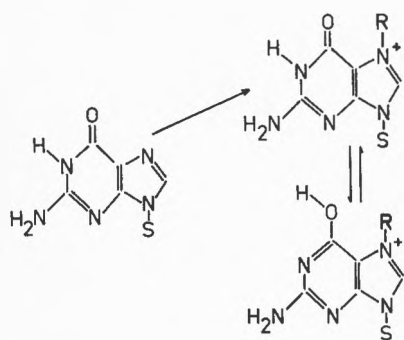


Fig. 2. N-alkylation of guanine and possible tautomeric shift

This in turn can lead to the insertion of a wrong amino acid into a polypeptide, whose function, e.g. as an enzyme, may be impaired by this exchange. A well known example for this kind of mutation are the several abnormal hemoglobins. Until recently this has been thought to be the main pathway for the mutagenicity of alkylating agents. Newer evidence⁴ points to the O-6-alkylation, which occurs much less frequently than the N-7-alkylation, as the main mutagenic reaction, but the consequences—wrong base pairing—are the same (Fig. 3). Similarly base analogues, e.g. 5-bromouracil

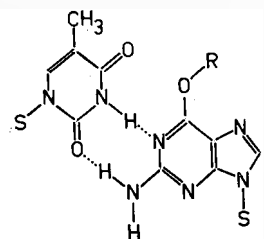


Fig. 3
O-Alkylation of guanine and wrong base pairing with thymine instead of cytosine

(BU), can be incorporated into DNA in the main tautomeric form, e.g. in the case of BU replacing thymine. Normally BU pairs with adenine, but occasionally it can also pair with guanine (Fig. 4). This again leads in the end to the introduction of a wrong amino acid into the protein coded for by the respective DNA chain.

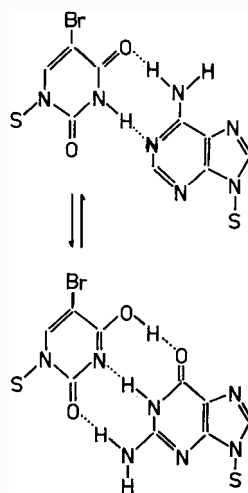


Fig. 4
Wrong base pairing induced by tautomeric shift in the base analogue 5-bromouracil

Another mechanism can lead to mutations, when chemical agents with special structural features bind physically to DNA. The basic structure of such an "intercalating" compound consists of a planar three membered heterocyclic ring system, as it is present in the acridines (Fig. 5). These agents have molecular dimensions enabling them to penetrate the DNA double helix between adjacent base pairs. The stacking of the base pairs remains undisturbed, but the helix is stretched to a small extent (Fig. 6), and this dilatation leads to mispairings during the next replication, the result of which are additions to or deletions from the DNA base sequence of one or more base pairs. Whereas the base substitution type of mutations leads to the insertion of only one

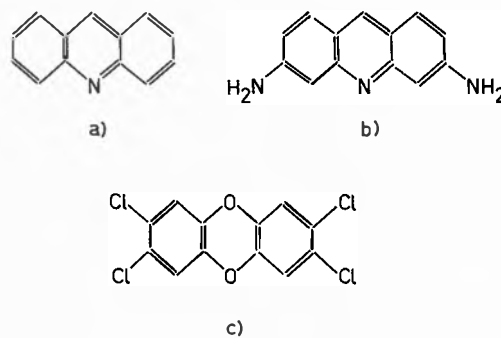


Fig. 5. Intercalating agents: a) Acridine. b) Proflavine. c) Tetra-chlorodibenzo-p-dioxine



Fig. 6. Effect of intercalation on the DNA helix

- Sugar-phosphate backbone
- ▨ Base pairs
- Intercalated acridine

(After L. S. Lerman, *J. Cel. Comp. Physiol.* 64 [1964] Suppl. 1, 1)

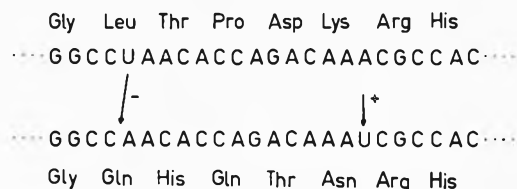


Fig. 7. Principle of reading frame shift mutations: deletion of one base in the sequence alters the corresponding amino acid sequence completely; addition of a base restores the original sequence

wrong amino acid into an otherwise unaltered polypeptide, additions or deletions of base pairs shift the "reading frame" in the translation process. The amino acid sequence of such a protein will—from the point of mutation on—be completely changed (Fig. 7), and such a protein will not only be impaired in its functions, but it will be completely non-functional. Such a mutation can even influence the next gene, in that the three codons used as punctuation ("stop reading" signals: UAG, UAA and UGA, resp.) will not be recognized, and the reading will be continued into the next gene.

These are in short the two main mechanisms responsible for the induction of point mutations by chemical agents. The existence of repair mechanisms completes the picture: damage within the DNA can be recognized and repaired by several mechanisms. These systems generally excise the damaged region of the DNA, synthesize this short DNA stretch according to the base sequence of the undamaged strand, and introduce it again into the whole DNA. Several enzymes are responsible for the exact execution of the diverse steps necessary for a successful repair. In bacteria two such repair systems are known, one of which repairs the damage with great fidelity, whereas the other system is much more "error-prone" and may introduce mutations by mis-repairing the damaged DNA. In eucaryotes the organization of DNA into chromosomes complicates the picture, but it has been possible to demonstrate the existence of repair mechanisms in mammalian cells, too⁵.

For a more thorough treatise of these problems of molecular mechanisms the reader is referred to the excellent monograph of Drake⁶.

Testing systems

The ability of a chemical compound to induce mutations can now be tested with a variety of methods. *In vitro* as well as *in vivo* test systems have been devised and used with organisms ranging from viruses to human cells. Inherent in all these systems is the uncertainty of how to extrapolate the results to man. Although DNA is the same from bacteria to the elephant, this uncertainty is in general the greater the lower the test organisms are. Higher organisms are considered to be more relevant to man, but even with cultures of human cells severe problems of metabolism and pharmacokinetics prohibit a clearcut interpretation of mutagenicity test results.

In addition all of the test systems currently used have their advantages as well as their disadvantages. A short description of a few generally used mutagenicity test systems will show their strong and weak points.

Submammalian systems are fast, sensitive and inexpensive. Bacteria, fungi, yeasts and insects have been used to determine the mutagenic activity of chemical compounds. The best known bacterial system are the many different histidine auxotrophic mutants of *Salmonella typhimurium*. The procedure of this bacterial plate assay may serve here as an illustrative example for the microbial test systems⁷.

These bacteria, unable to carry out histidine biosynthesis, and thus dependent on an external source of this amino acid for growth, are grown in liquid culture to the desired cell density. They are then spread uniformly over an agar plate containing inorganic salts and glucose as the only carbon source. Histidine is added in very minute amounts, so as to allow the bacteria to grow for a few generations. This growth will allow the expression of mutagenic events evoked by the chemical agent to be tested, which is applied either as a solution or in solid form to the center of the petri dish. When the histidine is used up, only those bacteria can grow further and form colonies, which have mutated back to the wild type, able to synthesize histidine. Thus, after incubation, the number of colonies on the treated plates is compared with the number of spontaneously arising colonies on plates without added chemicals (Fig. 8). The particular set of bacterial mutants, which is used in this test, has another great advantage. The single strains have arisen from either a base substitution or an intercalation mutation; they can only be reverted by the same mechanism, i.e. a strain carrying a base substitution can only revert to the original state through another base substitution. Therefore testing a chemical with the whole set of tester strains not only indicates its mutagenic activity, but

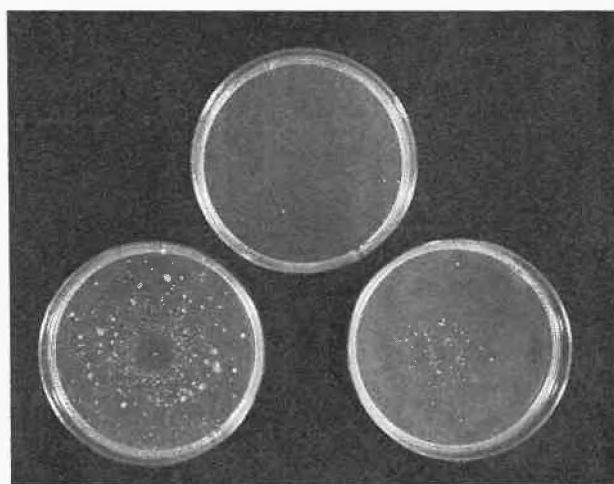


Fig. 8. Mutagenicity test with *Salmonella typhimurium*: Upper dish = spontaneous mutations, lower right dish = Mutations by 2-aminopurine, lower left dish = mutations by dimethylsulphate

also the type of mutation it induces. One great disadvantage of this simple assay is the missing of the mammalian metabolism. To avoid this shortcoming two different approaches have been tried. Either a liver homogenate is added to the agar plate in order to metabolize the chemical compounds added⁸. Another way of introducing mammalian metabolism into the simple microbial plate test is the so called "host mediated assay".⁹ In this test microorganisms are injected into the peritoneal cavity of a laboratory mouse, whereas the chemical to be tested is introduced by another route into the animal. After some time the animal is sacrificed, the microorganisms are withdrawn, plated, incubated, and the colonies counted as usual. Besides of *Salmonella typhimurium* several strains of the genetically well known bacterium *Escherichia coli*^{10,11} the fungus *Neurospora crassa*¹² and the yeast *Saccharomyces cerevisiae*¹³ have been used in such test systems.

The most versatile submammalian system is the fruit fly *Drosophila melanogaster*, where not only single point mutations but also gross defects leading to dominant or recessive lethality can be detected. *Drosophila* has the further advantage that the fly's metabolism can perform most if not all conversions of chemicals which take place in the mammalian liver. As *Drosophila* is one of the genetically most studied organisms, many strains are in use, which are ideally suited for different purposes. A good review on the possibilities offered by *Drosophila* for mutagenicity testing has been given by Sobels¹⁴.

Several mutagenicity tests are available which use mammals or mammalian cells; these include the dominant lethal test in mice, the specific locus test in mice, *in vivo* and *in vitro* cytogenetic tests and the above mentioned host mediated assay. The dominant lethal test¹⁵ can be performed in males or in females. Ordinarily male mice are treated with single or repeated doses of the chemical and mated sequentially with several virgin females. The females are sacrificed on the 12th day of pregnancy and live and dead implants are counted. The ratio of these two figures indicates the mutagenicity of the compound in test, whereas the sequential mating demonstrates the sensitivity of the germ cells during different stages of spermatogenesis. This test is in widespread use in toxicological laboratories despite its disadvantages, among which are the relative insensitivity of the test and the—in many instances considerable—fluctuations in the control values. However, the use of this test diminishes the pharmacokinetic problems, as germ cells are involved, which allows the direct investigation of the mutagenic effects on the offspring.

Cytogenetic tests require generally highly trained specialists for evaluation; in this type of test, chromosomal aberrations are scored. The aberration can be structural, i.e. chromosomes can be broken, or pieces of one chromosome can be transferred to another chromosome (translocation), or it can be numerical, when one or several chromosomes, or the whole set of chromosomes

is not present twice, as in normal cells, but only once (monosomy, monoploidy), or three or more times (polysomy, polyploidy). Several congenital diseases stem from such aberrations, among which Down's Syndrome (Mongoloidism), a trisomy of the chromosome number 21, is the best known. Cytogenetic tests can be performed *in vitro* or *in vivo*. After the application of the test compound cells are arrested during the cell division by the spindle poison colchicine (Fig.9); the cells are then withdrawn, spread on microscopic slides, stained and examined for chromosomal aberrations in mitotic cells (Fig.10).

A simpler and more sensitive version of the cytogenetic tests is the micronucleus test. During the mitoses of erythroblasts chromosome breaks lead to separate small nuclei¹⁶; these micronuclei are—for unknown reasons—remaining within the erythrocytes even after expulsion of the nucleus, and are thus easily scored (Fig.11).

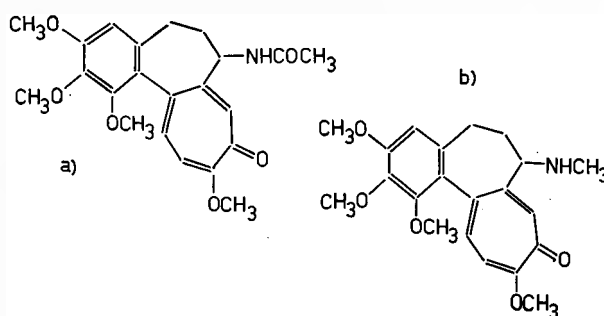


Fig.9. Spindle poisons, a) colchicine, b) colcemid

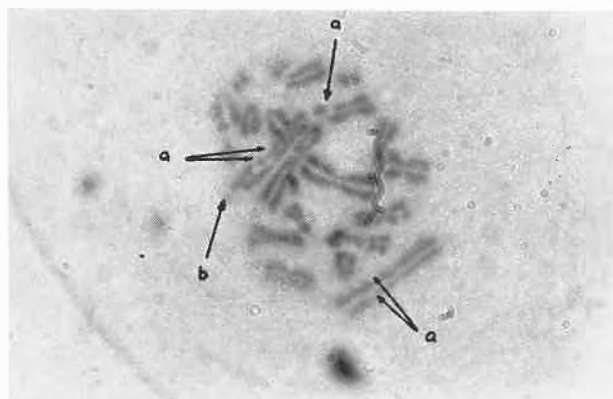


Fig.10. Metaphase arrest of a bone marrow cell of the Chinese Hamster. The arrows point to structural aberrations, a) gaps, b) break with translocation

Further advantages are the short duration of the test, the small number of animals which has to be used and the fact, that the young erythrocytes (i.e. those less than 30 hours old) are staining blueish instead of red, thus allowing the scoring of mutations, which took place during this time¹⁷.

The specific locus test allows the scoring of point mutations in mammals, in contrast to most of the mammalian test systems, which score chromosome mutations or

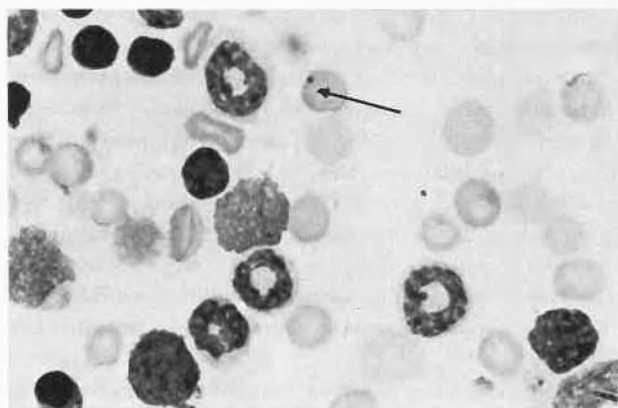


Fig.11. Bone marrow smear of the laboratory mouse showing erythrocyte with micronucleus

other gross defects. Several gene loci specifying different coat colors are combined in a heterozygous tester strain. By mating these animals to treated mice of a normal strain mutations at any one of these genes is detected by color deviations in the offspring from "wild" to any one the specified types¹⁸. This test is time and space consuming, as several thousand animals have to be checked for such mutations in order to make the result statistically significant.

At the present "state of the art" it is impossible to recommend one test as the only suitable and relevant system, and this will certainly remain so. Therefore in its 1971 paper on the mutagenicity testing of drugs and other chemicals¹⁹ a WHO Scientific Group stressed, that only a combination of different test systems is likely to give more or less definite answers on the mutagenic potential of chemical agents. This statement will be exemplified below in more detail.

Results and their Interpretation

A large number of drugs and other chemical substances have been tested in a variety of test systems^{20, 21}. This body of evidence is not yet sufficient to draw definite conclusions as to the genetic hazard, but it can be used to show some general lines, and with a cautious interpretation it can lead to an estimate of the risks involved. To the most potent mutagenic agents belongs the class of cytostatic drugs. The drugs used in cancer chemotherapy are designed to act on reproductive mechanisms, for it is the unlimited growth of tumor cells, which is the major feature distinguishing them from normal tissues. They range from simple alkylating agents to chemicals acting on specific steps in the biosynthesis of DNA. Examples for the former are mustard gas, cyclophosphamide (Endoxan), alkyl sulfonates and ethyleneimines (Trenimon) (Fig.12). In the latter series we find some of the newer anticancer drugs like mercaptopurines, cytosine arabinoside and folic acid antagonists (Methotrexat) (Fig.13). For these substances the mutagenic activity in man can be directly investigated with

cytogenetic methods *in vivo*, i.e. blood can be drawn from patients receiving such drugs and chromosome aberrations can subsequently be scored in lymphocyte cultures. All the above mentioned drugs have been tested and found to be mutagenic in man. They should therefore constitute a considerable genetic risk for the single exposed individual. It is clear on the other hand, that the benefit of treating and possibly curing cancer patients outweighs this risk. This is even more so because the risk for the population as a whole is negligibly small. As a point in question remains the genetic influence on possible offspring. Thus the need for genetic surveillance of children born from treated parents is obvious. On the other hand it has been demonstrated in the dominant lethal test in mice, that alkylating agents show a peak efficiency during post-meiotic stages of spermatogenesis²². Either the cellular repair systems are able to correct these mutagenic alterations, or the defect cells are eliminated before they are used for reproduction. In this respect the exact knowledge of the genetic behaviour of the administered drug is vital; a prescribed time of reproduction-prohibition can alleviate, if not eliminate, the danger of mutagenic alterations in the offspring.

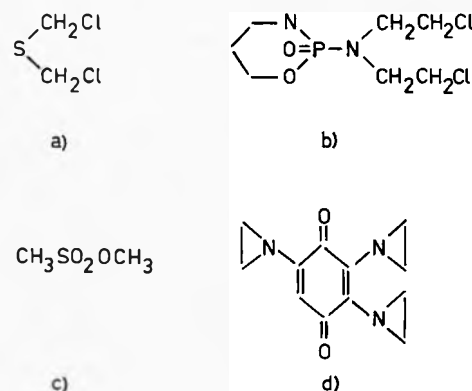


Fig.12. Mutagenic alkylating agents: a) Sulfur mustard, mustard gas. b) Cyclophosphamid (Endoxan). c) Methylmethanesulfonate. d) Trenimon

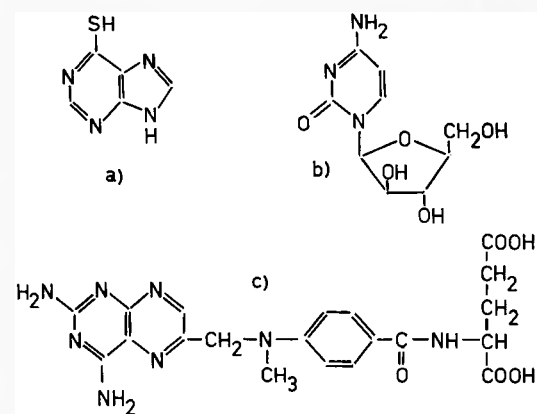


Fig.13. Mutagenic antimetabolites: a) 6-Mercaptopurine, b) Cytosine arabinoside, c) Amethopterin (Methotrexat)

Other, and possibly more difficult problems are posed, when widely used drugs, food contaminants and pesticides are considered. Even when mutagenic, they may not be so active agents as the cytostatic drugs, but a weak mutagenic activity may produce considerable effects if the influenced population is very large. This danger is enlarged by the possibility of a weak mutagen going undetected through the test procedures. In this respect concern has been expressed over the heavy use of Isoniazid (INH), an antituberculosis drug, and of Hycanzone, an antischistosomiasis agent (Fig. 14). The principal metabolite of INH is hydrazine, whose carcinogenic and chromosome breaking activity is known:

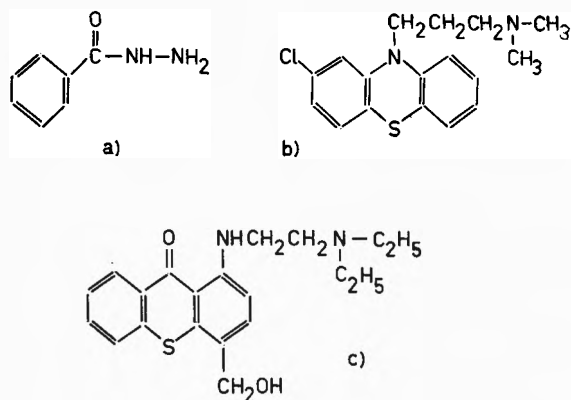


Fig. 14. Widely used drugs: a) Isoniazid. b) Chlorpromazine. c) Hycanzone

furthermore INH has been shown to inactivate transforming DNA. In this case it can also be demonstrated that a significant fraction of the general population lacks certain enzyme mechanisms, which are used to detoxify hydrazines²³; for such people a treatment with INH involves a clearly greater genetic risk than for the majority of the population. Hycanzone is used by the WHO in a large scale antischistosomiasis program. Schistosomiasis is a great problem in the tropics and the development of a drug with the efficacy, the ease of administration, and the low toxic side effects of hycanzone has generated widespread enthusiasm. Hycanzone and some other related substances have however been proved to be mutagenic in several test systems ranging from microorganisms to mammals²⁴. Some negative results are available, too, e.g. in the specific locus test the chemical is non-mutagenic²⁵. In a study with human cells *in vitro* chromosome aberrations were found only at concentrations of 5 mg/ml, which is far above the concentration reached in treatment²⁶. Although this result seems to diminish the potential danger, it has to be taken into account, that large populations—literally millions of people—are treated with this substance. Most of these people are also undernourished and the influence of the general state of health and the dietary level on

mutagenic reactions remains largely unknown. In this case, too, the benefit for the individual has been considered to outweigh the risk for the population as a whole. This need not be so in the case of chlorpromazine, a tranquilizer, of the same chemical family. Fewer reports are available for this compound, but in the tranquilizer field several substitutes are available and the additional danger of drug abuse is present.

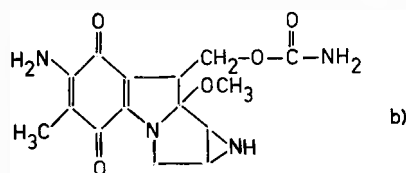
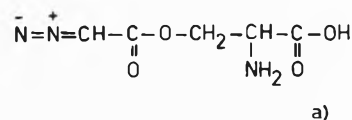


Fig. 15. Anticancer drugs: a) Azaserine, b) Mitomycin C

A considerable number of antibiotics with mutagenic properties has been detected. Most of them are used in cancer chemotherapy on account of their antimetabolite mode of action. Azaserine (Fig. 15) for instance, an antibiotic from a *Streptomyces* strain, is a glutamine antagonist which inhibits purine synthesis, and it is mutagenic in *Escherichia coli* and in plant cells. Also Mitomycin C, which has been used for the treatment of Hodgkin's disease, and Daunomycin, which is effective against acute leukemias, produce point mutations and chromosome aberrations in several test systems. For these antibiotics the same principles apply as outlined above for the alkylating cancer chemotherapeutics.

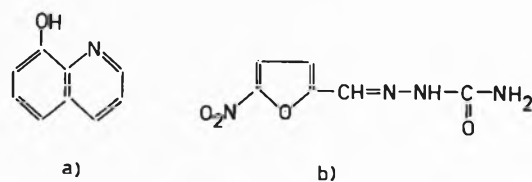


Fig. 16. Antibacterial agents: a) 8-Hydroxyquinoline, b) Nitrofurazone

Another class of drugs with mutagenic members are the antibacterials. Apart from the antibiotics several widely used compounds exist whose mutagenic properties have been assessed. 8-Hydroxyquinoline (Fig. 16) has been used for over sixty years as a bactericidal agent; nitrofurazone is used as a local disinfectant, but its use as feed additive in the United States and as a food preservative in Japan is much more important. Both compounds have mutagenic properties. The former is thought

to act through its chelating power, thus effecting a removal of essential metal ions; this has been given as an explanation for its bactericidal as well as of its chromosome breaking activity. Nitrofurazone is not only mutagenic, but also carcinogenic and its use or abuse as food preservative has aroused much concern about its effects on man.

With this example we are on the borderline between drugs and food additives; to the food additives we shall not only count those substances, which are deliberately added, but also such compounds which occur naturally in various foods, and chemical agents which have been used in the food production and whose residues remain in the product.

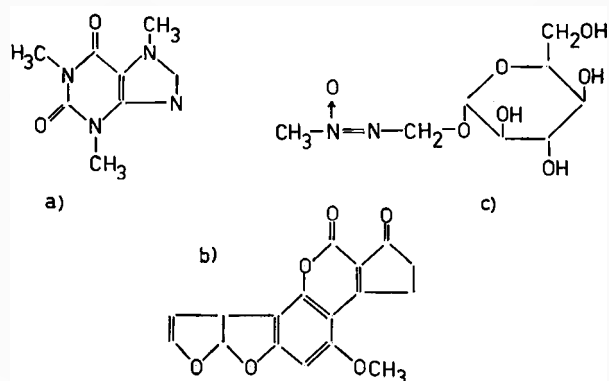


Fig. 17. Naturally occurring mutagens: a) Caffeine, b) Aflatoxin B, c) Cycasin (methylazoxymethane- β -D-glucoside)

Caffeine, aflatoxins and cycasin (Fig. 17) are the examples we will mention as naturally occurring mutagens; to the food additives *sensu stricto* belong the artificial sweeteners; pesticide residues of various kinds can be found in our food. The case of caffeine has evoked a great controversy²⁷. Mutagenic as well as nonmutagenic effects have been found; *in vitro* caffeine produced chromosome breaks in cell cultures, but most extensive dominant lethal studies showed only negative results. Furthermore no synergistic effects between caffeine and known mutagens could be found. Despite the structural similarity between caffeine and the purine bases in nucleic acids, and despite the fact, that caffeine can penetrate blood-brain and blood-placenta barriers, we need not be anxious, at the present state of knowledge, about mutagenic effects of our cup of coffee.

Much darker is the picture with the two other compounds mentioned above. Aflatoxins have been shown to be active mutagens in a variety of test systems. The prime concern with this substance, however, stems from its carcinogenic potential, which has been connected with the increased occurrence of liver tumors in such parts of the world, where contamination of foodstuffs with molds is likely to occur. The high incidence of neurological diseases in areas, where cycad nuts are used as food or medicines, pointed to a constituent of this plant

as the causative agent. It was found that the glycoside cycasin induces mutations in the host mediated assay with *Salmonella*. Its hepatotoxic and carcinogenic activity in rats has also been reported; in this case cycasin is active only when given *per os*, and subsequently it has been demonstrated in *Drosophila* and *Salmonella* that the aglycon, methylazoxymethanol (MAM) is the active component. The toxicity of cycasin is therefore due to a β -glucosidase activity of the intestinal flora, which converts the inactive glycoside into its active form. MAM is then acting as a methylating agent, as increased amounts of 7-methylguanine were found in both hepatic RNA and DNA.

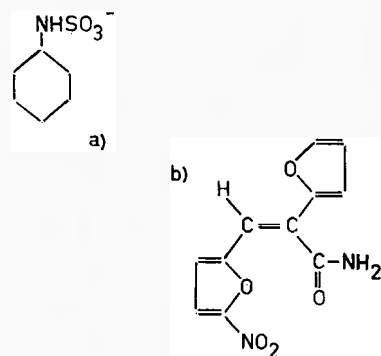


Fig. 18. Food additives: a) Cyclamate, b) AF-2

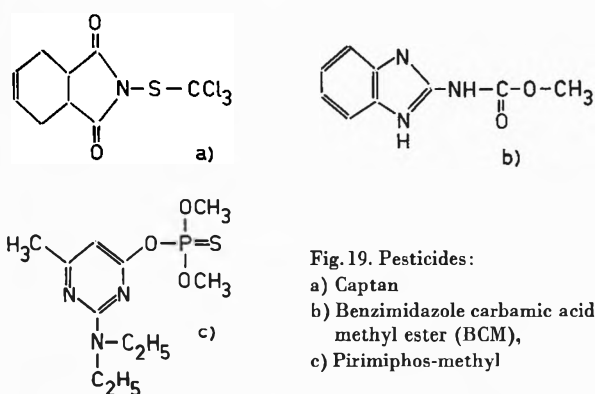
Everybody is still aware of the controversy over the addition of cyclamates (Fig. 18) as artificial sweeteners to soft drinks and other low-calorie-food. In large studies cyclamates had been found to induce an increase in the incidence of bladder tumors. It was demonstrated that cyclamate could be metabolically converted to cyclohexylamine in about 30% of the people consuming cyclamates. Cyclohexylamine is not only far more toxic than the parent cyclamate, but it has also been shown to induce chromosome breaks in germinal cells of rats. Prior to the banning of cyclamates, their consumption amounted to nearly 10 000 tons with individual intakes of as much as 4 g per day.

Of more recent importance is the finding of the mutagenic activity of AF-2 [*trans*-2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylamide], a food preservative widely used in Japan. This situation is worsened by the fact that on one hand the concentration of AF-2 in food was high enough to cause very marked mutagenic responses in the tester organisms, and that on the other hand a strong correlation between mutagenicity and carcinogenicity in related nitrofurans leads to the expectation of AF-2 being also a strong carcinogen²⁸.

Today methods of food production involve the use of fertilizers and pesticides for higher yields. Such substances are in many cases present in the final product as residues. Other compounds are inadvertently introduced due to environmental contaminations. Such residues are generally small, but the ubiquitous presence of poten-

tially harmful compounds requires a careful examination of mutagenic, carcinogenic and teratogenic properties of those substances.

One of the major problems is the contamination of the environment with lead. Due to the addition of tetraethyllead to automobile fuel, large amounts of lead are deposited alongside the roads. This can either be taken up by plants and accumulated within, or it can remain deposited as dust on the leaves. In either case an increased lead uptake by people eating such food would be expected. Because of the mutagenic activity of several bivalent metal ions, lead has also been suspected of being mutagenic. This seems not to be the case, as a recent investigation failed to detect any increase of chromosome aberrations in the blood of severely exposed people compared with control blood of low lead exposure²⁹.



In the pesticide sector reviews of mutagenicity have been published^{30, 31, 32}. Many of the insecticidal organophosphates have been investigated for their mutagenic potential. They can act as alkylating agents, and it has been found that methyl esters are much stronger mutagenic agents than ethylesters, which is to be expected from the chemical reactivity of methyl- vs. ethylesters. As an example, Pirimiphos-methyl is shown in Fig. 19, an agent which is an extremely potent mutagen in *Salmonella typhimurium*. Equally important in agriculture as the insecticides are the fungicides. A member of this group is BCM (benzimidazole carbamic acid, methyl ester). The benzimidazole moiety has aroused the suspicion of being mutagenic, because of its structural resemblance to purine. It has been shown that benzimidazole and BCM, resp., are weak mutagens in *Salmonella typhimurium*³³. Its fungitoxic action seems to be due to some interference with spindle formation³⁴, and indeed the incidence of micronucleated erythrocytes in bone marrow is enhanced by feeding the mice with BCM³⁵. Other reports of its mutagenicity in fungi and mammals have been published^{36, 37}, and the rapid appearance of resistant fungi after the treatment of vineyards and orchards with BCM³⁸ may be regarded as another

expression of its mutagenic potential. One other compound shall be described here in detail, because it shows especially well, how conflicting results can arise. The fungicide captan is widely used on several crops. Its structure has first been thought to resemble the teratogenic thalidomide, and indeed teratogenic effects could be found by injecting captan into egg yolk³⁹. This test system however has several inherent weaknesses, especially the absence of the placenta barrier, and the results could not be reproduced in other more relevant systems. In bacterial tests, however, captan was found to be a very potent mutagen³¹. In cell cultures captan produced chromosome aberrations and mitotic arrest⁴⁰, whereas in *Drosophila* captan showed no mutagenic activity^{41, 42}. Thorough investigations with several strains of *Escherichia coli* demonstrated then, that the mutagenicity of captan is ultimately due to a volatile hydrolysis product which reacts very quickly with different cell constituents¹⁰. It is therefore unlikely to reach the germ cells or their DNA, because its estimated half-life in serum is about ten seconds. This is an excellent case to demonstrate how different results can arise. Captan produces mutations in test systems from microorganisms to cell cultures; on the other hand it is completely inactive in *Drosophila* tests and in the mouse dominant lethal assay⁴³. This difference can be explained by the extraordinary reactivity of this otherwise mutagenic compound towards sulfhydryl groups. In general the pharmacologic and pharmacokinetic properties of a given substance can lead to very different answers in various test systems. It is obvious that one has to be very cautious in extrapolating test results from any given organism to man, when the differences in the biochemical handling of the compound are not known.

The Cancer Connection

One of the early theories of carcinogenesis was the "somatic mutation" theory⁴⁴. Malignant growth was thought to be the result of an appropriate mutation in a somatic cell. The theory had to be abandoned, because a correlation between mutagenic and carcinogenic activities of chemical compounds could not be detected⁴⁵. It is now known, however, that in many cases chemicals have to be transformed through metabolic activation to the ultimate or proximal carcinogens. With the increasing knowledge of such activation processes, more and more chemical carcinogens have been found to possess also mutagenic activity. The reader will have noticed the close association between carcinogenicity and mutagenicity in some examples of the previous chapter. The "somatic mutation" theory of carcinogenesis need not be literally true, but it is more or less accepted today, that chemical carcinogens act through a molecular form, which is also capable to induce mutations. Such a unifying theory has been proposed by Miller and Miller⁴⁶. They interpreted the available data on mutagenic and carcinogenic acti-

vity of various compounds as to be dependent on the ability of the substance to be converted into an electrophilic compound. The reactivity of these electrophilic forms leads then to mutations, if DNA in germ cells is affected, or to cancer, if DNA or some other cell constituent in somatic cells is affected. They conclude that most, possibly all, chemical carcinogens are mutagens, and that most, but possibly not all, chemical mutagens are carcinogens.

Based on such hypotheses and on the available experimental evidence, it has been proposed to use microbial mutagenicity testing systems as a prescreening for carcinogenicity⁴⁷. Such an approach might have considerable potential for the future, as it would cut the costs of carcinogenicity testing, if systems could be developed, where the probability of false negative results would be extremely low. Again the metabolic, pharmacologic and pharmacokinetic behaviour of the tested substances should be thoroughly investigated in order to be able to account for species differences. It can already be stated that chemical substances which are—at least after proper metabolic activation—mutagens, have to be suspected of being carcinogens, at least until the contrary has been doubtlessly proved.

Discussion and Conclusion

An array of more or less reliable, more or less theoretically understood, and more or less practicable test systems is now used to produce a wealth of data, whose consequences may be tremendous, if not interpreted in the right manner. We are faced with several questions, which are to be solved, before we can reliably compute the genetic risks for man caused by its chemical environment. Until then we are left with the task of estimating these risks and putting them in a relation to the possible benefits. Bridges⁴⁸ has advocated a three-tier system to evaluate chemicals for mutagenic activity. His third tier is reached by all those substances, whose potential genetic influence is proved, but who are of certain benefits. The authority has then to decide, whether the hazard of mutations may be regarded as small in relation to the benefit, which might be the case for drugs used only in special circumstances (e.g. anticancer drugs), whether the risk warrants special precautions and reservations (e.g. pesticides), or whether the risk *versus* benefit is too high to allow further use of this compound. Such decisions are to be taken on the latest available findings, and they could be overruled later, if newer evidence warrants it. To have this decision machinery more refined and to make the risk estimates more accurate, we need more research in chemical mutagenesis. We need therein the cooperation of molecular biologists, geneticists, pharmacologists and toxicologists. Three main routes will have to be pursued. In the first place we should gain more insight into the molecular events, which lead to mutations, and into the repair systems, which are able to cope with them. For this problem an

excellent basis has been laid with microbial systems, but much research has to be performed in order to gain more insight into repair mechanisms in mammalian cells. This knowledge is essential for reliably extrapolating data from lower organisms to mammals. In the second place, also relevant to the problem of extrapolation, we have to investigate the biochemical, pharmacological and pharmacokinetic differences between various species. In toxicology the extrapolation from mouse to man is done with the aid of a "safety factor"; but can a single safety factor account for species differences or individual variations? This problem can best be illustrated by the comparison of micronucleus tests done on different animal species⁴⁹; the incidence of micronuclei at the same dose level varied within nearly one order of magnitude. It is obvious that we need a better understanding of such basic things as blood transport, cell permeation, metabolic degradation of chemicals in relation to animal species. The third line of research will be the development of existing and new test systems to relevance.

We will probably never have a single test system affording us all pertinent information on every type of chemical mutagen, but we have to develop tests, which are able to answer specific questions, whose answers are reliable, and whose answers can also be understood theoretically. Mutagenicity testing has to lead to definite conclusions and recommendations. Between test results and legislative recommendations lies the broad field of interpretation. Sound and thorough basic research should narrow this field, but even now, with our limited knowledge we should try to eliminate hazardous substances from our environment, before irreparable damage has occurred.

Acknowledgement

The research performed in our laboratory is supported by grants 3.173.69 and 3.7040.72 of the Swiss National Foundation for Scientific Research.

References

- 1 H. J. Muller, *Genetics* 13 (1928) 279.
- 2 C. Auerbach and J. M. Robson, *Nature* 157 (1946) 302.
- 3 C. R. Sriver, in *Human Genetics* (Eds. J. de Grouchy, F. J. G. Ebling and I. W. Henderson), Excerpta Medica, Amsterdam 1972, p. 10 ff.
- 4 P. D. Lawley, *Mutation Res.* 23 (1974) 283.
- 5 R. F. Beers Jr., R. M. Herriott and R. C. Tilgham (Eds.), *Molecular and Cellular Repair Processes*, Johns Hopkins, Baltimore 1972.
- 6 J. W. Drake, *The Molecular Basis of Mutation*, Holden-Day, San Francisco 1970.
- 7 B. N. Ames, in *Chemical Mutagens* (Ed. A. Hollaender), Plenum Press, New York/London 1971, Vol. 1, p. 267 ff.
- 8 B. N. Ames, W. E. Durston, E. Yamasaki, and F. D. Lee, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 70 (1973) 2281.
- 9 M. S. Legator, in *Chemical Mutagenesis in Mammals and Man* (Eds. F. Vogel and G. Röhrborn), Springer, Berlin 1970, p. 260 ff.
- 10 B. A. Bridges, R. P. Mottershead, M. A. Rothwell, and M. H. C. Green, *Chem.-Biol. Interactions* 5 (1972) 77.
- 11 G. Mohn, *Mutation Res.* 20 (1973) 7.
- 12 F. J. De Serres and H. V. Malling, in *Chemical Mutagens*, Vol. 2, p. 311 ff.

- 13 R. K. Mortimer and T. R. Manney, in *Chemical Mutagens*, Vol. 1, p. 289 ff.
- 14 F. H. Sobels, *Mutation Res.* 26 (1974) 277.
- 15 A. J. Bateman and S. S. Epstein, in *Chemical Mutagens*, Vol. 2, p. 541 ff.
- 16 K. Boller and W. Schmid, *Humangenetik* 11 (1970) 34.
- 17 M. Von Ledebur and W. Schmid, *Mutation Res.* 19 (1973) 109.
- 18 W. L. Russell, *Cold Spring Harbour Symp. Quant. Biol.* 16 (1951) 327.
- 19 WHO technical report series no. 482: *Evaluation and Testing of Drugs for Mutagenicity: Principles and Problems*, Geneva 1971.
- 20 A. Barthelmess, in *Chemical Mutagenesis in Mammals and Man*, p. 69 ff.
- 21 L. Fishbein, W. G. Flamm, and H. L. Falk, *Chemical Mutagens, Environmental Effects on Biological Systems*, Academic Press, New York 1970.
- 22 G. Röhrborn, in *Chemical Mutagenesis in Mammals and Man*, p. 294 ff.
- 23 E. Freese, *EMS Newsletter No. 4* (1971) 8.
- 24 F. J. De Serres, *Mutation Res.* 21 (1973) 201.
- 25 W. L. Russell and E. M. Kelly, *Mutation Res.* 21 (1973) 14.
- 26 C. Obe, *Mutation Res.* 21 (1973) 287.
- 27 B. A. Kihlmann (Ed.), Caffeine as an Environmental Mutagen and the Problem of Synergistic Effects, *Mutation Res.* 26 (1974) 53.
- 28 F. J. De Serres, *Mutation Res.* 26 (1974) 1.
- 29 M. L. O'Riordan and H. J. Evans, *Nature* 247 (1974) 50.
- 30 K. J. Andersen, E. G. Leighty, and M. T. Takahashi, *J. Agric. Food Chem.* 20 (1972) 649.
- 31 J. P. Seiler, *Experientia* 29 (1973) 622.
- 32 D. Siebert, F. K. Zimmermann, and E. Lemperle, *Mutation Res.* 10 (1970) 533.
- 33 J. P. Seiler, *Mutation Res.* 15 (1972) 273.
- 34 I. C. Davidse, *Pest. Biochem. Physiol.* 3 (1973) 317.
- 35 J. P. Seiler, unpublished results.
- 36 A. Kappas, S. G. Georgopoulos and A. C. Hastie, *Mutation Res.* 26 (1974) 17.
- 37 J. A. Styles and R. Garner, *Mutation Res.* 26 (1974) 177.
- 38 G. J. Bollen and G. Scholten, *Neth. J. Plant Pathol.* 77 (1971) 83.
- 39 M. J. Verrett, M. K. Mutchler, W. F. Scott, E. F. Reynaldo, and J. McLaughlin, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 160 (1969) 334.
- 40 M. S. Legator, F. J. Kelly, S. Green, and E. J. Oswald, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 160 (1969) 344.
- 41 P. G. N. Kramers and A. G. A. C. Knaap, *Mutation Res.* 21 (1973) 149.
- 42 P. Mollet, *Mutation Res.* 21 (1973) 137.
- 43 W. Buselmaier, G. Röhrborn und P. Propping, *Biol. Zbl.* 91 (1972) 307.
- 44 T. Boveri, *Zur Frage der Entstehung maligner Tumoren*, Fischer, Jena 1914.
- 45 W. J. Burdette, *Cancer Res.* 15 (1955) 201.
- 46 E. C. Miller and J. A. Miller, in *Chemical Mutagens*, Vol. 1, p. 83 ff.
- 47 E. E. Slater, M. D. Anderson, and H. S. Rosenkranz, *Cancer Res.* 31 (1971) 970.
- 48 B. A. Bridges, *Envir. Health Perspectives, Exper. Issue No. 6* (Dec. 1973) 221 ff.
- 49 B. Matter and W. Schmid, *Mutation Res.* 12 (1971) 417.

Vortragsreferate

Schweizerische Chemische Gesellschaft / Société Suisse de Chimie

Herbstversammlung in Neuenburg / Assemblée d'automne à Neuchâtel, 11./12. 10. 1974

Hauptvortrag im Rahmen der 154. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft

Marcel Fétizon (Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France)

Le Problème de la Structure en Chimie Organique

Après un rappel de l'histoire des idées sur la notion de structure en Chimie Organique, les différents aspects modernes de la question sont passés en revue, ainsi que quelques-unes des solutions qui y ont été apportées. En particulier, la Spectrométrie de masse, dont les bases sont indiquées, peut apporter, dans certains cas, une réponse satisfaisante au problème de la structure, à condition que ni la stéréochimie relative, ni évidemment la configuration absolue, ne soient impliquées. Auteuréfé

Kurzvorträge

Institut de Chimie de l'Université

Guido Schetty und Eginhard Steiner (CIBA-GEIGY AG, Basel)

Die Aufklärung der Isomerieursachen bei äquatorial koordinierten 2:1-Arylazo-Co(III)-Komplexen mit Hilfe der Protonenresonanz

Von methylgruppenhaltigen *o,o'*-Dihydroxydiarylazo-Liganden und ihren 1:2-Co(III)-Komplexen wurden die chemischen Verschiebungen (δ) der Methylprotonensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Dabei wurde festgestellt, daß der Wert der chemischen Verschiebung

von der Stellung der Methylgruppe am Arylrest und von ihrer relativen Lage zum koordinierten Stickstoffatom abhängt. Durch Vergleich der erhaltenen Werte, mit denen der entsprechenden methylgruppenhaltigen *o,o'*-Dihydroxy-diarylazomethine bzw. ihrer 1:2-Co(III)-Komplexe gelang es, Gesetzmäßigkeiten zu finden, mit deren Hilfe als Isomerie-Ursache bei 2:1-Arylazo-Co(III)-Komplexen das bereits früher diskutierte^{1, 2, 3} wechselseitige Koordinieren der beiden Stickstoffatome (N_α/N_β -Isomerie) bewiesen und das koordinierte Stickstoffatom bezeichnet werden konnte.

Eine ausführliche Arbeit über dieses Thema befindet sich bei den *Helvetica Chimica Acta* im Druck.

- 1 H. Zollinger, *Chemie der Azofarbstoffe*, Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1958.
- 2 G. Schetty, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1437.
- 3 H. Pützner, *Angew. Chemie* 84 (1972) 8, 351.

Autoreferat

M. Wermeille et K. Bernauer (Université de Neuchâtel)

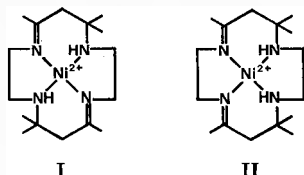
Isomérisation et stéréochimie de complexes macrocycliques de nickel (II)

Les deux centres d'asymétrie dans les complexes macrocycliques I et II conduisent à trois formes isomères:

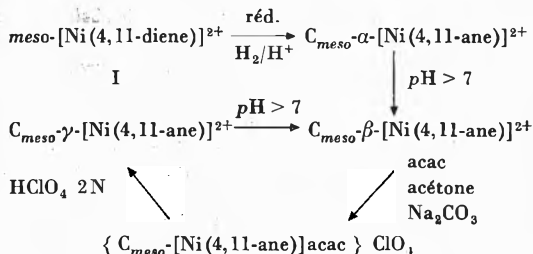
R,R S,S et R,S

Par réduction des deux doubles liaisons, le nombre des centres d'asymétrie passe de 2 à 6, et celui des isomères possibles pour tout ce système se monte à 72. Grâce à l'hydrogénation stéréospéci-

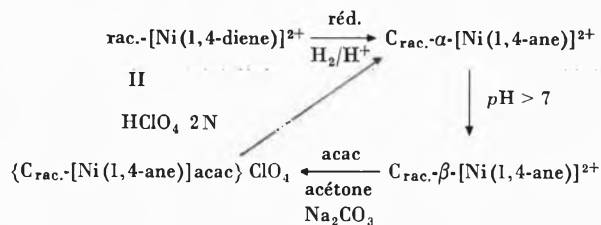
fique des diènes optiquement actifs et meso purs, nous avons réussi à isoler plusieurs nouveaux produits encore inconnus. Jusqu'à maintenant, 17 isomères en tout ont été isolés et décrits.



– La réduction ainsi que le mécanisme d'interconversion des isomères réduits du complexe I-rac. ont déjà été présentés dans un travail antérieur¹. L'hydrogénation stéréospécifique du I-meso nous permet de proposer le mécanisme suivant.



– L'interconversion des isomères provenant de la réduction du II-rac. peut être résumée de la façon suivante:



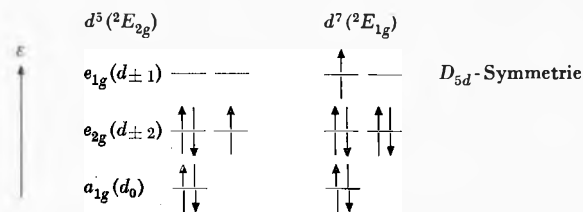
1 M. Wermeille, E. Sledziewska et K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 180.

Autoréférencé

J. H. Ammeter, N. Oswald und R. Bucher (Laboratorium für Anorganische Chemie ETH, Universitätstraße 6, 8006 Zürich)

ESR-Studien von Sandwichkomplexen mit orbitalentarteten Grundzuständen

Orbitalentartete Molekeln (d.h. Molekeln, welche auf Grund ihrer hohen Symmetrie mehrere unabhängige, energetisch gleichwertige Elektronenzustände aufweisen) sind Jahn-Teller-aktiv; für ganz bestimmte Verzerrungen R_{JT} der symmetrischen Kernkonfiguration resultiert ein elektronischer Energiegewinn E_{JT} , der in erster Näherung für alle n entarteten Komponenten eines n -fach entarteten Zustands gleich groß ist. Ein wohlbekanntes Beispiel bilden oktaedrische Cu(II)-Komplexe, welche ein ungepaartes Elektron in der zweifach entarteten $e_g(3d_{x^2-y^2}, 3d_{3z^2-r^2})$ -Schale besitzen. Ist das x^2-y^2 Orbital einfach besetzt, stabilisiert sich der Komplex durch axiale Elongation des Ligandoktaeders; befindet sich dagegen das ungepaarte Elektron im $3z^2-r^2$ -Orbital, so entspricht ein axial komprimiertes Oktaeder der stabilsten Koordinationsgeometrie. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei orbitalentarteten Sandwichkomplexen vor, z. B. bei low-spin- d^5 -Systemen wie Manganocen, $\text{Mn}(\text{cp})_2$, oder Ferricenium-Kation, $\text{Fe}(\text{cp})_2^+$, und bei d^7 -Systemen wie Cobaltocen, $\text{Co}(\text{cp})_2$, oder Nickelicenium Kation, $\text{Ni}(\text{cp})_2^+$, für welche die folgenden vereinfachten Orbitaldiagramme gelten:



Bei diesen Metallocenen mit einfach besetzten e_{2g} - bzw. e_{1g} -Orbitalen äußert sich der Jahn-Teller-Effekt hauptsächlich in (e_{1g} - bzw. e_{2g} -) Verzerrungen der fünfgliedrigen Ligandringe. Anders als beim Fall des oktaedrisch koordinierten Kupfers, wo die Jahn-Teller-Energie E_{JT} und die Verzerrungsamplitude R_{JT} so groß sind, daß man die – meist statische – Verzerrung mit konventionellen Methoden der Strukturanalyse leicht erfassen kann, sind E_{JT} und R_{JT} bei den Sandwichmolekeln nur von der Größenordnung einer Nullpunktschwingungsenergie bzw. -amplitude. Der Jahn-Teller-Effekt manifestiert sich in diesem Fall als dynamische Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung, d.h. die Kernkonfiguration pendelt rasch zwischen den einzelnen energetisch äquivalenten Potentialminima hin und her, begleitet von synchron ablaufenden Übergängen des ungepaarten Elektrons zwischen den entarteten Orbitalen. In diesem Fall ist der Jahn-Teller-Effekt strukturanalytisch kaum erfassbar; die magnetischen Eigenschaften werden jedoch auch von relativ kleinen, rein dynamischen Verzerrungen stark beeinflusst. Der Haupteffekt besteht in einer drastischen Verminderung des durch Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufenen Bahndrehimpulses und kann z. B. mit Hilfe der ESR-Spektroskopie experimentell erfaßt werden. Die genaue theoretische Analyse zeigt, daß die simultane Messung der elektronischen magnetischen Momente (« g -Werte») und deren sogenannte Hyperfeinwechselwirkungen mit den magnetischen Momenten der Metallkerne (« A -Werte») es möglich macht, gleichzeitig Aussagen über die Natur der einfach besetzten Orbitale (in Form von sogenannten LCAO-MO-Koeffizienten) und über das Ausmaß des dynamischen Jahn-Teller-Effektes (E_{JT} , R_{JT}) zu machen. Unsere Tieftemperatur-ESR-Studien von $\text{Mn}(\text{cp})_2$, $\text{Fe}(\text{cp})_2^+$, $\text{Co}(\text{cp})_2$ und $\text{Ni}(\text{cp})_2^+$, verdünnt in mehreren diamagnetischen Wirtsgittern, zeigen:

- a) daß sowohl die kovalente Delokalisierung des jeweiligen einfach besetzten Metall- d -Orbitals auf die Ligandringe als auch die Jahn-Teller-Kopplung (E_{JT} , R_{JT}) in der Reihenfolge $\text{Fe}(\text{cp})_2^+ < \text{Mn}(\text{cp})_2 < \text{Co}(\text{cp})_2 < \text{Ni}(\text{cp})_2^+$ ansteigen und
- b) daß E_{JT} und R_{JT} in keinem der untersuchten Komplexe die Größenordnung einer Nullpunktschwingungsenergie bzw. -amplitude der jeweiligen aktiven Koordinate signifikant überschreitet und damit der Jahn-Teller-Effekt in allen Fällen rein dynamisch bleibt.

Autoreferat

Hans Ulrich Güdel (Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie, Freiestraße 3, 3012 Bern)

Spektroskopische Untersuchungen an antiferromagnetischen zweikernigen Chrom(III)-Komplexen

Die klassischen Methoden zum Studium der Austauschwechselwirkungen in mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen sind Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der Wärmekapazität. Oft kann durch spektroskopische Untersuchungen zusätzliche Information gewonnen werden, und zwar nicht nur über den Grundzustand, sondern auch über angeregte elektronische Zustände, die mit anderen Methoden nicht zugänglich sind¹⁻³. Beim sauren Rhodokomplex, $[(\text{NH}_3)_5\text{CrOHCr}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, konnte die durch Austauschwechselwirkungen hervorgerufene Aufspaltung des elektronischen Grundzustandes durch Einkristall-Lumineszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen sehr genau bestimmt werden⁴. Aus dem Tieftemperaturabsorptionsspektrum (Abb. 1) ist ersichtlich, daß vor allem die sogenannten «Spin-Flip»-Übergänge, d.h. die Übergänge innerhalb der Grundzustandskonfiguration (t_{2g})³, durch die

Austauschwechselwirkung beeinflusst sind. Es werden Übergänge sowohl zu einfach wie doppelt angeregten Zuständen beobachtet. Die letzteren entsprechen der simultanen Anregung beider Chromionen durch ein Photon.

- 1 L. Dubicki, *Austral. J. Chem.* 25 (1972) 739.
- 2 J. Ferguson und H. U. Güdel, *Chem. Physics Letters* 17 (1972) 547.
- 3 H. U. Güdel und L. Dubicki, *Chem. Physics* 1974, im Druck.
- 4 J. Ferguson und H. U. Güdel, *Austral. J. Chem.* 26 (1973) 505.

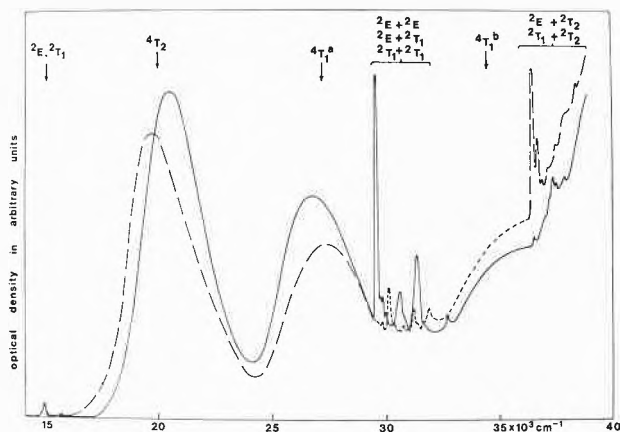


Abb. 1. Polarisiertes Einkristallabsorptionsspektrum des sauren Rhodochloridtrihydrats bei 7 K

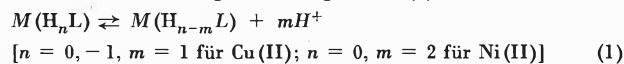
Autoreferat

Th. A. Kaden und A. Zuberbühler (Institut für anorganische Chemie der Universität Basel)

Kinetik der Protonierung und Deprotonierung der an Cu(II) und Ni(II) koordinierten Amidgruppe¹

Die Amidgruppe koordiniert über den Carbonylsauerstoff in der neutralen, hingegen über den Amidstickstoff in der deprotonierten, anionischen Form. Die Kinetik der Umwandlung dieser beiden Formen wurde am Beispiel der Cu(II)- und Ni(II)-Komplexe mit 3,7-Diazanonandiamid (DANA) und 3,7-Diazanonan-N,N'-diäthylamid (DANEA) untersucht.

DANA und DANEA bilden mit Cu(II) Komplexe der stöchiometrischen Zusammensetzung CuL, Cu(H₁L) und Cu(H₂L), in welchen keine, eine bzw. zwei Amidgruppen deprotoniert sind. Im Fall von Ni(II) und DANA wurde nur NiL und Ni(H₂L) beobachtet². Die Kinetik der Einstellung der Gleichgewichte (1)



wurde spektrophotometrisch an einem Durrum-Stopped-Flow-Instrument gemessen und ergab Geschwindigkeitskonstanten formal erster Ordnung, die die Summe der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion darstellen. Die pH-Abhängigkeit von k kann im Falle von Cu(II) durch (2), im Falle von Ni(II) durch (3) beschrieben werden,

$$k = k_0 + k_H[H^+] + k_{OH}[OH^-], \quad (2)$$

$$k = k_0 + k_H[H^+] + k_{1,OH}k_{2,OH}[OH^-]^2 / (k_{-1} + k_{2,OH}[OH^-]), \quad (3)$$

wobei k₀ einen pH-unabhängigen Reaktionsschritt, k_H die Protonierung von M(H_{n-m}L) und k_{OH} die Deprotonierung von M(H_nL) darstellen. Die [OH⁻]-Abhängigkeit in (3) kann verstanden werden, wenn man annimmt, daß Ni(H₁DANA) nur in sehr kleiner Konzentration im quasi-stationären Zustand während der Reaktion auftritt. Die bei 25° und I = 0,5 erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 1 angegeben.

Eine Betrachtung der Resultate der Tabelle zeigt:

1. Die erste und zweite Stufe im System Cu(II)/DANA verlaufen analog, wobei der größere k_H-Wert für Cu(H₂L) im Vergleich zu Cu(H₁L), bzw. der größere k_{OH}-Wert für CuL im Vergleich zu Cu(H₁L) auf die Ladung der Komplexe zurückzuführen ist.
2. Die Systeme Cu(II)/DANA und Cu(II)/DANEA ergeben sehr ähnliche Resultate. Nur die unkatalysierte Dissoziation der deprotonierten Amidgruppe in Cu(H₂DANEA) erfolgt außergewöhnlich rasch. Der Effekt ist auf starke sterische Wechselwirkung der beiden N-Äthylamidgruppen zurückzuführen.
3. Die k_H und k_{OH}-Werte für Ni(II) und Cu(II) liegen um einen Faktor 400 bzw. 20 auseinander. Dieser Unterschied ist viel kleiner als man aus den bekannten Substitutionsgeschwindigkeiten der beiden Metallionen erwarten würde. Dies deutet darauf hin, daß noch andere Faktoren im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine Rolle spielen müssen.

- 1 Eine ausführliche Publikation erscheint in *Helv. Chim. Acta*.
- 2 Th. A. Kaden und A. D. Zuberbühler, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 286.

Autoreferat

H. Do Duc et P. Tissot (Université de Genève, Département Chimie et Electrochimie Appliquées)

Etude de la corrosion d'alliages étain-mercure

Les amalgames utilisés en art dentaire sont constitués principalement par les trois phases: Ag₃Sn (γ), Ag₂Hg₃ (γ1), et Sn₈Hg (γ2). Il a été montré par plusieurs auteurs que cette phase γ2 est en grande partie responsable des phénomènes de corrosion que l'on observe avec les amalgames dentaires.

Cette étude sur la corrosion de ces matériaux, entreprise en collaboration avec le Laboratoire de technologie des matériaux dentaires de l'Université de Genève, a pour but d'examiner le comportement électrochimique, en milieu chlorure, de l'alliage Sn-Hg à 13,5% poids de Hg (phase γ2) et de le comparer avec de l'étain pur.

Toutes les expériences ont été effectuées à 37°C et sous barbotage d'azote. Les courbes potentiostatiques faites avec une vitesse de balayage de 50 mV/min montrent que Sn et γ2 se comportent approximativement de la même manière. Cependant, la concentration des ions chlorures influence fortement l'allure des courbes. A 10⁻³ et 10⁻² M NaCl, le courant croît linéairement en fonction du potentiel jusqu'à 1 V par rapport à l'électrode du calomel normale. Par contre,

Tabelle 1

	NiDANA n = 0, m = 2	CuDANA n = 0, m = 1		CuDANEA n = 0, m = 1	
		n = -1, m = 1		n = -1, m = 1	
k ₀ (s ⁻¹)	6,6 · 10 ⁻³	0,30	0,26	3,5 · 10 ⁻²	5,9
k _H (M ⁻¹ s ⁻¹)	1,0 · 10 ⁵	2,8 · 10 ⁶	4,1 · 10 ⁷	9,1 · 10 ⁵	
k _{OH} (M ⁻¹ s ⁻¹)	6,3 · 10 ³ a)	1,3 · 10 ⁵	9,5 · 10 ⁵	3,2 · 10 ⁴	
k ₋₁ /k _{2,OH} (M)	9,5 · 10 ⁻⁵				

a) k_{1,OH} für Ni(II)

dans les solutions à 10^{-1} M, lorsque la densité de courant de 45 mA/cm² est atteinte, correspondant aux potentiels de 0,2 et 0,5 V pour Sn et γ 2 respectivement, le courant diminue rapidement. L'allure des courbes ainsi obtenues est tout à fait caractéristique d'une passivation de l'électrode observée au cours d'une polarisation anodique. Nous avons également enregistré la variation du potentiel de l'électrode en fonction du temps, pour des courants anodiques et cathodiques de 0,5, 2 et 5 mA. La surface de l'électrode était de 0,44 cm². L'allure de ces courbes dépend fortement de la concentration en ions chlorures. Pour une concentration de 10^{-3} M de NaCl, on observe, lors du cycle anodique, avec Sn et γ 2, quel que soit le courant, un palier se situant à des potentiels positifs qui correspond à une attaque de l'anode ou au dégagement d'O₂. Lors du cycle cathodique, on atteint rapidement le potentiel de dégagement de l'hydrogène.

Par contre, avec une concentration de 10^{-1} M de NaCl, on observe, lors du cycle anodique, avec Sn et γ 2, un palier vers -0,4 V (vECN), qui correspond à la formation d'une couche passivante. Au bout d'un temps variable, selon la densité du courant et la nature de l'électrode, la tension augmente. Lors du cycle cathodique, on observe un palier vers -1 V (vECN), qui correspond à la réduction de la pellicule formée lors de l'oxydation, puis le potentiel atteint celui du dégagement de l'hydrogène.

A courant égal, la durée du palier de réduction de γ 2 est toujours plus courte que celle correspondant à l'étain et en général les paliers de réduction sont plus courts que ceux d'oxydation.

Ces observations sont expliquées par la formation d'étain sous forme soluble (ions ou complexes avec Cl⁻) en milieu dilué, et de complexes, d'hydroxychlorures ou d'oxydes, insolubles en milieu un peu plus concentré en chlorure. D'autre part, la couche formée sur γ 2, lors du cycle anodique, est moins adhérente que celle formée sur l'étain.

Autoréférent

G. Blauer und G. Wagnière (Department of Biological Chemistry, The Hebrew University, Jerusalem, und Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, 8001 Zürich)

Über die Konformation von Bilirubin und Biliverdin im Komplex mit Serumalbumin

Die 1:1-Komplexe von Bilirubin und Biliverdin mit menschlichem Serumalbumin sind von physiologischer Bedeutung. Das langwellige Absorptionsspektrum und das CD-Spektrum in wässriger Lösung deuten auf eine spezifische Art der Bindung zwischen Pigment und Protein hin. Es erweist sich^{1,2}, daß die Rotationsstärken der beobachteten langwelligsten Cotton-Effekte in der Größenordnung von 1-6 Debye-Bohr-Magneton-Einheiten liegen. Ein Wechsel im pH-Wert von 4 zu 10 führt im Falle des Komplexes mit Bilirubin zu einer Umkehr im Vorzeichen dieser langwelligsten Cotton-Effekte. Konformative Änderungen im Protein ändern anscheinend die Chiralität des gebundenen Pigments.

Wir haben die langwelligen optischen Eigenschaften der Pigmentchromophore als Funktion zweier Diederwinkel δ_1 und δ_2 (s. Abb. 1) nach der MO-SCF-CI-Methode im Rahmen der PPP-Näherung³ berechnet. Elektrische und magnetische Dipolübergangsmomente wurden aus den Wellenfunktionen ohne weitere Vernachlässigungen

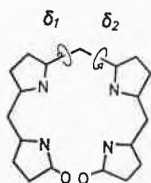


Abb. 1. Die Diederwinkel δ_1 und δ_2 . Die hier gezeichnete (hypothetische) geschlossene planare Konformation entspricht $\delta_1 = 0$, $\delta_2 = 0$. Für $180^\circ > (\delta_1 + \delta_2) > 0^\circ$ ist die Chiralität rechtshändig (P-Konfiguration); für $180^\circ < (\delta_1 + \delta_2) < 0^\circ$ ist die Chiralität linkshändig (M-Konfiguration)

numerisch ermittelt⁴. Aus den berechneten Dipolstärken und Rotationsstärken schließen wir, daß bei neutralem oder höherem pH-Wert die Dipyromethenhälften von Bilirubin gegeneinander in eine rechtshändige Konformation⁵ verdrillt sind, in welcher $(\delta_1 + \delta_2) \simeq +30^\circ$. Bei tiefem pH-Wert wird aus dem berechneten CD-Spektrum auf eine linkshändige Konformation geschlossen, bei welcher $(\delta_1 + \delta_2) \simeq -50^\circ$. Somit liegt das Bilirubin wahrscheinlich in allen Fällen in einer relativ geschlossenen Schraubenstruktur vor.

Die energetische Lage der Banden in Biliverdin wird durch die Rechnung auch richtig wiedergegeben. Nach dem berechneten Absorptionsspektrum zu schließen, könnte auch hier eine relativ geschlossene Konformation des Pigments im Komplex vorliegen. Aus dem CD-Spektrum bei pH 7,4 wird auf eine linkshändige Verdrillung des Chromophors geschlossen.

- 1 G. Blauer, D. Harmatz und J. Snir, *Biochim. Biophys. Acta* 278 (1972) 68; G. Blauer und D. Harmatz, *ibid.* 278 (1972) 89.
- 2 G. Blauer und B. Zvilichovsky, *Isr. J. Chem.* 11 (1973) 435.
- 3 R. G. Parr, *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, New York 1963, und darin enthaltene Zitate; s. auch H. Labhart und G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1314.
- 4 W. Hug und G. Wagnière, *Theoret. Chim. Acta* 18 (1970) 57.
- 5 G. Wagnière und W. Hug, *Tetrahedron Letters* 1970, 4765; W. Hug und G. Wagnière, *Tetrahedron* 28 (1972) 1241.

Autoreferat

J. Hoigné und H. Bader (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz [EAWAG], ETH-Z, Zürich-Dübendorf)

Die Rolle der Hydroxylradikale bei der Ozonbehandlung wässriger Lösungen

Es ist bekannt, daß für die Oxydation organischer Inhaltsstoffe in Wasser durch Ozon eine vorgelagerte Zerfallsreaktion des Ozons maßgebend sein kann. Der Ozonzerfall wird durch Hydroxylionen katalysiert und wird über eine Kettenreaktion, bei der Radikalteilchen als Kettenträger funktionieren, beschleunigt. Als primäre intermediäre Zerfallsprodukte werden in der Literatur Teilchen wie OH[•] und HO₂ (O₂) postuliert.

Aufgrund von Messungen an wässrigen Lösungen, in welchen mindestens zwei organische Substanzen um das Oxydationsmittel in Konkurrenz stehen, konnte nun gezeigt werden, daß je nach Reaktionssystem oberhalb einem bestimmten pH-Bereich die relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, mit der die gelösten Substanzen oxydiert werden, unabhängig vom pH wird. Der gefundene Plateau-Wert widerspricht in keinem der geprüften Fälle demjenigen Wert, der für Reaktionen von OH-Radikalen zu erwarten ist. Einerseits wurde die OH[•]-Radikal-Hypothese an Systemen geprüft, in welchen der relative Abbau substituierter Benzolverbindungen (Additionsreaktionen) oder aliphatischer Alkohole (Abstraktionsreaktionen) und Benzolverbindungen vs. Alkohole gemessen und mit den Literaturdaten für die OH-Radikale verglichen wurde.

Andererseits konnte auch gezeigt werden, daß die Schutzwirkung, die von Arylverbindungen auf die OH[•]-initiierte Decarboxylierungsreaktion von C-14 markierter Benzoesäure in ozonisierten Systemen ausgeübt wird, direkt mit den Relationen übereinstimmt, die bei Gammabestrahlungen derselben Lösungen gefunden werden. Aus diesen Messungen ergibt sich ein Verhältnis Hydroxylradikalbildung/Ozonverbrauch von 0,5.

Daraus folgt:

Bei höheren pH-Werten ist für die Ozonbehandlung nicht mehr die ausgeprägte Selektivität des Ozons gegenüber den Substratmolekülen, sondern die weit geringere Selektivität der OH-Radikale maßgebend. Über die Reaktionen dieser Teilchen liegt in der (strahlungschemischen) Literatur eine sehr große Information vor, auf die für die Beurteilung der Ozonisierungsverfahren abgestützt werden kann.

Autoreferat

Paul Müller et Jean-Claude Perleberger (Département de Chimie Organique, Université de Genève)

Oxydation chromique des alcools, étude d'une relation isocinétique

Les vitesses d'oxydation des alcools secondaires par l'acide chromique ont souvent été rationalisées en termes de diminution¹ ou d'augmentation² de tension stérique en passant de l'alcool hybridé en sp_3 à la cétone hybridée en sp_2 , mais les conditions nécessaires à une telle argumentation sont les suivantes:

- l'état de transition doit ressembler à la cétone,
- dans ce cas les entropies d'activation doivent être constantes de telle sorte que les vitesses d'oxydation soient essentiellement déterminées par les enthalpies d'activation.

Nous avons donc entrepris l'étude des paramètres d'activation de 13 alcools secondaires de structure très différente et l'application du traitement statistique de Exner³ a montré que l'entropie d'activation était constante avec une valeur moyenne de -24.0 u. e.

- 1 K. B. Wiberg, in *Oxidation in Organic Chemistry*, Part A, p. 159-70, Academic Press, New York 1965; J. Schreiber et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1529; J. Rocek, F. H. Westheimer, A. Eschenmoser, L. Moldovanyi et J. Schreiber, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2554.
- 2 P. Müller, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2000, 53 (1970) 1869.
- 3 O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 37 (1972) 1425.

Autoréfééré

R. Geiger und G. Wagnière (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, 8001 Zürich)

MO-theoretische Untersuchungen zur optischen Aktivität von zyklischen Dipeptiden (Diketopiperazinen)¹

Als Fortsetzung unserer Arbeiten über zyklische Amide^{1,2} und im Hinblick auf weitere Untersuchungen an zyklischen und kettenförmigen Polypeptiden³ haben wir Berechnungen der optischen Aktivität der langwelligsten Banden zweier Diketopiperazine ausgeführt. Es handelt sich um die Verbindungen L-3-Methyl-2,5-diketopiperazin (I) und L-3,6-Dimethyl-2,5-diketopiperazin (II). Wir gingen von der in Abb. 1 angegebenen Geometrie aus und ermittelten die Wellenfunktionen nach dem MO-SCF-CI-Verfahren im Rahmen der CNDO-Näherung. Die Berechnung der elektrischen und magnetischen Dipolübergangsmomente erfolgte ohne weitere Vernachlässigungen, wie früher beschrieben⁴.

Im experimentellen CD-Spektrum der betrachteten Verbindungen ist die starke Lösungsmittelabhängigkeit auffallend⁵. So findet man in (I) in Acetonitril bei etwa 230 nm einen positiven langwelligsten Cotton-Effekt mit einer Rotationsstärke von $R \approx +2 \cdot 10^{-40}$ cgs. In Isopropanol verschiebt sich die langwelligste Bande bis 220 nm, und das Vorzeichen kehrt sich um; $R \approx -5 \cdot 10^{-40}$ cgs. In Wasser verschwindet diese langwelligste Bande ganz, und nur der in den beiden andern Lösungsmitteln auch auftretende, stärkere negative Cotton-Effekt zwischen 200 und 210 nm ($R \approx -10$ bis $-30 \cdot 10^{-40}$ cgs) ist noch sichtbar. Ähnliche Verhältnisse in bezug auf Lösungsmittelabhängigkeit findet man in Verbindung (II)⁶.

In einer kürzlich erschienenen theoretischen Arbeit, beruhend auf dem INDO-Verfahren, kommen Richardson und Pitts⁷ zum Schluß, daß Vorzeichen und Betrag der Rotationsstärken außerordentlich empfindlich auf die Konformation des Piperazin-Ringes sind.

Wir haben in unseren Berechnungen den Ring als eben angenommen und das Molekülgerüst als starr. Wir stellen aber fest, daß die beiden berechneten langwelligsten $n\pi^*$ -Übergänge unter Berücksichtigung von Elektronenwechselwirkungseffekten (CI) energetisch sehr nahe beieinander liegen, also quasi entartet sind. Ihre Reihenfolge könnte sich daher unter äußeren Einflüssen möglicherweise umkehren, was die Lösungsmittelabhängigkeit qualitativ erklären würde. Solche Einflüsse wären beispielsweise eine direkte Polarisierung der Elektronen im Feld eines polaren Lösungsmittels oder kleine, durch die

umgebenden Lösungsmittelmoleküle bewirkte konformative Änderungen des betrachteten Moleküls.

Zu einer befriedigenden quantitativen Deutung der CD-Spektren dieser Verbindungen ist jedoch eine weitere Verfeinerung der Berechnungen notwendig.

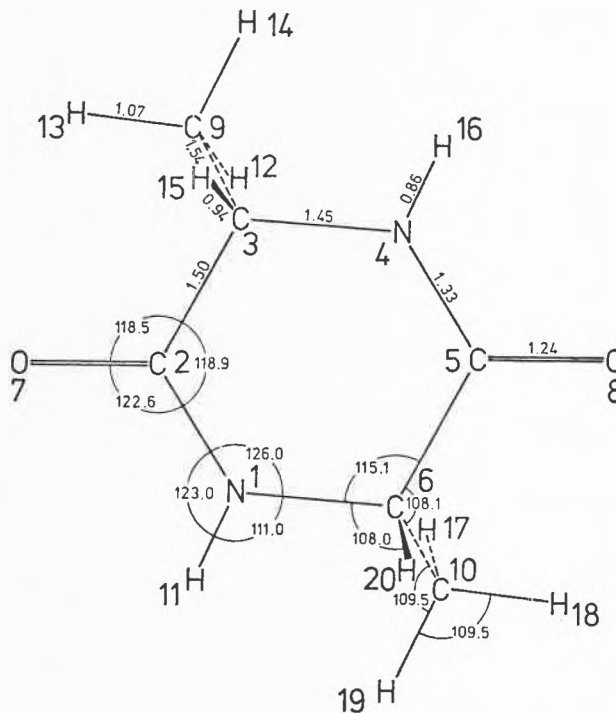


Abb. 1. Geometrische Parameter von L-3,6-Dimethyl-2,5-diketopiperazin

- 1 R. Geiger, Dissertation, Universität Zürich 1974.
- 2 R. Geiger und G. Wagnière in *Wave Mechanics, the first fifty years* (W. C. Price, S. S. Chissick, T. Ravensdale, Eds.), Butterworths, London 1973, Kapitel 18.
- 3 G. Wagnière und R. Geiger, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2706.
- 4 W. Hug und G. Wagnière, *Theoret. Chim. Acta* 18 (1970) 57.
- 5 N. J. Greenfield und G. D. Fasman, *Biopolymers* 7 (1969) 595.
- 6 E. B. Nielsen und J. A. Schellman, *Biopolymers* 10 (1971) 1559.
- 7 F. S. Richardson und W. Pitts, *Biopolymers* 13 (1974) 703.

Autoreferat

M. Rossi und E. Haselbach (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel)

Hinweise auf die Struktur von Donor-Akzeptor-Komplexen aus vergleichenden PE-, UV/VIS- und IR/FIR-spektroskopischen Untersuchungen

Im Zuge einer Untersuchung über Zykladditionen¹ erhob sich die Frage nach der Struktur der dabei in kondensierter Phase vielfach intermediär auftretenden schwachen Donor-Akzeptor (DA)-Komplexe. Kleine Assoziationskonstanten, verbunden mit großer kinetischer Labilität der Systeme, sowie die kleine Veränderung der Kern- und Elektronenstruktur der Partner durch die Komplexbildung verunmöglichen den Einsatz direkter Untersuchungsmethoden. Hier soll eine indirekte Methode zur Beantwortung dieser chemisch relevanten Frage, basierend auf vergleichenden PE- und UV/VIS-spektroskopischen Messungen, am Beispiel des Komplexes von Benzonorbadien (1) mit Tetracyanäthylen (TCNE) in flüssiger Phase und von 7-Exoisopropyliden-benzonorbadien (2) mit TCNE in flüssiger und fester Phase vorgestellt werden. Die dabei verwendeten theoretischen Grundlagen wurden an anderer Stelle diskutiert^{2,3}.

Einsicht in die Elektronenstruktur von **1** und **2** wurde aus ihren PE-Spektren nach gängigen Verfahren⁴ gewonnen. Die Elektronendichte im HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ψ_1 von **1** ist zu etwa 80%, im zweitobersten besetzten Molekülorbital ψ_2 aus Symmetriegründen praktisch zu 100% am Benzolkern lokalisiert. In **2** tritt zusätzlich eine Exoisopropyliden-Gruppe in Wechselwirkung sowohl mit dem aromatischen als auch dem olefinischen Teil des Moleküls; eine Analyse des PE-Spektrums ergab, daß hier das zu 100% am Benzolkern lokalisierte Orbital das drittoberste (ψ_3) ist.

In 1. Näherung gilt für die Anregung zum n -ten charge transfer (CT)-Zustand im Falle von schwachen DA-Komplexen:

$$\Delta E_n(\text{DA})_{\text{Lsg.}} = IP_n(\text{D}) - EA(\text{A}) + C_n, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

wobei $IP_n(\text{D})$ das n -te vertikale Ionisationspotential des Donors D, $EA(\text{A})$ die Elektronenaffinität des Akzeptors A und C_n im wesentlichen die klassische elektrostatische Coulomb-Energie zwischen D^+ und A^- für den Gleichgewichtsabstand im n -ten CT-Zustand sind. Die Erfahrung mit ungesättigten Donor-Kohlenwasserstoffen lehrt⁵, daß die Solvatationsenergie eines (angeregten) CT-Zustandes in 1. Näherung gleich der Differenz ΔU der inneren Energien

$$\Delta U = U(\text{DA})_{\text{Lsg.}} - U(\text{D})_{\text{Gas}} - U(\text{A})_{\text{Gas}} \quad (2)$$

ist, so daß der für die Gasphase berechnete Coulomb-Term C_n numerisch mit dem in (1) aus CT-Absorptionsmessungen in kondensierter Phase gewonnenen übereinstimmt.

Aus der Tabelle entnimmt man, daß für den DA-Komplex **1**-TCNE $\Delta IP = IP_2 - IP_1$ größer ist als $\Delta \Delta E = \Delta E_2 - \Delta E_1$.

Spektrale Daten für **1** und **2** in eV [$EA(\text{TCNE}) = 2,6 \text{ eV}^6$]

	ΔE_1	ΔE_2	IP_1	IP_2	IP_3	C_1	C_2
1	2,49	2,98	8,34	9,08		3,25	3,50
2	2,22	2,98	8,01	8,90	9,10	3,19	3,52

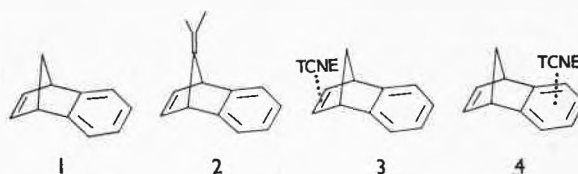
Daraus folgt, daß der mit ψ_2 (**1**) assoziierte C-Term C_2 größer ist als C_1 . Die folgenden Überlegungen zeigen, daß diese Sequenz $C_1 < C_2$ nur mit Strukturmodell **3** vereinbar ist. Für C_2 verläßt das Elektron bei der CT-Anregung zum 2. CT-Zustand das zu 100% am Aromaten lokalisierte Orbital ψ_2 ; unter Vernachlässigung der Elektronenreorganisation im Donor-Radikalion residiert das positive Loch somit ebenfalls zu ~100% am Benzolring. Demgegenüber ist letzteres im 1. CT-Zustand nur zu etwa 80% am Aromaten lokalisiert.

Für den Komplex **2**-TCNE gilt ebenfalls $\Delta \Delta E < \Delta IP$. Auf Grund dieses Befundes kann allerdings noch keine Wahl zwischen den zu **3** oder **4** analogen Strukturmodellen getroffen werden, da beide $\Delta \Delta E < \Delta IP$ fordern. Hier hilft indessen eine Absolutbetrachtung der C_n -Terme unter Verwendung von (1) weiter: Wäre das zu **4** analoge Modell zutreffend, so könnte auf Grund des dabei erwarteten C-Terms die 1. CT-Absorption des Komplexes (exp. 2,22 eV) nicht so langwellig eintreten. Demgegenüber läßt sich die genannte Übergangsenergie zwanglos durch Annahme eines zu **3** analogen Modells ableiten. Wichtig ist dabei die Beobachtung, daß die Lage der 2. CT-Bande der Komplexe **2**-TCNE und **1**-TCNE gleich ist. Infolge des gleichen Habitus (vide supra) von ψ_2 (**1**) und ψ_3 (**2**) ist IP_2 (**1**) \approx IP_3 (**2**). Da ΔE_2 (**1**) = ΔE_2 (**2**), gilt somit nach (1) C_2 (**1**) \approx C_2 (**2**). Letztere Bedingung fordert eine gleiche Struktur für die beiden DA-Komplexe*.

In flüssiger Phase zeigt der DA-Komplex **1**-TCNE keinerlei neue Banden oder Frequenzverschiebungen im IR- (4000 bis 250 cm^{-1}) und FIR- (470 bis 30 cm^{-1}) Bereich.

Folgende IR-Befunde für den Komplex **2**-TCNE im festen Zustand unterstützen eine zu **3** analoge Struktur:

* Am Rande sei bemerkt, daß somit beim 2. CT-Übergang für **2**-TCNE in einem Einelektronenmodell das Elektron das Orbital ψ_3 des Donors verläßt. Auf die Möglichkeit einer inkongruenten Orbitalsequenz bei der Beschreibung von angeregten und von ionischen Zuständen als Folge der C-Terme wurde früher allgemein hingewiesen².



- Die Obertöne und Kombinationstöne der aromatischen C—C-Streckschwingungen sind stark hypsochrom verschoben.
- Die *in-plane*-C—H-Winkeldeformationsschwingungen des Benzolkerns sind unverändert.
- Die *out-of-plane*-C—H-Winkeldeformationsschwingungen des Benzolkerns (Wagging-Typ) sind stark hypsochrom verschoben.
- Die *out-of-plane*-C—H-Winkeldeformationsschwingungen des olefinischen Teils des Moleküls (Wagging-Typ) sind unverändert.
- Die C—H-Streckschwingungen der Methylgruppen zeigen ein von **2** stark verschiedenes Spektrum.

Der Komplex zeigt eine neue Bande bei 74 cm^{-1} , welche einer intermolekularen π - π -Streckschwingung zuzuordnen ist. Die Kraftkonstante $k(\text{DA})$ beträgt 0,243 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ [$k(\text{DA}) \approx 1,0 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ für starke DA-Komplexe, z. B. aliphatische Amine - J²].

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt SR 2.8250.73) für seine Unterstützung.

- H. R. Pfaendler, H. Tanida und E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 383.
- E. Haselbach und A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1575; E. Haselbach und A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1745, 3130; E. Haselbach, Z. Lanyiova und M. Rossi, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2889.
- E. Haselbach, Z. Lanyiova, M. Rossi und A. Schmelzer, *Chimia* 28 (1974) 19.
- E. Heilbronner, *Isr. J. Chem.* 10 (1972) 143, in *The World of Quantum Chemistry*, S. 211, R. Daudel und B. Pullmann (Eds.), Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland 1974.
- E. Haselbach und M. Rossi, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- R. S. Mulliken und W. B. Person, *Molecular Complexes*, Wiley-Interscience, London/New York 1969.
- Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes* (J. Yarwood, Ed.), Plenum Press, London/New York 1973.

Autoreferat

F. Jachimowicz und E. Haselbach (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel)

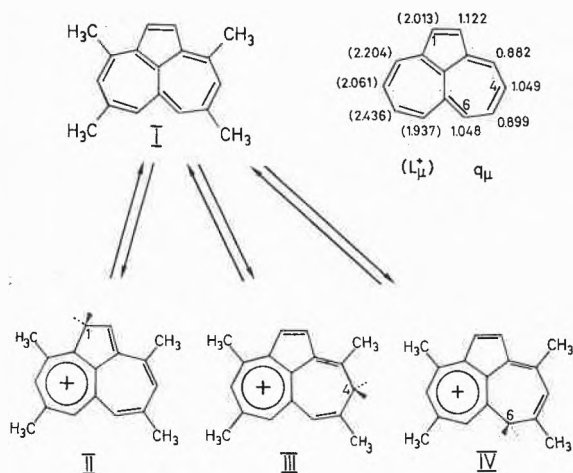
Die Protonierung des **3**, **5**, **8**, **10**-Tetra-methyl-aceheptylens: ein Beispiel zur Verletzung der chemischen Nichtüberkreuzungs-Regel

Die HMO-Reaktivitätsindizes q_μ (Ladungsordnung am Zentrum μ) und L_μ^+ (Kation-Lokalisierungsenergie am Zentrum μ) haben für den nichtalternierenden Kohlenwasserstoff Aceheptylen die Sequenzen:

$$q_1 > q_4 \approx q_6 \text{ und } L_4^+ > L_1^+ > L_6^+.$$

Auf dieser Basis wurde von Streitwieser¹ darauf hingewiesen, daß Aceheptylen die chemische Nichtüberkreuzungsregel für elektrophile Angriffe verletzen sollte. In der Absicht, diese Voraussage zu prüfen, haben wir den (reversiblen) elektrophilen Angriff eines Protons auf das Tetramethyl-Derivat **I** untersucht (die Methylgruppen ändern die HMO-Voraussage nicht).

Beim Zusammenbringen von **I** mit Trifluoressigsäure entsteht, kinetisch kontrolliert, die konjugate Säure **II**. Diese isomerisiert in der Folge zu **III** und diese wiederum zu **IV**, der thermodynamisch stabilsten Spezies^{2,3}. Die Struktur dieser drei konjugaten Säuren konnte spektroskopisch, u. a. mit Hilfe von D-Markierungsexperi-



menten, gesichert werden³. Das beschriebene dynamische Verhalten läßt sich mit UV/VIS- (Abb.1) oder NMR-Spektroskopie verfolgen; die damit assoziierten kinetischen Parameter wurden bestimmt und diskutiert. Letztere deuten u.ä. darauf hin, daß diese Isomerisierungen nicht über eine intramolekulare H-Verschiebung verlaufen.

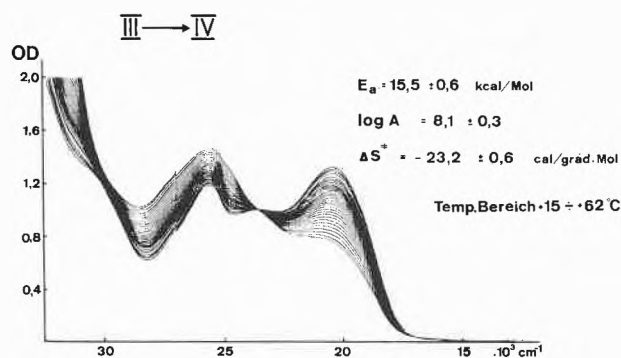
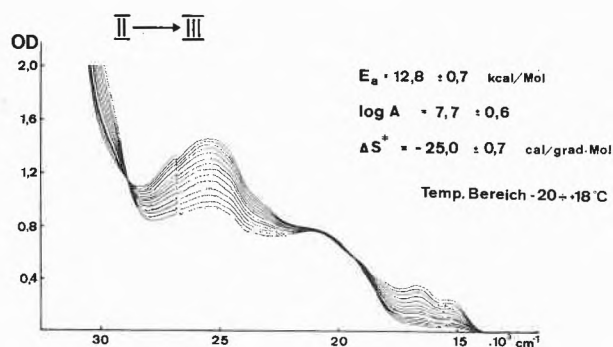


Abb.1. Die Umwandlungen II→III und III→IV in einem Gemisch von Trifluoressigsäure und Essigsäure. Molenbruch $\chi_{\text{TFE}} = 0,799$

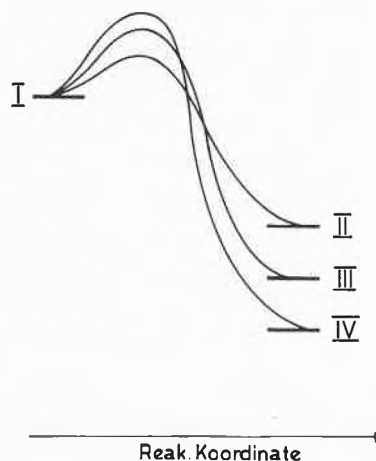
Berechnungen der eingangs genannten Reaktivitätsindizes q_{μ} mit modernen SCF-Verfahren zeigen indessen kein eindeutiges Bild.

So sagen beispielsweise jene Methoden, die die «beste» Übereinstimmung mit dem gemessenen Dipolmoment von I ($\mu_{\text{exp}} = 0,77 D$) liefern, die Stellung C₁ in I als die am wenigsten nukleophile voraus ($q_1 < q_4, q_6$).

Für die ¹³C-chemische Verschiebung der hier wichtigen C-Kerne von I findet man $\delta_1 < \delta_4 < \delta_6$, dies wiederum in Übereinstimmung mit der HMO-Voraussage, falls man die Gültigkeit der Karplus-Pople-Gleichung⁵ voraussetzt. Die Signifikanz dieser Beziehung im Falle

SCF-Methode	q_1	q_4	q_6		Dipolmoment [D]
Dewar-Hargett ⁴	1,038	1,085	1,080	(π)	1,55
Lo-Whitehead ⁴	1,034	1,076	1,073	(π)	1,45
Yamaguchi ⁴	1,061	1,048	1,036	(π)	2,32
MINDO/3	4,031	4,080	4,086	($\sigma + \pi$)	1,47
CNDO	4,033	4,056	4,052	($\sigma + \pi$)	1,94
PPP-CI	1,068	1,057	1,056	(π)	2,20
HMO	1,122	1,049	1,048	(π)	4,45

von I ist indessen angesichts der kleinen Differenzen zwischen den gemessenen δ (¹³C)-Werten nicht groß, wie ein Vergleich mit früheren Untersuchungen an verwandten Kohlenwasserstoffen zeigt⁶. Zusammenfassend lassen sich die beschriebenen Experimente qualitativ durch die folgenden Potentialkurven beschreiben.



Dabei gilt, daß die Protonierung des 5-Ringes kinetisch kontrolliert ist, während jene des 7-Ringes (an C₆) thermodynamisch kontrolliert ist. Dieser Befund ist somit – wie von der HMO-Methode, aber interessanterweise nicht von den «besseren» SCF-Verfahren vorausgesagt – mit einer Verletzung der chemischen Nichtüberkreuzungsregel im Einklang.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt SR 2.8250.73) sowie der CIBA-GEIGY-Stiftung für ihre Unterstützung.

- 1 A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley and Son Inc., New York 1966.
- 2 E. Haselbach, *Tetrahedron Letters* 1970, 1543.
- 3 W. Friebe, K. Hafner, E. Haselbach, F. Jachimowicz und P. Seiler, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.
- 4 A. DasGupta und N. K. DasGupta, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 155.
- 5 M. Karplus und J. A. Pople, *J. Chem. Physics* 38 (1963) 2803.
- 6 A. J. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant und W. M. Itchman, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2386.

Autoreferat

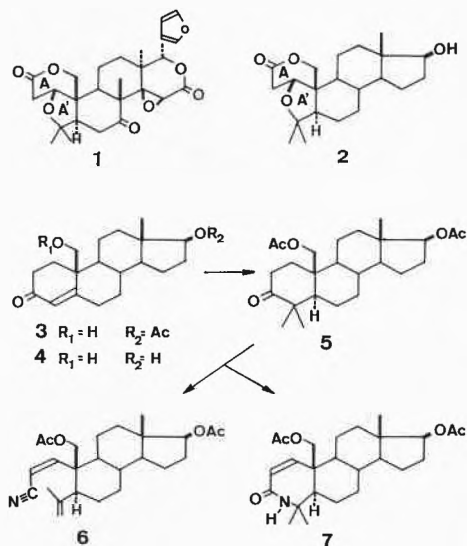
Hans Jörg Koch, Christoph Lüthy, Hans-Rudolf Schlatter und Walter Graf (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich)

Partialsynthetische Versuche auf dem Gebiet terpenoider Bitterstoffe

Im Rahmen der Partialsynthese von Limonin 1¹ wurde über die Herstellung einer Ring-A, A'-Modellverbindung 2² berichtet.

Ausgehend von den Verbindungen 3³ und 4³ wurden zwei Wege zur Herstellung von 19-funktionalisierten 4,4-Dimethylsteroiden des Typus 5 beschrieben. 5 wird in die beiden Beckmann-Reaktions-

produkte 6 und 7 übergeführt. Ausgehend von 6, werden zwei Varianten zur Darstellung von 2 besprochen. Im weiteren wurden Umwandlungsversuche $7 \rightarrow 2$ erläutert.



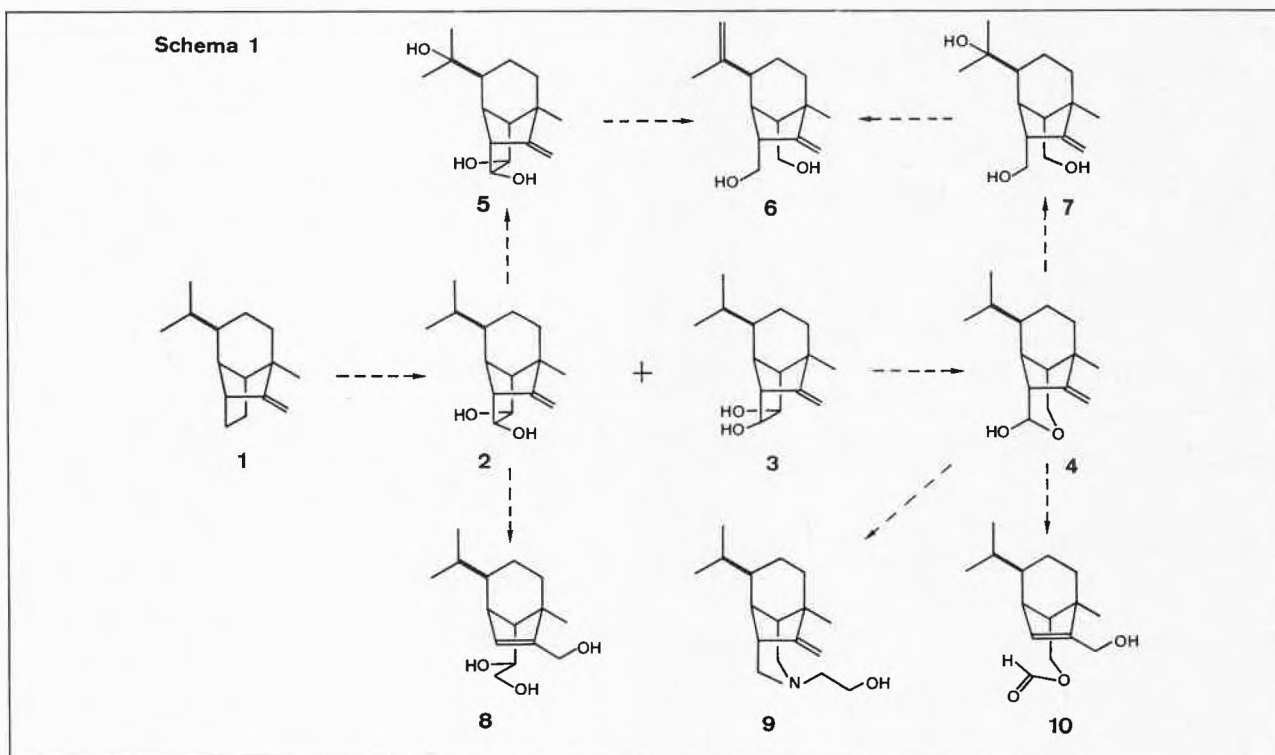
- 1 D. Arigoni, D.H.R. Barton, E.J. Corey, O. Jeger, L. Cagliotti, Sukh Dev, P.G. Ferrini, E.R. Glazier, A. Melera, S.K. Pradhan, K. Schaffner, S. Sternhell, J.F. Tempelton und S. Tobinaga, *Experientia* 16 (1960) 41.
- 2 Hans-Rudolf Schlatter, Christoph Lüthy und Walter Graf, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1044; Christoph Lüthy, Hans-Rudolf Schlatter und Walter Graf, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1060.
- 3 E. Pfenniger, D.E. Poel, C. Berse, H. Wehrli, K. Schaffner und O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 772.

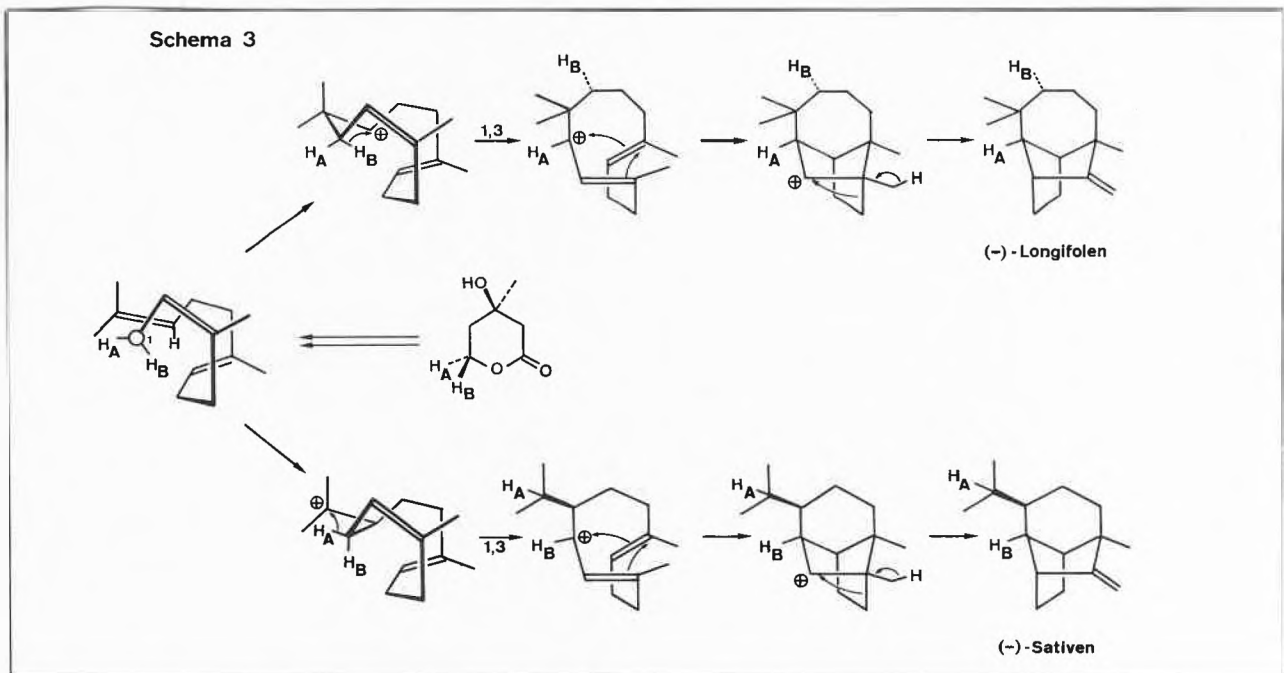
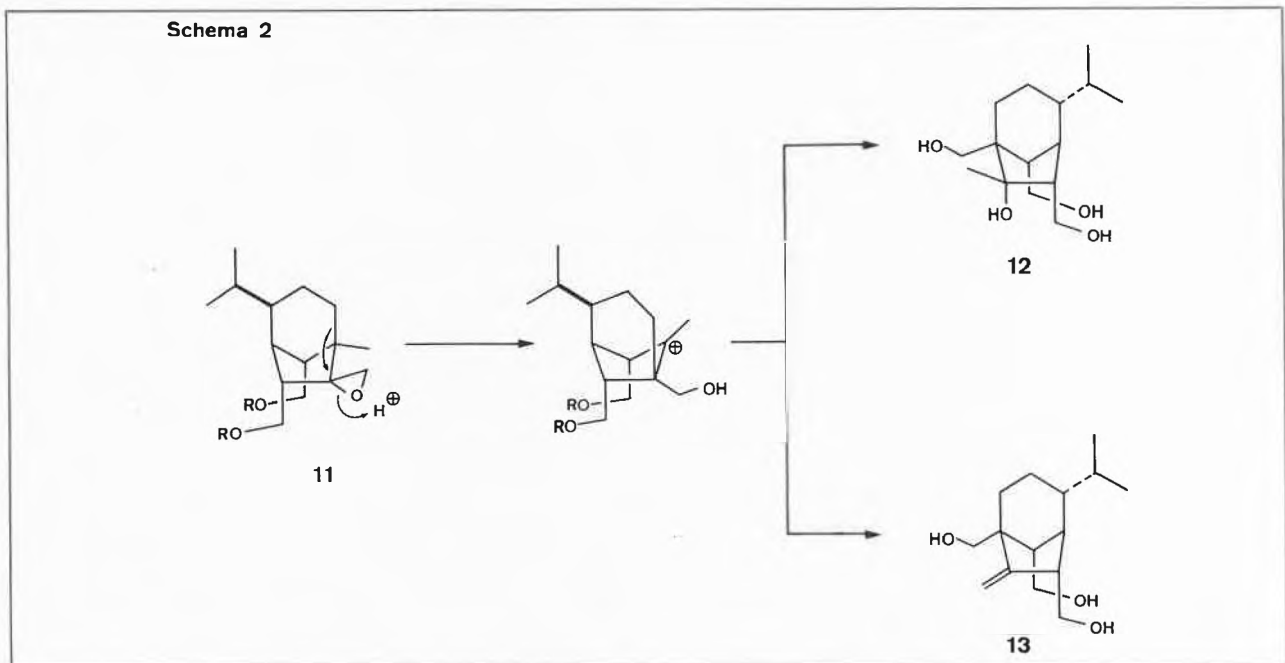
Autoreferat

Franz Dorn, Pierclaudio Bernasconi und Duilio Arigoni (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich)

Sesquiterpenoide Metaboliten aus *Helminthosporium*-Arten: Struktur und Biosynthese

Bei der Untersuchung von Kulturen von *Helminthosporium victoriae* und *H. sativum*, in denen früher (-)-Sativen (1)¹ sowie Derivate der Longifolanreihe² nachgewiesen worden waren, ließen sich neben Prähelminthosporol (4)³ und Victoxin (9)⁴ die neuen, biosynthetisch ebenfalls mit (-)-Sativen verwandten Metaboliten 2, 3, 5–8 und 10–13 isolieren, deren Strukturen durch lückenlose Verknüpfung mit bereits bekannten Substanzen gesichert werden konnten. Eine plausible Bildungssequenz für die Verbindungen 2–10, ausgehend von 1, ist im Schema 1 mit gestrichelten Pfeilen angedeutet. Die Trihydroxyverbindung 8 und das Hydroxyformiat 10 sind Vertreter von neuartigen Secosativan-Gerüsten. Von den Metaboliten 12 und 13 (Schema 2), die beide eine neopentyliche Alkoholfunktion aufweisen und formal Copacamphanabkömmlinge darstellen, ließ sich zeigen, daß sie leicht durch Säurebehandlung und anschließende Verseifung aus dem Epoxidacetat 11 (R = Ac) entstehen können. Das entsprechende Epoxidol 11 (R = H) wurde bei *H. victoriae* gefunden. Die Biosynthese von (-)-Sativen und (-)-Longifolen (vgl. Schema 3) in den zwei Pilzen wurde durch Verfüttern von (3R,5R)- bzw. (3R,5S)-[5-³H]-Mevalonat unter Verwendung eines internen ¹⁴C-Standards untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Bildung der beiden Kohlenwasserstoffe eine 1,3-Hydridverschiebung einbezieht. Im Falle von (-)-Sativen sitzt das gewanderte Atom in der Isopropylseitenkette und stammt aus der H_A-Position des Mevalonatvorläufers; beim (-)-Longifolen beansprucht die Wanderung indessen spezifisch ein H_B-Atom, welches die in der Formel angegebene *exo*-Lage einnimmt. Zusammen mit andern Abbauergebnissen erlauben diese Resultate die Aufstellung der in Schema 3 gezeigten Biosynthesesequenz. Die im Schema dargelegte Struktur und Faltung eines einzigen aliphatischen Vorläufers⁵ für die beiden Kohlenwasserstoffe beinhaltet den *re*-Angriff vom C-1 auf die Isopropylidendoppelbindung und führt zu stereoelektronisch vernünftigen Anordnungen für die beobachteten 1,3-Hydridverschiebungen. Resultate, die von einem Tritiumisotopeneffekt bei diesen 1,3-Hydridverschiebungen





herrühren müssen, lassen die interessante Hypothese aufkommen, daß ein einziges Enzym für die Zyklisierung des gemeinsamen Vorläufers sowohl zu (-)-Longifolen als auch zu (-)-Sativin verantwortlich ist.

- 1 P. de Mayo und R. E. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 3275.
- 2 F. Dorn und D. Arigoni, *Experientia* 30 (1974) 851.
- 3 D. C. Aldrige und W. B. Turner, *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 686.
- 4 F. Dorn und D. Arigoni, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1972, 1342.
- 5 D. Arigoni, Hauptreferat am 9. IUPAC-Symposium über Naturstoffchemie, Ottawa 1974, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.

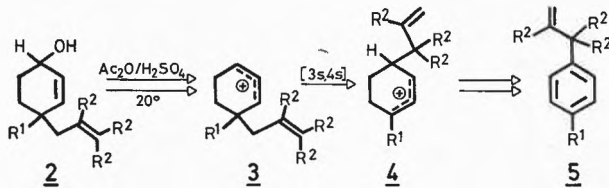
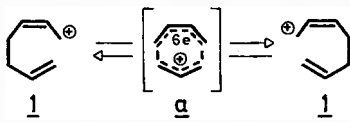
Autoreferat

H.-J. Hansen (Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg)

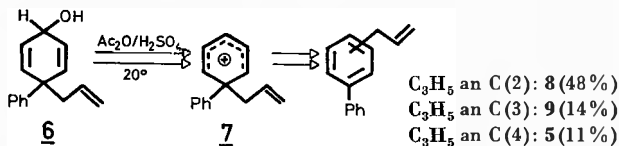
Ladungsbeeinflusste sigmatropische Reaktionen

[3s,4s]-sigmatropische Reaktionen des Typs $1 \rightleftharpoons 1$, die man als ladungskontrollierte Umlagerungen klassifizieren kann¹ und deren Übergangszustand a als isokonjugat mit dem Tropyliumion betrachtet werden kann, sind bisher nur bei 6-Alkyl-6-allyl- bzw. bei 6-Alkyl-6-propargyl-cyclohexadienylkationen beobachtet worden. Diese treten als Zwischenstufen bei der Dienol-Benzol- und Dienon-Phenol-Umlagerung von allylierten bzw. propargylierten Cyclohexadienolen und Cyclohexadienonen auf^{1,2,3}. Es gelang nun, [3s,4s]-Umlagerun-

gen auch bei zyklischen Allylkationen des Typs 1 nachzuweisen⁴. Aus dem Cyclohexenol 2 ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$) bildet sich in Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure (1 prozentige conc. H_2SO_4) via das entsprechende, isolierbare Enolacetat das zyklische Allylkation 3



($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$), in welchem die [3s,4s]-Umlagerung zum neuen Allylkation 4 ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$) eintritt. Aus dem Ion 4 entsteht durch Protonenabspaltung sehr wahrscheinlich ein (nicht nachweisbares) Allyl-phenyl-cyclohexadien, das durch Acetylkationen zum 4-Allyl-biphenyl (5; $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$) dehydriert wird. Daß der Dehydrierungsschritt nicht auf der Stufe eines aus 3 ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$) sich ableitenden Allyl-phenyl-cyclohexadiens eintritt und zum 6-Allyl-6-phenyl-cyclohexadienylkation 7 führt, zeigt die Dienol-Benzol-Umlagerung von 4-Allyl-4-phenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (6), bei welcher 7 obligatorisch durchlaufen werden muß. Aus 6 entsteht nämlich neben Biphenyl ein Gemisch von 2-, 3- und 4-Allylbiphenyl (8, 9 bzw. 5), was bei der Umlagerung von 2 ($R^1 = \text{Ph}$,

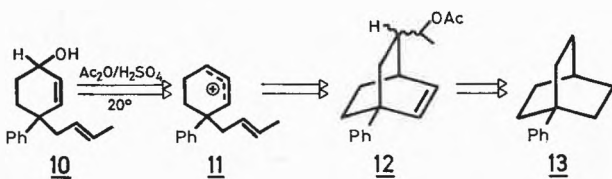


$R^2 = \text{H}$) nicht beobachtet wird. Ähnlich wie 4-Allyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol (2; $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$) verhält sich auch 4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-ol (2; $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$), das bei der Umlagerung mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure ausschließlich 4-Allyl-toluol (5; $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$) bildet.

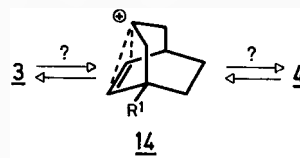
Die Inversion des Allylrestes bei der Umlagerung 3 \rightarrow 4 läßt sich durch Deuteriummarkierung nachweisen: spezifisch deuteriertes $\beta,\gamma,\gamma\text{-d}_3\text{-2}$ ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{D}$) liefert bei der Umlagerung nur $\alpha,\alpha,\beta\text{-d}_3\text{-5}$ ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{D}$).

Aus dem Umlagerungsgemisch von 4,4-Diphenyl-cyclohex-2-en-1-ol läßt sich neben dem entsprechenden Enolacetat 2,3-Diphenyl-cyclohexa-1,4-dien und σ -Terphenyl isolieren, was zeigt, daß Phenylreste in Ionen des Typs 3 nur 1,2-Umlagerungen eingehen. Das Enolacetat und das Dien werden in Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure in σ -Terphenyl übergeführt.

Die Behandlung von 4-Crotyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol (10) mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure liefert via das entsprechende, isolierbare Enolacetat das bicyklische Acetat 12 als *syn/anti*-Gemisch, welches sich auf klassischem Wege zum bekannten 1-Phenylbicyclo[2.2.2]octan (13)⁵ abbauen läßt. Die völlig andere Reaktionsweise des Ions 11 im Vergleich zu der der Ionen 3 könnte bedeuten,



daß die Umwandlung 3 \rightarrow 4 keinen konzertierten Prozeß darstellt, sondern über das bicyklische Ion 14 erfolgt. Reaktionen des Typs 14 \rightarrow 4 oder auch 14 \rightarrow 3 sollten jedoch aus energetischen Gründen



sehr erschwert sein, da sie über einen aktivierten Komplex verlaufen müßten, der isokonjugat mit dem Hückel-antiaromatischen Cyclopentadienylkation ist. Tatsächlich wurden bei Ionen des Typs 14 bisher nur «erlaubte» Deprotonierungsreaktionen beobachtet^{6a} (vgl. jedoch^{6b}).

- 1 U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 75.
- 2 H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1113; U. Widmer, H.-J. Hansen und H. Schmid, *ibid.* 56 (1973) 1895 und dort zitierte Literatur.
- 3 R. Barner, J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 14.
- 4 P. Vittorelli, geplante Dissertation, Universität Zürich; P. Vittorelli, J. Peter-Katalinić, G. Mukherjee-Müller, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.
- 5 N. B. Chapman, S. Sotheeswaran und K. J. Toyne, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 917.
- 6 a) H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan und G. Greenwood, *J. Chem. Soc. (B)* 1971, 2257; b) A. E. Hill und H. M. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 4597.

Autoreferat

Bruno Martinoni und Duilio Arigoni (ETH Zürich)

Zur Wirkungsweise der Citramalat-Pyruvat-Lyase aus *Clostridium Tetanomorphum*

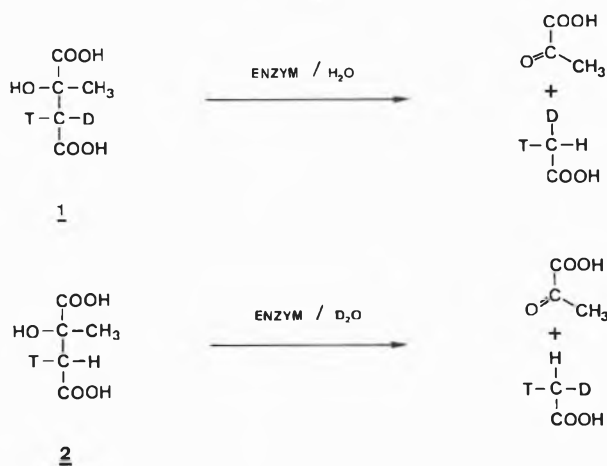
Citramalat-Pyruvat-Lyase aus *Clostridium Tetanomorphum*, [E. C. 4.1.3.-], katalysiert die Spaltung von (S)-Citramalat zu Acetat und Pyruvat. An der Reaktion sind keine energieliefernde Kofaktoren beteiligt¹.



Schema 1

Zwecks Untersuchung des stereochemischen Verlaufes dieses enzymatischen Prozesses wurden die isotopmarkierten Citramalatspezies 1 und 2 unter Zuhilfenahme der bekannten Mesoconase-Reaktion² hergestellt. Einwirkung der Lyase auf 1 in H_2O bzw. auf 2 in D_2O ergab Proben doppeltmarkierter Essigsäure, deren optische Reinheit nach bekanntem enzymatischem Verfahren ermittelt wurde³. Die Resultate zeigen, daß die Citramalat-Pyruvat-Lyase-Reaktion unter Inversion der Konfiguration am relevanten Zentrum verläuft. Dieses Merkmal ist somit für alle bisher untersuchten Lyasen charakteristisch, welche aldolartige Kondensationen oder deren Umkehrung katalysieren⁴.

Wichtige Anhaltspunkte über den Wirkungsmodus der Citramalat-Pyruvat-Lyase bzw. über die für das Eintreten einer Reaktion unumgängliche Aktivierung des Substrates konnten in Experimenten erhalten werden, bei denen ein Citramalatsgemisch bestehend aus 40% [$4\text{-}^{13}\text{C}$]-Citramalat und 33% [$4\text{-}^{18}\text{O}$]-Citramalat zur enzymkatalysierten Spaltung gelangte.



Massenspektroskopische Untersuchung des gebildeten Acetates zeigte die Anwesenheit statistischer Mengen einer molekularen Spezies, die sowohl mit dem Kohlenstoffisotop C^{13} als auch mit dem Sauerstoffisotop O^{18} indiziert war. Daneben ließen sich auch Acetatmolekeln mit doppelter O^{18} -Indizierung im erwarteten Verhältnis nachweisen. Demnach läßt sich die Citramalat-Pyruvat-Lyase-Reaktion als zwei-stufige Folge von Acylaustausch (Gl.1) und eigentlicher Lyase-Reaktion (Gl.2) erkennen.

- (1) Acetyl-S-Enzym + Citramalat \rightarrow Citramalyl-S-Enzym + Acetat
- (2) Citramalyl-S-Enzym \rightarrow Acetyl-S-Enzym + Pyruvat

Das Prinzip der Substrataktivierung durch Transacylierung mit einer kovalent enzymgebundenen Acetylgruppe erinnert an die Verhältnisse, welche für die Citrat-Lyase postuliert wurden⁵.

Die rasche, bei Inkubation der Citramalat-Pyruvat-Lyase mit Hydroxylamin erfolgende Enzyminaktivierung ist auf Desacetylierung zurückzuführen und legt die Vermutung nahe, daß die kritische Acetylgruppe als Thioester vorliegt.

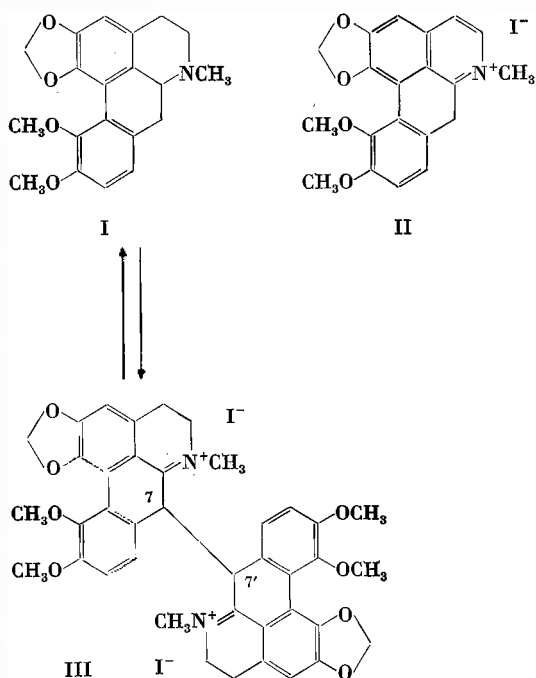
- 1 H. A. Barker, *Arch. Mikrobiol.* 59 (1967) 4.
- 2 P. A. von der Mühl, G. Settimj und D. Arigoni, *Chimia* 19 (1965) 595. P. A. von der Mühl, Diss. ETH 4214 (1968).
- 3 J. Lüthy, J. Retej und D. Arigoni, *Nature* 221 (1969) 1213. J. W. Cornforth, J. W. Redmond, H. Eggerer, W. Buckel und C. Gutschow, *Nature* 221 (1969) 1212. J. W. Cornforth, J. W. Redmond, H. Eggerer, W. Buckel und C. Gutschow, *Eur. J. Biochem.* 14 (1970) 1.
- 4 Eine umfassende Zusammenstellung dieser bekannten Lyasen vermitteln: M. J. P. Higgins, J. A. Kornblatt und H. Rudney in *The Enzymes* 7, 407 (P. D. Boyer, Ed.), Academic Press, New York 1972, third Edition. L. B. Spector in *The Enzymes* 7, 357 (P. D. Boyer, Ed.), Academic Press, New York 1972, third Edition.
- 5 W. Buckel, V. Buschmeier und H. Eggerer, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 352 (1971) 1195.

Autoreferat

M. Gerecke, R. Borer et A. Bossi (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel)

Oxydation de dérivés de la bulbocapnine selon la méthode de Gadamer

Le produit d'oxydation que l'on obtient en traitant l'éther méthylique de la bulbocapnine [(+)-I] par l'iode en milieu éthanolique aqueux ne possède pas la structure II indiquée par Gadamer¹, mais celle d'un dimère (III). La réduction du composé III par le zinc dans l'acide sulfurique dilué fournit l'éther méthylique de la bulbocapnine racémique (rac-I) par scission de la liaison C(7)C(7').



1 *Arch. Pharm.* 249 (1911) 598.

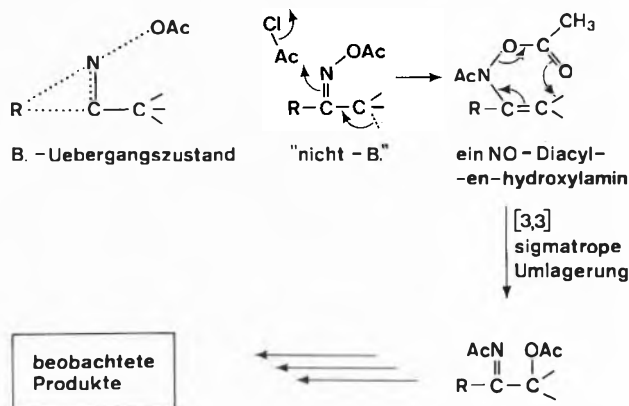
Autoreferat

Eugène Galantay (SANDOZ AG, 4002 Basel)

Beckmannsches Gemisch - nicht-Beckmannsche Reaktionen

Eines der von Beckmann zur Umlagerung von Ketoximen ursprünglich empfohlenen Reagenzien ist ein Gemisch von Eisessig-Acetanhydrid-Chlorwasserstoff. Man nennt es «Beckmannsches Gemisch». Eigene Arbeiten mit der Körperklasse von α -Oximino-ketonen wie auch Kenntnisse aus der Literatur (z.B. die Semmler-Wolffsche Aromatisierung) leiten zu der Verallgemeinerung, daß man bei der Benützung des Beckmannschen Gemisches bevorzugt «nicht-Beckmannsche» Produkte erwarten kann - d.h. Verbindungen, die zwar unter Spaltung der N-O-Bindung des Oxims, aber unter Beibehaltung des Kohlenstoffgerüsts entstehen.

Mechanistisch werden diese Reaktionen auf die Fähigkeit des Beckmannschen Gemisches zurückgeführt, Oxime in N,O-Diacylenhydroxylamine umzuwandeln:



Letztere bilden ein System, das sich leicht einer [3,3]sigmatropen Umlagerung unterzieht. Aus den dabei entstehenden α -Acetoxy-N-acetyl-ketimininen lassen sich die beobachteten Endprodukte durch Ionenreaktionen ableiten.

Die Gestaltung dieser Ionenreaktionen und damit die Endstrukturen hängen weitgehend von den strukturellen Gegebenheiten der Ausgangsverbindung ab. Systeme, bei denen eine Semmler-Wolffsche Aromatisierung nicht möglich ist, ergeben oft Oxazole.

Die Umsetzung von Oximen mit dem Beckmannschen Gemisch kann auch präparativ interessant sein. So führt das α -Oximinobenzosuberone zu einem trizyklischen Keton, das die Herstellung und das Studium heterozyklischer (Oxazol, Thiazol, Imidazol) Analoga des psychotropischen Drugs Amitriptyline ermöglicht. Über diese Arbeit, die in den Forschungslaboratorien SANDOZ Inc., Hanover, N.J., USA, ausgeführt wurde, wird bald ausführlich berichtet*.



* Eugène E. Galantay, Ronald Simpson, George Corriveau, Max Denzer, Douglas C. Knorr, Robert J. Strohschein, Nicholas A. Paoella, Yasuyuki Uike, John H. Gogerty, Eileen A. Ryan und Louis C. Iorio, *J. Med. Chem.* 17 (1974) 1316.

Vgl. auch:

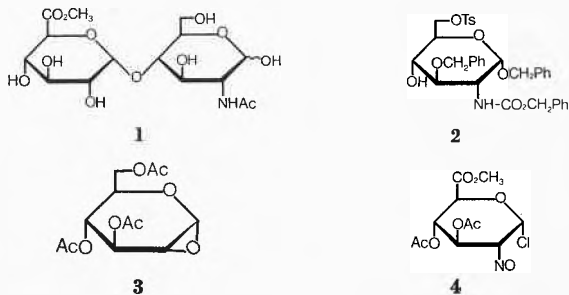
E. Galantay, C. Hoffmann und N. Paoella, *Chem. Commun.* 1970, 274.
E. Galantay und W. R. J. Simpson, *Chem. Commun.* 1970, 754.

Autoreferat

Pierre C. Wyß und Joseph Kieß (Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel)

Synthese von Heparin-Sacchariden

Das Disaccharid **1** wurde als Ausgangsmaterial zur Synthese von heparin-ähnlichen Heteropolysacchariden hergestellt. Dieses Disaccharid wurde durch zwei Wege synthetisiert, (a) durch Glykosylierung des Aminozuckers **2** mit Biglys Anhydrid (**3**), und (b) durch Glykosylierung von **2** mit dem Chlornitroso-Derivat **4**.



Ein Heparinoid wurde sodann durch Polykondensation des Disaccharids **1** und Sulfierung des Polymeren synthetisiert. Das Präparat hatte ein durchschnittliches Molekulargewicht von 4600 und ein S:N-Verhältnis von 3:2. Verglichen mit Heparin, erwies sich das Heparinoid als sehr gut klärfaktoraktivierend und mäßig gerinnungshemmend.

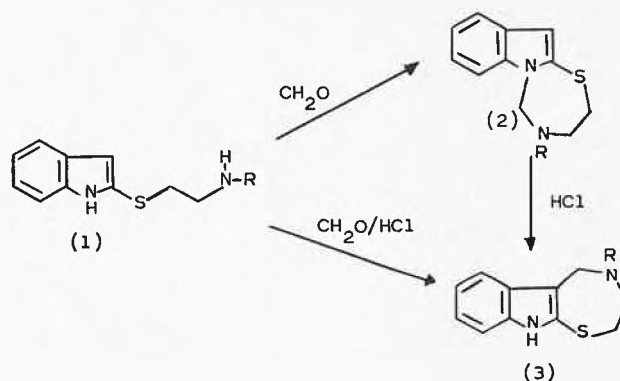
Autoreferat

Dr. Fritz Kunz (Pharmazeutisches Departement, Chemische Forschung, SANDOZ AG, 4002 Basel)

Intramolekulare Mannich-Reaktionen (Thiazepinoindole)

Intramolekulare Mannich-Reaktionen an Aminoethylthioindolen (**1**) führen je nach Reaktionsbedingungen zum Ringschluß in 1- oder 3-Stellung des Indols, wobei die bisher unbekanntes Thiadiazepinoindole (**2**) bzw. Thiazepinoindole (**3**) entstehen.

Die instabilen Thiadiazepinoindole (**2**) lagern sich bei der Behandlung mit Salzsäure in die entsprechenden Thiazepinoindole (**3**) um.



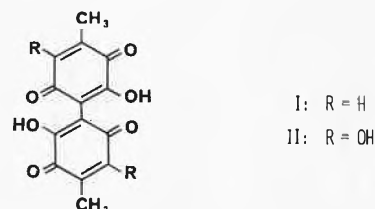
Zu ähnlichen Ringsystemen mit variierten Substituenten gelangt man durch Zyklisation der Aminoethylthioindole mit Phosgen oder der entsprechenden Amide nach Bischler-Napieralski.

Autoreferat

Etienne Charollais et Eric Steiner (Département de biochimie, Université de Genève)

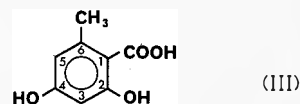
Etude de la biosynthèse de la phœnicine et de l'oosporéine, pigments de champignons inférieurs¹

Dans une série de travaux¹ sur la phœnicine (**I**) et l'oosporéine (**II**), pigments diquinoniques symétriques, élaborés respectivement par

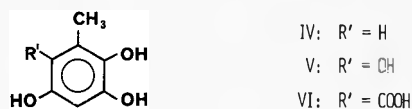


Penicillium phœnicum et *Chaetomium aureum*, nous avons démontré que ces biosynthèses s'effectuent selon deux voies parallèles, mais non confondues². La méthode utilisée consiste à introduire des précurseurs marqués dans les milieux de culture du microorganisme au moment où ce dernier commence à produire du pigment. Ces biosynthèses ont les caractéristiques suivantes:

1. Les noyaux aromatiques sont élaborés suivant la voie de l'acétate et des polycétides, le premier intermédiaire est l'acide orsellinique (**III**). L'incorporation de la radioactivité de (**III**) dans (**I**) s'élève jusqu'à 21,4%, dans (**II**) jusqu'à 35,7%.



2. Les résultats expérimentaux montrent clairement que pour chaque pigment, le couplage oxydatif a lieu lorsque la demi-molécule de la forme réduite de la phœnicine ou de l'oosporéine est synthétisée. Ce couplage oxydatif se produit donc au niveau du trihydroxytoluène (**IV**) et du tétrahydroxytoluène (**V**).



Ceci est prouvé par le fait que chez *p. phœnicum*, 8,6% de la radioactivité de (**IV**) est incorporée dans la phœnicine, et chez *Ch.*

aureum, 11,7 à 17,8% de (V) est incorporé dans l'oosporéine. Chaque microorganisme élabore donc des systèmes enzymatiques de couplage oxydatif du même type.

- 1 Ce travail fait l'objet de deux publications détaillées sous presse dans *Helvetica Chimica Acta*.
- 2 La phœnicine n'est pas un métabolite commun.
- 3 L'élaboration du triphénol (IV) ou du tétraphénol (V) par un mécanisme particulier, au moyen d'une «décarboxylation hydroxylante». Ceci est évident dans la biosynthèse de l'oosporéine (II) où l'acide hydroxyorsellinique (VI) est le précurseur direct du tétrahydroxytoluène (V). L'incorporation de la radioactivité dans l'oosporéine est du même ordre de grandeur pour ces deux précurseurs: 19,9 pour (VI) et 11,7 à 17,8% pour (V). Une transformation analogue de l'acide orsellinique (III) en trihydroxytoluène (IV) a pu être mise en évidence grâce à l'utilisation d'acide orsellinique doublement marqué: ^{14}C -2 et d^3H -3,5. S'il y a «décarboxylation hydroxylante», tout le tritium de la position 5 doit être conservé dans la phœnicine, alors que le tritium fixé en 3 sera éliminé lors du couplage oxydatif. Le rapport $^3\text{H}/^{14}\text{C}$ du précurseur (III) doit donc être approximativement le double de celui observé dans la phœnicine. Expérimentalement, on obtient:

Rapport $^3\text{H}/^{14}\text{C}$ ac. orsellinique: 2,6
phœnicine: 1,13

Le système enzymatique réalisant le remplacement direct d'un $-\text{COOH}$ par un $-\text{OH}$ sur un polyphénol semble donc bien établi. Le mécanisme d'action de cet enzyme est encore inconnu. On peut cependant penser à une analogie avec les oxygénases mixtes, l'intermédiaire d'un peracide...

4. Enfin, pour établir avec certitude une séquence de transformations sur des cellules intactes, nous avons dû déceler les précurseurs apparents qui n'étaient incorporés que par une adaptation enzymatique du microorganisme. Dans ce but, nous avons comparé les incorporations après une seule adjonction du précurseur dans le milieu de culture à celle observée après adjonctions par petites portions et en plus grande quantité. C'est ainsi que *P. phœnicum* peut incorporer la radioactivité de l'orcinol jusqu'à 3,7% et *Ch. aureum* la radioactivité du trihydroxytoluène jusqu'à 21,3%. L'étude des deux systèmes enzymatiques clef: enzymes du couplage oxydatif et enzymes de la décarboxylation hydroxylante nous permettra sans doute de mieux comprendre les mécanismes de biosynthèse de la phœnicine et de l'oosporéine.

Bibliographie

- 1 a) E. Charollais, S. Fliszár et Th. Posternak, *Arch. Sci. Genève* 16 (1963) 474.
- b) S. Fliszár, Thèse no 1377 (1965), Université de Genève.
- c) E. Charollais et Th. Posternak, *C.R. Séances SPHN, Genève, NS* 5 (1970) 138.
- d) E. Steiner et E. Charollais, *Chimia* 28 (1974) 25.
- e) E. Steiner, Thèse no 1674 (1974), Université de Genève.

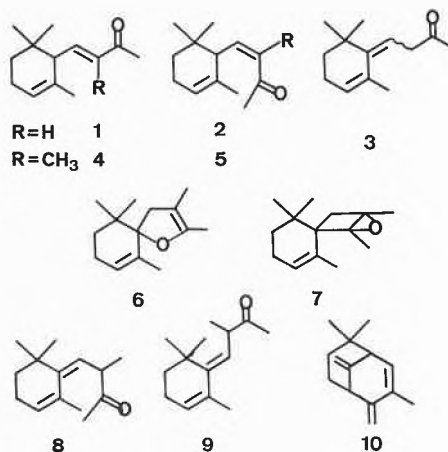
Autoréférencé

H.R. Wolf, J. Ehrenfreund (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich) und J. Becker (Forschungslaboratorium der Firmenich S.A., Genf)

Photochemische Umwandlungen von Isomethyl- α ,E-jonon

Die Bestrahlung einer neutralen Lösung von α ,E-Jonon (1) mit dem vollen Licht eines Hg-Hochdruckbrenners liefert die isomeren Ketone 2 und 3¹. Unter analogen Reaktionsbedingungen erleidet das zu 1 methylhomologe Enon 4 ebenfalls E \rightarrow Z-Isomerisierung (4 \rightarrow 5), die Umwandlung zu einem Keton des Typs 3 tritt jedoch nicht auf. Statt dessen wird die Folge der Photoreaktionen 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 beobachtet.

Bei der Photolyse mit Licht ≥ 300 nm (Eduktumsatz 81%) wird 5 zu 28%, 6 zu 28% und 7 zu 16% gebildet. Bestrahlt man hingegen 4 in saurer Lösung (Dioxan/wäßrige Benzolsulfonsäure; $\lambda \geq 300$ nm; Eduktumsatz 90%), so fallen als Hauptprodukte die Ketone 8 (30%) und 9 (33%), als Nebenprodukte das Z-Keton 5 (7%), der spirozyklische Äther 6 (6%) und das Trien 10 (7%) an, eine Verbindung, die bei der säurekatalytischen Zyklisierung von 5 in hoher



Ausbeute erhalten wird. Die Bestrahlung von 4 ($\lambda \geq 300$ nm) in basisch wäßriger Lösung (Dioxan/wäßrige Sodaaufsuspension/Spuren von Natronlauge; Eduktumsatz 93%) liefert 8 zu 32%, 9 zu 37%, 6 zu 9% und 5 zu 6%. Wie Nachbestrahlungsversuche zeigen, wird 9 leicht in 8 übergeführt ($\lambda \geq 300$ nm; Pentan), 8 hingegen zeigt keine signifikante Photoreaktion.

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

- 1 M. Mousseron-Canet, M. Mousseron und P. Legendre, *Bull. Soc. Chim. France* 1961, 1509.

Autoreferat

Paul Müller (Département de Chimie Organique, Université de Genève)

Allylische Reaktionen von Benzocyclopropenien

Benzocyclopropenium-Ionen wird auf Grund theoretischer Berechnungen ein hohes Maß an Resonanzenergie zugeschrieben. Allylische Reaktionen von 1,1-Dihalo-Benzocyclopropenen erlauben es, diese Ionen unter milden Bedingungen und unter Erhaltung des Ringgerüsts abzufangen¹. 1,1-Difluor-Benzocyclopropen wird in Fluorsulfonsäure zum Fluor-Benzocyclopropenium ion ionisiert, das bei -50°C mehrere Stunden stabil ist². Die geringe Verschiebung des Fluorsignals im ^{19}F -NMR-Spektrum des Ions im Vergleich zur Difluorverbindung weist auf die weitgehende Delokalisierung der positiven Ladung in Benzocyclopropenium-Ionen hin.

- 1 P. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 895; P. Müller, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 704.
- 2 U. Burger, P. Müller und L. Zuidema, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1881.

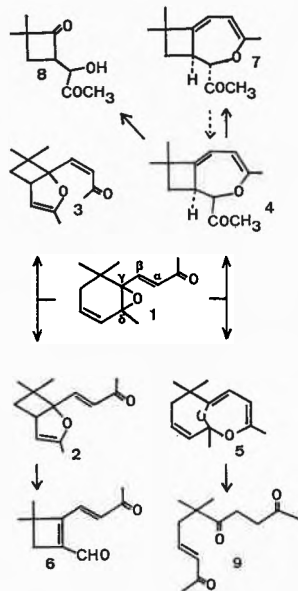
Autoreferat

J. Ehrenfreund, Y. Gaoni und O. Jeger (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich)

Zur Photochemie des E-Dehydro- β -jonon-epoxids

Bei der UV-Bestrahlung des bekannten E-Dehydro- β -jonon-epoxids¹ (1) in Pentan (Hg-Mitteldruckbrenner, Acetonfilter) ließen sich bisher die Produkte 2 bis 5 isolieren, deren Struktur anhand spektro-

skopischer Daten sowie durch chemische Abbaureaktionen gesichert wurde. So lieferte **2** beim oxidativen Abbau mittels $\text{Na}_2\text{IO}_4/\text{H}_5\text{IO}_6$ und anschließender Eliminierung von Essigsäure den Aldehyd **6**, der Ozonabbau von **4** ergab **8**, während das bicyklische Ketal **5** mittels *p*-Toluolsulfonsäure in wäßrigem Äther zum Triketon **9** hydrolysiert wurde. Das bei der Photoreaktion stereochemisch einheitlich anfallende **4** kann nachträglich durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid teilweise in das Diastereomere **7** überführt werden. Die Reaktionsfolge $2 \rightleftharpoons 3 \rightarrow 4 + 5$ wurde durch separate Bestrahlung der einzelnen Komponenten belegt. Für die Bildung der Reaktionsprodukte ist ein Mechanismus anzunehmen, welcher eine Spaltung zwischen $\text{C}_\gamma\text{-C}_\delta$ im Epoxidring beinhaltet².



- 1 J. A. Findley und W. D. Mac Kay, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 2369.
- 2 Die UV-Bestrahlung vinyloger Epoxycarbonylverbindungen der Steroidreihe lieferte bisher Produkte, deren Bildung durch Spaltung der $\text{C}_\gamma\text{-O}$ -Verknüpfung des Epoxidrings erfolgt (vgl. z. B. D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner und O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 55 [1972] 852).

Autoreferat

D. A. von Bézard, G. Consiglio und P. Pino (Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH Zürich)

Die isomere Verteilung der Hydroformylierungsprodukte von 2-Penten-5, 5, 5- d_3

In der kobaltkatalysierten Hydroformylierung von internen linearen Olefinen wird die bevorzugte Bildung des linearen Aldehydes auf eine Isomerisierungsreaktion zurückgeführt¹. Diese kann je nach Art der Versuchsbedingungen (entweder tiefen oder hohen Kohlenmonoxidpartialdruck) durch ein freigesetztes isomerisiertes Olefin ablaufen oder nicht^{2, 3}.

Im Fall von Olefinen mit mehr als vier Kohlenstoffatomen (wie z. B. 2-Penten) blieb weiters die Frage offen, welches endständige Kohlenstoffatom zum linearen Aldehyd formyliert wird und in welchem Ausmaß. Um diese Frage zu beantworten, wurde 2-Penten-5, 5, 5- d_3 hergestellt und unter verschiedenen Bedingungen hydroformyliert⁴. Die erhaltenen Aldehyde (*n*-Hexanal, 2-Methylpentanal und 2-Äthylbutanal) wurden in die Methylester der entsprechenden Säuren umgewandelt; diese wurden durch PGC getrennt und durch NMR und Massenspektroskopie analysiert.

In Schema 1 werden die aus 2-Penten-5, 5, 5- d_3 erhaltenen Ergebnisse mit denen aus 1-Penten-5, 5, 5- d_3 verglichen.

Schema 1. Ausmaß der Formylierung an den verschiedenen C-Atomen^a

p_{CO}	2-Penten-5, 5, 5- d_3					1-Penten-5, 5, 5- d_3					
	%	4	6	7	26 ^b	%	7	11	3	4	11 ^c
100		↓	↓	↓	↓		↓	↓	↓	↓	↓
		C-C=C-C-C					C=C-C-C-C				
400	%	39	20	12	9	20 ^d					
		↓	↓	↓	↓	↓					
		C-C=C-C-C									

^a Hydroformylierungsbedingungen: Olefin 2 g; Mesitylen 20 ml; p_{H_2} 100 atm; Temperatur 100°C.

^b $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ 0,3 g. ^c $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ 0,1 g. ^d $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ 0,9 g.

In allen Fällen werden alle Stellungen der Olefine in verschiedenem Ausmaß formyliert, hauptsächlich die endständigen. Für beide Substrate stammt eine bemerkenswerte Menge des normalen Aldehyds aus Formylierung in Stellung 5. Bei 1-Penten ist unter gleichen Bedingungen der direkte Angriff von CO auf die ursprüngliche Doppelbindung stärker, weil die Formylierung der endständigen Stellungen rascher als diejenige der innenständigen verläuft¹.

Bei einer Zunahme des p_{CO} von 100 auf 400 at nimmt bei 2-Penten der direkte Angriff auf die ursprüngliche Doppelbindung zu. Dies läßt auf eine Verminderung des Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen Isomerisierung und Hydroformylierung bei Zunahme des p_{CO} schließen.

Tiefe p_{CO} -Drucke (~ 5 at) bewirken bei Penten-1 einen ähnlichen Effekt wie bei Penten-2⁴.

Aus den berichteten Angaben ergibt sich, daß während der Reaktion verschiedene Substrat-Katalysator-Komplexe entstehen, welche durch Wasserstoffverschiebung reversibel ineinander isomerisieren können, bevor sie zu den Acylkobaltcarbonylkomplexen weiterreagieren. Diese Isomerisierung läßt sich leicht durch eine Folge von Umwandlungen von π -Olefin-Komplexen und σ -Alkyl-Komplexen erklären⁵, die durch eine 1,2-Wasserstoffverschiebung begleitet werden³.

- 1 M. Orchin und W. Rupilius, *Catal. Rev.* 6 (1972) 85.
- 2 F. Piacenti, S. Pucci, M. Bianchi, R. Iazzaroni und P. Pino, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 6847.
- 3 C. P. Casey und C. R. Cyr, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 2240.
- 4 D. A. von Bézard, G. Consiglio und P. Pino, *Chimia* 28 (1974) 610.
- 5 R. F. Heck und D. S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4023.

Autoreferat

busag clichés
3172 Niederwangen-Bern Tel. 031 / 5517 55

Praxis Technik Industrie

Der Waschprozeß, im wesentlichen die Entfernung von Schmutz aus einer Unterlage durch Behandlung mit einer alkalischen Lösung, ist jahrtausendealt. Er wurde – es konnte wohl nicht anders sein – rein empirisch, aber dennoch mit Erfolg betrieben und führte zu weniger Komplikationen als heute. Seit einigen Jahrzehnten sind die Funktionen der vielen

Waschmittel

und der ebensovielen Additive – wenn auch durchaus nicht restlos – wissenschaftlich erkannt und entsprechend praktisch eingesetzt. Wenn die erzielten Wirkungen auch besser sind, haben gegenüber der Zeit, wo noch Holzasche eingesetzt wurde, viele unwillkommene Nebenwirkungen Platz gegriffen. Gerade ihre Abklärung ist ein Fachgebiet von größter Bedeutung.

Das Februarheft der *Chimia* ist Betrachtungen aus dem Gebiet der Verfahrenstechnik gewidmet, an denen sich das Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH-Z und die Fachgruppe für Verfahrenstechnik des SIA beteiligen werden.



Eigenschaften und biologisches Abbauverhalten von grenzflächenaktiven Verbindungen (Tensiden)

Von H. Brüsweiler*

Zusammenfassung

Organische, grenzflächenaktive Verbindungen (Tenside) werden in einer großen Zahl von Haushalts- und technischen Produkten eingesetzt. Vom ökologischen Standpunkt aus betrachtet, erweist sich ihr biologisches Abbauverhalten als wichtig. In einigen Ländern wurden gesetzliche Anforderungen hinsichtlich der Abbaubarkeit von Tensiden erlassen. Struktur, Eigenschaften und Klassifizierung von grenzflächenaktiven Verbindungen, Definition der biologischen Abbaubarkeit, biochemische Abbaureaktionen und Methoden zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit, inbegriffen der OECD-Vortest und -Bestätigungstest, werden beschrieben. Resultate über das primäre Abbauverhalten einiger wichtiger anionischer und nichtionogener Tenside bei Anwendung der Methylenblau- und der Bariumwismutjodidmethode sowie der Grenzflächenaktivität werden mitgeteilt und der Zusammenhang mit der chemischen Struktur der Tenside dargelegt. Zuletzt werden noch einige praktische Betrachtungen über Abwasserreinigung, refraktäre Tenside in Flüssen, Schaumbildung, Fischtoxizität und Vorschläge zur Verwendung amphiphatischer Tenside gemacht.

1. Einleitung

Organische, grenzflächenaktive Verbindungen, auch Tenside genannt, werden in Wasch- und Reinigungs-

mitteln, in Pflegemitteln und kosmetischen Produkten sowie in verschiedenen Hilfsmitteln für die Textil-, Papier-, Leder-, Lack- und Kunststoffindustrie und für weitere technische Zwecke in bedeutenden Mengen eingesetzt. Der Weltverbrauch an organischen, grenzflächenaktiven Stoffen beträgt gegenwärtig etwa 4 Millionen Tonnen pro Jahr.

Beim Einsatz und der Auswahl dieser Verbindungen ist es notwendig, nicht nur die *gebrauchstechnischen Eigenschaften und die Wirtschaftlichkeit*, sondern auch ihr *ökologisches Verhalten* zu beachten. Die Produkte gelangen nach ihrer Verwendung als Wasch- und Reinigungsmittel meistens vollumfänglich in die Abwässer. Der biologische Abbau dieser Verbindungen soll deshalb sowohl in Abwasserreinigungsanlagen als auch in Gewässern gewährleistet sein. Diese Notwendigkeit zeigte sich schon in den frühen sechziger Jahren, als in Abwasserreinigungsanlagen und Gewässern, besonders in dichtbesiedelten Regionen, starke Schaumbildung auftrat. Diese Erscheinung konnte auf die zunehmende Verwendung des petrochemisch hergestellten Tetrapropylbenzolsulfonates, eines verzweigt-kettigen Alkylbenzolsulfonats, das hauptsächlich in Waschmitteln eingesetzt

* Dr. H. Brüsweiler, Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), CH-9001 St. Gallen

wurde, zurückgeführt werden. Da das Abbauverhalten dieser Verbindungen von ihrer chemischen Struktur abhängig ist, verschwand mit dem Einsatz besser abbaubarer, geradkettiger Alkylbenzolsulfonate diese störende Schaumbildung größtenteils.

In der Folge wurden in den meisten Ländern aufgrund von freiwilligen Vereinbarungen oder gesetzlichen Erlassen nur noch anionaktive Tenside verwendet, die – nach standardisierten Methoden geprüft – festgelegte Abbauanforderungen^{1, 2, 3, 4} erfüllten. In der Schweiz empfahl die vom Bundesrat eingesetzte Detergentienkommission in einer Pressenotiz im Mai 1964, daß «die zur Verwendung gelangenden anionaktiven Detergentien zu 80 % abbaubar sein sollen. Ähnlichen Anforderungen sollen auch die übrigen Waschrohstoffe entsprechen. Sofern deren Abbaubarkeit nicht bestimmt werden kann, sollen geeignete Prüfmethode ausgearbeitet werden.» Aufgrund einer freiwilligen Vereinbarung der schweizerischen Waschmittelindustrie wurden dann leicht abbaubare anionaktive Waschrohstoffe eingesetzt. Abbauprüfungen an der EMPA, die an einer Vielzahl von Produkten und an praktisch allen handelsüblichen Waschmitteln vorgenommen wurden, ergaben im Mittel an anionaktiven Tensiden folgende Abbauwerte:

Jahr	Abbauwert
1965	82,7 %
1966	84,8 %
1967	86,8 %
1968	87,7 %
1969	92,0 %
1970	92,8 %
1971	92,5 %

Dieser Rückblick zeigt, daß die in der Schweiz erreichten Abbauwerte, die im internationalen Rahmen vom Europarat im *Accord européen sur la limitation de l'emploi de certains détergents dans les produits de lavage et de nettoyage* (Oktober 1968) und im *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* als «Vorschlag einer Richtlinie des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Detergentien» (Juni 1971) festgelegten Anforderungen von 80 % voll erfüllten. Diese Abbaubarkeit wurde in Deutschland bereits im Oktober 1964 gesetzlich gefordert.

Hinsichtlich der *Gesetzgebung in der Schweiz* ist festzustellen, daß die seinerzeit von der Detergentienkommission ausgearbeitete «Verordnung über die Abbaubarkeit von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln» im Juli 1972 in Kraft trat. Sie stützt sich auf Artikel 23 des «Bundesgesetzes über den Schutz der Gewässer gegen Verunreinigung» (Gewässerschutzgesetz) vom Oktober 1971. In der Verordnung wird festgelegt, daß «die in Waschmitteln enthaltenen organischen, grenzflächenaktiven Bestandteile abbaubar sein müssen, d.h. ihr mikrobieller Abbau muß sowohl in biologischen Abwasserreinigungs-

anlagen als auch in Gewässern gewährleistet sein» (Artikel 2). Artikel 3 lautet: «Für die Beurteilung der Abbaubarkeit der organischen, grenzflächenaktiven Bestandteile sind die Geschwindigkeit und der Umfang des mikrobiellen Abbaus maßgebend. Die zur Bestimmung der Abbaubarkeit anzuwendenden Methoden und Beurteilungsnormen werden vom Eidgenössischen Departement des Innern in Zusammenarbeit mit der Wissenschaft und den interessierten Kreisen nach Maßgabe des Standes der Technik festgelegt.»

Die starke *internationale Verflechtung* im Zusammenhang mit dem Handel und Gebrauch von technischen Produkten, insbesondere auch von *Umweltchemikalien*, d.h. von chemisch erzeugten Produkten, die in Mengen auftreten können, die Lebewesen, insbesondere den Menschen, aber auch Tiere und Pflanzen gefährden können, machen es in zunehmendem Maße schwierig, nationale Vorgehensweisen und Methoden zu wählen. Zur Lösung von Umweltproblemen sind im internationalen Rahmen vereinheitlichte Grundsätze und Beurteilungsnormen anzustreben, wobei es selbstverständlich vorteilhaft ist, wenn die Sachgebiete auch auf nationaler Ebene bearbeitet und abgeklärt werden.

In der *Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD)* wurden von einer Experten-Gruppe unter der Leitung der Water Management Sector Group in den Jahren 1968–1970 *Methoden zur Bestimmung der Abbaubarkeit von anionaktiven, synthetischen, grenzflächenaktiven Verbindungen* ausgearbeitet⁴. Die von der OECD empfohlene Prüfmethodekombination besteht aus einem einfachen Vortest und einem sogenannten praxisnahen Bestätigungstest. Die Methoden entsprechen seit Jahren bekannten Abbau- und Nachweisverfahren. Der Bestätigungstest entspricht dem amtlichen deutschen Belebtschlammverfahren. Beim OECD-Vortest handelt es sich um einen einfachen statischen Test, wie er beispielsweise mit der genau gleichen Nährlösung, Beimpfung, Tensidanfangskonzentration, Temperatur, Nachweisverfahren und Bewertungskriterien seit 1965 an der EMPA angewandt wurde. Der einzige Unterschied besteht darin, daß beim EMPA-Verfahren⁵ die Abbaulösung nicht wie beim OECD-Vortest geschüttelt, sondern mittels einer Fritte belüftet wird, wie das bei verschiedenen andern Abbaumethoden^{6, 7} üblich ist. Mit verschiedenen Abbaumethoden werden bei anionaktiven Tensiden meistens sehr gut übereinstimmende Abbauresultate erhalten.

Eine OECD-Expertengruppe befaßte sich in den Jahren 1972–1974 auch mit der Aufgabe, *Methoden zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit nichtionogener Tenside* zu entwickeln und zugleich geeignete analytische Methoden zum Nachweis dieser Produkte im Abwasser und in Gewässern zu finden. Der Schlußbericht wird anfangs 1975 erscheinen, wobei für die Nichtionogenen dieselben Abbaumethoden mit Vor- und Bestätigungstest empfohlen werden wie für die anionenaktiven Tenside. Anstelle des für die anionenaktiven Tenside üblichen Nachweises

mit Methylenblau nach Longwell und Manièce wird für die nichtionogenen Tenside das von Wickbold beschriebene quantitative Ausblasverfahren und nachfolgende Fällung und Bestimmung der nichtionogenen Tenside mit Bariumwismutjodid vorgeschlagen.

Es sollen nun die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Tensiden, der Begriff der Abbaubarkeit, Abbaumethoden und Abbauverhalten grenzflächenaktiver Verbindungen näher beschrieben werden.

2. Chemische Struktur der Tenside

Organische, grenzflächenaktive Verbindungen bestehen aus Molekülen, die aus einem *wasserabweisenden* (fettlöslichen), hydrophoben Teil und einem *wasserlöslichen*, hydrophilen Teil aufgebaut sind. Diese molekulare Gruppierung läßt sich zeichnerisch durch einen Strich mit kugelförmigem Ende (letzteres bedeutet die hydrophile Gruppe) darstellen. Die charakteristische Eigenschaft von grenzflächenaktiven Verbindungen ist ihr Verhalten, sich an Grenzflächen anzureichern, wobei die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt wird. Diese Anreicherung an der Oberfläche beruht darauf, daß die hydrophoben, meistens aus *Kohlenwasserstoffgruppierungen* bestehenden Molekülanteile das Bestreben haben, aus der wässrigen Lösung herauszukommen. Es wird so gewissermaßen ein Film auf der Wasseroberfläche gebildet, der die Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffes hat und der durch die Anordnung der hydrophilen Anteile charakteristische regelmäßige Eigenschaften erhält. Gemäß dem Gibbsschen Adsorptionsgesetz ist die Tensidmenge an der Oberfläche im Gleichgewicht mit der Tensidmenge in der Lösung. Die Herabsetzung der Oberflächenspannung erfolgt, wie in Abb.1 dargestellt wird, proportional dem Logarithmus der Tensidkonzentration.

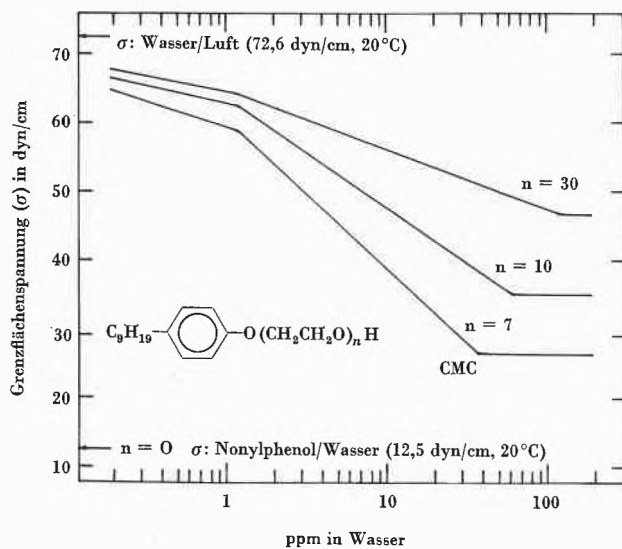


Abb.1. Abhängigkeit der Oberflächenspannung (Grenzflächenspannung Wasser/Luft) von der Konzentration und dem Äthoxyierungsgrad von Nonylphenolpolyglykoläthern in Wasser (Ringabreißmethode nach Lecomte du Noüy), CMC: kritische Mizellkonzentration

Jedes Tensid ergibt eine andere Oberflächenspannungs/log (Konzentrations)-Kurve. Die Oberflächenspannungskurven liegen für homologe Reihen mit zunehmender Zahl von CH₂-Gruppen nach kleineren Konzentrationen verschoben, und bei zunehmender Anzahl von ÄO-Gruppen liegen diese Kurven flacher (Abb.1).

Die Oberflächenspannung des Wassers wird bei Zugabe von Tensid bis zur kritischen Mizellkonzentration erniedrigt. Dann erfolgt auch bei höheren Tensidkonzentrationen keine weitere Erniedrigung der Oberflächenspannung mehr, weil die Oberfläche des Wassers vollständig mit Tensidmolekülen besetzt ist.

Die Erscheinung, daß durch Tenside die Oberflächenspannung des Wassers durch die Bildung eines Kohlenwasserstoff-Films erniedrigt wird, kann man gut verstehen, wenn man Wasser mit dem hydrophoben Anteil, beispielsweise Paraffin oder auch Fettsäuren, Fettalkoholen, Nonylphenol, Alkylbenzol usw., überschichtet. Die *Grenzflächenspannung* zwischen diesen Flüssigkeiten und Wasser ist dann auf Werte erniedrigt, die einen Grenzfall darstellen und tiefer liegen, als sie mit dem zugehörigen Tensid erreicht werden. Die Grenzflächenspannung zwischen Nonylphenol und Wasser beispielsweise beträgt 12,5 dyn/cm (Abb.1).

Wie in Abb.2 veranschaulicht wird, bilden die hydrophilen und hydrophoben Anteile im Tensidmolekül die Grundlage für ihre *praktischen Anwendungen* zum Emulgieren wasserunlöslicher Verbindungen, wie Ölen, zum Benetzen und Reinigen, und sie geben Anlaß zur Bildung von Schaumlamellen.

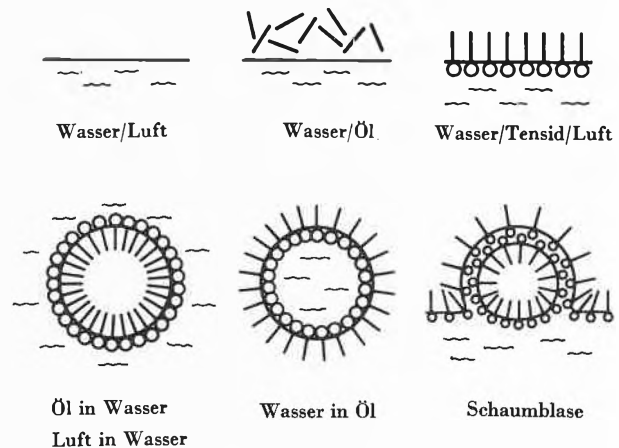


Abb.2. Eigenschaften grenzflächenaktiver Verbindungen

Klassifizierung von Tensiden

Bei den Tensiden kann man unterscheiden zwischen solchen, die in Wasser dissoziieren (ionogenen Verbindungen), und solchen, die nicht dissoziieren (nichtionogenen Verbindungen). Es ist auch üblich, nach dem chemischen Charakter der *hydrophilen Gruppe*, nämlich, ob es sich um eine negative Gruppe, eine positive, eine elektroneutrale oder zwitterionische Gruppe handelt, von anionaktiven, kationaktiven, nichtionogenen oder amphoteren Tensiden zu sprechen.

Die *anionaktiven Tenside*, zu denen auch die Seife gehört, haben die größte Bedeutung. Synthetische anionaktive Verbindungen machen etwa 70% des Verbrauchs und nichtionogene Verbindungen 25% aus. Kationaktive Verbindungen werden zu etwa 5%, vor allem für Textilhilfsmittel, und amphotere Verbindungen zu weniger als 1% verbraucht.

In Tabelle 1 und 2 sind die wichtigsten anionaktiven und nichtionogenen grenzflächenaktiven Verbindungen angeführt.

Größere technische Bedeutung und Verwendung in Waschmitteln haben nur *wenige* Tensidtypen. Als waschaktive Substanzen kommen nur Verbindungen mit C_{10} - C_{20} -Ketten in Frage. Unterhalb C_{10} besitzen beispielsweise die anionaktiven Verbindungen keine guten waschtechnischen Eigenschaften und haben eher salzähnlichen Charakter, oberhalb C_{20} zeigt sich meistens erschwerte Löslichkeit besonders bei niedrigen Temperaturen.

Die wichtigsten und am weitesten verbreiteten anionaktiven Tenside sind gradkettige Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate und primäre und sekundäre Alkylsulfonate. Bei den nichtionogenen Verbindungen werden vor allem Alkylphenolpolyglykoläther, Alkylpolyglykoläther (primäre und sekundäre Verbindungen) sowie äthoxylierte Amine und Amide eingesetzt.

Technische Alkylbenzolsulfonate sind keine einheitlichen Verbindungen, sondern sie bestehen, wie aus dem Gaschromatogramm Abb. 3 ersehen werden kann, aus zahlreichen Homologen und Isomeren sowie geringeren

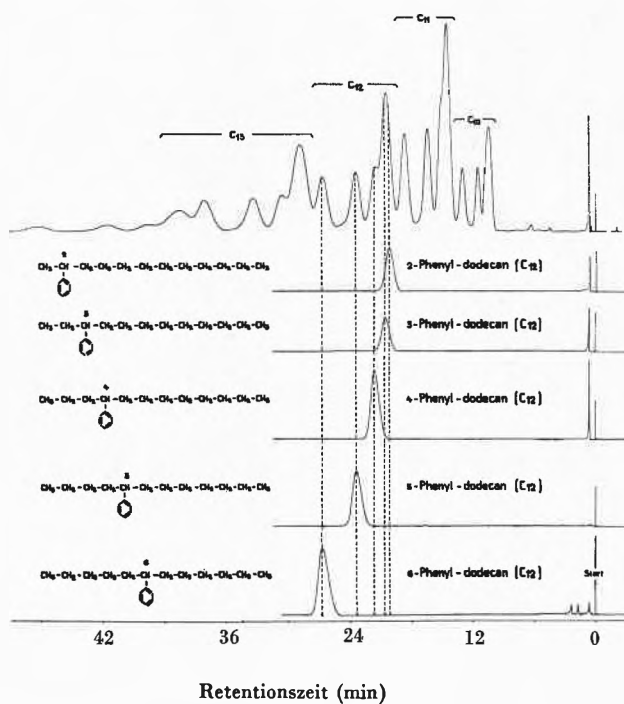


Abb. 3. Gaschromatogramm, lineares technisches Alkylbenzol (desulfoniert)

Tabelle 1. Anionaktive Tenside

Kation (Me): Na^+ , K^+ , NH_4^+ , organische Basen
Anion Teil: $R-COO^-$, $R-SO_3^-$, $R-OSO_3^-$ usw. (R kann ein oder mehrere Heteroatome enthalten)

Salze von Carbonsäuren

Seifen $R-COOMe$

Salze von Sulfonsäuren

Primäre Alkylsulfonate $R-CH_2-SO_3Me$

Sekundäre Alkylsulfonate $R-R'-CH-SO_3Me$

Alkylarylsulfonate $R-R'-CH-C_6H_4-SO_3Me$

Alkylestersulfonate $R-OOC-CH(R)-SO_3Me$

Salze von Schwefelsäureestern

Primäre Alkylsulfate $R-CH_2-OSO_3Me$

Sekundäre Alkylsulfate $R-R'-CH-OSO_3Me$

Alkyläthersulfate $R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Me$

Alkylaryläthersulfate $R-R'-CH-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Me$

Estersulfate (sulfatierte Öle) $R-CH-R'-COOR''$
 OSO_3Me

Anteilen mit verzweigten Alkylgruppen und bicyklischen Körpern. Das Abbauverhalten dieser Substanzklassen wird dadurch, wie weiter unten dargelegt wird, beeinflusst.

Tabelle 2. Nichtionogene Tenside

Äthoxylierte Verbindungen

(inbegriffen Copolymerisate mit Propylenoxid)

Fettalkoholpolyglykoläther

primäre $R-CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$

sekundäre $R-R'-CHO(CH_2CH_2O)_nH$

Alkylphenolpolyglykoläther

$R-R'-CH-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_nH$

Polypropylenpolyglykol-Polyäthylenglykoläther

$HO(CH_2CH_2O)_n(CH_2CHO)_m(CH_2CH_2O)_mH$
 CH_3

Fettsäurepolyglykoläther

$R-COO(CH_2CH_2O)_nH$

Fettaminpolyglykoläther

$R-N(CH_2CH_2O)_nH$

$(CH_2CH_2O)_mH$

Fettamidpolyglykoläther

$R-CO-N(CH_2CH_2O)_nH$

$(CH_2CH_2O)_mH$

Polyalkohole (werden als Emulgatoren benutzt)

Hydrophober Teil

Carbonsäuren

Urethane

usw.

Hydrophiler Teil

Glykole

Glycerin

Erythrit

Sorbit, Mannit

Monosaccharide, Polysaccharide

usw.

Bei den *nichtionogenen Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläthern* bilden sich bei deren Herstellung mit Äthylenoxid Polymerhomologe verschiedenen Äthoxyierungsgrades, deren Verteilung dem Poisson-Gesetz entspricht. In Abb. 4 wird das Gaschromatogramm eines Fettalkoholpolyglykoläthers gezeigt, der durch Äthoxylierung von 1 Mol Fettalkohol mit 9 Mol Äthylenoxid erhalten wurde. Die Peaks stellen jeweils Verbindungen gleichen Äthoxyierungsgrades dar. Höher äthoxylierte Anteile sind wegen ihrer geringen Flüchtigkeit gaschromatographisch nicht mehr erfaßbar.

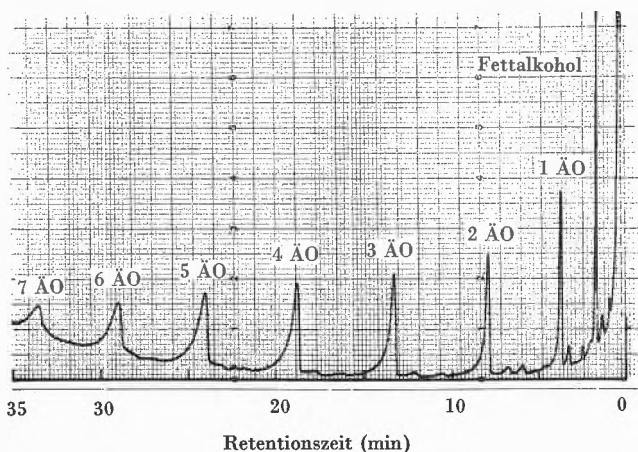


Abb. 4. Gaschromatogramm
C_{10/12}-Fettalkohol mit 9 ÄO-Gruppen
SE-52-Säule, 160–300 °C

Das Löseverhalten von äthoxylierten Produkten hängt vom Äthoxyierungsgrad ab. Bei einer geringeren Anzahl ÄO-Gruppen sind weniger Wassermoleküle an den ätherartig gebundenen Sauerstoff angelagert, und sie sind in Wasser weniger löslich. Niedrig äthoxylierte Verbindungen sind bei tieferen Temperaturen besser gelöst; beim Erhöhen der Temperatur tritt Dehydratation auf, was ein Ausscheiden der Polyglykolätherderivate bewirkt. Es kann somit ein negativer Temperaturgradient bezüglich der Löslichkeit beobachtet werden. Dieses Verhalten wird als «Schaumbremse» in Waschmitteln benutzt. Auch diese Eigenschaft beeinflusst das Abbauverhalten nichtionogener Tenside.

3. Begriff der Abbaubarkeit

Organische Verbindungen werden im Abwasser durch Mikroorganismen abgebaut. Beim Abbau von Tensiden kann man nach Swisher⁷ unterscheiden zwischen:

1. Dem *primären biologischen Abbau*, worunter das Mindestmaß an biologischem Abbau verstanden wird, um die Identität der Verbindung zu ändern. Die Verbindungen verlieren dabei ihre charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie sie zum Nachweis der intakten Verbindung angewandt werden können. Tenside beispielsweise verlieren ihre chemische Nachweisbarkeit und Grenzflächenaktivität.

2. Dem *vollständigen biologischen Abbau*, worunter die vollständige Oxydation (Endoxydation) der organischen Verbindung zu Kohlendioxid, Wasser und gegebenenfalls anorganischen Stoffen verstanden wird.

Vom *ökologischen Standpunkt* aus beurteilt ist ein für die Umwelt *akzeptabler Abbau* notwendig, so daß ökologisch unerwünschte Eigenschaften der Verbindungen und eventuell gebildeter Metaboliten vollständig verschwinden und ein schadloser Eingang in den natürlichen Stoffkreislauf erfolgt. Bei Tensiden soll keine Grenzflächenaktivität, Schaumbildung, Toxizität (Fisch- und Schlammtoxizität) und Störung in der Trinkwasserversorgung auftreten.

Neben dem eigentlichen biologischen Abbau aerober oder anaerober Natur spielen in Abwasserreinigungsanlagen und in Gewässern auch *Eliminationsvorgänge* eine Rolle. Seife beispielsweise bildet mit den Härtebildnern des Wassers schwerlösliche Calcium- und Magnesiumsalze und fällt aus. Grenzflächenaktive Verbindungen können an suspendiertes Material und an Grenzflächen adsorbiert werden. Chemische Reaktionen können sowohl mit den intakten Verbindungen als auch mit oxydativ veränderten Substanzen stattfinden. Ferner sind Ausschäumeffekte, mit denen Tenside an aufsteigenden Luftblasen praktisch quantitativ ausgeblasen werden können, zu beobachten.

Betrachtet man den *Vorgang des biologischen Abbaus* organischer Verbindungen näher, so kann festgestellt werden, daß derselbe von verschiedenen Faktoren abhängig ist, nämlich von:

- der Natur der abzubauenen Substanz,
- der Anwesenheit und Konzentration spezifisch wirkender, von Mikroorganismen produzierten Enzyme und
- den physikalischen und chemischen Faktoren im biologischen Milieu.

Die *biochemischen Abbaureaktionen* erfolgen durch die von einer Vielzahl von Mikroorganismen entwickelten extrazellulären und endogenen Enzyme. Diese Enzyme weisen eine hohe Spezifität für Substrate auf und vermögen verschiedene aufeinanderfolgende Abbaureaktionen zu katalysieren. Die abzubauenen organischen Produkte dienen den Mikroorganismen als Nährstoff- und Energiequelle, wobei durch Oxydation zu Kohlenstoffdioxid und Wasser Energie gewonnen und durch Umbau der Substanzen und deren Metaboliten Zellsubstanz und Protoplasma gebildet werden. Im biologischen System findet eine große Zahl von Stoffwechselfvorgängen, gegenseitigen Beeinflussungen und bei der Zellvermehrung Selektions- und Anpassungsvorgänge statt, wobei diejenigen Organismen, die Enzyme produzieren, welche die vorhandenen Nährstoffe unter den herrschenden Bedingungen besser zu metabolisieren vermögen, sich bevorzugt entwickeln und zum Abbau der Inhaltsstoffe beitragen.

Auf der Seite der *abzubauenen Substanzen* zeigt sich, daß gewisse molekulare Gruppierungen mit quaternären Kohlenstoffatomen, verzweigten Methyl-, Phenyl- und polyaromatische Verbindungen, ferner Substanzen mit C-F-, C-Cl- und C-Br-Bindungen nur schwer abgebaut werden. Auch unlösliche und quervernetzte Verbindungen, zu denen Mikroorganismen oder extrazelluläre Enzyme nur schwer Zugang haben, werden schwer abgebaut.

Unter den langsam und schwer abbaubaren Stoffen finden sich nicht nur synthetische Stoffe, sondern auch natürliche organische Materialien, die unter gewissen Umweltbedingungen dem Abbau widerstehen können. Erwähnt seien Fossilien, Erdölvorkommen, Humusablagerungen usw. Bei den synthetischen Stoffen müssen Pestizide, meistens Aromaten mit Kohlenstoff-Halogenbindungen, synthetische Polymere und andere refraktäre Umweltchemikalien erwähnt werden.

4. Methoden zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit

Der biologische Abbau organischer Substanzen läßt sich grundsätzlich und bilanzmäßig durch Bestimmungen des *Gesamtkohlenstoffgehaltes (TOC)* oder des *biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB)* bzw. des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) feststellen. Der Abbau von organischen Verbindungen wie Tensiden läßt sich mit diesen unspezifischen und allgemeingültigen Methoden nur unter Berücksichtigung anderer im Abbausystem vorhandenen organischen Substanzen und Stoffwechsellvorgänge durch Einbezug von parallelen Kontrollversuchen beurteilen.

In Anlehnung an die Methode zur *Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs* wurde der biologische Abbau von verschiedenen Tensiden durch Fischer⁸ bestimmt. Dieser für Tenside modifizierte Test wird mit rein mineralischer Nährlösung und dem zu prüfenden Tensid als einziger C-Quelle bei minimaler polyvalenter Animpfung in geschlossenen Flaschen durchgeführt. Nach verschiedenen Zeitabständen wird der in den Flaschen vorhandene Sauerstoff iodometrisch bestimmt, und aufgrund des theoretischen, für die Endoxydation benötigten Sauerstoffs (BSBT) werden die %-BSBT-Werte berechnet. Bei anionaktiven Tensiden ist es möglich, % BSBT und die stoffklassenspezifische %-Abnahme der Methylenblauaktivität (MBAS) zu vergleichen, wobei etwa 30 bis 40% BSBT etwa 80% MBAS-Abnahme entspricht.

Zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Tensiden ist es üblich, den sogenannten *primären Abbau durch spezifische chemisch-analytische Bestimmungsmethoden* zu erfassen. Die Tenside werden dem Einfluß von Mikroorganismen unterworfen und ihre Veränderungen beobachtet. Dabei werden in der Literatur sehr verschiedene apparative Anordnungen, Nährlösungen, Beimpfungsmethoden und verschiedene Nachweismethoden be-

schrieben. In Tabelle 3 werden die verschiedenen Möglichkeiten angeführt, woraus Methodenkombinationen abgeleitet werden können.

In der Tabelle 3 sind die im OECD-Vortest und -Bestätigungstest eingehaltenen Versuchsbedingungen markiert.

Tabelle 3. Methodenkombinationen zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit im Laboratorium

Apparative Anordnung

Statische Methoden

offene Gefäße^V, Zirkulationsgefäße, schütteln^V, belüften geschlossene Gefäße (Warburg, Sapromat, geschlossene Flaschen)

Dynamische Methoden

Durchfluß^B (simuliert Abwasserreinigungsanlagen)

Nährlösung

Synthetische Wässer

rein mineralische^V (BSB-Verdünnungswässer)
mit organischen Nährstoffen^B (Pepton, Fleischextrakt)

Natürliche Wässer

Flußwasser

Abwasser

Konzentration

verdünnt wie Oberflächenwässer^V
konzentriert wie Abwässer^B

Impfung

Reinkulturen

Polyvalente Impfung

Auslauf aus Abwasserreinigungsanlage^V

Belebtschlamm (frisch, gefroren)

Luftinfektion^B

Adaptation

Kulturpassagen, Einarbeitungszeit^B, Überimpfung nicht adaptiert

Temperatur

thermostatisiert

Raumtemperatur^{VB}

Konzentration

< 2, 5^V, 10, 20^B, > 50 ppm Prüfsubstanz

Versuchsdauer

Stunden^B, Tage^{VB}, Wochen^{VB}

Nachweis des Abbaus

Vollständiger Abbau

Bilanzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs

Bilanzierung des Gesamtkohlenstoffgehaltes

Primärer Abbau

chemische und physikalische Nachweismethoden,

IR-, UV-, VIS-Spektroskopie, chromatographische Trennung

und Nachweise, analytisch-chemische Bestimmungen^{VB},

Tracer-Methoden, usw.

Bewertungsgrundsätze

Vergleichsversuche

% des Endoxydationswertes

%-Abbau der analytisch nachweisbaren Substanz^{VB}

^V OECD-Vortest

^B OECD-Bestätigungstest

EMPA-Test (genau wie OECD-Vortest, jedoch belüftet und thermostatisiert)

OECD-Vortest

Beim *statischen OECD-Vortest* in Erlenmeyer-Gefäßen werden zur Prüfung der Eignung des biologischen Systems parallel mit dem Testversuch ein schwer abbaubares (hartes) Tetrapropylenbenzolsulfonat und ein gut abbaubares (weiches) Alkylbenzolsulfonat (Marlon A) als Vergleichsstandard in die Versuche einbezogen. Beim weichen Standard wurde in Ringversuchen im Rahmen der OECD eine Abbaubarkeit und Standardabweichung von $92,4 \pm 2,1\%$ gefunden. Der 92%-Abbauwert (% MBAS-Abnahme) des weichen Standards muß, gemäß OECD-Vorschrift, im Prüfsystem nach spätestens 14 Tagen erreicht sein und im Verlaufe von 5 weiteren Tagen annähernd konstant bleiben. Der harte Standard soll den Abbauwert von 40% nicht überschreiten. Die *Bewertung des Abbaus der zu prüfenden Substanz* erfolgt, wie in Abb.5 aus der OECD-Publikation⁴ zu erkennen ist, zum Zeitpunkt, an dem der weiche Standard die 92%-Abbauanforderung erfüllt (Endpunktmethode).

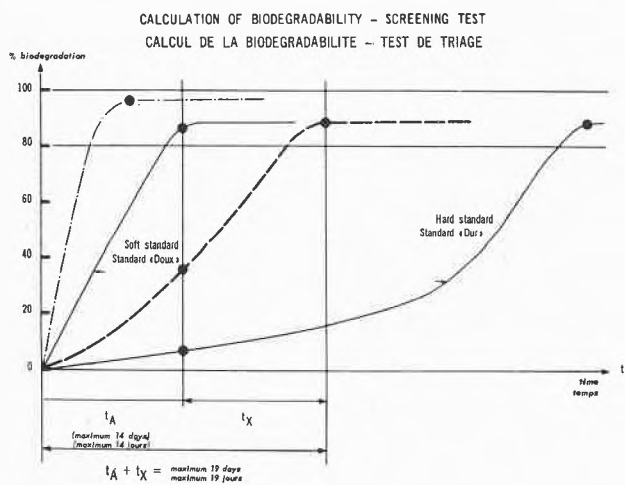


Abb. 5. OECD-Vortest, Bewertungsmethode

An der EMPA beurteilten wir die Abbaubarkeit nach der Endpunktmethode, wobei in den Jahren 1965–1968 der Standard (90%) der American Soap and Detergent Association und 1968–1974 ein Alkylbenzolsulfonat mit einem Abbauwert von $80,6 \pm 1,9$ (50 Versuche) verwendet wurden. Der Sollwert wurde bei allen Versuchen jeweils nach 6 bis 8 Tagen erreicht. Die Abbaubewertung der zu begutachtenden Tenside, die gegebenenfalls aus formulierten Produkten *isoliert* wurden, erfolgte deshalb jeweils nach 8 Tagen. Auch der weiche OECD-Standard (LAS) erreicht, wie aus Abb. 12 ersehen werden kann, in unseren Versuchen nach 8 Tagen den Sollwert.

OECD-Bestätigungstest

Der Bestätigungstest ist gemäß der OECD-Vorschrift an solchen Produkten durchzuführen, welche die Abbaufordernisse im Vortest nicht erfüllen. Die Resultate des Bestätigungstests sind dann gültig.

Das Prinzip der apparativen Anordnung des OECD-Bestätigungstests, ursprünglich des amtlichen deutschen Detergententests, ist in Abb.6 dargestellt.

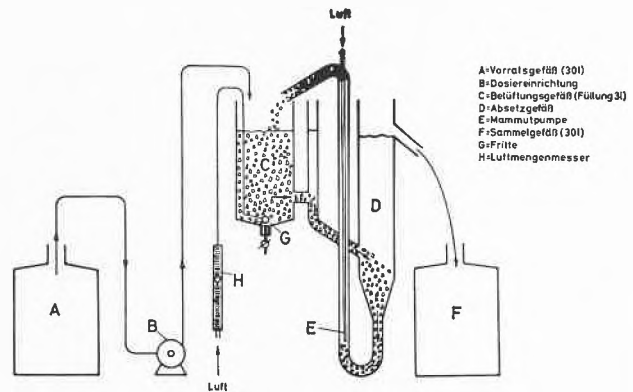


Abb. 6. OECD-Bestätigungstest. Apparative Anordnung

Es sollen in dieser Belebtschlammapparatur die Praxisverhältnisse in Abwasserreinigungsanlagen simuliert werden. Die Nährlösung mit der abzubauenen Substanz gelangt von Vorratsgefäß A nach 3stündiger Aufenthaltsdauer und Schlammzirkulation in den Gefäßen C und D ins Sammelgefäß F. Im Sammelgefäß F wird, verglichen mit dem Vorratsgefäß A, die Abnahme des Tensidgehaltes (% MBAS-Abnahme) nach 24 Stunden bestimmt. Die Bewertung des Abbaus erfolgt, wie aus Abb.7 ersehen werden kann, erst nach der Einarbeitungszeit, während welcher der Belebtschlamm für jede zu prüfende Substanz herangezuchtet wird. Am Anfang des Versuches ist die Abbaulösung durchsichtig klar; nach einigen Tagen bildet sich dann, vor allem durch Luftinfektion, Belebtschlamm. Substanzspezifische Hemmeffekte, lange Adaptationszeiten und geringe spontane Neigung der Prüfsubstanz zum Abbau werden im Versuch durch lange Einarbeitungszeiten wohl erkannt, jedoch nicht in die Beurteilung einbezogen. Es wird nur der *Endabbau* bewertet.

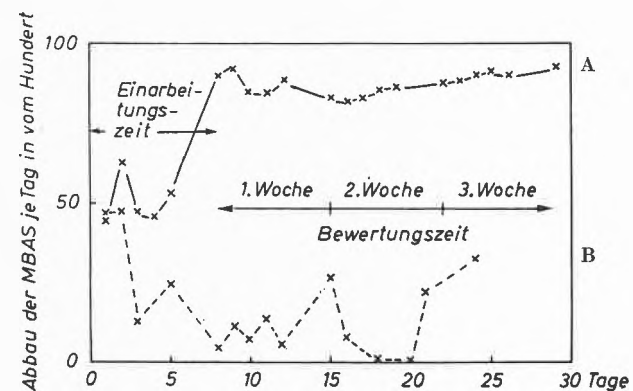


Abb. 7. OECD-Bestätigungstest. Bewertung der Abbaubarkeit: nach Einarbeitungszeit, Mittelwert an 21 aufeinanderfolgenden Tagen
A: leicht abbaubares Tensid, mittlere Abbaubarkeit: 87%
B: schwer abbaubares Tensid

Diese apparative Anordnung wird mit verschiedenen Änderungen und modifizierten Versuchsdurchführungen auch zum Studium des Abbauverhaltens anderer chemischer Substanzen benutzt.

Nachweismethoden für den primären Abbau

Es werden nachfolgend die Prinzipien und Erfassungsmöglichkeiten von anionaktiven Tensiden mit Methyleneblau, von nichtionogenen Tensiden mit Bariumwismutjodid sowie die Bestimmungen mittels der Grenzflächenaktivität bzw. der Oberflächenspannung beschrieben.

Das Prinzip der Messung der Oberflächenspannung zum Nachweis des Abbaus nichtionogener Tenside wurde an der EMPA seit 1965 angewandt. Vergleiche zeigen, daß mit der 1972 von Wickbold⁹ beschriebenen Bariumwismutjodidmethode einerseits und der Oberflächenspannungsmethode andererseits gute Übereinstimmung des Abbauverlaufs nichtionogener Tenside erhalten wird. Wo Unterschiede auftreten, ist das von besonderem Interesse (vgl. Abb. 10B).

Schon Huddleston und Allred¹⁰ haben darauf hingewiesen, daß es unbedingt erforderlich ist, nicht nur analytisch-chemische Methoden zum Abbaunachweis von Tensiden anzuwenden, sondern auch die Kriterien der Grenzflächenaktivität und des Schaumverhaltens miteinzubeziehen.

Die Messung der Grenzflächenaktivität stellt ein Prinzip dar, das für alle Tensidklassen gültig ist. Die Grenzflächenaktivität ist die wichtigste Manifestation grenzflächenaktiver Verbindungen; Tenside sind definitionsgemäß grenzflächenaktiv. Auch im Zusammenhang mit der Einwirkung von Tensiden auf Fische hat die Grenzflächenaktivität ihre Bedeutung. Diese Feststellung machte Bock¹¹; sie wird im letzten Abschnitt dargelegt. Die nachfolgend beschriebenen Methoden dienen nicht nur dem Abbaunachweis im Labor, sondern sie können auch zum analytischen Nachweis von Tensiden in *Abwasserreinigungsanlagen* und in *Gewässern* dienen.

Methyleneblaumethode (nach Longwell und Manièce)^{1,4}: Anionaktive Tenside bilden mit dem kationaktiven Methyleneblau eine in Wasser meist unlösliche, dagegen in Chloroform lösliche, blaue Additionsverbindung. Zur Bestimmung des Gehaltes an anion- und methylenblauaktiven Tensiden (MBAS) wird mit einem Spektralphotometer die Extinktion der blauen, chloroformlöslichen Additionsverbindung gemessen. Da die Extinktionskurve im untern Konzentrationsbereich geradlinig verläuft, ist die Konzentrationsabnahme des Tensides proportional der Abnahme der Extinktion. Der primäre Abbau eines anionaktiven Tensides kann mit dieser Methode aus der Extinktionsabnahme berechnet werden.

Vorteilhafter Meßbereich: 0,05 bis 5 ppm

Erfassungsgrenze (Alkylbenzolsulfonat): 0,02 bis 0,05 ppm

Keine Erfassung von: Carboxylaten (Seifen)

Sulfate und Sulfonate mit weniger als

C₆-Ketten

Toluolsulfonate (bilden wasserlösliche Additionsverbindungen)

Bariumwismutjodidmethode (nach Wickbold)⁹: Der Abbau des Tensides wird festgestellt, indem in einem speziellen *Tensidausblasegerät* die Abbaulösung mit Äthylacetat überschichtet und ein mäßiger Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet wird. Die Tenside werden an der Grenzfläche der Bläschen nach oben transportiert und in das überschichtete Lösungsmittel abgegeben. Das Lösungsmittel wird eingedampft, und die nichtionogenen Tenside werden mit modifiziertem Dragendorf-Reagens (KBiJ₄ + BaCl₂ + Eisessig) als *n*-Tensid-Ba [BiJ₄]₂-Komplex ausgefällt; dann wird filtriert, der erhaltene Niederschlag in Ammoniumtartrat-Lösung gelöst und das Wismut mit Pyrrolidindithiocarbamat-Lösung potentiometrisch titriert. Der prozentuale Abbau wird aus der Anfangskonzentration und den nach bestimmten Zeitpunkten nachgewiesenen Konzentrationen berechnet. Bei unbekanntem Tensid in Abwässern wird deren Gehalt aufgrund des empirisch ermittelten Faktors von 54 für Nonylphenolpolyglykoläther mit 10 ÄO ermittelt.

Vorteilhafter Meßbereich: 0,2 bis 0,8 ppm

Erfassungsgrenze (Nonylphenol mit 10 ÄO): etwa 0,01 ppm

Keine Erfassung von: Nonylphenolpolyglykoläthern mit weniger als etwa 6 ÄO (vgl. Abb. 11)

Oberflächenspannungsmethode: Die Ermittlung des primären Abbaus nichtionogener Tenside in Abbaulösungen kann durch Oberflächenspannungsmessungen erfolgen. Aufgrund einer Eichkurve, die durch Oberflächenspannungsmessungen an Abbaulösungen mit bekannten Konzentrationen des zu prüfenden Tensides erhalten wird, läßt sich der prozentuale Abbau ermitteln (vgl. Abb. 1).

Vorteilhafter Meßbereich: 1 bis 10 ppm

Erfassungsgrenze: abhängig vom Tensid

anionaktive Tenside < 0,1 ppm

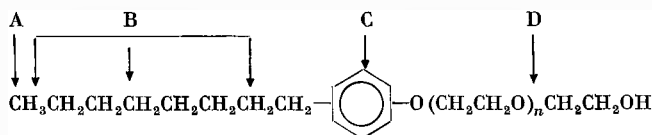
nichtionogene Tenside < 0,01 ppm

wasserunlösliche, flüssige Verbindungen auf der Wasseroberfläche stören

5. Abbauverhalten von Tensiden

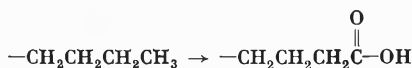
Das Abbauverhalten von Tensiden ist, wie bereits erwähnt, von deren chemischen Struktur abhängig. Für den oxydativen biochemischen Abbau ist insbesondere die Struktur des hydrophoben Teils maßgebend. Da die meisten Tenside aus ähnlichen Molekülkombinationen bestehen, ist anzunehmen, daß die Zahl der relevanten biochemischen Abbaureaktionen relativ gering ist. Swisher⁷ nennt als Abbaureaktionen die *Methyloxydation*, die *β-Oxydation*, die *aromatische Oxydation* und – bei nichtionogenen Tensiden – die *Hydrolyse*. Der Abbau beginnt bei Alkylaryl-Derivat am Ende der Alkylkette, durchläuft durch *β-Oxydation* diese Kette und geht dann zur langsameren Oxydation des aromatischen Ringes über. Bei nichtionogenen Tensiden findet zugleich Hydrolyse der Polyglykoläthergruppen statt. Diese Reaktionen verlaufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten; sie sind abhängig von den biologischen Abbau-

bedingungen. Die Abbaureaktionen werden nachfolgend am Modell eines geradkettigen Alkylphenolpolyglykoläthers dargelegt.

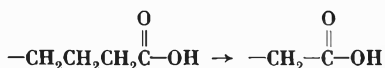


Die einzelnen Abbaureaktionen sind:

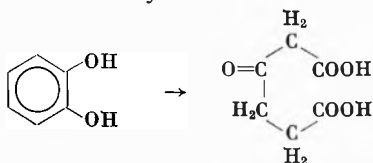
A *Methoxydation* (Oxydation zu Fettsäuren)



B β -Oxydation mit «Coenzym A» (Abbau der Fettsäuren)



C *Aromatische Oxydation*



D *Hydrolyse*



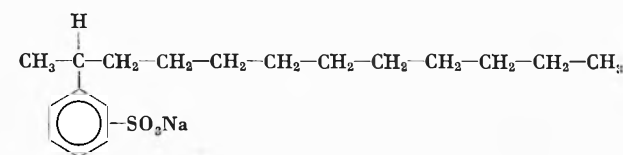
Osborn und Benedict¹² haben durch Isolation von Zwischenprodukten die Abbaumechanismen weitgehend bestätigt.

Die Abbaureaktionen werden, wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen, *verzögert* durch

- lange Alkylketten,
- lange Polyglykolketten,
- aromatische Verbindungen,
- insbesondere durch verzweigte Molekülgruppierungen (Isoverbindungen) und
- schlechte Löslichkeit eines Tensides.

5.1 Anionaktive Tenside

Es wurden an der EMPA Abbauntersuchungen an grenzflächenaktiven Verbindungen mit dem *statischen Vortest* durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß das aliphatische anionaktive *Laurylsulfat* (C_{12} -Alkoholsulfat) rascher abgebaut wurde als das längerkettige C_{13-18} -*Alkylsulfat*. Kürzere Kohlenwasserstoffketten in Tensiden führen zu einem raschen Primärabbau (Abb. 8 A und B).



Beispiel eines Isomeren des geradkettigen Alkylbenzolsulfonates

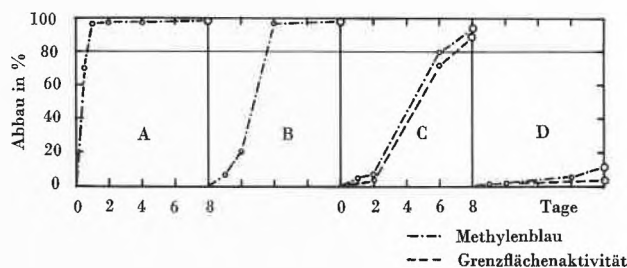


Abb. 8. Abbau von anionaktiven Tensiden

A: Laurylsulfat

B: C_{13-18} -Alkylsulfat

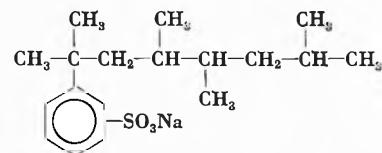
C: technisches Alkylbenzolsulfonat

D: Tetrapropylbenzolsulfonat

Die am meisten verwendeten anionaktiven Tenside, nämlich die geradkettigen *Alkylbenzolsulfonate*, werden langsamer abgebaut als geradkettige aliphatische Alkylsulfate (Abb. 8 C).

Reine geradkettige Alkylbenzolsulfonate weisen tatsächlich einen Primärabbauwert über 98% auf. Der etwas unvollständigere Abbau *technischer* Alkylbenzolsulfonate ist auf die Anwesenheit von Isoverbindungen und bicyclischen Körpern in den Produkten zurückzuführen. Im Verlaufe der letzten zehn Jahre wurden jedoch, wie einleitend angeführt, im Durchschnitt zunehmend höhere Abbauwerte der technischen Alkylbenzolsulfonate festgestellt.

Tetrapropylbenzolsulfonate sind schwer abbaubar. Diese Verbindungen werden jedoch heute nicht mehr produziert; sie sind durch besser abbaubare gradkettige Alkylbenzolsulfonate ersetzt worden (Abb. 8 D).



Beispiel eines Isomeren des Tetrapropylbenzolsulfonates

Schlecht abbaubar sind nicht nur verzweigt-kettige aromatische Verbindungen, sondern auch *aliphatische Verbindungen mit Verzweigungen*, wie beispielsweise *iso-Octylsulfate* oder -Ester.

5.2 Nichtionogene Tenside

Aliphatische Verbindungen: In Abb. 9 wird der Abbau einiger *Fettalkoholpolyglykoläther* dargestellt. Bariumwismutjodidmethode und Oberflächenspannungsmessungen ergaben bei diesen Tensiden praktisch denselben Abbauverlauf.

Am raschesten verlor ein *Polyglykoläther (400)-Monolaurat* die Nachweisbarkeit. Es findet Hydrolyse des Esters statt.

$\text{C}_{10/12}$ -*Alkohole* (Alfol-Typen) mit 8 und 11 ÄO-Gruppen wurden praktisch gleich rasch, ein *Talgalkoholpolyglykoläther* mit hohem Anteil an C_{18} -Alkoholderivat dagegen langsamer abgebaut (Abb. 9 F).

Beim Vergleich des Einflusses des Äthoxyierungsgrades zeigte ein Fettalkoholpolyglykoläther mit 10 ÄO-Gruppen am Anfang des Abbaus eine raschere Abnahme als ein solcher mit 25 ÄO-Gruppen. Nach einigen Tagen aber war der Abbau der Verbindung mit 25 ÄO-Gruppen vollständiger, was zweifellos auf den relativ kleineren Fettalkoholanteil zurückzuführen ist.

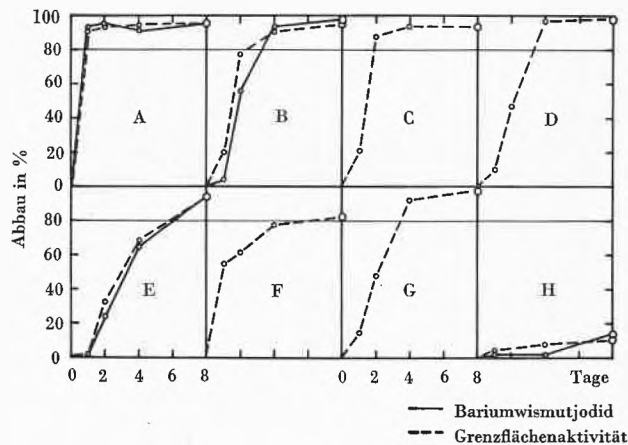


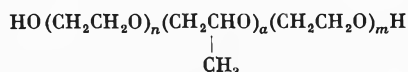
Abb. 9 Abbau von aliphatischen nichtionogenen Tensiden

- A: Polyglykoläther (400)-Monolaurat
 B: C_{10/12}-Alkohol mit 8 ÄO
 C: C_{10/12}-Alkohol mit 11 ÄO
 D: C_{10/12}-Alkohol mit 25 ÄO
 E: C_{10/12}-Alkohol mit 7 ÄO + 4 PO
 F: Talgalkoholpolyglykoläther mit 10 ÄO
 G: „ „ mit 25 ÄO
 H: Polypropylen glykol-Polyäthylenglykoläther (MG: 1750; 10 ÄO)

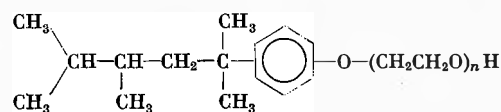
Ein C_{10/12}-Alkohol mit 7 ÄO-Gruppen und zusätzlich 4 PO-Gruppen (Propylenoxid) wurde vergleichsweise etwas langsamer abgebaut (Abb. 9 E).

Geradkettige Fettalkohole verschiedener Äthoxylierung weisen, wegen der leichten Abbaubarkeit des Fettanteils, alle eine gute primäre Abbaubarkeit auf.

Schwer abbaubar war ein Polypropylen glykol-Polyäthylenglykoläther (Abb. 9 H) folgender Struktur:



Aromatische Verbindungen: Der *iso*-Nonylphenolpolyglykoläther stellt das am meisten verwendete nichtionogene Tensid dar. Die Hydrophobenstruktur dieser Verbindung weist mit den verzweigten Kohlenstoffgruppierungen die charakteristischen Merkmale einer Substanz auf, die dem oxydativen Abbau schwer zugänglich ist.



Beispiel eines Isomeren des *iso*-Nonylphenolpolyglykoläthers

Vergleicht man in Abb. 10 das Abbauverhalten von Nonylphenolpolyglykoläthern, so fällt der unterschiedliche Kurvenverlauf bei verschiedenen Äthoxyierungsgraden auf.

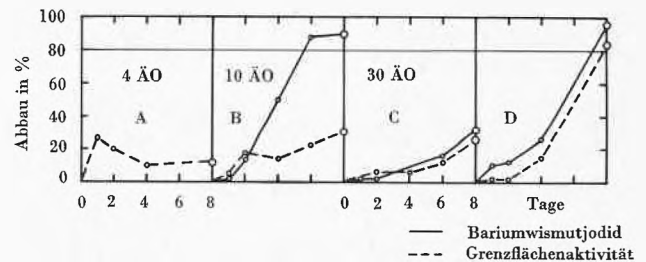


Abb. 10. Abbau von Alkylphenolpolyglykoläthern

- A: *iso*-Nonylphenolpolyglykoläther mit 4 ÄO
 B: „ „ mit 10 ÄO
 C: „ „ mit 30 ÄO
 D: geradkettiger C₈, C₉, C₁₀-Alkylphenolpolyglykoläther mit 9 ÄO

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß Nonylphenolpolyglykoläther in wässrigen Lösungen, je nach Äthoxyierungsgrad, von der Temperatur abhängige Trübungspunkte aufweisen. Der Trübungspunkt eines *iso*-Nonylphenols liegt mit 10 ÄO-Gruppen bei etwa 60°C, mit 9 ÄO bei etwa 40°C, mit 8 ÄO bei etwa 15°C und mit 7,7 ÄO bei etwa 5°C. Die Trübungspunkte sind auch stark vom hydrophoben Molekülanteil abhängig. Es wurden nun Abbauversuche mit Nonylphenolen, die 4, 10 und 30 ÄO-Gruppen enthielten, durchgeführt.

Bei Nonylphenol mit durchschnittlich 4 ÄO-Gruppen genügte der Grad der Hydratisierung nicht, um die Verbindung wasserlöslich zu machen; sie blieb in wässriger Lösung dispergiert und ist schwer abbaubar (Abb. 10 A).

Bei einem für praktische Zwecke oft gebrauchten Nonylphenol mit 10 ÄO-Gruppen wurde ein unterschiedlicher Abbauverlauf beim chemischen Nachweis mit der Bariumwismutjodidmethode und der Grenzflächenaktivität festgestellt (Abb. 10 B).

Die Erklärung dafür ist die folgende: Da Nonylphenolpolyglykoläther einen schwer abbaubaren hydrophoben Teil aufweisen, erfolgen Veränderungen der Tensidmoleküle durch Hydrolyse der Polyglykoläthergruppe und Abspaltung von Äthylenglykol. Nonylphenolpolyglykoläther mit weniger als etwa 6 ÄO-Gruppen jedoch werden mit der Bariumwismutjodidmethode, wie in Abb. 11 dargestellt wird, nicht mehr erfaßt.

Bei der hydrolytischen Polyglykolätherverkürzung geht die Nachweisbarkeit mit dieser Methode verloren, und es wird ein Abbau indiziert. Eine solche hydrolytische Veränderung kann mit Nonylphenolen mit 8 oder 10 ÄO-Gruppen, wie sie beispielsweise in OECD-Ringversuchen benutzt worden sind, relativ rasch erfolgen und eine genügende bis gute primäre Abbaubarkeit indizieren.

Bei einem höher äthoxylierten Nonylphenol mit 30 ÄO-Gruppen wurde der gleiche Abbauverlauf mit der chemischen Nachweismethode von Wickbold und der Grenz-

flächenaktivität festgestellt; mit beiden Nachweismethoden ist die Substanz als schwer abbaubar zu beurteilen (Abb. 10C).

Der oxydative und hydrolytische Abbau von Nonylphenolpolyglykoläthern wird durch Adaptation der Mikroorganismen und ihrer Enzymsysteme sowie durch die

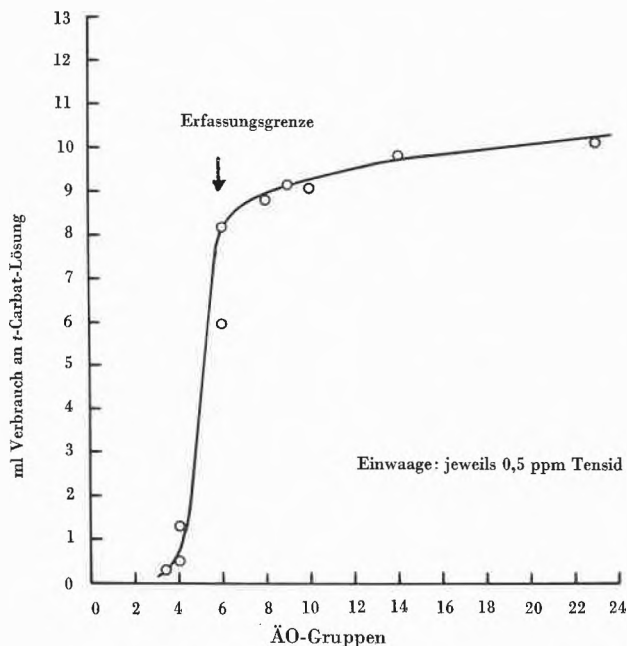


Abb. 11. Nachweis und Erfassungsgrenze von Nonylphenolpolyglykoläthern mit verschiedener Anzahl ÄO-Gruppen mit der Bariumwismutjodidmethode (nach Wickbold)

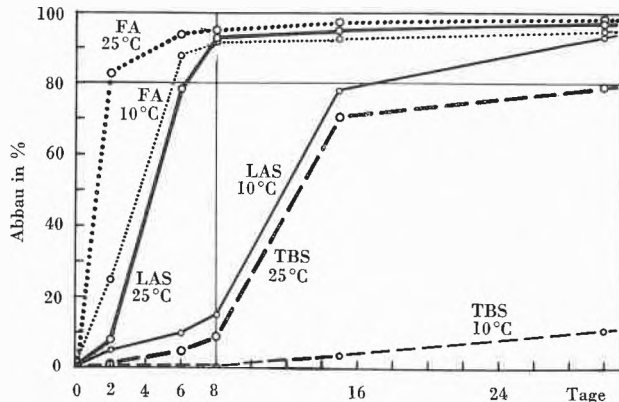


Abb. 12. Biologischer Abbau bei 10°C und 25°C

FA: C_{12-15} -Fettalkoholpolyglykoläther mit 9 ÄO-Gruppen

LAS: lineares Alkylbenzolsulfonat (OECD-Standard)

TBS: verzweigtes Tetrapropylenbenzolsulfonat

Abbaubedingungen

Testmethode: statistischer Vortest (EMPA-Test, vgl. Tabelle 3)

Anfangskonzentration des Tensides: 5 ppm

Nährlösung: rein mineralische Nährlösung (BSB-Verdünnungswasser)

Beimpfung: frisches Abwasser (1 ml pro Liter Nährlösung)

Temperatur: 10° und 25°C

Nachweis des Primärabbaus:

LAS und TBS: mit Methylenblau

FA: Bariumwismutjodid nach Ausblasen

im biologischen System anwesenden organischen Nährstoffe (Co-oxydation) in der Geschwindigkeit beeinflusst. Nonylphenolpolyglykoläther vermögen allein den Zellstoffwechsel, als schwer abbaubare Substanzen, nur schlecht zu unterhalten.

In Abb. 10D wird das Abbauverhalten eines *geradkettigen Alkylphenolpolyglykoläthers*, der als Ersatz für die schwer abbaubaren Nonylphenolpolyglykoläther in Betracht gezogen wurde, jedoch heute keine praktische Bedeutung hat, gezeigt. Nach anfänglich geringen Veränderungen zeigt die Substanz eine mit dem weichen OECD-Standard vergleichbare Abbaubarkeit.

5.3 Temperatureinflüsse auf den Abbau

Da im Abwasser üblicherweise tiefere Temperaturen als die in Laboruntersuchungen eingehaltenen 25°C herrschen, wurde das Abbauverhalten anionaktiver und nichtionogener Tenside bei einer Temperatur von 10°C studiert. In Abb. 12 wird der Temperatureinfluß auf den Abbau des harten und weichen OECD-Standards sowie eines Fettalkoholpolyglykoläthers dargestellt. Man erkennt – wie zu erwarten – bei der tieferen Temperatur eine Verlangsamung des Abbaus.

6. Praktische Auswirkungen

Wie dargelegt, hängt die biologische Abbaubarkeit von Tensiden vorwiegend von der Struktur des hydrophoben Molekülanteils ab; sie verschlechtert sich von geradkettigen aliphatischen Strukturen zu Verbindungen mit aromatischen Ringen und verzweigten Kohlenwasserstoffketten. Die *Rangordnung* läßt sich sowohl aufgrund des *primären Abbaus*, mit analytisch-chemischen Methoden und Grenzflächenaktivität nachweisen als auch durch Ermittlung des *biochemischen Sauerstoffbedarfs*, vor allem aber durch das *Verhalten von Tensiden im praktischen Einsatz* und *Untersuchungen an Gewässern* erkennen.

Da das biologische Abbauverhalten von Tensiden und auch die im Großeinsatz stehenden Verbindungen bekannt sind, läßt sich die Detergentsituation überblicken. Der größte Anteil der Tensidproduktion wird in Waschmitteln eingesetzt, in denen üblicherweise 10 bis 20% synthetische grenzflächenaktive Verbindungen enthalten sind. Es handelt sich um Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenolpolyglykoläther sowie die aliphatischen Alkylsulfate, Alkylsulfonate und Alkylpolyglykoläther. Die übrigen Tenside sind ökologisch weniger relevant.

In der Praxis findet man im Einlauf von *Abwasserreinigungsanlagen* mit vorwiegend häuslichen Abwässern Tensidgehalte im Bereich von 1 ppm, teilweise bis zu 10 ppm. Der biologische Abbau in den Anlagen liegt üblicherweise bei Tensiden bei 75 bis 95% Primärabbau und hängt selbstverständlich von der Leistungsfähigkeit und den Betriebsbedingungen der Abwasserreinigungsanlage ab.

Bei den synthetischen grenzflächenaktiven Verbindungen, welche die Abwasserreinigungsanlage teilweise

passieren, handelt es sich um Alkylbenzolsulfonate und Alkylphenolpolyglykoläther, während Alkylderivate kaum mehr nachgewiesen werden können.

Die refraktären Tensidanteile können in die Gewässer gelangen. Sie sind in Flüssen, besonders im Einzugsbereich und in Gebieten hoher Bevölkerungsdichte, mit den erwähnten analytisch-chemischen Nachweismethoden zu erfassen. Beispielsweise wurden im Rhein bei Düsseldorf in den Monaten April bis September 1972 im Mittel 0,35 mg/l anionaktive (mit Methylenblau) und 0,036 mg/l nichtionogene Tenside (mit Bariumwismutjodid)¹³ und in der Lippe, kurz vor dem Eintritt in den Rhein, meistens im Bereich von 0,1 bis 0,3 mg/l anionaktive und 0,02 bis 0,06 mg/l nichtionogene Tenside¹⁴ nachgewiesen.

Auch wenn diese Mengen nach den bisher vorliegenden Daten keine Gefahr für die Organismen der biologischen Selbstreinigung erwarten lassen, noch eine Anreicherung in der Nahrungskette stattfindet und die Konzentrationen, bei denen Schädwirkungen in Laboratoriumsuntersuchungen festgestellt wurden, weit oberhalb der gefundenen Gehalte liegen¹⁵, so ist doch die Tatsache zu berücksichtigen, daß diese Substanzen in nachweisbaren Mengen in natürlichen Gewässern vorhanden sein können.

Was die Schaumbildung durch Detergentien in Gewässern betrifft, so treten Blasen auf der Wasseroberfläche bei einer Oberflächenspannung von etwa 55 dyn/cm auf. Wie aus Abb. 1 zu erkennen ist, entspricht das etwa 2 bis 3 ppm Tensid. In Gegenwart anderer Verunreinigungen im Wasser können sich bei diesen Tensidkonzentrationen Schaumbrocken bilden. Beim Eintragen von Luft in Wasser, kann, verursacht durch Ausschäumeffekte, geringe Schaumbildung schon beim Vorhandensein von nur 0,1 bis 0,2 ppm Tensid beobachtet werden.

Die relative Unverträglichkeit von Fischen gegenüber Tensiden beruht gemäß den Untersuchungen von Bock¹¹ auf einer Zerstörung des respiratorischen Epithels an den Kiemen. Diese tritt allgemein bei Tensidkonzentrationen ein, die zu einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung auf Werte um 50 dyn/cm führt (vgl. Abb. 1). Die hierfür erforderlichen Konzentrationen sind für jedes Produkt charakteristisch. Auch von andern Autoren¹⁶ durchgeführte Toxizitätsteste an Fischen ergaben bei den technisch wichtigen Tensiden letale Konzentrationen, die hauptsächlich im Bereich von 2 bis 6 ppm lagen. Bei Verabreichungen in den Magen-Darm-Kanal wurden höhere Konzentrationen ohne Schädigung ertragen¹¹.

Hinsichtlich der Einwirkung auf den Menschen ist festzustellen, daß die heute gebräuchlichen Tenside *human-toxikologisch* unbedenklich sind¹⁶.

Im Zusammenhang mit den geringen Mengen refraktärer Alkylarylderivate in Gewässern stellt sich die Fra-

ge, ob nicht doch vermehrt zum Einsatz von besser abbaubaren, aliphatischen Alkylderivaten, wie Alkylsulfonate und Alkylpolyglykoläthern, übergegangen werden sollte. Der Spielraum für die technisch möglichen einzusetzenden Tenside wäre dann, obwohl noch zahlreiche Variationen möglich sind, geringer. Mit dem Einsatz dieser Verbindungsklassen, der tatsächlich teilweise schon erfolgt ist, wäre allerdings die *Endstation* erreicht, denn andere, noch besser abbaubare Tensidstrukturen stehen nicht zur Verfügung und sind, wenn die zum Waschen und Reinigen notwendigen grenzflächenaktiven Eigenschaften beibehalten werden sollen, heute noch kaum denkbar.

Literatur

- 1 Bundesgesetzblatt, Teil I, 49 (1962) 698-706, Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln.
- 2 Accord européen sur la limitation de l'emploi de certains détergents dans les produits de lavage et de nettoyage, Conseil de l'Europe, Octobre 1968, Série 64.
- 3 Amtsblatt der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaften, Vorschlag einer Richtlinie über Detergentien Nr. C 90/28-40 (Juni 1971).
- 4 Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OECD), Détermination de la biodégradabilité des agents de surface synthétique anioniques, rue André-Pascal, Paris 16^e, 1970.
- 5 Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln, EMPA, St. Gallen, Oktober 1966.
- 6 Soap and Detergent Association, Sub-Committee of Biodegradation, Test Methods, A Procedure and Standards for the Determination of the Biodegradation of Alkyl Benzene Sulfonate and Linear Alkylate Sulfonate, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 42 (1965) 486.
- 7 R. D. Swisher, *Surfactant Biodegradation*, Verlag Marcel Dekker Inc., New York 1970.
- 8 W. K. Fischer, Die Prüfung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit nichtionischer Detergentien, *Tenside* 8 (1971) 177-82, 182-8. - W. K. Fischer, Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und biologischer Abbaubarkeit bei nichtionogenen Tensiden; Chemie, physikalische Chemie und Anwendungstechnik der grenzflächenaktiven Stoffe, *CID-Kongreß, Zürich 1972, Band III*, Sektion C, S. 735-52, Verlag Hanser, München 1973.
- 9 R. Wickbold, Zur Bestimmung nichtionischer Tenside in Fluß- und Abwasser, *Tenside* 9 (1972) 173-7.
- 10 R. L. Huddleston und R. C. Allred, Determination of Nonionic Surfactant Biodegradability, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 42 (1965) 983-6.
- 11 K. J. Bock, Über die Wirkung von Waschrohstoffen auf Fische, *Arch. Fischereiwiss.* 17 (1966) 68-77.
- 12 Q. W. Osburn und J. H. Benedict, Polyethoxylated Alkyl Phenols, Relationship of Structure to Biodegradation Mechanism, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 43 (1966) 141.
- 13 P. Gerike und R. Schmid, Bestimmung von nichtionischen Tensiden mit der Wickbold-Methode in biologischen Abbaueversuchen und im Flußwasser, *Tenside-Detergents* 10 (1973) 186-9.
- 14 K. J. Bock, Anionische und nichtionische Tenside in Kläranlagen und Flüssen, *Tenside-Detergents* 10 (1973) 178.
- 15 W. Janicke, *Bundesgesundheitsblatt* 16 (1973) 242, 258.
- 16 P. Berth, W. K. Fischer und C. Gloxhuber, Die Waschmittelentwicklung unter Berücksichtigung humantoxikologischer und ökologischer Anforderungen, *Tenside-Detergents* 9 (1972) 260-6.



Waschmittelphosphate, pro und contra

Von P. Fink*

1. Aufgabe der Phosphate in Waschmitteln

Moderne Waschmittel, wie sie durch die allgemeine Einführung des Waschautomaten und die breite Palette an Faserstoffen natürlicher und synthetischer Herkunft geprägt wurden, sind heute ohne synthetische Tenside und polymere Phosphate gar nicht mehr denkbar. Natriumtriphosphat – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – hat dabei als sogenannter Builder ganz bestimmte Funktionen zu übernehmen, die sich kurz wie folgt zusammenfassen lassen:

- *Komplexe Bindung der Härtebildner* des Wassers, d. h. der Calcium- und Magnesium-Ionen. Die moderne Waschtechnik arbeitet nach einem Einstufenverfahren, d. h. Wäsche – Wasser – Waschmittel werden gleichzeitig zugegeben und dann auf die nötige Temperatur gebracht. Ein solches Arbeiten erfordert, daß die Härtebildner des Wassers komplex gebunden werden und nicht ausfallen dürfen. Die zu Großmutters Zeiten verwendete Ausfällung der Härtebildner durch Soda vor Zugabe der Wäsche zur Waschflotte ist nach diesem Verfahren nicht mehr zweckmäßig. – Die Eliminierung der Härtebildner des Wassers ist für einen befriedigenden Ausfall der Wäsche unbedingt notwendig, da sonst durch Kalkablagerungen die Wäsche einen harten Griff erhält und Schmutzteile in die Inkrustierung eingeschlossen werden sowie das Saugvermögen herabgesetzt werden kann.
- Triphosphat hat sich ferner als günstiger Partner für viele Tenside erwiesen, indem sie im Sinne eines *synergetischen Effektes* die Wirkung der Tenside steigern.
- Auch der Schmutz kann metallhaltige Partikel enthalten, die vom Triphosphat aufgebrochen werden. Es geht dabei vor allem um Calcium-, Magnesium- oder Eisenverbindungen, die durch das Triphosphat angegriffen und damit einer Dispergierung in der Waschflotte zugänglich gemacht werden. In diesem Sinne kann den Triphosphaten eine *Waschwirkung* zugeschrieben werden.
- Schließlich haben Versuche gezeigt, daß die Phosphate auch das *Schmutztragevermögen* verbessern und damit eine Redeposition des Schmutzes auf der Wäsche verhindern.

* Prof. Dr. P. Fink, Direktor der EMPA St. Gallen

Zu diesen günstigen Eigenschaften kommt noch dazu, daß Natriumtriphosphat sowie dessen Hydrolyseprodukte vollständig ungiftig sind und sich im allgemeinen gegenüber den Bestandteilen der Waschautomaten sowie den Textilfasern als inert erweisen. Im allgemeinen darf auch gesagt werden, daß durch das Natriumtriphosphat Textilfärbungen kaum beeinflusst werden. Schließlich kommt noch dazu, daß vom rein waschtechnischen Standpunkt aus sich eine Unter- oder Überdosierung nicht sofort nachteilig auswirkt, d. h. daß in der Dosierung eine entsprechende Elastizität vorhanden ist. All diese verschiedenen Eigenschaften haben natürlich dazu geführt, daß Natriumtriphosphat einen festen Platz in jedem sogenannten Voll- oder Kochwaschmittel für das Einlaugen- oder Zweilaugenverfahren einnimmt. Für die Haushaltautomatenwäsche waren die Phosphate ganz einfach unentbehrlich. Sie bilden den idealen Bestandteil eines Waschmittels. Leider mußte dann aber von der Gewässerschutzseite aus der Mahnfinger bezüglich der Verwendung der Waschmittelphosphate erhoben werden, und damit begann eigentlich auch die Diskussion über das *Phosphatproblem*.

2. Die Suche nach der minimal erforderlichen Phosphatmenge

Wurde vielleicht anfänglich zur Ausnützung der guten Eigenschaften der Waschmittelphosphate eher freizügig dosiert, so stellte der Gewässerschutz die Forderung auf, mit der Dosierung der Phosphate möglichst haushälterisch umzugehen und für die Zukunft nach einem etwa gleich idealen Austauschstoff für die Phosphate zu suchen. Die Frage nach der untern Grenze der für einen Waschprozeß erforderlichen Phosphatmenge wurde daher in den letzten Jahren eifrig diskutiert. Geht man von der Aufgabe der Phosphate aus, die Härte des Wassers auszuschalten, so stellt man bald fest, daß in einem Waschprozeß auch noch durch die Wäsche beträchtliche Mengen Härtebildner eingebracht werden, so daß nicht nur von der Wasserhärte des Gebrauchswassers aus entsprechende Berechnungen angestellt werden dürfen. Bei der *Berechnung der totalen Wasserhärte* in einem Waschsysteem sind die nachstehenden Beiträge an die totale Wasserhärte zu berücksichtigen:

- *Härte des Gebrauchswassers*: In der Schweiz haben wir stark schwankende Wasserhärten, die es verunmöglichen, die Waschmittel auf bestimmte Regionen bezüglich der enthärtenden Wirkung einzustellen. Je nachdem, ob Seewasser oder Quellwasser verwendet wird, können in ein und demselben Ort ganz beträchtliche Unterschiede vorhanden sein. So liegen etwa die Wasserhärten in der Stadt St. Gallen zwischen 15 und 40° französischer Härte (f.H.). Man rechnet damit, daß bei einer Einstellung der Dosierung eines Waschmittels auf 25° f.H. ungefähr 60 bis 70% der schweizerischen Bevölkerung erfaßt werden, während bei einer Einstellung auf 30° f.H. ungefähr 80% der Bevölkerung abgedeckt werden.
- *Mit der Wäsche eingebrachte Härtebildner*: Die Wäsche kann nicht nur vom Schmutz oder vom Gebrauch her Härtebildner ins Waschsystem hineinbringen, sondern auch vom vorhergehenden Spülprozeß. Schließlich wirken vor allem Cellulosefasern als eine Art Ionenaustauscher für die Härtebildner. Man rechnet, daß vom letzten Spülwasser ungefähr eine Aufhärtung um 20% erfolgt. Die nasse Wäsche enthält pro 1 kg Wäsche ungefähr 1 kg Wasser, das beim Wäschetrocknen Härtebildner auf der Wäsche zurückläßt. Vom Gebrauch her ist die Beladung mit Härtebildner unterschiedlich, z.B. wird ein Handtuch durch das öftere Abtrocknen und die damit verbundene Wasseraufnahme wesentlich mehr Härtebildner enthalten als etwa ein Bettuch. Schließlich wurde bereits auf die im Schmutz enthaltenen Härtebildner hingewiesen. Die Literatur nennt hier etwa Werte von 0,3 g pro 1 kg Wäsche.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß bei den relativ kurzen Flottenverhältnissen (1 : 5 bis 1 : 6), wie wir sie in unsern Waschautomaten kennen, die Verhältnisse anders liegen, als wenn bei sehr großen Flottenverhältnissen gearbeitet wird. Zudem spielt es eine Rolle, ob wir eine Kochwäsche durchführen oder bei tieferer Temperatur waschen. Dieser Hinweis ist sicher wichtig, da er zeigt, daß unsere schweizerischen Verhältnisse z.B. nicht einfach mit jenen in den angelsächsischen Ländern, insbesondere in den USA, verglichen werden dürfen.

In Zusammenhang mit der Berechnung der minimalen Menge an Waschmittelposphaten ist noch zu berücksichtigen, daß auch produktions- und waschtechnische Faktoren mitspielen. So wird etwa beim Sprühen des Waschmittels das Natriumtriphosphat teilweise hydrolysiert, vor allem zum Natriumpyrophosphat. Untersuchungen haben gezeigt, daß je nach Sprühverfahren bis zu 20% hydrolysieren können.

Die Komplexbildung der Härtebildner ist zudem eine Gleichgewichtsreaktion, d.h. sie verläuft nicht nur in Richtung der Komplexbildung, und es wird angenommen, daß etwa bei stöchiometrischen Verhältnissen in einem Wasser von 10° f.H. immer noch etwa 0,3° f.H. in

Form freier Calcium-Ionen vorhanden sind. Eine Hydrolyse tritt natürlich auch während des Kochprozesses beim Waschen ein, und schließlich ist etwas freies Triphosphat zur Unterstützung der Waschwirkung notwendig.

Beim Einlaugenverfahren müssen all diese Faktoren in Rechnung gestellt werden, während beim in der Schweiz oft üblichen Zweilaugenverfahren mit Vorwaschen und Klarwaschen natürlich beim zweiten Waschgang die von der Wäsche eingebrachte Härte nicht nochmals in Rechnung gestellt werden muß. Meistens wird jedoch so vorgegangen, daß in beiden Waschgängen ungefähr gleich dosiert wird, d.h. es wird mit Unterdosierung vorgewaschen und mit einer gewissen Überdosierung klar gewaschen. Auch ist in diesem Zusammenhang festzuhalten, daß die Wäsche noch beträchtliche Mengen Vorwaschlauge enthält, wenn sie zur Klarwäsche kommt, so daß für die Klarwäsche von frischem Gebrauchswasser nicht mehr die fünffache Menge des Wäschegewichtes zugesetzt werden muß.

3. Abwasserbelastung durch die Phosphate: Eutrophierung

Als Grundlage für die Beurteilung der Belastung eines Gewässers kann die Wechselwirkung von Photosynthese und Respiration in einem Biosystem genommen werden. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß mit Hilfe der Lichtenergie und in Anwesenheit von anorganischen Düngstoffen eine Photosynthese von organischem Material stattfinden kann. In unsern stehenden Gewässern führt diese Photosynthese meistens zu einem übergroßen Algenwachstum. Auf der andern Seite bewirkt der respiratorische Abbau von organischer Materie eine Mineralisierung der organischen Substanzen. Die Photosynthese bedarf der Energie und kann CO₂ in organisches Material umwandeln, wobei auch Sauerstoff frei wird, während beim respiratorischen Abbau gerade gegenläufige Verhältnisse vorhanden sind. P- und R-Prozeß sollten im Idealfall in einem Gleichgewicht sein. Übermäßige Zufuhr von organischen Nährstoffen oder anorganischen Düngstoffen kann jedoch dieses Gleichgewicht stören. Andererseits kann auch durch physikalische Trennung der P- und R-Organismen eine solche Störung auftreten; z.B. sind in stehenden Gewässern die Algen nur in der obersten lichtdurchlässigen Schicht photochemisch wirksam. Sinken diese P-Organismen ab, so werden sie in den tieferen, lichtundurchlässigen Schichten respiratorisch abgebaut; es entsteht ein Ungleichgewicht, d.h. oben ist ein Sauerstoffüberschuß und unten ein Sauerstoffdefizit.

Eutrophierung der Seen

Im Zusammenhang mit dem Phosphatgehalt der Waschmittel wird oft von der Gefahr der Eutrophierung der Seen gesprochen. Ein oligotropher nährstoffarmer See wird durch Düngung eutroph (nährstoffreich). Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, benötigt die Photosynthese als Düngstoffe Stickstoff- und Phosphorverbindungen sowie

auch einige Spurenelemente. Entscheidend für den Grad des Algenwachstums ist dabei immer jener Nährstoff, der im Minimum vorliegt. Bei unsern schweizerischen Seen ist dieser Minimumnährstoff meistens Phosphor, während etwa in küstennahen Gewässern oft Stickstoff Minimumnährstoff ist. Aus diesen Unterschieden ist es auch erklärlich, weshalb bei wissenschaftlichen Untersuchungen das eine Mal Phosphor- und das andere Mal Stickstoffverbindungen als die kritischen Minimumnährstoffe genannt werden.

Bei stehenden Gewässern besteht die bereits erwähnte Gefahr der vertikalen Trennung von P- und R-Aktivitäten, d.h. das Absinken der Algen und der Mineralisierung in den tiefern Bereich des Sees, was mit einer Verarmung dieser Regionen an Sauerstoff verbunden ist. Es wird auch dadurch das organische Material angereichert, was dann schließlich zu einer Verlandung des Sees führen kann.

Nach Professor Stumm von der EAWAG wird bei Algen die stöchiometrische Relation Kohlenstoff zu Stickstoff zu Phosphor = 106 : 16 : 1 gefunden; daraus läßt sich errechnen, daß 1 mg Phosphor etwa 100 mg Algen (Trockensubstanz) in einem Zyklus zu bilden vermag. Diese Algen benötigen nach dem Absinken für die Mineralisation etwa 140 mg Sauerstoff. Bringt nun ein Abwasser 20 bis 100 mg organisches Material im Liter und 3 bis 8 mg Phosphor im Liter, so kann sich durch Photosynthese aufgrund des Phosphorgehaltes 300 bis 800 mg zusätzliche organische Substanz pro Liter bilden. Es kann also durch die Photosynthese eine recht starke zusätzliche Belastung unserer Gewässer an organischer Substanz entstehen.

Die biologischen Stufen unserer Kläranlagen eliminieren zu 70 bis 90% die organische Substanz durch biologischen Abbau. Es werden dort die zur Eutrophierung führenden Düngstoffe nur 30 bis 50% eliminiert.

4. Wege zur Lösung des Problems

Im Prinzip gibt es zwei Wege, dem Problem beizukommen. Eine besteht darin, daß die Phosphate in den Waschmitteln ersetzt werden. Die Suche nach *Ersatzstoffen* hat bereits intensiv eingesetzt, und im Moment steht NTA (Nitrilotriacetat) eindeutig im Vordergrund.

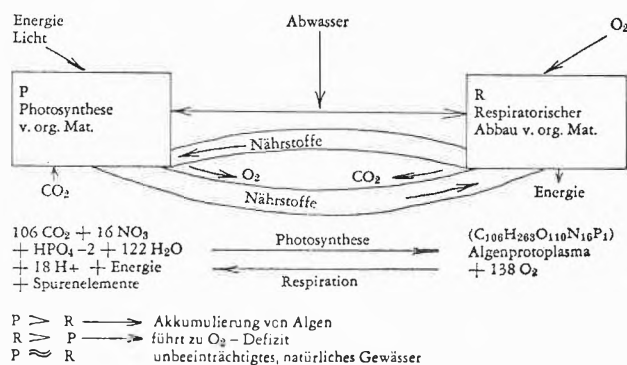


Abb. 1. Wechselwirkung Photosynthese-Respiration (nach Stumm)

Ein Ersatzstoff sollte natürlich alle günstigen Eigenschaften des Natriumtriphosphats aufweisen, d.h. insbesondere gute komplexbildende Eigenschaften haben. Daneben darf er aber nicht toxisch sein und die Gewässer in irgendeiner andern Richtung belasten. Beim NTA stehen diese Fragen zur Zeit immer noch in Diskussion; insbesondere handelt es sich um die Frage der biologischen Abbaubarkeit und wie weit eine Trinkwasserverunreinigung möglich ist. Vor allem gereicht auch die äußerst starke komplexbildende Eigenschaft des NTA nicht nur zum Vorteil, da auch befürchtet werden muß, daß Schwermetallchelate gebildet werden, die eine eindeutige Trinkwassergefährdung darstellen.

Ideale Ersatzstoffe wären natürlich nicht nur phosphorfrei, sondern auch frei von Stickstoff. Ein weiteres Kriterium ist, daß sie in alkalischem Bereich wirksam sind, da man sich heute eine Wäsche im sauren Bereich kaum vorstellen kann. Dies stellt etwa ein Handicap der Citrate dar, die ebenfalls in diesem Zusammenhang schon zur Diskussion gestellt wurden.

Die andere Alternative der Lösung des Phosphatproblems besteht in der Forderung nach der konsequenten Einführung der *dritten, chemischen Stufe* bei der Abwasserbehandlung. Die Phosphatfällung wird in diesem Falle mit Aluminium- oder Eisensalzen vorgenommen, wobei im allgemeinen Metallhydroxophosphate ausfallen, die beim Ausflocken auch noch andere Schadstoffe, wie etwa Viren und Bakterien sowie Schwermetalle, mitreißen. Die Fällung mit diesen Aluminium- und Eisensalzen liegen bezüglich des pH-Wertes recht günstig, während Fällmethoden mit Calcium- und Magnesiumverbindungen den Nachteil aufweisen, daß sie in relativ alkalischem Bereich vorgenommen werden müssen. Der Phosphatgehalt läßt sich auf diese Art und Weise um etwa 85 bis 90% reduzieren. Selbstverständlich stellt sich auch hier wieder die Frage nach der Weiterverwertung des Schlammes. Es sind heute verschiedene Systeme in Anwendung, nämlich die *Direktfällung*, die anstelle einer biologischen Stufe durch Fällung die Reinigung vornimmt, sowie eine chemische Fällung in *Kombination* mit der mechanischen und biologischen Stufe, die als Vor-, Simultan- oder Nachfällung vorgenommen werden kann.

Die Problematik, die heute vor allem auch diskutiert wird, liegt etwa so, daß man sich fragt, welcher der beiden Wege für die Zukunft der richtige sei. Vermutlich wird die Lösung darin liegen, daß man auf beiden Wegen vorwärtsgehen muß, d.h. sowohl nach geeigneten Ersatzstoffen für die Waschmittelphosphate forschen als auch die Einführung der dritten Reinigungsstufe fördern muß.

5. Was wird heute bereits getan?

Sowohl die Waschmittelindustrie als die Behörden haben verschiedenes unternommen, um die Gefahr einer Eutrophierung durch die Waschmittelphosphate zu bekämpfen. In den Vereinigten Staaten und Kanada wurde teil-

weise die Verwendung von Phosphaten verboten. 1974 waren in den Staaten New York und Indiana sowie in 13 Städten die Phosphate verboten, was ungefähr 25 Millionen Einwohner oder etwas mehr als 10% der Gesamtbevölkerung betrifft (siehe *Seifen – Öle – Fette – Wäsche* 100 [1974] Nr.15/16). Die Angaben aus der Fachliteratur, welche die Verhältnisse in den USA und in Kanada betreffen, sind aber recht unterschiedlich, so daß angenommen werden muß, daß auch dort noch nach einer besseren Lösung als dem generellen Verbot der Phosphate gesucht wird. Zudem ist zu beachten, daß die Waschprozesse in den USA nicht mit den unsern in der Schweiz zu vergleichen sind.

In Deutschland hat das Parlament im Jahre 1974 den Entwurf eines Gesetzes über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln diskutiert. Darin werden Vorschriften über die Zusammensetzung von Waschmitteln gemacht und auch die Phosphate einer Beschränkung unterworfen. Es ist anzunehmen, daß analoge Gesetzgebungen mit der Zeit auch in andern Ländern, vor allem der EG, geschaffen werden.

In der Schweiz wurde die Frage der Beschränkung der Phosphate ebenfalls eingehend diskutiert, und es bestünden aufgrund des Gewässerschutzgesetzes Möglichkeiten, gesetzliche Vorschriften zu erlassen. Die schweizerischen Waschmittelfabrikanten haben sich aber bemüht, eine *freiwillige Vereinbarung* zu schaffen. Es ist zu hoffen, daß diese freiwillige Vereinbarung in allernächster Zeit definitiv eingeführt werden kann. Dies erlaubt auch dem Gesetzgeber, die weitere technische Entwicklung noch abzuwarten, bevor definitiv gesetzliche Gren-

zen festgelegt werden. Im Rahmen der freiwilligen Vereinbarung wurde eine Bezugswasserhärte des Gebrauchswassers von 25 °f. H. angenommen, und vorgesehen, daß für weicherer Wasser und für härteres Wasser entsprechende Dosierungsanpassungen vorgenommen werden können. Es wurde auch der Grundsatz aufgestellt, daß nicht der Gehalt an Waschmittelphosphaten des Produktes, sondern die bei der Anwendung in das Wasser gelangende Phosphatmenge festgelegt werden muß. Zudem war es notwendig, für das Einlaugen- und Zweilaugenverfahren spezielle Dosierungen festzulegen. Die Vereinbarung ist in der Tabelle 1 kurz dargelegt.

Tabelle 1. Dosierung der Waschmittelphosphate (Vorschlag der schweizerischen Waschmittelindustrie)

Wasserhärte in ° f. H.	g/l Triphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$)	
	Einlaugenverfahren	Zweilaugenverfahren
Weich 0–15 °f. H.	2,00	1,20
Mittel 15–25 °f. H.	2,50	1,67
Hart über 25 °f. H.	3,00	2,15

In letzter Zeit ist viel auf dem Gebiete der Waschmittelphosphate gearbeitet worden, um einen tragbaren Kompromiß zwischen den Anforderungen des Gewässerschutzes und jenen der Automatenwäsche zu finden. Die Lösung ist sicher noch nicht endgültig. Als Fortschritt darf aber ganz sicher betrachtet werden, daß man sich auf beiden Seiten der Vielschichtigkeit der Problematik bewußt geworden ist und gemeinsam nach einer Lösung suchen will.

Wirtschaft

Ungewisse Beschäftigungsaussichten für die chemische Industrie

In Anbetracht der Hochkonjunktur haben die Wirtschaftsjournalisten den vierteljährlichen Erhebungen des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit über die Lage in der Industrie bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Dies dürfte sich fortan ändern, geben doch die Zahlen des BIGA regelmäßig Auskunft über die Beschäftigungsaussichten, wie sie die einzelnen Industriezweige für die unmittelbare Zukunft beurteilen. So ist in bezug auf die chemische Industrie beispielsweise daraus ersichtlich, in welchem Maße die Unternehmensleiter beim Stellen ihrer Prognosen sich nuancierter ausdrücken und zurückhaltender geworden sind. Der Optimismus hatte seinen Höhepunkt im dritten Quartal 1973 erreicht, als 59,8% der befragten Unternehmen (mit zusammen 88,9% der im Sektor Chemie tätigen Arbeiterschaft) die Beschäftigungsaussichten als «gut» betrachteten – eine Schätzung, die allerdings in den folgenden Monaten gedämpft wurde. Im 4. Quartal 1973 waren es nur mehr 52% der Unternehmen (81,9% der Arbeiterschaft), die sich weithin optimistisch zeigten, und im

3. Quartal 1974 ging dieser Anteil nochmals sehr stark zurück, schätzten doch nur noch 32,9% der Unternehmen (mit 75,9% der Arbeiterschaft) die Beschäftigungsaussichten für die nahe Zukunft als «gut».

Die Entwicklung in den übrigen «Schätzungskategorien» ergibt folgendes Bild: Im 3. Quartal 1974 erachteten 39,5% der Unternehmen (mit 19,9% der Arbeiterschaft) die kurzfristigen Beschäftigungsaussichten als «befriedigend» (gegenüber 30,3% – 9,6% in der Vergleichsperiode des Vorjahres).

Während im 3. Quartal 1973 kein einziges Unternehmen die Aussichten als «schlecht» bezeichnete, sind es deren 3,9% (mit 0,6% der Arbeiterschaft), die ein Jahr später geradezu pessimistisch sind.

In der Tat kann man von diesem «Barometer» des BIGA ablesen, daß die Unternehmen der chemischen Industrie mehr und mehr Ungewißheit um die Zukunft empfinden: so konnten 9,9% der 1973 befragten Betriebe (1,5% der Arbeiterschaft) nicht sagen, was morgen sein würde. Im 3. Quartal 1974 waren es deren 23,7% (mit 3,6% der

Beschäftigungsaussichten in der chemischen Industrie (3. Quartal)¹

	<i>Gut</i>		<i>Befriedigend</i>		<i>Schlecht</i>		<i>Unbestimmt</i>	
	Betriebe	Arbeiter	Betriebe	Arbeiter	Betriebe	Arbeiter	Betriebe	Arbeiter
1972	54,1	84,8	34	13,6	0,6	—	11,3	1,6
1973	59,8	88,9	30,3	9,6	—	—	9,9	1,5
1974 1. Quartal	46,0	79,0	36,2	15,5	1,2	0,6	16,6	4,9
3. Quartal	32,9	75,9	39,5	19,9	3,9	0,6	23,7	3,6

1 Prozentsatz der Betriebe bzw. der Arbeiter.

Arbeiterschaft), die die Beschäftigungsaussichten als «unbestimmt» betrachteten. Wäre diese Erhebung erst im November durchgeführt worden, so hätte diese Ungewißheit wahrscheinlich noch weiter an Boden gewonnen, haben doch seit Herbstbeginn zahlreiche Faktoren die Lage noch verschärft. Die neuerlichen Währungserschütterungen, die zu einer weiteren Aufwertung des Schweizer Frankens führten, haben die Konkurrenzfähigkeit der Schweizer Produkte auf dem Weltmarkt erneut beeinträchtigt, wo sich ohnehin die Tendenz abzeichnet, die Lagerhaltung zu reduzieren. Die Weltkonjunkturkrise trifft gewisse traditionelle Absatzgebiete unserer chemischen Industrie ganz besonders hart, z. B. im Sektor Farbstoffe (Rückgang in der Automobil- und Textilindustrie). Schließlich haben verschiedene Länder,

die langjährige Abnehmer von Schweizer Produkten waren, die Einfuhr erschwert, um ihre Zahlungsbilanz zu verbessern, während andere bedeutende Kreditschwierigkeiten kennen.

Je nach der Entwicklung der «trüben» Weltlage in die eine oder andere Richtung werden die Beschäftigungsaussichten der sehr stark vom Ausland abhängigen schweizerischen chemischen Industrie in einem besseren oder schlechteren Licht erscheinen. Diese Entwicklung wird aber auch von der zukünftigen Anpassungsfähigkeit der Unternehmensleiter abhängen; diesbezüglich dürfte die Tatsache beruhigend wirken, daß sie die in den vergangenen Jahren wachsenden Schwierigkeiten stets zu meistern wußten.

Infochemie

Notizen

Amerikanisches Verbot von Vinylchlorid in Spraydosen

Nachdem die für den Umweltschutz zuständige Bundesbehörde, die Environmental Protection Agency, und die Food and Drug Administration den Verkauf von kosmetischen Erzeugnissen, von Schädlingsbekämpfungsmitteln und anderen in Sprühdosen angebotenen Produkten, soweit sie Vinylchlorid enthalten, verboten und ihre Rückberufung veranlaßt hat, erließ auch der für den Verbraucherschutz zuständige Ausschuß, die Consumer Product Safety Commission, ein Verwendungsverbot für Vinylchlorid in Aerosoldosen für die ihrer Zuständigkeit unterstehenden Erzeugnisse. Nach diesem sind die Verbraucher berechtigt, solche Sprühdosen gegen Rückerstattung des bezahlten Preises an den Einzelhandel zurückzugeben. Es handelt sich in diesem Falle um Anstrichmittel, Lacke und andere einschlägige Erzeugnisse.

Alle Hersteller, Groß- und Einzelhändler, die bisher Sprühdosen mit Vinylchlorid vertrieben haben, sind verpflichtet, in ihren Geschäftsräumen Listen auszuhängen, aus denen genau hervorgeht, welche Erzeugnisse von dem Verbot betroffen sind. Hierdurch können die Verbraucher ersehen, welche Erzeugnisse zurückgegeben werden können.

Bi

Wärme ohne Strom und Feuer

Unter der Bezeichnung "Hot Sheet" empfiehlt ein amerikanisches Unternehmen eine Folie, die mit einem Elektrolyt belegt ist und je Gramm 0,75 Kcal entwickelt, wenn sie mit Wasser in Berührung kommt. Dabei entsteht kein Geruch, keine Dämpfe, und das Material ist vollständig ungefährlich, wie der Hersteller darüber mitteilt.

Die zum einmaligen Gebrauch bestimmte Wärmefolie kann man zum Erhitzen von Speisen und Getränken ebenso wie zu warmen Umschlägen, zum Wickeln von Locken, zum Zusammenschweißen

von Kunststoffteilen und zu vielen anderen Zwecken benutzen, bei denen es darauf ankommt, Wärme ohne Strom und Feuer zu erzeugen.

Chem-F-Watt Corp., 581 West Merrick Road, Valley Stream, N. Y. 11580, USA.

Bi

Hörbare Gaswarnung

Zusammen mit dem staatlichen britischen Amt für Forschung und Entwicklung hat ein englisches Unternehmen ein elektronisches Warngerät konstruiert, das auf das Vorhandensein brennbarer Gas-mischungen anspricht, Haushaltgas und Industriegase inbegriffen. Schon lange, ehe ein Funke die Ursache einer Explosion sein könnte, gibt das Gerät einen deutlich hörbaren Warnton ab und kann auch so geschaltet werden, daß es eine Gaszuleitung abschließt, Absauggebläse in Betrieb setzt oder andere Sicherheitsmaßnahmen trifft. Zigarettenrauch, von Farbanstrichen stammende Dämpfe oder Nagellack können das Warngerät nicht in Betrieb setzen.

Nach der Beschreibung des Herstellers handelt es sich um eine elektrisch erhitzte Widerstandsspule aus Platindraht, die sich in einem Kern aus keramischem Material befindet und der mit einer Legierung beschichtet ist. Trifft das Gas auf diese Beschichtung, dann oxidiert es und erzeugt Wärme, welche die Temperatur der Platinspule erhöht. Hierdurch steigt der Widerstand der Spule und löst das hörbare Warnsignal aus.

Das von einer Batterie gespeiste Gerät ist jahrelang wartungsfrei und normal nicht in ständigem Betrieb; gewöhnlich schaltet es sich nur alle vier Minuten ein. Im Falle einer Störung erzeugt das Gerät einen lauten Heulton, der sich vom Warnton unterscheidet.

Bi

Hersteller: Neotronics, Ltd., Building 102, FSTS Site, Stansted Airport, Stansted, Ex Essex, England.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wintertagung und Generalversammlung 1975

Samstag, 8. Februar 1975, im Technikum beider Basel, Muttenz

- 10.00 Eröffnung
- 10.05 Referat Direktor *P. Hauenstein*, Technikum beider Basel:
 - a) Vorstellung der neuen Schule
 - b) Gelöste und ungelöste Probleme
- 10.30 Referat Prof. Dr. *W. Richarz*, ETH-Z:
 - Die Chemieingenieur-Ausbildung an der ETH-Z
- 11.15 Referat Dr. *E. Bernold*, Direktor CIBA-GEIGY AG:
 - Beziehungen zwischen HTL und chemischer Industrie
- 12.15 Mittagessen im Technikum (Volksdienst)
- 14.00 Generalversammlung SChV (statutarische Traktanden)
- 14.30 Führungen in drei Gruppen durch die Schule
- 16.30 Für Interessenten: Besuch der kunsthistorisch sehr bedeutsamen Kirche Muttenz (bis etwa 17 Uhr)

An die Mitglieder des SChV ist eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte ergangen.

Neue Mitglieder

Hans Balmer, Stud. Chem. HTL, Hermannstraße 11, 8400 Winterthur
 Johannes F. Branger, dipl. Chem., Eigerweg 12, 3177 Laupen
 Therese Buser-Leuenberger, Biologin, Jurablickstraße 63, 3028 Spiez/Bern

André Menger, Dr. ès sciences, Institut de Chimie-Physique de l'EPFL, Lausanne, avenue des Bains 31, 1007 Lausanne
 Spectra-Physics AG, Kluserstraße 25, 4054 Basel
 Paul Zuppiger, Dr. chem., Bodenweg 14, 4144 Arlesheim

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

Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1974

Das Berichtsjahr war für die verantwortlichen Verbandsorgane arbeitsmäßig besonders stark belastet. Traditionsgemäß wurden unsere Mitglieder durch die *Chimia* laufend über unsere Bemühungen und über unsere Bestrebungen informiert. Der nachfolgende Bericht soll den «eiligen Lesern» die Möglichkeit geben, Rückblick über unsere Tätigkeit und über bemerkenswerte Ereignisse zu nehmen.

Wintertagung 1974 in Greifensee

Die überaus gut besuchte letzte Wintertagung fand am 9. Februar 1974 auf Einladung der Firma *Mettler Instrumente AG* in Greifensee statt. Herr Dr. h. c. *Mettler* stellte die von ihm gegründete und zu hoher Blüte gebrachte Firma persönlich vor, um hierauf leitenden Herren seines Stabs das Wort zur Berichterstattung über die neuen Entwicklungen des Unternehmens zu erteilen. Die am Nachmittag durchgeführten Besichtigungen in den verschiedenen Abteilungen der *Mettler Instrumente AG* vermittelte ein eindruckliches Bild schweizerischen Erfindungsgeistes und erfolgreichen Unternehmertums im Dienste der Instrumentalanalytik und des Apparatebaus.

55. Generalversammlung – Dr. M. Lüthi, Ehrenpräsident

Die im Rahmen der Wintertagung durchgeführte 55. Generalversammlung (*Chimia* 28 [1974] 214) stand ganz im Zeichen der Verjüngung des Vorstandes. Dr. M. Lüthi trat nach 28-jähriger Vorstandszugehörigkeit, wovon 18 Jahre als Präsident des SChV, zurück. Die

großen Verdienste, welche er in dieser Zeitspanne für unsere Entwicklung erworben hatte, wurden eingehend erläutert und mit der Ernennung zum Ehrenpräsidenten gewürdigt (*Chimia* 28 [1974] 153). Zum Nachfolger von Dr. M. Lüthi wurde der Berichterstatte gewählt und der Vorstand durch die Herren Prof. Dr. *W. Richarz*, ETH-Z, und Prof. Dr. *E. Schumacher*, Uni Bern, verjüngt. Der neue Vorstand hat sich an seiner 1. Sitzung vom 30. März konstituiert (*Chimia* 28 [1974] 314) und bei dieser Gelegenheit auch Dir. Dr. *J. Druery*, CIBA-GEIGY, als Nachfolger von Prof. Dr. *W. Simon* zum neuen Vorsitzenden der «Wissenschaftlichen Kommission» gewählt.

5. Internationales Makromolekulares Symposium (MMS)

Das schon zur Tradition gewordene MMS fand am 6./7. Juni 1974 in Interlaken statt. Das unter Leitung von Prof. Dr. *H. Batzer*, CIBA-GEIGY, stehende Wissenschaftliche Komitee bereitete unter dem Generalthema: *Präparative Makromolekulare Chemie*, ein hochstehendes Programm mit hervorragenden Referenten vor. Die 250 Teilnehmer waren einhellig der Auffassung, daß der Veranstaltung – sowohl wissenschaftlich als auch gesellschaftlich, Gelegenheit zu Fachgesprächen und Gedankenaustausch – ein voller Erfolg beschieden war. Die Vorträge des 5. MMS wurden – soweit erhältlich – in Heft 9 (1974) der *Chimia* in vollem Wortlaut veröffentlicht. Dieses Sonderheft wird von der Fachwelt als «besonders wertvoll» beurteilt. Auf Grund dieser positiven Beurteilungen wurde beschlossen, das 6. MMS wiederum im Frühsommer 1977 in Interlaken durchzuführen. Erfreulicherweise hat sich Prof. Dr. *H. Batzer* bereit erklärt, die wissenschaftlichen Belange dieser Tagung zu betreuen.

6. ILMAC und 4. Schweizerisches Treffen für Chemie, 10. bis 14. September 1974

Den Vorsitz des Organisationskomitees der 6. ILMAC führte – wie bei den bisherigen Veranstaltungen – unser Ehrenpräsident, Dr. M. Lüthi. Trotz einem Überangebot an Fachmessen aller Art, d. h. auch auf «unserem» Fachgebiet, war der 6. ILMAC ein guter Erfolg beschieden. Auch über diese Veranstaltung wurden unsere Mitglieder durch die *Chimia* 28 (1974) 615 eingehend informiert. Es sei aber an dieser Stelle auf die in der ILMAC erstmals gezeigten zwei *Sonder-schauen* «Zur Geschichte der Chemie» und «Lehre und Forschung» verwiesen. Das große Interesse, das diese Darstellungen fanden, war sehr erfreulich – das anvisierte Ziel, damit das Image der Chemie zu verbessern, wurde ohne Zweifel erreicht. Die 6. ILMAC wurde von 359 Ausstellern besichtigt, welche Produkte aus 17 verschiedenen Lieferländern vorstellten. Besucherzahl wiederum über 25 000.

Im Patronatskomitee des 4. Schweizerischen Treffens für Chemie figurierten folgende Gesellschaften:

- Schweizerisches Komitee für Chemie
- Schweizerische Chemische Gesellschaft
- Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie
- Schweizerische Gesellschaft für Automatik
- Schweizerische Vereinigung für Atomenergie
- Schweizerische Gesellschaft für Klinische Chemie
- Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie
- Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik SVMT
- Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie
- Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft
- Vereinigung diplomierter Chemiker HTL
- Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker
- Verein Schweizerischer Lederindustrie-Chemiker «VSLIC»
- Internationale Biometrische Gesellschaft – Region Österreich-Schweiz

Der Idee des Vorsitzenden der Wissenschaftlichen Kommission des SChV, Prof. Dr. T. Gümman, die Vortragstagung in eine noch engere Beziehung zur Fachmesse zu bringen und die Eintrittspreise für den Besuch der Vorträge massiv zu senken, war ein voller Erfolg beschieden. Gegen 2000 Fachleute hörten sich die verschiedenen Referate an und beteiligten sich in und außerhalb der Vortragssäle äußerst angezogen an den Diskussionen. Einen Höhepunkt des Treffens bildete ohne Zweifel die Veranstaltung der «*Vereinigung diplomierter Chemiker HTL*» vom Freitag, den 13. September. Auf Anregung unseres Vorstandsmitgliedes dipl. Chem. HTL L. Scheck brachte die Basler Chemische Industrie als Gemeinschaftswerk das Thema: «Moderne Sicherheitsuntersuchungen in der chemischen Industrie und deren Bedeutung für die Betriebspraxis» zur Darstellung. Über 800 Besucher folgten den zum größten Teil «life» übertragenen Experimenten, welche ein eindrucksvolles Bild über die Probleme der Sicherheit in unserer Industrie gaben.

Den Geschäftsleitungen der Firmen CIBA-GEIGY, LONZA, ROCHE und SANDOZ und ihren vielen Mitarbeitern, welche diese Schau vorbereiteten und durchführten, gehören unser voller Dank und unsere uneingeschränkte Anerkennung.

Es sei darauf hingewiesen, daß beide Vorträge, welche der Schweizerische Chemiker-Verband in diesem Rahmen halten ließ, in *Chimia* 28 (1974) 679 ff. zum Abdruck kamen.

Auf Grund der guten Erfolge der beiden Veranstaltungen haben der Vorstand unseres Verbandes und die Direktion der MUBA beschlossen, die 7. ILMAC und das 5. Schweizerische Treffen für Chemie wieder durchzuführen: als Datum wurde 27. September bis 1. Oktober 1977 bestimmt.

Befreundete Institutionen

Schweizerisches Komitee für Chemie: Aus dem Umstande, daß neuerdings das «Komitee» auch im Patronatskomitee der «Schweizerischen Treffen für Chemie» figurierte, ist ersichtlich, daß sich die Beziehungen zum schweizerischen Vertreter des Dachverbandes IUPAC erfreulich entwickelt hat. Durch Präsident Prof. Dr. H. Schmid's Impulse wurde die Aktionsfähigkeit des Komitees verbessert; Dr. W. E. Frei besorgt das Sekretariat und Dr. M. Lüthi das Quästorat. Sie gehören dem Komitee an. Präsident und Vizepräsident werden aus der Reihe der Komiteegesellschaften gewählt.

Europäische Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und Korrosion/Dechema: Wie bisher wurde versucht, die Kontakte mit obgenannten Gremien aufrechtzuerhalten und wenn möglich zu aktivieren. Zu diesem Zwecke wurden unsere Vorstandsmitglieder Prof. Dr. W. Richarz und Dipl. Chem. HTL L. Scheck bzw. der Berichterstatter als Verbindungsglieder zu obgenannter Institution ernannt.

Schweizerische Chemische Gesellschaft und Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie: Wie schon in früheren Jahren wurde angestrebt, die gemeinsamen Interessen zu vertiefen. Dabei gilt vor allem, unsere Bestrebungen der Nachwuchsförderung und die Abhaltung von Symposien zu koordinieren.

Der Pressedienst der SGCI versieht die *Chimia* auch weiterhin mit Material, das für unsere Mitglieder von besonderem Interesse ist.

Chimia

Unsere Fachzeitschrift entwickelt sich dank der Tüchtigkeit unserer Redaktoren inhaltsmäßig gut, und sie erfreut sich wegen ihres hohen Niveaus zunehmender Beliebtheit. Leider steht das gute Ansehen im Gegensatz zur wirtschaftlichen Situation. Die Gesteungskosten der Zeitschrift stiegen in der letzten Zeit so stark an, und der Inseratenertrag stagnierte, so daß trotz massiver Stützungsbeiträge aus unserem Zeitschriftenfonds der Verlag Sauerländer in die roten Zahlen kam. Wir sind der Firma Sauerländer für die bisherige Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet. An seiner Vorstandssitzung vom 7. Dezember wurde eine Dreierkommission damit beauftragt, die ganze *Chimia*-Situation zu überprüfen und geeignete Maßnahmen zur Erzielung eines finanziellen Gleichgewichtes vorzuschlagen.

Das *Redaktionssekretariat*, das während vielen Jahren von Frau *Therese Buser* mit großem Einsatz und Einfühlungsvermögen betreut wurde – vielen Dank, *Frau Buser!* –, ging während der Berichts-

periode in die Hände von Fräulein M. Zesiger über. Traditionsgemäß vermittelte sie uns über den 28. Jahrgang folgende Zahlen:

	1974	1973
Seitenzahl	764	692
Wissenschaft/Forschung		
Artikel total	80*	58
Übersichtsartikel	35*	31
Kurze Mitteilungen	45	27
Beiträge in deutscher Sprache	44	39
Beiträge in französischer Sprache	8	5
Beiträge in englischer Sprache	28	14
Im Ausland wohnende Autoren	42	17
Autoreferate von Einzelvorträgen	31	37
Tagungsberichte mit Autoreferaten	4	6
Praxis/Technik/Industrie		
Beiträge total	69	57
Deutsch	60	49
Französisch	6	3
Englisch	2	5
Im Ausland wohnende Autoren	10	14
Buchbesprechungen	91	144

* wovon 19 am Makromolekularen Symposium (September-Heft)

Es sei an dieser Stelle unseren Redaktoren, Prof. Dr. H. Nitschmann und Dr. M. Lüthi, sowie Fräulein M. Zesiger, der beste Dank für ihre gute Arbeit ausgesprochen.

Sekretariat und Quästorat

Der Hauptakzent der Arbeiten dieser beiden Institutionen lag im abgelaufenen Jahr in organisatorischen und administrativen Belangen, welche in Zusammenhang mit den Durchführungen unserer Veranstaltungen, Wintertagung, 5. MMS sowie ILMAC und Schweizerisches Treffen für Chemie, von unserer Seite zu leiten waren. Unser Sekretär, Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg, ist daneben unser allzeit bereites und fachkundiges «juristisches Gewissen» und Quästor Ing. chem. W. Burri wacht mit Argusaugen über unsere Kasse und unsere Fonds – uns immer wieder ermahnd, mit dem Geld hausälterisch umzugehen.

Das Sekretariat stellte folgende Daten betreffend Mitgliederbestand zur Verfügung:

Mitgliederbestand am 1. 1. 1974:		1093
Eintritte	102	
Austritte		41
Todesfälle		4
Abgereist		2
Gestrichen		5
		52
Zunahme		50
Bestand am 1. 1. 1975		1143

Durch den Tod verloren wir folgende Mitglieder:

Dr. Tibor Holzer, Zürich
Ernst Hungerbühler sen., dipl. Chem. HTL, Brugg
Werner Rentsch, dipl. Chem. HTL, Neuhausen am Rheinfl
Dr. Edwin Ziegler, Zollikerberg

Wir trauern um den Verlust dieser Herren. Dies in besonderem Maße in bezug auf den Hinschied unseres ehemaligen Vorstandsmitgliedes und mehrjährigen Präsidenten Dr. E. Ziegler. Dieser hat den SChV in einer kritischen Phase betreut und ihn nach seiner Demission in gute Hände übergeben.

Mitgliederwerbung

Ein immer wieder erfolgter Appell an unsere Mitglieder, uns neue Kräfte zuzuführen, und auch der wiederholte Einsatz von Werbekommissionen hatte wenig Erfolg. Um so erfreulicher ist das Resultat der Werbeaktion unseres Aktuars, dipl. Chem. HTL Paul Koller. Innert Jahresfrist gelang es seinen gut gezielten Aktionen, über 100

neue Mitglieder zu gewinnen. Diese rekrutieren sich zur Hauptsache aus den Reihen der Technikumsabsolventen. Wir sind unserem Aktuar und seiner Frau Gemahlin zu großem Dank verpflichtet für ihr erfolgreiches Wirken für unsere Belange – dies in besonderem Maße, als diese Aktionen jetzt mit gleichem Elan auf die Hochschulen ausgedehnt werden sollen. Weiterhin viel Glück! und einen Appell an alle unsere Mitglieder, «ein gleiches» zu tun!

Ausblick und Dank

Das Jahr 1974 liegt hinter uns – es darf als ein erfolgreiches, wenn auch nicht problemlos bezeichnet werden. Die Zukunft wird von uns allen einen erhöhten Einsatz fordern. Der Berichterstatter dankt allen jenen, welche Wind in die Segel unseres Verbandsschiffs bliesen und es dadurch in Schwung hielten. Nur so war es überhaupt möglich, auf einem guten Kurs zu steuern.

Ihr neuer Präsident Max Rutishauser

Chronik

Ernennungen

Universität Basel. Prof. Dr. Paul Walter, derzeit außerordentlicher Professor am medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern, wurde auf den 1. Oktober 1975 zum Inhaber des Lehrstuhls für chemische Physiologie (Biochemie) und gleichzeitig zum Vorsteher des Vesalianum-Instituts sowie des schweizerischen Vitamininstitutes ernannt.

Universität Bern. PD Dr. Pierre Koch, Eidgenössisches Amt für Maß und Gewicht, wurde zum nebenamtlichen Extraordinarius für angewandte Physik ernannt. – PD Dr. Hans Koblet, Institut für Hygiene und medizinische Mikrobiologie, wurde zum nebenamtlichen Extraordinarius für Biochemie, speziell Molekularbiologie, ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. Joachim Meißner wurde auf den 1. November 1974 zum ordentlichen Professor für Makromolekulare Chemie und Physik der Polymeren an das Technisch-Chemische Labor der ETH Zürich berufen. – Dr. Reinhart Keese, seit 1. Oktober 1974 Oberassistent-Lektor am Institut für organische Chemie der Universität Bern, wurde die Venia legendi für organische Chemie erteilt.

Kantonales Technikum Burgdorf. Dr. Hans Eggenberger, Chemiker und stellvertretender Direktor der Sandoz AG, Basel, wurde zum Präsidenten der Aufsichtskommission gewählt.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 30. Januar 1975: Professeur R. H. Martin (Université Libre de Bruxelles, Bruxelles), The Helicenes: Chemical and Chiroptical Properties. – 13. Februar 1975: Professor A. McKillop (University of East Anglia, Norwich), A Review of the Applications of Phase-Transfer Catalysis to Organic Synthesis. (Jeweils Donnerstag, 16.45 Uhr, im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität.)

Berner Chemische Gesellschaft. 24. Januar 1975: Prof. Dr. H. Kuhn (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen), Modellbetrachtungen zur Evolution selbstorganisierender chemischer Systeme, Zufall und Notwendigkeit in der Evolution? und Evolution als Frage der «molekularen Soziologie». – 7. Februar 1975: Prof. Dr. P. Pauson (Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow), Reaktivität und synthetische Anwendungsmöglichkeiten einiger organischer Übergangsmetallkomplexe. Aktivierung organischer Liganden durch Übergangsmetalle und Annelierungsreaktionen von Acetylen-Kobalt Komplexen. – 21. Februar 1975: Dipl. ing. chem. ETH T. Hamberger (Kunstfeuer-

werkfabrik, Oberried am Brienersee), Pyrotechnik, Kunstfeuerwerk, Chemische und physikalische Grundlagen und Demonstrationen zur «Chemie erfreut Auge und Ohr». (Jeweils Freitag, 17.15 Uhr, im mittleren Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie.)

Chemische Gesellschaft Fribourg. 21. Januar 1975: Professor H. T. Witt (Max-Volmer-Institut, Technische Universität Berlin, Berlin), Elementarvorgänge in der Photosynthesemembran. – 4. Februar 1975: Professor R. Huisgen (Institut für organische Chemie der Universität München, München), 2 + 2-Cycloadditionen über polare Zwischenstufen. – 18. Februar 1975: Professor L. M. Venanzi (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich), Nuclear Magnetic Resonance Studies of Coordination Compounds. (Jeweils Dienstag, 17.15 Uhr, im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Freiburg.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 5. Februar 1975: Professor D. Thomas (Compiègne), Membranes artificielles porteuses d'enzymes greffées. – 19. Februar 1975: Professor H. Kuhn (Göttingen), Molecular Functional Units by Assembling Monolayers. (Jeweils Mittwoch, 17.30 Uhr, im Auditorium B100 der ETH Lausanne.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 22. Januar 1975: Professor H. T. Witt (Max-Volmer-Institut, Technische Universität Berlin, Berlin), Elementarreaktionen in der Photosynthesemembran. – 29. Januar 1975: Professor R. H. Martin (Université Libre de Bruxelles, Bruxelles), The Helicenes: Chemical and Chiroptical Properties. – 5. Februar 1975: Professor P. Pauson (University of Strathclyde, Glasgow), Reaktivität und synthetische Anwendungsmöglichkeiten einiger organischer Übergangsmetallkomplexe. (Jeweils Mittwoch, 17.15 Uhr, im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH Zürich.)

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 23. Januar 1975: Dr. J. Reichel (Folex, Dr. H. Schleußner AG, Zürich), Neue Einsatzmöglichkeiten für Diazotypiefilme. – 6. Februar 1975: Dr. P. Heinzer (Wissenschaftliches Forschungsinstitut AG, Zürich), Bestimmung der Wechselwirkung zwischen Teilchen und Binder in einer ZnO-Harzschrift mittels einer differentiellen Härtemeßmethodik. – 20. Februar 1975: Prof. Dr. E. Klein (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Sinn und Ziel der Grundlagenforschung in der Photographie. (Jeweils Donnerstag, 17.15 Uhr im Hörsaal F82 des Photographischen Instituts der ETH Zürich.)

Ernährungsfragen

Unter dem Patronat der Schweizerischen Gesellschaft für Ernährungsforschung, der Schweizerischen Gesellschaft für Sozial- und Präventivmedizin und der Vereinigung für Ernährung findet am 13. und 14. März 1975 in Basel eine Arbeitstagung statt. Deren Thema sind Berichte über in den letzten Jahren in der Schweiz durchgeführte Ernährungserhebungen, die über die aktuelle Ernährungssituation Auskunft geben. Soweit möglich werden die speziellen ernährungsabhängigen gesundheitlichen Risiken bestimmter Bevölkerungsgruppen behandelt. Die Referate werden als *1. Schweizerischer Ernährungsbericht* publiziert.

Auskunft erteilen der Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Ernährungsforschung, Professor G. Ritzel, 4052 Basel, Sankt-Alban-Vorstadt 19, und der Sekretär, Professor G. Brubacher, Abteilung Vitamin- und Ernährungsforschung, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Postfach, 4002 Basel.

Ausland

Ninth Miles International Symposium:

Cell Membrane Receptors for Viruses, Antigens and Antibodies, Polypeptide Hormones and Small Molecules

The Johns Hopkins Medical Institutions, Baltimore, Md.
June 4–6, 1975

For further information, contact: Edward G. Bassett, Ph.D., Symposium Coordinator, Miles Laboratories, Inc., Elkhart, IN 46514, U.S.A. (219) 264-8460

Berichte Informationen

Biologische Institute

Die Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf, hat letzthin die Fachpresse zu einer Besichtigung ihrer neuen «Biologischen Institute» aufgeboten. Darüber ein kruger zusammenfassender Bericht:

Der direkte Nutzen eines Produktes für den Verbraucher, die reine Zweckerfüllung einer Ware, ihr Qualitätsniveau sind heute nicht mehr die allein gültigen Maßstäbe, nach denen der kritische Verbraucher ein Konsumprodukt beurteilt. Die Wirksamkeit eines Produktes muß übereinstimmen mit der Produktsicherheit. Die Forderung nach human-toxikologischer und ökologischer Unbedenklichkeit steht gleichberechtigt neben den gewünschten Produkteigenschaften – wenn sie nicht sogar limitierender Faktor geworden ist. Verbraucherschutz und Umweltschutz, ihre Zielsetzungen und Notwendigkeiten, die biologischen und die biochemischen Hintergründe nehmen in der Diskussion um die Verantwortung der Industrie gegenüber der Gesellschaft, und zwar gegenüber dem einzelnen und gegenüber der Allgemeinheit, einen besonderen Platz ein. Das Unternehmen Henkel hatte schon vor Jahrzehnten die Bedeutung des Human-Schutzes und des Umweltschutzes für seine Produkte erkannt. Henkel darf für sich in Anspruch nehmen, daß es Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet schon zu einer Zeit systematisch und breitgefächert betrieben hat, als das im Konsumgüterbereich noch kaum üblich war. In einem Neubau «Biologische Institute», den Henkel jetzt nach knapp zweijähriger Bauzeit mit einem Kostenaufwand von 25 Millionen DM auf seinem Gelände in Düsseldorf-Holthausen fertiggestellt hat, faßt das Unternehmen vier Fachabteilungen, die bisher in verschiedenen Laboratoriengebäuden gearbeitet haben, räumlich interdisziplinär zusammen: Biochemie, Biosynthese, Mikrobiologie, Toxikologie.

Der Neubau «Biologische Institute» bedeutet nicht den Beginn eines wissenschaftlich betriebenen Verbraucherschutzes, vielmehr soll er mit seinen großen technischen Gegebenheiten eine Intensivierung und Erweiterung dieser grundlegenden Arbeiten ermöglichen. – 117 Mitarbeiter von den insgesamt etwa 1500 in den Forschungslaboratorien der Henkel & Cie GmbH tätigen Mitarbeitern haben ihren Arbeitsplatz in den neuen «Biologischen Instituten». – Von dem rund 120 Millionen DM betragenden Forschungs- und Entwicklungsaufwand des Unternehmens im Jahr 1973 entfielen etwa ein Viertel auf Aktivitäten, die unmittelbar auf den Verbraucherschutz, und damit indirekt auch auf den Umweltschutz, ausgerichtet sind.

Waschmittel und Umwelt

Unter den in jedem Haushalt gebräuchlichen Produkten sind wohl die Waschmittel in den letzten Jahren als Umweltverschmutzer besonders häufig ins Gerede gekommen. Zunächst waren es die – dank großen Anstrengungen der chemischen Industrie mittlerweile wieder verschwundenen – Schaumberge auf unseren Flüssen, danach die in den Waschmitteln enthaltenen Phosphate, die zu einer Überdüngung unserer Seen und damit zu deren Überwucherung durch Algen beitragen, wenn man sie aus den Abwässern nicht entfernt.

Um die Forschung auf diesem Gebiet zu intensivieren, hat die Gesellschaft Deutscher Chemiker jetzt eine Fachgruppe «Waschmittelchemie» gegründet. In ihr werden die an der Herstellung, Verwendung und Wirkung von Waschmitteln interessierten Wissenschaftler und Praktiker zusammenarbeiten, Erfahrungen austauschen, für ihre Weiterbildung sorgen und Behörden und Gesetzgebern im nationalen und internationalen Bereich mit fachkundigem Rat zur Verfügung stehen.

G D Ch

Eidgenössisches Giftgesetz

Hinweise über Maßnahmen für die Erste Hilfe

Artikel 65 der Vollziehungsverordnung schreibt Betriebsinhabern, deren Firmen Gifte aufbewahren oder mit solchen arbeiten, folgendes vor (Artikel 65: Erste Hilfe):¹ Von den Betriebsinhabern sind in den Räumen, in denen Gifte aufbewahrt werden oder mit Giften gearbeitet

wird, der Gefährdung entsprechende Hinweise über die Maßnahmen für die erste Hilfe an gut sichtbarer Stelle anzubringen. Außerdem müssen die Adresse und die Telefonnummer des nächsten Arztes oder Spitals und für den Fall, daß diese nicht erreichbar sind, einer Giftauksunftsstelle gemäß den Artikeln 77 und 78 ersichtlich sein. Neben den Maßnahmen für die Erste Hilfe sind, sofern dies möglich ist, der Gefährdung entsprechende allgemeine Vorsichts- und Schutzmaßnahmen anzuschlagen. Die Arbeitnehmer sind periodisch darauf aufmerksam zu machen. –² In Betrieben, die der obligatorischen Unfallversicherung gemäß KUVG unterstellt sind und über einen ärztlich betreuten Sanitätsdienst verfügen, können die in Absatz 1 vorgeschriebenen Hinweise sinngemäß durch andere geeignete Maßnahmen ersetzt werden.

Der Verband Schweizerischer Schmierölimporteure, Löwenstraße 1, 8023 Zürich, hat ein Plakat drucken lassen, das diesen Vorschriften nachkommt. Die vorgeschriebenen Angaben sind in deutscher, französischer und italienischer Sprache aufgedruckt.

Bücher

Aqueous Dielectrics

Von J. B. Hasted. XIII + 302 Seiten. Verlag Chapman & Hall Ltd. London 1974. Gebunden £ 5.75.

Das Buch ist eines der Serie «Studies in Chemical Physics», welche nach Auffassung des Herausgebers, Professor A. D. Buckingham von Cambridge, den Zweck erfüllen soll, Spezialgebiete der physikalischen Chemie sowohl für den Nichtspezialisten wie auch für den Experten zu erschließen und in maßgeblicher, aber auch leichtverständlicher Form darzustellen. – Das Interesse des Autors für Mikrowellen-Dielektrika geht auf seine Arbeiten mit Radar im Zweiten Weltkrieg zurück. In seinem Buch faßt er nun das Ergebnis einer langjährigen Arbeit auf diesem Gebiet zusammen und behandelt so weitverzweigte Themen wie die Struktur des flüssigen Wassers und wäßriger Lösungen von nieder- und hochmolekularen Elektrolyten und nichtionogenen Spezies; Theorien der Ausbreitung von Radio- und Radarwellen in Erde, Eis, Schnee und Atmosphäre; Grundlagen der Anwendung von Mikrowellen in der Diathermie, Geophysik und Lebensmitteltechnologie, ohne allerdings auf die praktischen Aspekte näher einzugehen. Das Buch enthält zudem eine große Anzahl von experimentellen Daten über statische Dielektrizitätskonstante, Verlustfaktor und Relaxation in den verschiedensten Systemen und unter einer breiten Skala von Bedingungen, wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung. Auch eine reiche Sammlung von formelmäßigen, tabellarischen und graphischen Darstellungen der relevanten Größen in Funktion der ebengenannten Variablen wird dargeboten. – Das vorliegende Buch ist ein sehr nützliches Hilfs- und Nachschlagewerk für jeden, der sich mit den elektrischen und elektromagnetischen Eigenschaften von anorganischen, organischen und biologischen Systemen beschäftigt, welche Wasser als Lösungsmittel oder in adsorbiertem Zustand enthalten.

S. Gál

Kompendium der Kunststoffe

Von F. Wagner. Band 11 der Girardet-Taschenbücher. 198 Seiten. Verlag W. Girardet, Essen 1974. Kartoniert Fr. 28.10.

Das Kompendium gibt eine kurze und trotzdem recht umfassende Übersicht über Chemie, Eigenschaften, Verarbeitungsmöglichkeiten und Anwendungen der wichtigeren Kunststoffe. Das Hauptgewicht liegt auf der Anwendung der Polymeren als Werkstoffe. Es ist an sich eine lobenswerte Absicht, in knapper Form dem nicht spezialisierten Techniker und Wissenschaftler eine Einführung der vorliegenden Art zu geben. Leider fallen aber schon beim stichprobenhaften Lesen Mängel auf. Das Büchlein ist offenbar aus vielen verschiedenen Schriften und wohl auch zu hastig zusammengestellt worden. Dadurch entstanden in Text, Tabellen und Abbildungen Lücken und Unstimmigkeiten, die die Verständlichkeit herabmindern und beim Leser Skepsis wecken. Besonders der chemische Teil enthält leider eine Vielzahl von Fehlern. Besser gelungen sind die

Kapitel über Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung der Kunststoffe. Hier ist eine Fülle von Information systematisch aufgeführt, die sonst mühsam aus Einzelschriften zusammengesucht werden muß. Damit wird dem Praktiker die Wahl eines für bestimmte Zwecke geeigneten Produktes erleichtert. Diese Kapitel machen das Kompendium mit den obigen Vorbehalten auch für einen weiteren Interessentenkreis lesenswert. C. Rentsch

Physical Chemistry of Fast Reactions

Herausgegeben von B. P. Levitt. Vol. 1: Gas Phase Reactions of Small Molecules. XV + 332 Seiten. Plenum Press, London/New York 1973. Gebunden \$ 26.00.

Der erste Band dieser neuen Publikationsreihe befaßt sich ausschließlich mit Reaktionen von Atomen und kleinen Molekülen (zwei-, drei- und vieratomig) in der Gasphase. Er enthält folgende vier Beiträge: «Unimolecular Dissociation of Small Molecules» (J. Trae und H. G. Wagner), «Shock Tube Studies of the Hydrogen-Oxygen Reaction System» (R. W. Getzinger und G. L. Schott), «Chemical Reaction and Ionization in Flames» (F. M. Page) und «Reactions of Atoms and Free Radicals Studied in Discharge Flow Systems» (M. A. A. Clyne). Es handelt sich nicht um ein übliches Fortschrittswerk, sondern es wurde der Versuch gemacht einen Kompromiß zwischen Lehrbuch und Übersichtsartikel zu schaffen. Dies ist den Autoren zweifellos gelungen, indem das vorliegende Buch wertvoll ist sowohl für Experten als auch für interessierte Leser, die wenig bewandert sind in diesem Gebiet der chemischen Kinetik. Insbesondere für die letzteren handelt es sich um eine wertvolle Informationsquelle. G. Geier

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smeckar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 22, 86. Jahrgang, Zweites November-Heft 1974: Biochemie des Peroxysoms in der Leberzelle, H. Sies. – Spezifische Wechselwirkungen. Intermolekulare Kräfte, sterische Erfordernisse und Molekülgröße, Z. Simon.

Nr. 23, 86. Jahrgang, Erstes Dezember-Heft 1974: Allgemeine Theorie pricyclischer Reaktionen, N. D. Epitotis.

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, 46. Jahrgang, November 1974: Wirtschaftliche Aussichten der Kohlenchemie, J. Schulze. – Vergasung von Kohle mit Kernreaktorwärme, H. Jüntgen, K.-H. van Heek und J. Klein. – Druckvergasungsverfahren und ihre Entwicklungsmöglichkeiten, G. Baron. – Kostenabschätzung aus dem Fließband der Anlage (*space module methods*), U. Fiand. – *Synopsen*: Schnellentgasung von Steinkohlen unter direkter Erhitzung im Mikrowellenfeld, R. Durmosch, K. Ul Islam und H.-H. Oelert. – Neues Konzept für die Druckreaktionsforschung, U. Lattmann und P. Körner. – Elektrolysezellen zur präparativen Darstellung von organischen Metallverbindungen, W. Eisenbach. – Entwicklung eines Brennstoffzellen-Aggregats für 3,5 kW Leistung, D. Sprengel.

Nr. 23, 46. Jahrgang, Dezember 1974: Neue Wege zur Vorausherechnung der Wirksamkeit von Wärmeaustauschern, D. B. Spalding. – Qualitative und quantitative Substitutionschancen für die Kohlenchemie, J. Schulze. – Reale Festkörperoberflächen, wissenschaftliche und technische Probleme, H. Nassenstein. – Ein modifiziertes Mischzellen-Modell für Stoffübergangsböden, H. A. Mostafa. – Teilchengrößenanalyse, 7. Oberflächenmessung, B. Koglin, K. Leschonski,

W. Alex. – *Synopsen*: Adsorption von Kohlendioxid an Molekularsieben, K. Martin. – Untersuchungen zum Trocknungsverhalten von Zweikornschüttungen kugelförmiger poröser Teilchen, J. Hoß. – Beschreibung des dynamischen Verhaltens gekoppelter Destillationskolonnen, A. Kantner, H. Gg. Wagner. – Modell zur Computer-Berechnung des turbulenten Mischens mit gleichzeitigen Reaktionen 2. Ordnung, G. K. Patterson. – Messung der Strukturviskosität mit einem Parallelplatten-Schwingungsviskosimeter, K. Bittner, V. G. Gundelach. – Stereometrische Methoden zur Bestimmung von Volumen und Oberfläche von Blasen oder Tropfen aus deren Abbildungen, W. Krenn.

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. 11, 3. Jahrgang, November 1974: Zentrale Störwerterfassungsanlage der neuen Biologischen Institute der Henkel & Cie GmbH, F. Bläser. – Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der Biochemie, M. Riedmann. – Gegenstromzentrifugation. Eine neue Technik zur Trennung lebender Zellen, H. Reckert. – Druckluftfilter in der pharmazeutischen Industrie, D. Kronsbein. – Reinigung und Desinfektion von Anlagen in der chemischen, verfahrenstechnischen und nahrungsmittelverarbeitenden Industrie, W. Steinhilper und P. Knoll. – Zur Druckstoßberechnung in vermaschten Flüssigkeitsnetzen mit dem Digitalrechner, E. Bender und H.-J. Lüdecke. – Hydrodynamische Stellwandler an Antrieben im Chemie-Bereich, K. Hanselmann. – Interkama 74.

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. 11, 98. Jahrgang, November 1974: Technische Anwendung mikrobieller Verfahren, G. Nesemann und W. Dimmling. – Die biotechnologische Gewinnung von organischen Säuren, K. Buchta. – Herstellung und Verwendung mikrobieller Proteasen, W. Schreiber, J. Schindler und Ch. Gloxhuber. – Präparative isoelektrische Fokussierung – eine neue leistungsfähige Methode für die Isolierung und Reinigung von Proteinen, B. J. Radola. – Hypothalamus-Peptidhormone, W. Voelter.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boshcke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 11, 61. Jahrgang, November 1974: Sedimentology: Past, Present and Future, P. E. Potter. – The State of Stress in the Upper Part of the Earth's Crust as Determined by Measurements of Absolute Rock Stress, N. Hast. – The Origin of Optical Activity, W. Thiemann. – Die Vielfalt der menschlichen Plasmaproteine und ihre Bedeutung für die Klinik, H. G. Schwick. – Arzneimittelstoffwechseluntersuchungen mit der Massenspektrometrie, G. Spittler und G. Remberg.

verfahrenstechnik. Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr. -Ing. Hermann Kraußold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 11, 8. Jahrgang, November 1974: Stoffaustausch in Füllkörpersäulen, J. Kwasniak. – Maximale Gasbelastung von Kolonnenböden, J. Stichlmair. – Mass transfer in a Froth, L. Steiner and El Rasheed A. R. El Awad. – Mobile Trinkwasser-Aufbereitungsanlage, J. Tylmann, H. Lerch. – 100-plus-system (Auswaschverfahren) zur Vor- und Nachbehandlung. – Öl im zweiten Anlauf – Neue Verfahren zur Erhöhung der Fördermenge. – Platinbeschichtung nach neuem Verfahren.



Chemical Effects on Photo-electron Spectra—Hopes, Deceptions and Surprises 1971–74*

By Christian Klixbüll Jørgensen

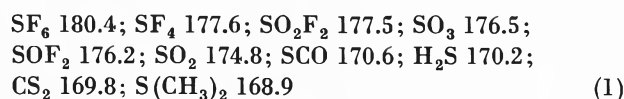
Département de Chimie minérale et analytique, Université de Genève, 1211 Geneva 4

Summary

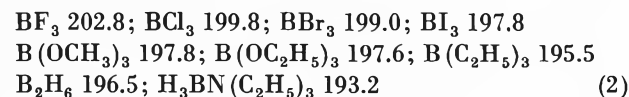
The chemical shift on the ionization energy I of inner shells depends to a great extent on interatomic relaxation (in particular in metallic samples and in salts of Pearson-soft anions) and not only on fractional atomic charges and the Madelung potential. The limited, rather specific use for semi-quantitative analysis and the consequences of the Copenhagen principle of final states are discussed, with emphasis on thulium and its compounds.

Seen from the point of view of the chemist, the most amazing aspect of the ionization energy I of a given inner shell nl is that it frequently changes 5 eV (= 115 kcal/mole) from one compound to another of the same element, slightly more than the strongest single bond dissociation energies. However, the total electronic energy of an atom is the sum of the consecutive ionization energies, which is larger than the sum of one-shot I for each electron because the interelectronic repulsion has been counted twice in the latter case. It can be shown¹ that a variation of the outer shells (or the adjunction of an external Madelung potential) to the first approximation changes I of all the inner shells to the same extent, but these chemical shifts do not contribute to the total energy.

Since the removal of an outer electron with $\langle r^{-1} \rangle$ measured in reciprocal bohr units to a good approximation² increases I of all inner shells (slightly less than) 27.2 eV times $\langle r^{-1} \rangle$ the oldest interpretation of chemical shifts is a variation with the oxidation state³ though it was already pointed out⁴ in 1968 that the Madelung potential makes a significant contribution. This V_{Mad} is positive (for electrons) on cation sites and negative (increasing I) on anion sites and varies in the alkaline halides^{5,6} from 12.5 eV in LiF to 6.4 eV in CsI. The numerical value is 15.3 eV in CaF₂ if this compound is fully ionic. However, electrovalent halides are somewhat atypical in this respect, and it was soon suggested⁷ that the chemical shift is determined by the fractional atomic charges combined with the Madelung (interatomic Coulomb) potential. The influence of the ligating neighbour atoms modifying an exclusive dependence on the oxidation states is particularly clear-cut in gaseous molecules (free of the problems of charging effects on non-conducting solid samples). Thus, $I(\text{S}2p)$ in gaseous^{7,91} sulphur compounds is in eV



It is clear that sulphur (VI) fluoride has a considerably higher I than solid sulphates distributed between 175 and 173 eV after correction for charging effects⁸ to be compared with sulphides between 167 and 168 eV. The chemical shift between fluoro and oxo complexes of the same oxidation state z (which is close⁹ to z eV except for smaller values in cadmium and mercury) is also exemplified for sulphur (IV) in eq. (1). An impressive effect of the ligands is observed¹⁰ on $I(\text{B}1s)$ in gaseous boron compounds:



Inversions of I values as a function of z are known^{5,8} from Tl_2O_3 having lower I than all thallium (I) and PbO_2 lower I than all lead (II) compounds measured. Most cobalt (III) complexes also have lower I than cobalt (II). These observations would be compatible with estimates of fractional atomic charges obtained, for instance, from the nephelauxetic effect (the decrease of the parameters of interelectronic repulsion in compounds containing a partly filled shell relative to the corresponding gaseous ion) where values between +1 and +2 usually are obtained^{3,11,12} for d group complexes. However, it is now established that the chemical shift cannot be completely explained by a variation of a generalized Hartree potential (the sum of the central field $U(r)$ and V_{Mad}).

The strongest experimental evidence for such discrepancies is the behaviour of neon, argon, krypton and xenon atoms incorporated in metallic copper, silver and gold by ion bombardment.^{13,14} In all cases, I are decreased between 2.2 and 4.0 eV relative to the noble gases. This decrease seems to be more a function of the atomic volume than of the electric polarizability since it is larger for neon than for xenon, and it can hardly be argued that the atoms acquire a negative fractional charge in the coinage metals. Rather, I is decreased because the conduction electrons screen the positive charge of the neon or xenon atom (lacking an electron in an inner shell) to some extent. This effect of metallic

* Received December 5, 1974. This review is based on a seminar given at Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH, November 19, 1974.

bonding has been confirmed for gaseous mercury atoms¹⁵ having $I(\text{Hg}4f_{7/2}) = 107.1$ eV to be compared with I^* (relative to the Fermi level) of metallic mercury reported¹⁶ to be 99.2 eV and found in Geneva (for mercury adsorbed on electrically connected gold surfaces) to be close to 99.4 eV whereas less than monolayers of mercury atoms on gold¹⁷ have $I^* = 99.6$ eV for Hg and 83.7 eV for Au. Though the Fermi level is not quite easy to estimate, I of the metal is probably close to 104 eV corresponding to a chemical shift -3 eV by the condensation of the atoms.

In isolated atoms, the *intra-atomic relaxation energy* is the decrease of I relative to the behaviour of the Hartree-Fock functions (the other orbitals remaining "frozen" during the ionization process) described by Koopmans. This decrease can be ascribed, in the first approximation, to the adaptation (in a single atom: contraction of the radial functions) of the electronic density, though a small, opposite contribution to the relaxation energy comes from the correlation energy¹ normally slightly less negative in the ionized system than in the neutral groundstate. It is an empirical fact¹⁸ that for inner shells with I between 100 and 2000 eV the intra-atomic relaxation energy is close to 0.8 eV times the *square-root* of I in eV, hence increasing from 8 to 36 eV in the interval given. A major question when predicting chemical shifts is the *interatomic* relaxation energy, discussed by Shirley.¹⁹ Detailed "frozen" and "relaxed" M.O. calculations²⁰ on di- to penta-atomic molecules show relaxation energies varying from 11.7 to 15.2 eV for carbon 1s, 16.7 to 19.2 eV for nitrogen 1s, and between 19.3 and 22.3 eV for oxygen 1s. The somewhat erratic variation (probably between 2 and 5 eV) of the interatomic relaxation energy constitutes a significant and rather unpredictable contribution to the chemical shift. It is not probable that the condensation of such molecules to solids introduces additional relaxation energy exceeding 1 eV. An argument is the weak variation²¹ of $I(\text{C}1s)$ from methane 290.8, ethylene 290.7, ethane 290.6 to larger (gaseous) hydrocarbon molecules such as benzene 290.4 and cyclo-hexane 290.3 eV. We argue^{5, 8, 22} that solid hydrocarbons have I close to 290 eV.

A rather pure case of chemical shifts consisting of interatomic relaxation energy is $I(\text{K}2p_{3/2})$ measured⁸ of some 60 potassium (I) salts. It is astonishing to what extent the I values not corrected for charging effects²³ show the same order as the anions arranged according to hard and soft character in the classification by Pearson^{24, 25, 26} with the notable exception of iodide. It is true that for the 28 potassium salts⁸ for which a reliable correction for charging effects can be performed, the correlation is less impressive, but the nine compounds having I' above 298.5 eV (KBF_4 , KPF_6 , K_3RhF_6 , K_2SiF_6 , K_2GeF_6 , K_4BiI_7 , K_2BeF_4 , K_2NbF_7 and K_2HfF_6) all contain fluoro-complexes with one exception. I' for KBr, KF, KI and KCl are scattered

between 298.3 and 297.8 eV, and KSeCN has 296.5 eV. This variation of almost 3 eV in I' can hardly be ascribed to fractional atomic charges well below $+1$, and it most definitely cannot be ascribed to variations of V_{Mad} which should produce the highest I for the large anions though $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SeCN})_6$ has $I' = 297.7$ eV. It may also be noted that $I = 298.4$ eV for $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ is a lower limit to I' but probably quite close. The physical mechanisms of chemical softness have recently been discussed²⁷. A major contribution may come from continuum effects²⁸ but is not directly connected with the electric polarizabilities as known²⁹ from the approximately additive contributions of the atomic constituents to the molar refractivities. However, it may be noted that Berggren³⁰ recently has revived the Herzfeld description of metals as materials having the molar refractivity (cm^3/mole) equal to the molar volume. It is characteristic^{27, 28} for soft central atoms to deviate (fluxionally or statically) from the highest symmetry conceivable, as known from linear mercury (II), non-centrosymmetric lead (II) and not exactly quadratic copper (II), palladium (II), tellurium (IV) and gold (III) complexes with pronounced *trans*-influence of soft ligands (including hydride and carbanions).

The realization that chemical shifts are determined by interatomic relaxation energies comparable to the variation of the Hartree potential [with exception of $4f$ group compounds^{4, 8, 31} showing large shifts above 10 eV going from Eu(II) to Eu(III) or from Tb(III) to Tb(IV)] makes the determination of I values somewhat unproductive for chemical purposes, however much they may be interesting as quantum-mechanical data. Nevertheless, the I difference between highly non-equivalent atoms of the same element remains interesting, and is not affected by corrections for charging effects. The classical example of the two $\text{S}2p$ signals separated by 6.0 eV in thiosulphate is modified⁸ to 5.5 eV in the sodium salt (of which the crystal structure has been determined³²) and to 5.3 eV in the $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ salt of the gold (I) complex $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$ to be compared with 4.3 eV in the tetrathionate $\text{K}_2\text{O}_3\text{SSSO}_3$ showing that the influence of the S-S bond is thrice as strong as of the Au-S bond. Comparable studies of non-equivalent nitrogen atoms^{33, 34, 35} and of SbCl_6^{-3} and SbCl_6^{-} in³⁶ dark blue $\text{Cs}_4(\text{SbCl}_6)_2$ show related effects. It is interesting to note that the one-sided half-width δ of the photoelectron signals is not much larger in many non-conducting samples than in metals showing that dispersion of charging effects and the occurrence of mildly non-equivalent atoms usually is of minor practical importance in spite of V_{Mad} expected to differ strongly in the outermost atomic layers. The combined line-width and instrumental resolution contributions to δ is close to 0.6 eV in good photo-electron spectrometers operating under favourable conditions, unless a monochromatic device is included, as is true for the Hewlett-Packard instrument and for a home-made apparatus in Uppsala¹⁵

where δ down to 0.3 eV can be obtained. If the ionized state has a short half-life, Lorentzian signals are observed^{8, 37} with $\delta = 2.3$ eV divided with the half-life in the unit 10^{-16} sec. However, it should not be argued that all signals with δ in the range 1 to 1.5 eV are broadened because of this consequence of Heisenberg's uncertainty principle. Another, major contribution to δ comes from the coexcitation of a vibrational continuum according to Franck and Condon, since the internuclear distances are not modified from their groundstate distribution during the exceedingly rapid ionization process. Franck-Condon vibronic broadening has recently been recognized by several authors.^{38, 39, 40} Under high resolution, vibrational structure with three equidistant components separated by the C-H stretching frequency 0.43 eV can be detected⁴⁰ in the Cls signal of methane. This additional source of structure would make it difficult to determine the slightly lower $I(\text{Cls})$ of the central atom than of the four terminal atoms in neopentane $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ though a comparison of rather different quantum-mechanical models shows a common trend of charge separation in aliphatic hydrocarbons (excluding cyclopropane) which can be determined in a very simplified hypothesis⁴¹. When it is argued⁴² that the chemical shift from neopentane to methane is only 0.4 eV but 1.3 eV for M=Si and Ge between $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ and MH_4 because of covalent bonding involving silicon 3d or germanium 4d orbitals, an attractive alternative¹⁸ is stronger interatomic relaxation in the methyl derivatives. For comparison, it may be noted that the chemical shift⁴² from MH_4 to gaseous MF_4 is 10.4 eV for M=C but only 4.4 eV for M=Si and Ge.

It is interesting that certain photo-electron signals due to inner shells in d-group metals are slightly asymmetric^{43, 44} with a tail toward higher I , though by no means as pronounced as for the d-like valence band^{45, 46} with I below 12 eV. It was once suggested³¹ that an instantaneous picture of elements such as iron, cobalt or rhodium might contain various concentrations of well-defined conditional oxidation states³ M[0], M[I] and M[II] characterized by their number of d-like electrons on an individual atom. Though this description is appropriate for metallic lanthanide compounds discussed below, it is more probable that the asymmetry⁴⁴ is determined by the density of electrons having energies just below the Fermi level.

The major conclusion of extended studies of *charging effects* is that thin spots of metals (such as Au, Pd, Ti_2O_3 , CuS) readily are isolated by non-conducting samples (and increase their I values by the positive potential V between 1 and 5 volt acquired⁸ as a quasi-stationary property of the insulator) but that no reliable technique is available for connecting typical non-conducting samples to the metallic parts of the photo-electron spectrometer. Ginnard and Riggs⁴⁷ studied the effect of differing coverage of polymerized CH_2 and CF_2 by evaporated gold. Whereas many organic or other

heat-unstable compounds obviously may decompose by this treatment, another difficulty⁴⁸ is the possible reaction between the gold and constituents such as cyanide or copper (II) phthalocyanine in the sample. The debate whether oil or gold is the better standard (for I values) also involves the important question whether $I(\text{Cls})$ of solid hydrocarbons and $I(\text{Au}4f_{7/2})$ of metallic gold always have the same difference found close²² to 200.8 eV or between⁴⁷ 200.3 and 200.0 eV. Though the accuracy of I values of non-conductors relative to *vacuo* may not^{8, 22} be better than 1 eV, the I' values obtained by correction for charge effects using the hydrocarbon from one-sided Scotch tape are indeed reproducible with an average deviation 0.2 eV.

The use of photo-electron signal intensities for *semi-quantitative analysis* is somewhat restricted in practice. Wagner⁴⁹ determined the intensity of the strongest signal of 43 elements relative to fluorine 1s (induced by 1486.6 eV photons from an aluminium anti-cathode). This study was extended⁵⁰ to 72 elements including many weak signals, frequently 100 to 1000 times weaker than the strongest signal of a given element, and it was shown that the intensity is roughly proportional to the product of the number of electrons in the shell and its value of $\langle r^{-2} \rangle$ in the Hartree-Fock wave-functions kindly supplied by Dr. Watson. The intensities of 264 shells in 77 elements⁵¹ using 1253.6 eV photons from a magnesium anti-cathode usually do not differ from the previous values⁵⁰ outside a factor of 1.5. It is true that the outermost 30 Å of 2 cm² sample under typical conditions weigh 10^{-6} g but it is difficult to detect less than one, and in less intense cases, 10 percent of a given element. This lack of sensitivity is not due to low counting rates but to the high and mildly undulating background of inelastically scattered electrons emerging from the solid. It seems that the precision is 15 percent with the high-intensity magnesium X-ray source⁵¹ in our Varian IEE-15 apparatus, whereas it was not better than a-quarter of the relative concentrations with the aluminium source previously used.⁵⁰ The need for substantial concentrations can be circumvented by an ingenious technique invented by Hercules et al.⁵² where a glass fiber disk is treated to form a superficial silicone-dithiocarbamate extracting Hg(II) and Pb(II) in extremely low concentration from aqueous solution. By the same token⁵³ heavy metals can be electrolyzed on the surface of a carbon electrode, and we already mentioned the adsorption of mercury vapour on gold¹⁷. The adsorption of NH_4^+ , Rb^+ and Cs^+ on $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ can be studied⁵⁴ and this work is now continued by Mr. Simona on alkaline and alkaline-earth ions on hafnium phosphate, and Mr. Pitton investigates oxygen and fluorine on aluminium surfaces. It is obvious that these measurements are far less sensitive and somewhat less precise than X-ray fluorescence of heavier elements; but the latter technique is not normally performed at a resolution where highly non-equivalent atoms of the same

element can be distinguished, as is true for photo-electron spectra.

Far more important than the narrow and specific analytical applications, photo-electron spectra of solids have a considerable impact on *quantum chemistry*. The *Copenhagen principle of final states*⁵⁵ has been confirmed for monatomic and oligo-atomic systems in spite of the doubts one may express⁵⁶ about systems which are so large that they cannot be reproduced as indiscernably identical entities. The final states formed by the ionization process are eigen-functions of the *new* Hamiltonian after the ejected electron has left. This statement is already related to the highly varying intensities for differing shells.^{50, 51} If quantum mechanics is taken seriously, the system is like a honest gambling machine where each outcome of putting in a slug (a photon) has a definite probability though the result of an individual process has no sufficient cause in Medieval sense. Hence, the intra- and interatomic relaxation¹⁸ takes place in the main photo-electron signals though weaker shake-up and shake-off satellites sometimes are observed⁷ as alternative final states of the ionization process.

However, a more striking example of the principle of final states is the distribution of final states belonging to the configuration $4f^{q-1}$ obtained by ionizing the groundstate of the partly filled shell $4f^q$ in lanthanides. The corresponding photo-electron spectra are relatively simple for q at most 7 where the total spin quantum number S only is allowed to decrease half a unit, but when q is between 8 and 13, S can change by $\pm \frac{1}{2}$ and many different states are obtained. Cox^{57, 58} demonstrated that these states are formed with a probability proportional to the square of the coefficient of fractional parentage. It is more informative to study this problem on metallic samples with better resolved signals. It is very difficult to avoid superficial oxidation of metallic lanthanides; such work was started by Hagström⁵⁹ and continued by Baer^{57, 60} now using an instrument with intrinsic half-width δ below 0.3 eV. It is possible^{57, 61} to compare the distribution of $4f^{q-1}$ levels with the isoelectronic M(III) fluorides and aqua ions^{1, 62} of the preceding element M. A comparison between the photo-electron spectrum of metallic terbium with the ultraviolet absorption spectrum of gadolinium(III) compounds show that the term distances in $4f^7$ from 8S to 6I , 6G and 6H are increased 12 percent to 5.1, 7.0 and 8.0 eV from 4.5, 6.2 and 7.3 eV. The same comparison of metallic thulium with erbium(III) shows an increase of term distances in $4f^{11}$ of only 6 percent. Thus, the first and last sharp signals are separated by 5.5 eV to be compared with 5.2 eV between $^4I_{15/2}$ and $^2L_{17/2}$ in Er(III). Since gaseous Tm^{+4} is expected^{3, 11} to have term distances 20 percent larger than Er^{+3} which is about 1 percent higher than Er(III) compounds, the *nephelauxetic ratio* β derived from the photo-electron spectrum of metallic thulium is $1.06/(1.20 \cdot 1.01) = 0.88$. This is not entirely unexpected because the final states

having the conditional oxidation state³ Tm[IV] are isoelectronic with thulium(IV) which is too oxidizing⁶³ to form any known compounds.

Campagna and Wertheim⁶⁴ have found that the metallic cubic (NaCl-type) thulium telluride TmTe has two distinct regions in the photo-electron spectrum due to the ionization of Tm[II] to $4f^{12}$ and another to Tm[III] having $4f^{11}$ final states. This can be interpreted as comparable amounts of Tm[II] and Tm[III] co-existing on an *instantaneous picture*²⁸ in agreement with the magnetic susceptibility intermediate between the values expected for $^2F_{7/2}$ of $4f^{13}$ and 3H_6 of $4f^{12}$. It is not known how much slower the hopping of an electron from $4f^{13}$ sites to $4f^{12}$ is than the time-scale of the primary photo-electron ionization process (close⁸ to 10^{-17} sec.) but it is not slow enough to induce static collective distortions of the cubic symmetry of the time-average picture found by crystallography. Perhaps the most fascinating aspect of TmTe is that Tm[III] has $\beta = 0.91$ since the distance from $^4I_{15/2}$ to $^2L_{17/2}$ is 5.7 eV like it is in the isotypic antimonide TmSb (the semi-conducting MSb have a weak signal at $I^* = 2$ eV due to Sb $5p$ followed⁶⁵ by the $4f^{q-1}$ structure at I^* values 1 eV higher than in the metallic elements) whereas the term distances in the Tm[II] region, such as 4.3 eV from 3H_6 to 1I_6 belonging to $4f^{12}$ are at most 1 percent below those in the thulium(III) aqua ion^{62, 66}. Hence, the nephelauxetic ratio β is at least 0.98 for the Tm[II] sites, again confirming the principle of final states. The authors at Bell⁶⁷ also studied the NaCl-type semi-conducting SmS showing a straightforward $4f^6 \rightarrow 4f^5$ samarium(II) photo-electron spectrum at low I^* values. However, when gadolinium or thorium are substituted to form $Sm_{0.82}Gd_{0.18}S$ and $Sm_{0.85}Th_{0.15}S$, the crystal structure remains cubic but the samples are metallic, and the photo-electron spectrum shows comparable concentrations of Sm[II] and Sm[III] on an instantaneous picture. One of the conclusions of such measurements is the direct evaluation of the difference between the ionization energy and electron affinity of the partly filled $4f$ shell in the *same* crystal, 7.4 eV in TmTe and 5 eV in Sm(II, III) sulphides. The theoretical estimate^{68, 69} of this difference is 7 eV, somewhat smaller than $I^* = 8.0$ eV in metallic gadolinium⁵⁷ (which is a lower limit to the difference, since the conduction electrons do not invade the half-filled $4f$ shell) and 9 eV obtained^{8, 70} from the difference 16 eV between $I(4f)$ of terbium(IV) and terbium(III) in Tb_4O_7 of which 7 eV is due to spin-pairing energy.

The measurements of $4f$ photo-electron signals are strongly favoured by the intensity conditions.⁵⁰ By the same token, d-like contributions in the valence region are conspicuous, as pointed out⁷¹ for metallic ReO_3 (having a cubic structure consisting of perovskite with vacant 12-coordinated positions) and in blue⁷², reduced MoO_3 . The $3d^q \rightarrow 3d^{q-1}$ ionization of $3d$ group compounds⁷³ is influenced by ligand field effects, the final

states not imitating spherical symmetry as in the 4*f* group. Sakisaka, Ishii and Sagawa⁷⁴ have used a synchrotron as a source of a continuous spectrum determining the absorption spectrum between 3 and 15 eV of 3*d* group anhydrous halides, and comparing with the photoelectron spectra induced by soft X-rays.

We do not here discuss the well-resolved photo-electron spectra of gaseous molecules using 21.2 or 40.8 eV photons, as developed in the groups of Turner and Orchard; Heilbronner; and Bock⁷⁵. As far goes closed-shell d^{10} systems, the gaseous mercury (II) compounds⁷⁶ disperse $I(\text{Hg}5d)$ between 15 and 19 eV and evidence is presented for π -back-bonding in NCHgCN. It is a considerable problem for ligand field theory^{70, 77} that several 3*d* and nearly all 4*f* group compounds have I of the partly filled shell higher than of the loosest bound M.O. mainly consisting of ligand electronic density, though the question of determining L.C.A.O. eigenvectors may have a satisfactory solution.^{18, 61} On the other hand, the hybridization model^{78, 79, 80} has been brought in considerable difficulty by the photo-electron spectra. It must be added in all fairness that the ionization of an inner shell produces a strong contribution to the local Hartree potential, and we do not strictly speaking obtain information about the groundstate, because of the principle of final states. This is particularly true for Auger transitions. Though ligand field effects distinguish the Auger spectra of uniaxial and cubic fluorides⁸¹ where final $1s^2 2s^2 2p^4$ states are formed by ejection of an electron from an initially ionized state $1s 2s^2 2p^6$, the Auger spectra of metallic copper^{82, 83} have final $[\text{Ar}] 3d^8$ states very similar to the spherical symmetry in krypton atoms⁷ (though showing a nephelauxetic effect⁸¹ relative to gaseous Cu^{+3}) in spite of the asymmetric photo-electron signal in the valence region^{45, 46} of metallic copper. Said in other words, the copper atom initially ionized in the 2*p* shell constitutes a positively charged «impurity» having its own localized 3*d* orbitals. It is interesting to speculate about how much of the dielectric screening of the metal (perfect on a long time-scale) has the time to operate in the Manne-Åberg version of final states. In this connection, it may be noted that the $[\text{Ar}] 3d^8$ final states formed by an Auger transition in a gaseous zinc atom^{84, 85} not less than 19 eV energy above (lower kinetic energy of the ejected electron) the corresponding states in metallic zinc. Dr. Berthou also finds larger chemical shifts of many Auger transitions in copper and silver compounds than of the I -values.

It is obvious that very little structural information about the disposition of neighbour atoms can be expected from photo-electron spectra. With exception of extreme cases such as diamond^{86, 87} and graphite, there is hardly any difference observed between allomorphic modifications. There is no perceptible shift⁸⁸ of the photo-electron spectrum of V_2O_3 below and above the Mott transition temperature from semi-conducting to

metallic behaviour. Solid-state physicists appreciate sputtering with rapid argon ions as a technique of cleaning surfaces, but here, metallic palladium seems to be modified⁸⁹. Actually, one of the advantages of photoelectron spectra is that the signal intensity does not vanish in vitreous and amorphous materials compared with single crystals, though minor shifts and broadening may occur.

During the last four years, the theoretical interpretation of photo-electron spectra has gone through much of the same pattern of evolution as the theory of excited levels of transition group complexes²⁸ containing partly filled shells went through between 1950 and 1965. In the latter case, the experimental rapid expansion started with the availability of a convenient, reliable and fool-proofed visible and ultra-violet spectrophotometer such as Beckman DU, and the theory started from scratch, impressing uncorrupted and slightly credulous chemists with exceedingly naïve, but mathematically scaffolded explanations. Actually, there is little doubt that one frequently can extrapolate from the modifications which happened to the one-electron description in each step of «ligand field» theory²⁸ to the step-wise inclusion of fractional atomic charges and of relaxation effects¹⁸ where chemists have to accept that the variation of I , the multiplet separation in intermediate coupling, and the satellites constitute interesting subjects for study by their own right. However, it is important for chemists that the penultimate M.O. now can be detected in the valence region (say I below 40 eV) and it is surprising that a linear relation^{5, 55} can be established with the optical electronegativities originally derived from electron transfer spectra^{1, 90} of complexes of oxidizing central atoms with reducing ligands.

Note Added in Proof. Jolly and Perry⁹¹ recently compiled 220 I -values for inner shells of 144 gaseous compounds, with the main purpose of comparison with the model of fractional atomic charges and Madelung potentials. The variation of $I(\text{W}4f_{7/2})$ from 37.60 eV in $\text{W}(\text{CO})_6$ to 46.67 eV in WF_6 is impressive, though not as large as I' being 25 eV in terbium (IV) and 9 eV in Tb (III) oxides. The $I(\text{F}1s) = 693.36$ eV in WF_6 , 693.8 eV in HF, 694.04 eV in ClF, 695.2 eV in CF_4 and 696.2 eV in F_2 are 1 to 4 eV higher than the highest known I' of solid fluorides. The new $I(\text{Cl}2p) = 206.68$ eV in ICl, 206.84 eV in CCl_4 , 207.22 eV in HCl, 207.64 eV in Cl_2 and 208.21 eV in ClF show the combined effect of low ionicity and minimum relaxation in gaseous hydrogen chloride. The much lower I values of methyl, silyl and germanyl compounds are probably influenced by extensive relaxation. It is also instructive to compare the $I(\text{Br}3d)$ in eV:

GeH_3Br : 75.65	IBr : 76.0	CH_3Br : 76.08
SiH_3Br : 76.13	GeBr_4 : 76.24	SiBr_4 : 76.47
CBr_4 : 76.57	HBr : 77.06	Br_2 : 77.10
BrF_5 : 84.5		

(3)

with I' situated between 73.4 and 74.2 eV for solid CsBr, RbBr, NaBr and KBr, 74.9 eV Cs_2PtBr_6 and 79.8 eV for KBrO_3 . Both $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ and $[\text{Fe}(\text{dip}_3)]\text{Br}_2$ have $I = 72.7$ eV. If it was meaningful to correct I' for the alkaline metal bromides with the full Madelung potential, isolated Br^- would be close to 66 eV. The isoelectronic krypton atom has $I = 93.80$ eV, and selenium 3d in BaSeO_4 $I' = 65.6$ eV.

Acknowledgements. I am grateful to Dr. Hervé Berthou and to Dr. Lucette Balsenc for their careful experimental work. The Swiss National Science Foundation provided the grant for the purchase of the Varian IEE-15 photo-electron spectrometer.

References

- C.K. Jørgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London 1962.
- P. Politzer and K. C. Daiker, *Chem. Phys. Letters* 20 (1973) 309.
- C.K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- C.S. Fadley, S.B.M. Hagström, M.P. Klein and D.A. Shirley, *J. Chem. Physics* 48 (1968) 3779.
- C.K. Jørgensen, *Chimia* 25 (1971) 213.
- P.M. Citrin and T.D. Thomas, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 4446.
- K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne and Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1969.
- C.K. Jørgensen and H. Berthou, *Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* 38 (1972) No. 15.
- C.K. Jørgensen and H. Berthou, *J. Fluorine Chem.* 2 (1973) 425.
- D.A. Allison, G. Johansson, C.J. Allan, U. Gelius, H. Siegbahn, J. Allison and K. Siegbahn, *J. Electron Spectr.* 1 (1973) 269.
- C.K. Jørgensen, *Helv. Chim. Acta, Fasc. extraord. Alfred Werner* 1967, 131.
- G.C. Allen and K.D. Warren, *Structure & Bonding* 9 (1971) 49 and 19 (1974) 105.
- P.H. Citrin and D.R. Hamann, *Chem. Phys. Letters* 22 (1973) 301.
- P.H. Citrin and D.R. Hamann, *Physic. Rev. B*.
- K. Siegbahn, *Electron Spectroscopy—an Outlook*, UUIP-880, Institute of Physics, Uppsala 1974 *J. Electron Spectr.* 5 (1974) 3.
- R.D. Seals, R. Alexander, L.T. Taylor and J.G. Dillard, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2485.
- C.R. Brundle and M.W. Roberts, *Chem. Phys. Letters* 18 (1973) 380.
- C.K. Jørgensen, *Adv. Quantum Chem.* 8 (1974) 137.
- D.A. Shirley, *Chem. Phys. Letters* 16 (1972) 220.
- L.J. Aarons, M.F. Guest, M.B. Hall and I.H. Hillier, *Trans. Faraday Soc. (II)* 69 (1973) 563.
- T.D. Thomas, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1373.
- C.K. Jørgensen and H. Berthou, *Chem. Phys. Letters*, in press.
- C.K. Jørgensen, H. Berthou and L. Balsenc, *J. Fluorine Chem.* 1 (1972) 327.
- R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 581 and 643.
- R.G. Pearson (editor), *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg (Penn.) 1973.
- C.K. Jørgensen, *Topics in Current Chemistry* 54, in press.
- C.K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1971.
- J.J. Salzmänn and C.K. Jørgensen, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1276.
- K.F. Berggren, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 3399 and 61 (1974) 2989.
- C.K. Jørgensen, *Structure & Bonding* 13 (1973) 199.
- H. Ruben, A. Zalkin, M.O. Faltens and D.H. Templeton, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1836.
- P. Finn and W.L. Jolly, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1434.
- B. Folkesson, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 287 and 1441.
- M.V. Zeller and R.G. Hayes, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 3855.
- P. Burroughs, A. Hamnett and A.F. Orchard, *J.C.S. Dalton* (1974) 565.
- C.S. Fadley and D.A. Shirley, *Physic. Rev. A* 2 (1970) 1109.
- P.H. Citrin, P. Eisenberger and D.R. Hamann, *Physic. Rev. Letters* 33 (1974) 965.
- P.H. Citrin, P.M. Eisenberger, W.C. Marra, T. Åberg, J. Utriainen and E. Källne, *Physic. Rev. B* 10 (1974) 1762.
- U. Gelius, S. Svensson, H. Siegbahn, E. Basilier, Å. Faxälv and K. Siegbahn, *Chem. Phys. Letters* 28 (1974) 1.
- S. Fliszár, G. Kean and R. Macaulay, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 4353.
- W.B. Perry and W.L. Jolly, *Chem. Phys. Letters* 17 (1972) 611 and 20 (1973) 617 (erratum).
- S. Hüfner, G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, K.W. West, *Phys. Letters A* 46 (1974) 420.
- N.J. Shevchik, *Physic. Rev. Letters* 33 (1974) 1336.
- C.S. Fadley and D.A. Shirley, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* 74 (1970) 543.
- Y. Baer, P.F. Hedén, J. Hedman, M. Klasson, C. Nordling and K. Siegbahn, *Physica Scripta* (Stockholm) 1 (1970) 55.
- C.R. Ginnard and W.M. Riggs, *Analyt. Chem.* 46 (1974) 1306.
- D. Pettebridge, J.C. Carver and D.M. Hercules, *J. Electron Spectr.* 2 (1973) 327.
- C.D. Wagner, *Analyt. Chem.* 44 (1972) 1050.
- C.K. Jørgensen and H. Berthou, *Discuss. Faraday Soc.* 54 (1973) 269.
- H. Berthou and C.K. Jørgensen, *Analyt. Chem.* 47 (1975)
- D.M. Hercules, L.E. Cox, S. Onisick, G.D. Nichols and J.C. Carver, *Analyt. Chem.* 45 (1973) 1973.
- J.S. Brinen and J.E. McClure, *J. Electron Spectr.* 4 (1974) 243.
- C.K. Jørgensen, L. Balsenc and H. Berthou, *Chimia* 27 (1973) 384.
- C.K. Jørgensen, *Structure & Bonding* 24, in press.
- C.K. Jørgensen, *Theoret. Chim. Acta* 34 (1974) 189.
- P.A. Cox, Y. Baer and C.K. Jørgensen, *Chem. Phys. Letters* 22 (1973) 433.
- P.A. Cox, *Structure & Bonding* 24, in press.
- P.O. Hedén, H. Löfgren and S.B.M. Hagström, *Physic. Rev. Letters* 26 (1971) 432.
- Y. Baer and G. Busch, *J. Electron Spectr.* (Proceed. Namur Conference April 1974) 5 (1974) 611.
- C.K. Jørgensen, *Structure & Bonding* 22, in press.
- W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4412, 4424, 4443, 4447 and 4450.
- L.J. Nugent, R.D. Baybarz, J.L. Burnett and J.L. Ryan, *J. Physic. Chem.* 77 (1973) 1528.
- M. Campagna, E. Bucher, G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan and L.D. Longinotti, *Physic. Rev. Letters* 32 (1974) 885.
- M. Campagna, E. Bucher, G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan and L.D. Longinotti, *Proceed. 11. Rare Earth Conference, Traverse City, Michigan October 1974* (ed. H.A. Eick), East Lansing 1974.
- C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 540.
- M. Campagna, E. Bucher, G.K. Wertheim and L.D. Longinotti, *Physic. Rev. Letters* 33 (1974) 165.
- J.F. Herbst, D.N. Lowy and R.E. Watson, *Physic. Rev. B* 6 (1972) 1913.
- S. Hüfner and G.K. Wertheim, *Physic. Rev. B* 7 (1973) 5086.
- C.K. Jørgensen, *Chimia* 27 (1973) 203.
- G.K. Wertheim, L.F. Mattheiss, M. Campagna, T.P. Pearsall, *Physic. Rev. Letters* 32 (1974) 997.
- J.W. Rabalais, R.J. Colton and A.M. Guzman, *Chem. Physic. Letters* 29 (1974) 131.

- 73 G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim and S. Hüfner, *Physic. Rev. Letters* 30 (1973) 1050.
- 74 Y. Sakisaka, T. Ishii and T. Sagawa, *J. Physic. Soc. Japan* 36 (1974) 1365 and 1372.
- 75 H. Bock and B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* 85 (1973) 773.
- 76 P. Burroughs, S. Evans, A. Hamnett, A. F. Orchard and N. V. Richardson, *Chem. Comm. (London)* 1974, 921.
- 77 C. K. Jørgensen, *Chimia* 28 (1974) 6.
- 78 C. K. Jørgensen, *Chimia* 25 (1971) 109.
- 79 J. Jarvie, W. Wilson, J. Doolittle and C. Edminston, *J. Chem. Physic.* 59 (1973) 3020.
- 80 C. K. Jørgensen, *Chem. Physic. Letters* 27 (1974) 305.
- 81 C. K. Jørgensen and H. Berthou, *Chem. Physic. Letters* 25 (1974) 21.
- 82 S. P. Kowalczyk, R. A. Pollak, F. R. McFeely, L. Ley and D. A. Shirley, *Physic. Rev. B* 8 (1973) 2387.
- 83 H. Berthou and C. K. Jørgensen, *J. Electron Spectr. (Proceed. Natur Conference April 1974)* 5, (1974) 935.
- 84 S. Aksela and H. Aksela, *Physic. Letters A* 48 (1974) 19.
- 85 S. Aksela, J. Väyrynen and H. Aksela, *Physic. Rev. Letters* 33 (1974) 999.
- 86 R. G. Cavell, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. A. Pollak, B. Mills, D. A. Shirley and W. Perry, *Physic. Rev. B* 7 (1973) 5313.
- 87 F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak and D. A. Shirley, *Physic. Rev. B* 9 (1974) 5268.
- 88 J. M. Honig, J. L. Van Zandt, R. D. Board and H. E. Weaver, *Physic. Rev. B* 6 (1972) 1323.
- 89 S. Hüfner, G. K. Wertheim and D. N. E. Buchanan, *Chem. Physic. Letters* 24 (1974) 527.
- 90 C. K. Jørgensen, *Progress Inorg. Chem.* 12 (1970) 101.
- 91 W. L. Jolly and W. B. Perry, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2686.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigstenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

A New Class of Nucleosides. Synthesis, Reactivity and Biological Activity of Keto-Hexose Nucleosides*

Summary

Direct oxydation of sterically hindered hexosyl purines led to keto-hexosylpurines, important synthetic intermediates. The first unsaturated keto-nucleosides have also been obtained by acetylation of the corresponding keto-hexosyl purines. Most of the keto-hexosyl purines especially those deriving from 6-deoxyhexoses exhibit cell growth inhibitory activity whereas the parent nucleosides, before oxidation, are inactive.

Synthesis

Contrary to the synthesis of nucleosides containing hexuloses which has been realized since 1959¹, that of the first hexosulosyl purine has been reported only in 1970². The use of fusion procedures to obtain keto-nucleosides was proved to be inadequate in the case of hexuloses because of the difficulties to acetylate keto-hexoses. β -elimination reactions occur indeed during the acetylation of these keto-hexoses leading to various unsaturated compounds³. This prompted us to investigate the possibility of employing an oxidizing system directly on a partially protected hexosyl purine.

The system DMSO/DCC-CF₃COOH/Pyridine previously used by Moffatt *et al.* to obtain pentosulosyl pyrimidines⁴, permitted this oxidation with satisfactory yields. On the other hand the DMSO/Ac₂O system⁵ proved to be unsuitable since side-reactions occur preferentially leading to acetates⁶ or to methyl thiomethylether-nucleosides^{7, 8}.

A—Use of the DMSO/DCC-CF₃COOH/Pyridine system

a) 7 (3'-O-Methyl- β -D-arabino-hexopyranosulosyl) theophylline (1)². This keto-nucleoside which constitutes

the first example of a keto-hexosyl purine, has been obtained by oxidation of 7 (4',6'-O-benzylidene-3'-O-methyl- β -D-arabino-hexopyranosyl) theophylline (2) after modification of the procedure² and acid elimination of benzylidene group.

b) 7 (6'-Deoxy- β -L-lyxo-hexopyranosulosyl) theophylline (3)⁶ [7 (2'-keto- β -L-fucopyranosyl) theophylline]. This is the first keto-deoxynucleoside which was synthesized in 1971⁶ by direct oxidation of 7 (6'-deoxy 3',4'-O-isopropylidene- β -L-galactopyranosyl) theophylline (4) and mild acid hydrolysis of the isopropylidene group.

c) 7 (6'-Deoxy- α -L-lyxo-hexopyranos-4'-ulosyl) theophylline (5)⁸ [7 (4'-keto- α -L-rhamnopyranosyl) theophylline]. This 4'-keto-nucleoside constitutes a key intermediate of 4'-branched chain sugar-nucleosides. It has been obtained by oxidation of 7 (6'-deoxy-2',3'-O-isopropylidene- α -L-mannopyranosyl) theophylline (6) and acid hydrolysis of the protected group. This oxidation was found to be much more rapid than those of the foregoing hexosyl purines.

d) 6-Chloro 9-(6'-deoxy- β -L-lyxo-hexopyranosulosyl) purine (7)¹⁰ and 6-chloro 9-(6'-deoxy- α -L-lyxo-hexopyranos-4'-ulosyl) purine (8)⁸ were obtained by oxidation of respectively 6-chloro-9 (6'-deoxy 3',4'-O-isopropylidene- β -L-galactopyranosyl) purine and 6-chloro-9 (6'-deoxy-2', 3'-O-isopropylidene- α -L-mannopyranosyl) purine and mild acid hydrolysis of protecting groups.

e) 7 (3'-O-Acetyl 4',6'-dideoxy- β -L-glycero-hex-3-enopyranosulosyl) theophylline (9)⁹ and 6-chloro 9-(3'-O-acetyl-4', 6'-dideoxy- β -L-glycero-hex-3-enopyranosulosyl) purine (10)¹⁰ constitute the first examples of unsaturated

* Received September 17, 1974.

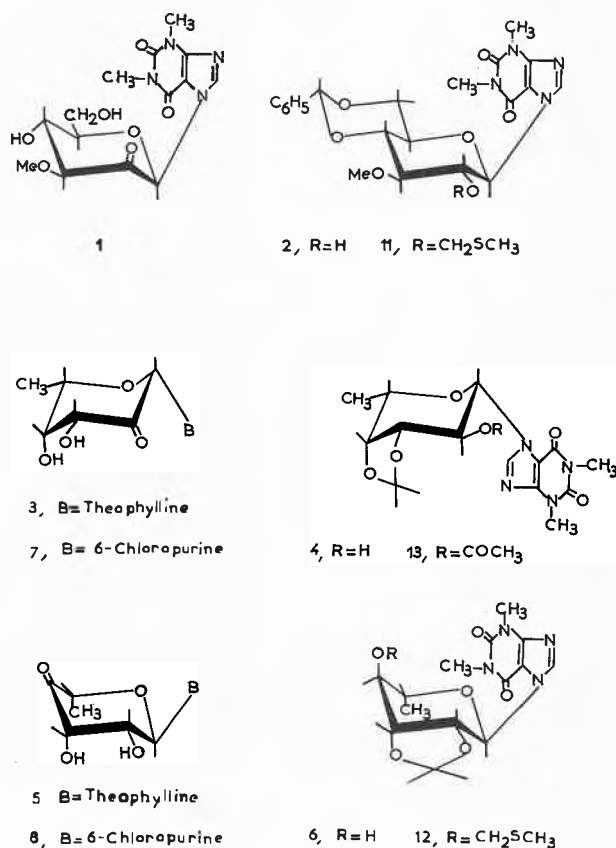


Fig. 1

turated keto-nucleosides. They have been obtained by acetylation of the corresponding keto-nucleosides (3) and (7) followed by β -elimination of an acetyl group.

B—Use of the DMSO/Ac₂O system

a) 7 (4',6'-O-Benzylidene 3'-O-methyl 2'-O-methylthiomethyl- β -D-glucopyranosyl) theophylline (11)⁷ and 7 (2',3'-O-isopropylidene 4'-O-methylthiomethyl- α -L-rhamnopyranosyl) theophylline (12)⁸, are the first isolated methylthiomethylether derivatives in the nucleoside field. They have been obtained pure only after sodium borohydride reduction of the mixtures containing keto-nucleosides⁷.

b) 7 (2'-O-Acetyl 3',4'-isopropylidene- β -L-fucopyranosyl) theophylline (13)⁶ was rapidly formed in the DMSO/Ac₂O mixture and has been crystallized from ethanol.

Behavior in alkaline medium

In contrast to the pentosulosyl-pyrimidines which are instantaneously decomposed in alkaline medium¹¹, the hexosulosyl-purines are slowly degraded under the same conditions and very often with no concomitant glucosidic cleavage. The formation of intermediate compounds has been followed by spectrometric analysis and paper chromatography¹².

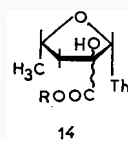


Fig. 2

It is of considerable interest to emphasize the isolation and characterization of the 7 (3',6'-dideoxy 2'-C-carboxy- β -L-pentofuranosyl) theophylline intermediate (14) compound formed during the degradation of 7 (3',4'-O-isopropylidene 2'-keto- β -L-fucosyl) theophylline in methanolic sodium hydroxide. This branched-chain sugar nucleoside constitutes the first example of a "saccharinic" acid-nucleoside¹².

Acetylation; unsaturated keto-nucleosides

The first synthesis of unsaturated keto-nucleosides (9) and (10)^{10,9} was accomplished by acetylation, with acetic anhydride in pyridine, of the recently described^{6,10} keto-nucleosides, (3) and (7). This acetylation is followed by β -elimination of an acetyl group leading to the corresponding α , β -unsaturated keto-nucleosides.

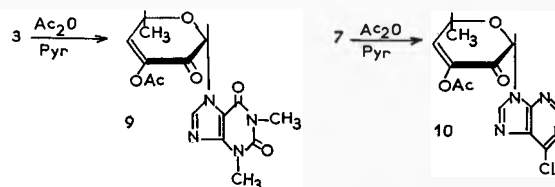


Fig. 3

These structures were assigned on the basis of the i.r. bands at 1440 cm⁻¹ attributable to C=C, by the absence of signals for H-3' in the n.m.r. spectra and the chemical shift of H-4' (superimposed upon H-1'), characteristic of these conjugated molecules.

It is important to note finally that these nucleosidic enolones are key intermediates in a novel route to deoxynucleosides recently reported¹³.

Stereospecific reduction

The metal hydride reduction of various saturated and unsaturated keto-nucleosides has been examined in some detail^{13,14}, since this provides additional novel routes to rare sugar nucleosides and deoxynucleosides.

Reduction of (1) and (3) in ethanol afforded the theophylline derivatives of, respectively, 3-methyl- β -D-mannose and 6-deoxy- α -L-talose which were isolated in high yield. These reductions appeared to be essentially stereospecific since no trace of the isomers were detected. The stereospecificity of the reduction from the less-hindered equatorial side of the carbonyl group parallels previous observations¹⁵ with several hexopyranosulose derivatives.

Table I

		Configuration	Conformation	Biological activity	
				0,17 mg/ml	0,7 mg/ml
7-Nucleosides					
<i>Fucose</i>	Fucosyl 7-theophylline	β -L	1C	0	0
	7 (2'-keto fucosyl) theophylline (3)	β -L	1C	++	+++
	7 (2'-keto fucosyl) theophylline unsaturated (9)	β -L	1C	+++	
	7 (4'-deoxy fucosyl) theophylline	β -L	1C	0	
<i>Rhamnose</i>	Rhamnosyl 7-theophylline	α -L	C1	0	0
	7 (4'-keto rhamnosyl) theophylline (5)	α -L	C1	++	
	7 (4'-keto rhamnosyl) theophylline unsaturated	α -L	C1	+++	
<i>3-Methyl Glucose</i>	7 (4',6'-benzylidene 3'-methyl glycosyl) theophylline (2)	β -D	1C		+
	7 (2'-keto 3'-methyl glucosyl) theophylline (1)	β -D	1C		+
<i>Branched-chain sugars</i>	7 (2'-C-nitromethyl 3'-methyl glucosyl) theophylline	β -D	1C		+
	7 (2'-C-nitromethyl fucosyl) theophylline	β -L	1C		0
	7 (2'-C-carboxy fucosyl) theophylline (14)	β -L			\pm
9-Nucleosides					
<i>Fucose</i>	6-chloro-9-(fucosyl) purine	β -L	1C	0	0
	6-chloro-9-(2'-keto fucosyl) purine (7)	β -L	1C	++	+++
	6-chloro-9-(2'-keto fucosyl) purine unsaturated (10)	β -L	1C	++++	
<i>Branched-chain sugars</i>	6-chloro-9-(2'-C-nitromethylidene fucosyl) purine	β -L	1C		++

In the case of the unsaturated structures (9) and (10) the sodium borohydride reduction in ethanol affords deoxynucleosides, the reaction appears to be more stereospecific than that of steroidal enol-acetates¹⁶, since none of the other isomers was detected. This stereospecificity may be explained by invoking nucleophilic addition to a conjugated system¹³.

Nucleophilic additions

The addition of nitromethane to keto-nucleosides has been examined in order to obtain nucleosides of branched-chain nitromethyl and aminomethyl sugars^{17, 18}. The direct addition of nitromethane in anhydrous methanol in the presence of sodium methoxide¹⁷ to keto-nucleosides led respectively to the protected 2'-C-nitromethyl derivatives of 9-(β -D-lyxo-furanosyl) adenine and 7-(3'-O-methyl- β -D-hexopyranosyl) theophylline. In the case of 6-chloro-9-(3',4'-O-isopropylidene- β -L-fucosyl) purine, the condensation with nitromethane under the same conditions led to the corresponding 2'-C-nitromethylene derivative¹⁸ formed by spontaneous dehydration of the nitromethyl intermediate in the reaction mixture. When the same compounds were treated with ethyl malonate and ammonium malonate, under the Doebner-Knowenagel reaction conditions, only a negligible yield of the expected branched chain sugar nucleosides was formed.

Biological activity

The discovery that 7 (2'-keto- β -L-“fucosyl”) theophylline (3), first synthesized keto-deoxyhexosyl purine,

exhibits growth inhibitory activity against K.B. cancerous cells¹⁹ created considerable interest in this new class of nucleosides.

Recent investigations to all keto-hexosyl purines actually known, confirmed that deoxynucleosides possessing a keto group in the sugar moiety inhibit K.B. cancerous cell growth whereas the parent nucleosides, before oxidation, are inactive under the same conditions¹⁹.

From the overall results (Table I) it is clear that the 7- and 9-unsaturated keto-nucleosides (9) and (10) have the highest inhibitory activity and 9-keto-nucleosides (7) (8) (10) are more active than the 7-keto-nucleosides (3) (5) (9). However this was the first time that the growth inhibitory activity of 7-(hexosyl) purines has been demonstrated¹⁹. This difference, between the activity of 7- and that of 9-keto-nucleosides, cannot be attributed to the conformation of the hexosyl-purines because either 7- or 9-(keto-hexosyl) purines studied possess both C1 and 1C conformations.

In examining the results obtained from the studies on the keto-nucleosides described, it appears that the carbonyl group plays an important role, whatever their mechanism of action. Thus, not only were compounds inactive before oxidation but those derived from reduction of the ketone (isomers or deoxynucleosides) did not inhibit cellular growth under the same condition.

K. Antonakis

Institut de Recherches Scientifiques
sur le Cancer du C.N.R.S.,
94800 Villejuif (France)

References

- W. Schroeder and H. Hoeksema, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** (1959) 1767.
- K. Antonakis and F. Leclercq, *C. R. Acad. Sci.* **272-C** (1970) 1197; *Bull. Soc. Chim. France* 1971, 2142.
- F. W. Lechtenthaler and P. Heidel, *Angew. Chem. Internat. Ed.* **8** (1969) 978; F. W. Lechtenthaler, *Meth. Carbohyd. Chem.* **6** (1972) 348; T. Tsuchiya, K. Suo and S. Umezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** (1970) 531; G. M. Cree, D. W. Mackie and A. S. Perlin, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 511.
- K. E. Pfitzner and J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** (1963) 3027, **87** (1965) 5670.
- J. D. Albright and L. Goldman, *J. Amer. Chem. Soc.* **87** (1965) 4651.
- K. Antonakis and M. J. Arvor, *C. R. Acad. Sci.* **272-C** (1971) 1982; K. Antonakis, *Carbohyd. Res.* **24** (1972) 229.
- K. Antonakis and F. Leclercq, *Bull. Soc. Chim. France* 1971, 4309.
- K. Antonakis and J. Herscovici, *C. R. Acad. Sci.* **273-C** (1972) 2099; J. Herscovici and K. Antonakis, *J. Chem. Soc., Perkin I.* (1974) 979.
- K. Antonakis and M. J. Arvor-Egron, *Carbohyd. Res.* **27** (1973) 468.
- K. Antonakis and M. Bessodes, *Carbohyd. Res.* **30** (1973) 192.
- A. F. Cook and J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (1967) 2697; U. Brodbeck and J. G. Moffatt, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3552.
- T. Halmos, J. Herscovici and K. Antonakis, *C. R. Acad. Sci.* **279-C** (1974) 855.
- K. Antonakis, *C. R. Acad. Sci.* **275-C** (1972) 1101.
- K. Antonakis, M. J. Arvor-Egron and F. Leclercq, *Carbohyd. Res.* **25** (1972) 518.
- P. M. Collins and W. G. Overend, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1912; K. Antonakis, *Bull. Soc. Chim. France* 1969, 122; G. J. F. Chittenden, *Carbohyd. Res.* **15** (1970) 101.
- B. Bellau and T. F. Gallagher, *J. Amer. Chem. Soc.* **73** (1951) 4458.
- A. Rosenthal, M. Sprinzi and D. A. Baker, *Tetrahedron Letters* **48** (1970) 4233.
- F. Leclercq, M. Bessodes, J. Jumelet and K. Antonakis, *J. Carbohyd. Nucleos. & Nucleot.* **1** (1974) 349.
- K. Antonakis and I. Chouroulinkov, *C. R. Acad. Sci.* **273-D** (1971) 2661; *Biochem. Pharmacol.* **23** (1974) 2095.

Radiometric Analysis of Hg (II), Ag (I), Cl (I) and SCN (I) Using a Solid Surface as an Analytical Reagent*

Summary

A rapid radioanalytical procedure for the determination of micro concentrations of Hg (II), Ag (I), Cl (I) and SCN (I) ions in an aqueous medium is presented. The displacement of radioactive silver ion from a fixed concentration of the solid silver tetraphenylborate in the presence of mercury ion and the isotopic exchange of the inactive silver with the radioactive silver in the solid surface form the basis for the analysis of Hg (II) and Ag (I) respectively. It has been observed experimentally that 4 $\mu\text{g/ml}$ Hg (II) and 1 $\mu\text{g/ml}$ Ag (I) can be quantitatively analysed without any elaborated experimental conditions.

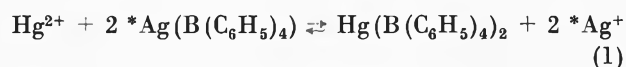
The silver exchange reaction has been further used in the indirect radiometric analysis of Cl (I) and SCN (I) anions in solution. In this case inhibition of the isotopic exchange of a known concentration of inactive silver in the presence of an anion of interest is measured. The reactions are sensitive up to 1 $\mu\text{g/ml}$ for both the anions studied.

Introduction

In some earlier publications it has been shown that micro analyses of many inorganic species can be conveniently performed using solid surfaces as analytical reagents¹⁻⁴. These solid reagents in many a case offer selectivity and the desired sensitivity. Such reagents termed as "Englomerate salts" are now becoming somewhat popular because of their ready adaptability to automation, gas phase analysis and even in the field testing. In the present communication are described the analytical uses of the solid reagent silver tetraphenylborate tagged with the radioisotope Ag-110 m. This reagent is stable in an aqueous medium and is not affected by minor changes in the acidity of the system.

Determination of Hg (II) and Ag (I)

In the presence of mercury ions the radiosilver in the solid surface is quantitatively and rapidly exchanged by the displacement mechanism:



The release of the radioactivity in the aqueous phase thus becomes a direct measure of the mercury concentration in solution. The analytical data obtained under controlled experimental conditions show a linear correlation in 40 to 1000 $\mu\text{g/ml}$ range when the exchange is performed under static condition. Under the dynamic column operation using only 200 mg of the solid supported on a filter paper of 2.5 cm diameter the sensitivity of the exchange is enhanced considerably and one actually observes a linear correlation in 40 to 80 $\mu\text{g/ml}$ range (cf. figure 1a). The mercury exchange appears to be selective on this surface since the presence of other common cations and anions have no influence on the system. The quantitative measurements show that radio-

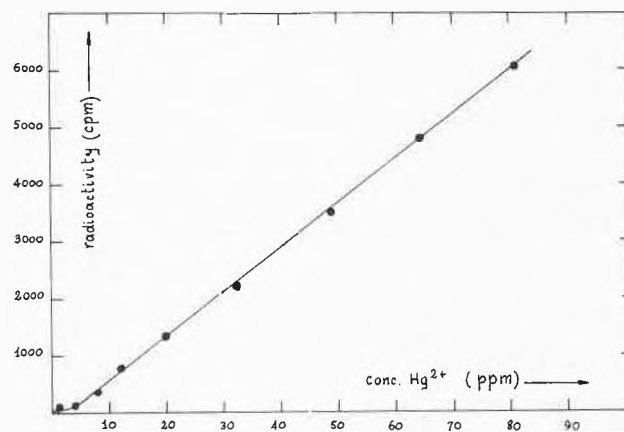


Fig. 1a. Analytical curve for Hg²⁺ determination

* Preliminary communication. Received December 12, 1974.

activity released in the presence of 20 $\mu\text{g/ml}$ Hg^{2+} solution is no different from the radioactivity released by a similar solution containing up to 100 $\mu\text{g/ml}$ of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , SO_4^{2-} , CH_3COO^- and NO_3^- ions. The only interfering ion was Ag^+ practically at any concentration. Likewise the halogens and other ions forming an insoluble compound with silver ion inhibit the release of radiosilver from the column and hence are serious interferences.

The interference of Ag^+ ion has been attributed to the isotopic exchange between the inactive silver and the radiosilver in the solid surface.



This is supported by the fact that there is a linear release of the radioactive silver when progressively increasing concentrations of inactive silver are passed over the fixed (~ 200 mg) column of the radioactive solid surface. The data in figure 1b show that the exchange gets saturated near about 15 $\mu\text{g/ml}$ Ag^+ concentration. In any event a rapid radioanalytical method for inactive silver analysis is thus available.

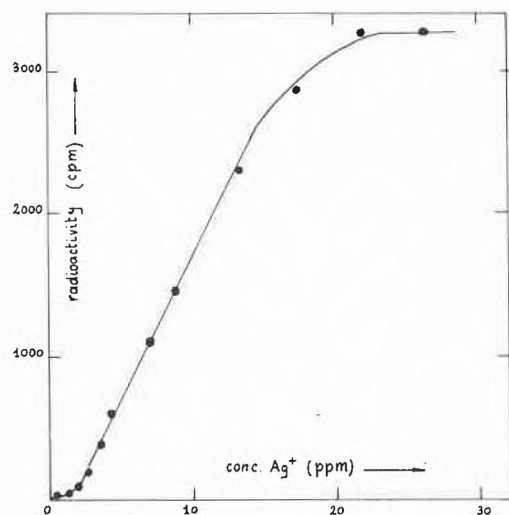


Fig. 1b. Analytical curve for Ag^+ determination

Determination of Cl^- and SCN^-

The silver isotopic exchange reaction has been further exploited in the indirect radiometric analysis of some anions. Under the similar experimental conditions one can actually show by calculation that anions such as Cl^- and SCN^- would form insoluble species with Ag^+ cation. If to a known amount of inactive silver ($\sim 15 \mu\text{g/ml}$ Ag^+ as seen above) micro amounts of the anion of interest are added the solution would become visibly turbid because of the precipitation reaction. Such a solution if passed over the solid surface column would naturally show a diminished radioactivity in the effluent

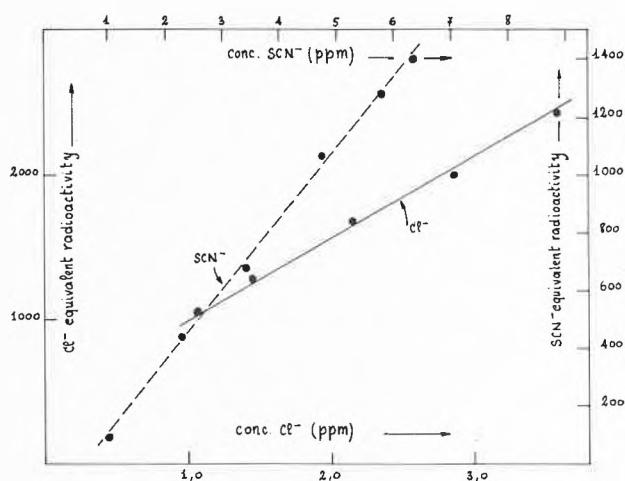


Fig. II. Analytical curves for Cl^- and SCN^- determination

phase. This decrease would be in direct proportion to the equivalence that exists between Ag^+ and the anion under investigation. On the other hand one can correlate this decrease in radioactivity to the concentration of the anion. When actually applied to the solutions of Cl^- and SCN^- anions it is found that a linear correlation exists for these anions in 1 to 6 $\mu\text{g/ml}$ range as seen in figure II. This indirect radioanalytical approach is thus relatively simple and fairly sensitive for the analyses of these anions. No sample preparation is necessary and the turbid solutions are simply passed over the column which also functions as a filter for the suspended precipitates. In principle this method can be extended for the analysis of two anions simultaneously if one forms an insoluble compound in acidic medium while the other does so only in neutral condition. In such a case two independent evaluations in acidic and neutral conditions would furnish relative concentration of each species simply by subtraction of the radioactivity released in each case.

M. C. Mehra and W. Haerdi *

Département de chimie
Université de Moncton, Canada
Département de chimie minérale et analytique
Université de Genève, Suisse

References

- 1 M. C. Mehra and J. L. Lambert, *Microchem. J.* 18 (1973) 226.
- 2 M. C. Mehra and P. O'Brien, *Microchem. J.*, under publication.
- 3 C. Bourque, Thesis, Université de Moncton, 1974.
- 4 J. L. Lambert and D. Manzo, *Anal. Chim. Acta* 48 (1969) 185.

* Author to whom requests should be addressed: Département de chimie minérale et analytique, Université de Genève, quai de l'Ecole de Médecine 30, CH-1211 Genève 4.

Adsorption of Iodine and Halogen-containing Organic Molecules on Gold Studied by Photo-electron Spectra*

Summary

The relative proportion of undissociated organic molecules and of separate iodine adsorbed on gold surfaces is studied, using photo-electron signal intensities and chemical shifts.

Since the photo-electron spectra induced by 1253.6 (magnesium anti-cathode) or 1486.6 eV (aluminium) photons characterize the outermost 20 to 30 Å of solid samples, most metals show oxide, hydroxide, carbonate or other corrosion products. This is not true for gold, where the strong $Au4f_{7/2}$ with $I^* = 83.8$ eV (relative to the Fermi level) frequently¹ is used for standardization. As a by-product of our study² of 600 compounds containing 77 elements, we found that 0.2 mm 99.99 percent gold foil (from Métaux Précieux, Geneva) which had been exposed to laboratory air shows distinct sharp iodine signals, presumably due to reaction with volatile organic iodine compounds produced in other rooms or buildings. Table 1 shows the I^* values recorded by our Varian IEE-15 photo-electron spectrometer. The I values relative to *vacuo* can be found^{2,3} by adding the difference (here typically 5.2 eV) between 290 eV and I^* (C1s) of surface hydrocarbons. Alternatively^{3,4} one may assume the work function of pure gold to be 5.3 eV and $I(Au4f_{7/2}) = 89.1$ eV, suggesting distances half an eV higher in Table 1.

It is striking that the (probably monomolecular) layer of iodine adsorbed on gold from iodine vapour survives both washing with acetone and the *vacuo* (10^{-6} torr) prevailing in the instrument for 20 hours. The same persistence is found using highly volatile methyl iodide and iodoform. One may ask the question whether the organic molecule is adsorbed *in toto*, or whether C-I bonds are broken, leaving the same product as I_2 forms. A related problem of adsorption of fluorine-substituted olefins on platinum was recently studied⁵ using photo-electron spectra, and it was shown that vinyl fluoride dissociates by eliminating HF. In our case, it is possible to exploit the semi-quantitative results for 1486.6 eV photons^{6,7} and the somewhat better reproducible (± 15 percent) values for 1253.6 eV photons (from the high-intensity source⁸ used here) to investigate whether nitrogen- or fluorine-substituted iodobenzenes have the N1s or F1s intensities expected from the stoichiometry of the entire molecule. Fig.1 shows that the iodine signals of tetraiodothiophene and 4-iodoaniline shows shoulders at higher I^* amounting to about a-fifth and about a-third of the total iodine intensity. Correspondingly, the S2p and N1s signals have about 20 and 30 percent of the intensities expected. The dissociation of

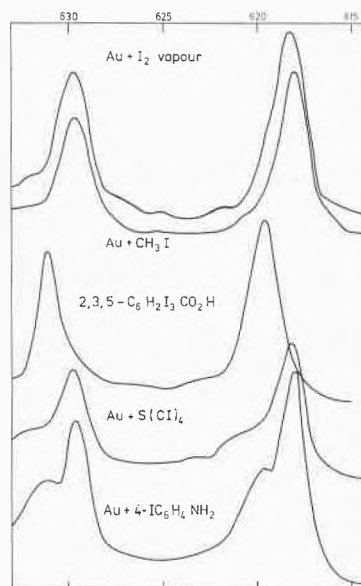


Fig.1. I^* values in eV measured in the iodine 3d region of five gold cylinders covered with adsorbed molecules

the iodine-containing molecules is almost complete in the cases of 2-iodoaniline, 3-iodonitrobenzene and 4-iodo-fluorobenzene where 5 percent or less of N1s or F1s signals can be detected. This conclusion is corroborated by the chemical shift (of complicated origin^{2,9}) where a (fairly thick layer) of tri-iodobenzoic acid exemplifies I^* (I3d) about 2 eV higher than of the adsorbed Au-I, and representing the typical behaviour of iodine bound to carbon (as also known² from the dyestuff Bengal Rosa B). For comparison, it may be mentioned that solid gold(I) iodide (from Drijfhout, Amsterdam) after correction² for a charging effect $\delta = 1.6$ eV has I^* (Au4f) increased 0.7 eV and I^* (I3d) 1 eV relative to iodine adsorbed on gold. The organic compounds were high-quality products from Fluka, and showed no trace of iodine colouration with exception of a weak trace of purple tint in dissolved tetraiodothiophene. It does not seem plausible that the gold surface extracts iodine molecules dissolved as impurities in the samples selected. Catalytic reactions with air oxygen cannot be fully excluded. The acetone (solvent used) has no perceptible residue of distillation.

An instance of adsorption of an entire molecule on gold is 1,1,2,2-tetrabromoethane where the I^* values recorded are 83.7 eV for $Au4f_{7/2}$, 69.1 eV for Br3d, 182.3 eV for Br3p_{3/2} and 283.7 eV for C1s. The same spectrum is observed 2 hours later in the apparatus, and is rather different from the spectrum of gold corroded in bromine vapour, where the lower I^* values are 83.5, 67.9, 181.3 and 283.5 eV, respectively.

* Received December 27, 1974.

Table 1. I^* values in eV (relative to the spectrometer work function) of the strongest signals observed of gold, carbon and iodine

	Au $4f_{7/2}$	C 1s	I $3d_{5/2}$	I $3d_{3/2}$
Au + I ₂ (exposed to vapour 5 minutes)	83.4	284.2	618.1	629.7
Au + I ₂ (washed with acetone)	83.3	284.3	618.0	629.5
Au + CHI ₃ (in acetone)	83.3	284.2	618.0	629.5
Au + CH ₃ I (liquid)	83.3	284.2	618.0	629.5
Au + C ₆ H ₅ I (liquid)	83.3	284.1	618.1	629.7
Au + 4-IC ₆ H ₄ F	83.6	284.4	618.4	629.9
Au + 3-IC ₆ H ₄ NO ₂	83.5	284.6	618.4	629.9
Au + 2-IC ₆ H ₄ NH ₂	83.4	284.1	618.0	629.5
Au + 4-IC ₆ H ₄ NH ₂	83.3	284.2	618.1 (620.0)	629.6 (631.6)
Au + tetraiodothiophene	83.3	284.3	618.1 (621.0)	629.6 (632)
Au + 2,3,5-I ₃ C ₆ H ₂ CO ₂ H	83.2	283.9	619.7	631.2
AuI (solid)	85.6	284.6	620.9	632.5
AuI (corrected for charging)	84.0	—	619.3	630.9
AuI (after 15 hours)	86.0	284.7	621.1	632.6
AuI (\gg), corrected for charging)	84.4	—	619.5	631.0

Acknowledgements. The Swiss National Science Foundation provided the grant for the photo-electron spectrometer.

Lucette Balsenc, Hervé Berthou
and Christian K. Jørgensen

Département de Chimie minérale et analytique
Université de Genève
CH-1211 Geneva 4

References

- 1 G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson and R. Nilsson, *J. Electron Spectr.* 2 (1973) 295.
- 2 C. K. Jørgensen and H. Berthou, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* 38 (1972) No. 15.
- 3 C. K. Jørgensen and H. Berthou, *Chem. Physic. Letters*, in press.
- 4 S. Evans, *Chem. Physic. Letters* 23 (1973) 134.
- 5 T. A. Clarke, I. D. Gay and R. Mason, *Chem. Comm.* (London) 1974, 331.
- 6 C. D. Wagner, *Analyt. Chem.* 44 (1972) 1050.
- 7 C. K. Jørgensen and H. Berthou, *Disc. Faraday Soc.* 54 (1973) 269.
- 8 H. Berthou and C. K. Jørgensen, *Analyt. Chem.* 47 (1975) in press.
- 9 C. K. Jørgensen, *Adv. Quantum Chem.* 8 (1974) 137.

Vortragsreferate

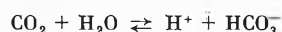
Basler Chemische Gesellschaft

7. November 1974

Sven Lindskog (Institutionen för biokemi, Göteborgs Universitet och Chalmers Tekniska Högskola, Fack, S-402 20 Göteborg 5, Schweden)

The catalytic mechanism of carbonic anhydrase Diffusion-limited reactions and rapid proton transfers

Carbonic anhydrase is one of the most efficient biocatalysts known. It catalyzes the reaction:



Most mammals have two isoenzyme types differing in specific activity, designated B and C¹. The "high-activity" human C isoenzyme has a maximal turnover number of $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ at 25°C, while the "low-activity" human B isoenzyme can convert about $2 \times 10^5 \text{ CO}_2$ molecules per enzyme molecule and second².

Both the B and C isoenzymes have molecular weights of about 29000, consist of a single peptide chain and contain one Zn^{2+} per molecule. The crystal structures of both human isoenzymes have been determined to high resolution³.

The metal ion, which is bound to three histidine side chains, is necessary for the catalytic function. Indeed, it has been shown that the catalytic activity of the enzyme is intimately associated with the coordination sphere of the metal ion. Much of this information

was obtained from studies of spectroscopic properties of the active, Co^{2+} -substituted enzyme⁴. For example, the pH dependence of the catalytic activity, characterized by a pK_a near 7, and the inhibition of the activity by monovalent anions and by sulfonamides are closely paralleled by changes in the visible spectrum of the Co^{2+} -enzyme.

Two major models concerning the chemical nature of the catalytic group having the pK_a of 7 have been proposed⁵. First, this group might be a histidine side chain linked to the metal ion indirectly *via* one or more water molecules. Second, the pK_a may reflect the ionization of a metal-coordinated water molecule. Both these alternatives would be in accordance with the crystal structure. From the X-ray studies we know that a water molecule is coordinated to Zn^{2+} , and forms a distorted tetrahedral geometry together with the three histidine ligands. Furthermore, the active site of the C enzyme contains one additional histidine, while the B enzyme in fact contains three active-site histidines, which may be free to titrate. The "histidine hypothesis" was tested by NMR studies of the individual histidine residues of the human B enzyme.

Proton magnetic resonance studies of histidines in human carbonic anhydrase B

These studies were performed in Oxford with a 270 MHz Bruker instrument in cooperation with Dr. I. D. Campbell and Dr. A. I. White⁶. Nine resonances between 7.4 and 9.0 p.p.m. down-field from DSS were assigned to imidazole C-2 protons. From studies of the effects

of pH, inhibitors, and chemical modification it could be concluded that 3 of these resonances correspond to 3 histidines on the molecular surface outside of the active site. These have positions 40, 103, and 243 in the sequence, and their pK_a values were estimated to be 7.05, 6.14, and 7.36, respectively. Another 3 resonances appeared to represent titrating residues and, in addition, were affected by inhibitors binding to the active site. These resonances correspond to the 3 active site histidines with sequence positions 64, 67, and 200. Their pK_a values are 4.7, 6.0, and 6.1. These low pK_a values indicate that the catalytic group having a pK_a near 7 is not a histidine. This conclusion is supported by the observed effects of inhibitors on these pK_a values. The effects are of the magnitude 0.2 units under conditions where the pK_a of the catalytic group is shifted 2 units or more towards alkaline pH.

However, a correlation with the enzymic activity was found for 3 resonances, which do not yield the characteristic titration curves of histidine C-2 protons, but which undergo relatively small pH-dependent and inhibitor-dependent chemical shift changes. These resonances were assigned to the ligands, histidines 94, 96, and 119. These observations are in accordance with the "zinc-hydroxide" hypothesis, and suggest that the ionization of the metal-coordinated water molecule is linked to some change of coordination geometry.

Kinetic consequences of the very high turn-over rates of carbonic anhydrase

From the observed kinetic parameters of the carbonic anhydrase-catalyzed interconversion of CO_2 and HCO_3^- one can calculate minimal values for the second order rate constants for the combination of enzyme and substrates. For CO_2 and HCO_3^- these minimal values are 1×10^8 and $3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. On the other hand, diffusion-limitation gives an upper limit of about $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for these rate constants. From the observed kinetics one can also conclude that if the catalytic cycle involves the combination of the enzyme with H_3O^+ , this process must occur with a rate constant of at least $10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This is clearly not possible. Therefore, it has been proposed that an alternative mechanism operates, which involves the direct combination of H_2CO_3 molecules with the active site during the dehydration reaction. However, since the concentration of H_2CO_3 is small near neutrality, the observed kinetics require that a rate constant greater than $4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtains. This value exceeds that of a diffusion-limited reaction, and hence, this alternative must also be discarded.

This apparent dilemma is avoided if one takes into account the fact that the kinetic parameters are determined in the presence of buffer components, which can serve as alternative H^+ donors and acceptors. Thus, H^+ may be removed from or delivered to the active site by the buffer



where BH^+ and B are the acidic and basic buffer components, respectively. These reactions may have rates approaching diffusion-limitation, say, rate constants of $5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Therefore, such a step need not even be rate limiting in the catalytic cycle under "normal" experimental conditions⁵.

We conclude that CO_2 and HCO_3^- combine with the enzyme with nearly diffusion-controlled rates, and that H^+ exchange between active site and medium can occur very rapidly through buffer mediation. NMR results demonstrating the effect of buffers on the hydrogen ion exchange rates between solvent and surface histidines have been obtained.

Kinetic isotope effects

Steady-state kinetic parameters for the hydration of CO_2 and the "dehydration" of HCO_3^- catalyzed by human carbonic anhydrase C were measured at various pH (or pD) values in H_2O and D_2O ⁷. The magnitude of the isotope effects in the maximal velocities (Table 1) suggests that a proton transfer is limiting the rate of catalytic transformation. The interpretation is complicated by the fact that the

isotope effects in k_{cat} and in K_m are approximately equal so that the ratios k_{cat}/K_m are relatively unaffected by the change of solvent. Additional experiments are in progress with the aim to elucidate the position of the rate-limiting proton transfer step in the catalytic cycle.

Table 1. Hydrogen isotope effects on kinetic parameters (25°C)

	$k_{\text{cat}}^{\text{CO}_2}$	$K_m^{\text{CO}_2}$	$k_{\text{cat}}^{\text{HCO}_3^-}$	$K_m^{\text{HCO}_3^-}$
Magnitude in H_2O				
Magnitude in D_2O	3.6	4.0	3.2	2.8

References

- 1 S. Lindskog, L. E. Henderson, K. K. Kannan, A. Liljas, P. O. Nyman and B. Strandberg, in *The Enzymes* (P. D. Boyer, ed.), 3rd ed., Vol. 5, p. 587, Academic Press, 1971.
- 2 R. G. Khalifah, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 2561.
- 3 This work was done by the crystallography group at the Wallenberg Laboratory, Uppsala, Sweden. See, for example, B. Notstrand, *The high resolution structure of human carbonic anhydrase, form B*, Ippsala University, UUIC-B22-1, Uppsala 1974; I. Vaara, *The molecular structure of human carbonic anhydrase, form C and inhibitor complexes*, University of Uppsala, UUIC-B22-2, Uppsala 1974.
- 4 S. Lindskog, *Structure & Bonding* 8 (1970) 153.
- 5 S. Lindskog and J. E. Coleman, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 70 (1973) 2505.
- 6 I. D. Campbell, S. Lindskog and A. I. White, *J. Mol. Biol.*, in press.
- 7 B.-H. Jonsson, H. Steiner and S. Lindskog, unpublished.

Summarized by the author

Berner Chemische Gesellschaft

14. November 1974

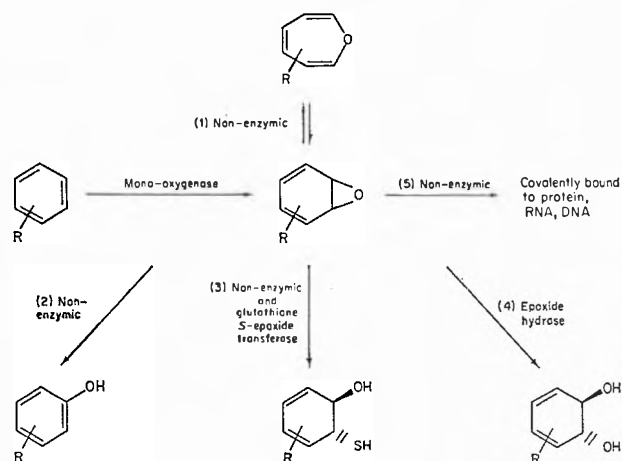
F. Oesch (Section of Biochemical Pharmacology of the University of Mainz)

Biochemistry of the Mammalian Systems Involved in Biosynthesis and Inactivation of Carcinogenic and Potentially Carcinogenic Epoxides

Aromatic and olefinic compounds can be metabolized to epoxides by mammalian monooxygenase(s) of the endoplasmic reticulum. Such epoxides chemically represent electrophilic species. Accordingly spontaneous and irreversible binding of epoxides to nucleophilic moieties of tissue constituents, such as DNA, RNA and proteins, has been observed. Such alterations of important biomacromolecules can disturb the ordered sequences and interrelationships of biochemical events in a cell in such a way as to lead to mutagenicity, carcinogenicity or to cell necrosis (for a more detailed review see¹).

Besides of spontaneous binding of epoxides to nucleophilic moieties of macromolecules, spontaneous binding to low molecular weight nucleophiles, especially glutathione, has also been observed. Moreover, the latter reaction can be accelerated by a cytoplasmic enzyme(s), glutathione S-epoxide transferase(s)^{2,3}. However, effective inactivation of lipophilic epoxides (e.g. derived from polycyclic aromatic hydrocarbons), prior to reaching nuclear DNA by lateral diffusion, may have to take place in the compartment where epoxides are formed, the endoplasmic reticulum, rather than in the more

hydrophilic environment of the cytoplasm. An enzyme system converting epoxides to much less reactive dihydrodiols has been observed in subcellular fractions derived from the endoplasmic reticulum. This enzyme formalistically adds the elements of water to epoxides and has therefore been termed epoxide hydratase (EH)* (for a review see¹). Indeed, recent evidence clearly indicates that, at least with the 4,5-(K-region)-epoxide derived from benzo(a) pyrene as model substrate, from all the systems involved in further bioalterations of metabolically produced epoxides (Fig.1), EH is uniquely critical in effectively controlling the concentration of such epoxides in the tissue (Glatt and Oesch, in preparation). The dihydrodiol products can be reactivated by epoxidation at another site of the molecule⁶. However, the resulting mixed dihydrodiol-epoxide is again inactivated by EH.



Several clinically useful drugs contain aromatic or olefinic moieties. Their metabolic transformation to epoxides has been established for some and implied for others (for references see¹). In order to allow a more rational drug design, the structure-activity relationships for epoxides as substrates and inhibitors of rodent and human EH was studied⁷. At the same time, these studies provided indirect information on the topography of the catalytically active site of the enzyme. For monosubstituted oxiranes (ethylene oxides) a fairly large (at least 3 carbon atoms) and lipophilic substituent proved essential for interaction with EH, indicating a lipophilic binding site near the catalytically active site. Among oxiranes having a lipophilic substituent of sufficient size, monosubstituted as well as 1,1- and *cis*-1,2-disubstituted oxiranes readily served as substrates or (competitive) inhibitors of the enzyme, but not the *trans*-1,2-disubstituted, tri- or tetra-substituted oxiranes. *trans*-Substitution at the oxirane ring apparently prevents access of the oxirane ring to the active site by steric hindrance. The enzyme possesses a second site with a selective affinity for epoxides fused to six-membered saturated carbocycles. This site is catalytically inactive but strongly influences the catalytic properties of the active site. Interestingly, the non-catalytic binding site is more specifically oriented towards interaction with epoxides and does not accept sulphur analogs while the latter compounds can effectively interact with the catalytically active site. It is hoped that knowledge of structural requirements for epoxides to serve as substrates for human EH will be useful for drug design. Compounds that require aromatic or olefinic moieties for their intended pharmacological effect would not be expected to lead to a marked concentration of epoxides in the tissue if their structure was such as to allow for a metabolically produced epoxide to be efficiently

converted by EH. Rodent and human EH proved very similar with respect to substrate specificity⁷ as well as with respect to all other parameters investigated⁵ making the former a good model for the latter in this context.

In contrast to clinically used drugs, taken at will and subject to design with respect to their structure, a great number of aromatic and olefinic compounds are ubiquitous as the result of incomplete combustion. Selective induction of EH would therefore be of great experimental and possibly practical interest, especially if monooxygenase(s) (MO)* responsible for the formation of epoxides was not concomitantly induced. A great number of compounds was discovered that were able to induce EH, using styrene oxide or the 4,5-(K-region) epoxide derived from benzo(a)pyrene as model substrates (Suda and Oesch, in preparation). However, all of them also induced MO. Moreover, two- to threefold higher EH levels in adult male than in female but no sex difference in young rats corresponding to what is known for MO with respect to a great number of substrates and a virtually identical ontogenetic development of EH and MO (determined with aminopyrine as substrate) indicated that possibly any exogenous or endogenous factor that switches on the biosynthesis of EH may concomitantly do so with respect to (a rate limiting entity of the multicomponent) MO. The stage of ontogenetic development required to allow induction would not necessarily be the same for EH and MO if all these positive correlations were coincidental rather than causally related to each other by a common biosynthetic control of EH and MO. Thus, the transplacental effects of potential inducers were investigated as possible means of selectively inducing just one of the two systems. Phenobarbital transplacentally increased EH activity in the fetal rat liver. However, the same was true for MO. Similar magnitude and time course of the increases enforced the view that the biosynthesis of EH and MO were possibly under common control. Pregnenolone 16 α -carbonitrile led to very marked induction of MO while EH activity was only slightly (but significantly*) increased. These differences in relative increases may indicate a separate control of EH and MO induction. On the other hand, they may simply be due to different turnover rates of the rate limiting components of the two systems. Use of polycyclic aromatic hydrocarbons (3-methylcholanthrene or benzo(a)pyrene) led to a complete dissociation, i.e. to an enormous induction of MO (3 to 25-fold) while EH remained completely unchanged. During the entire time course of rise of MO activity and of its return to control levels, no significant change in EH activity was observed, indicating that the dissociation refers to induction as such and not just to its time course. Apart from other possible explanations, this selectivity of transplacental induction of MO may possibly explain why polycyclic aromatic hydrocarbons can transplacentally induce liver tumors in fetal rats but not in adults where they induce both, MO and EH.

The demonstration that EH and MO are not under a common biosynthetic control implies that a selective induction of EH should not be intrinsically impossible, although it might practically prove difficult due to the great ease of induction of MO. Manipulations with respect to EH activity, possibly beneficial in terms of leading to more efficient inactivation of mutagenic, carcinogenic or cytotoxic epoxides, may potentially prove detrimental by interfering with critical steps of the metabolism of endogenous compounds. Knowledge of the role of EH in the biochemistry of body constituents therefore becomes important. The conversion of the steroid precursor squalene to lanosterol proceeds via an epoxide, squalene oxide, which is cyclized by an enzyme localized in the same subcellular fraction as EH, the microsomes^{8,9}. Moreover, the mechanism of this reaction and the hydration of an epoxide could be envisaged as essentially identical. However, structure-activity relationships for the two reactions as catalyzed by microsomal preparations proved very different (essentially opposite). Moreover, during solubilization and (about 30-fold) purification of EH, squalene oxidocyclase activity was completely removed. Manipulations of EH activity would therefore not interfere with the step responsible for the biosynthesis of the mother compound of steroids, lanosterol. Investigations on other potential endogenous substrates of EH are in progress.

* Unless otherwise stated, MO and EH were determined with benzo(a) pyrene⁴ and [7-³H] styrene oxide⁵ as substrates, respectively. Where differences of means are termed significant, *P* was < 0.05.

The author wishes to acknowledge the work of his collaborators P. Bentley, H. R. Glatt, D. Krüze and K. Suda, and financial support by the Swiss National foundation for scientific research, Grant 3.877.72 and NIH, Grant CA12928.

References

- 1 F. Oesch, *Xenobiotica* 3 (1973) 305.
- 2 E. Boyland and P. Sims, *Biochem. J.* 97 (1965) 7.
- 3 D. M. Jerina, J. W. Daly, B. Witkop, P. Zaltzman-Nirenberg and S. Udenfriend, *Biochemistry, N. Y.* 9 (1970) 147.
- 4 F. Oesch in: *Proceedings of the international symposium on perinatal pharmacology, Milan, June 17-19, 1974* (eds. Morselli, P. L. and Garattini, S.) in press.
- 5 F. Oesch, H. Thoenen and H. Fahrlander, *Biochem. Pharmacol.* 23 (1974) 1307.
- 6 J. Booth and P. Sims, *FEBS Letters* 47 (1974) 30.
- 7 F. Oesch, *Biochem. J.* 139 (1974) 77.
- 8 R. B. Clayton, E. E. van Tamelen and R. J. Nadeau, *J. Amer. Soc.* 90 (1968) 820.
- 9 E. J. Corey, K. Lin and M. Jautelat, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 2724.

Summarized by the author

Kolloquium für Physikalische Chemie an der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

27. November 1974

Prof. Dr. Hs. H. Günthard (Laboratorium für Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Universitätsstraße 22, 8006 Zürich)

New Symmetry Concept of Nonrigid Molecules

Earlier concepts of symmetry of nonrigid molecules were based on the fact that permutations of identical nuclei leave the hamiltonian of a system of nuclei and electrons symmetric. The new concept presented here starts from the fact that the electronic energy of a molecule assumes the same value for all isometric nuclear configurations (NC's).¹ Nuclear configurations are defined isometric, if the sets of internuclear distances between pairs of nuclei with given mass and charge are identical. For many problems of molecular physical chemistry NC's are adequately described by internuclear distances, bond angles and dihedral angles, i.e. by internal structural coordinates, which obviously define the relative NC, i.e. the NC up to rotations and translations. The set of substitutions of the internal coordinates of a NC, which maps the set of internuclear distances onto itself, defines a group $\mathcal{S}(\zeta)$, the internal isometric group. Together with the usual group of covering operations $\mathcal{G}(\zeta)$ it generates a group $\mathcal{H}(\zeta)$, the full isometric group of the molecular system under consideration. The group \mathcal{H} of a nonrigid molecule is the analog of the covering group for rigid molecules and may be used in an analogous manner for classification of the states, solution of quantum mechanical problems associated with the system, etc.

Most applications so far have been made to dynamical problems associated with the rotation—large amplitude internal motion behavior of molecules with internal rotation, inversion, puckering motions, ring interconversion a.o. For this special case it may be shown that the isometric group is a (proper or improper) subgroup of the hamiltonian. However, the isometric group also may serve for classification of the electronic states and spectra of nonrigid molecules, in particular it allows a generalization of the concept of chirality of rigid molecules to nonrigid molecules.

¹ A. Bauder, R. Meyer and Hs. H. Günthard, *Molec. Physics* 28 (1974) 1305.

Summarized by the author

Chemische Gesellschaft Fribourg

3. Dezember 1974

H. R. Christen (Kantonsschule Winterthur)

Chemieunterricht und Chemielehrausbildung

Von Nicht-Naturwissenschaftlern, die als Experten bei Maturitäts- oder Didaktikprüfungen mitwirken, hört man immer wieder die Feststellung, die Chemie sei dasjenige Mittelschulfach, dessen Unterrichtsinhalte und -methoden in den letzten dreißig Jahren die stärksten Veränderungen aller Fächer durchgemacht habe. Während man sich früher im wesentlichen darauf beschränkt hatte, dem Schüler ein Bild von der Vielfalt der Stoffwelt zu vermitteln und ihm mittels einiger empirisch gefundener Regeln ein gewisses Verständnis des Stoffes zu ermöglichen (ohne diese Regeln dabei «erklären» zu können), steht heute die Erarbeitung allgemeiner Zusammenhänge, also die Vermittlung eines Verständnisses von Stoffeigenschaften und Reaktionen im Vordergrund. Das Ziel für uns als Chemielehrer besteht also in erster Linie darin, dem zukünftigen Nicht-Naturwissenschaftler (an den sich der Unterricht vor allem zu wenden hat) einen Eindruck vom Wesen chemischer Arbeits- und Denkweise zu vermitteln. Nicht die Einzeltatsache, das einzelne Experiment oder die einzelne Substanz (und ebensowenig der historische Weg der Erkenntnisfindung), sondern der allgemeine Zusammenhang, der «rote Faden», sollte im Mittelpunkt des gesamten Unterrichtes stehen. Daß dabei die verschiedenen Modellvorstellungen, besonders natürlich Atom-, Bindungs- und Strukturmodelle, eine zentrale Rolle spielen, ist selbstverständlich, denn gerade diese Modelle bieten vielfältige Möglichkeiten, die durch Experimente gewonnenen Erkenntnisse zu einem Ganzen zu verknüpfen. Das Arbeiten mit Modellen ist darum zu einem besonders wichtigen Anliegen unseres Unterrichtes geworden, einem Anliegen, dem der Chemieunterricht wie wohl kaum der Unterricht eines andern Maturitätsfaches gerecht zu werden vermag.

Modelle sollten dabei allerdings nicht als Selbstzweck, sondern ganz ausgesprochen als «Mittel zum Zweck» betrachtet werden. Es kann somit nicht unsere Aufgabe sein, möglichst lückenlos (ausgehend von allen erforderlichen physikalischen Grundlagen) zu einem bestimmten Modell «hinzuführen»; wir benötigen vielmehr Modelle als Ordnungsschema zur Bewältigung und zum Verständnis der Phänomene. Es kann deshalb im Unterricht unter Umständen durchaus verantwortet werden, mit einem Modell zu arbeiten, das dem Schüler nicht bis in seine letzten Grundlagen einsichtig gemacht werden kann. Ein solcher Unterricht erfordert damit zwangsläufig, daß der Lehrer «auswählt», d. h. daß er aus der Fülle der Substanzen und Reaktionen diejenigen herausgreift, die für seinen Zweck – die Erarbeitung eines allgemeinen Zusammenhangs! – besonders geeignet sind. Die Gefahr, die darin besteht, daß man dem Gesamtbild zuliebe ein oft zu stark vereinfachtes Bild der Wirklichkeit vermittelt und daß man willkürlich solche Gegenstände auswählt, die sich dem Gesamtbild besonders gut einpassen, darf nicht gering geschätzt werden; von einem sowohl fachlich wie fachdidaktisch genügend ausgebildeten Lehrer darf man jedoch fordern, daß er die nötige Verantwortung besitzt, um den zweckmäßigsten Weg finden und einschlagen zu können. Daß der experimentellen Schülerarbeit in einem solchen «modernen» Chemieunterricht ein ganz besonders wichtiger Platz zukommt, ist zwar selbstverständlich, wird jedoch (noch) nicht von allen Schullehrplänen berücksichtigt. Es ist zu fordern, daß jeder Schüler im Laufe seiner Unterrichtszeit auch Gelegenheit zur praktischen Arbeit im Laboratorium erhält, und zwar nicht nur mit Reagenzglas, Becherglas und Bunsenbrenner, sondern auch mit modernen Apparaturen oder Geräten wie pH-Metern, Gaschromatographen, Schlißapparaturen usw.

Obschon man hier und da von Hochschuleseite die Meinung hört, man täte besser, die Chemie im Mittelschullehrplan ganz abzuschaffen, da der Chemieunterricht oft zu falschen Vorstellungen führe und zudem Chemie auf der Stufe der Hochschule viel exakter und damit besser gelehrt werden könne (eine Meinung, die in anbetracht der im Schulunterricht gezwungenermaßen nötigen Vereinfachung des Stoff-

fes vom Standpunkt des Hochschullehrers aus durchaus verständlich erscheint), bin ich überzeugt, daß auch in der Zukunft unserem Unterricht eine große Bedeutung zukommen wird, ja, daß seine Bedeutung sogar noch wachsen wird. Er wendet sich ja ausgesprochen an die zukünftigen Nicht-Chemiker (natürlich ohne dabei dem zukünftigen Chemiker den Zugang zum Chemiestudium zu erschweren) und muß ihm eine bescheidene Grundlage zum Verständnis allgemeiner chemischer Probleme liefern. "Chemistry for Citizens" (wie es in den USA neuerdings heißt) wird in der Zukunft ein sehr wesentliches Unterrichtsziel der allgemeinbildenden Schule sein, und es ist zu wünschen, daß diese Einsicht sich vielleicht doch auch einmal in den Stundentafeln niederschlägt, selbst wenn man sich der Einsicht nicht verschließt, daß der Lehrerfolg nicht in erster Linie der Unterrichtszeit proportional geht.

Gegenwärtig ist allerdings die Chemie unter den Maturitätsfächern dasjenige (wissenschaftliche) Fach, das in der Regel die geringste Stundendotation besitzt. An sehr vielen Schulen wird Chemieunterricht nur auf der Oberstufe, also in den letzten zwei bis drei Schuljahren durchgeführt. Im Gegensatz dazu herrscht in mehreren anderen Ländern (England, Deutschland, skandinavische Länder) die Tendenz, schon viel früher – auf der Mittelstufe (etwa im achten oder neunten Schuljahr oder sogar noch früher) – mit dem Chemieunterricht zu beginnen und ihn dann bis zum Schulabschluß durchzuführen, auf der Oberstufe allerdings oft nur in Form wahlfreier Kurse, wie etwa der «Grund-» oder «Leistungskurse» in der Bundesrepublik. Eine propädeutische Chemie im neunten oder zehnten Schuljahr wäre auch für unsere Schulen sehr erwünscht; eine Verlegung des gesamten (obligatorischen) Unterrichtes auf die Mittelstufe ist allerdings keine zweckmäßige Lösung, da die Abstraktionsfähigkeit der Mittelstufenschüler für unser Fach noch zu gering ist.

Hingegen sind wir in der Schweiz – im Gegensatz zu gewissen Nachbarländern, wie etwa der Bundesrepublik – in der glücklichen Lage, daß grundsätzlich für den Gymnasiallehrer jedes Faches das volle wissenschaftliche Studium verlangt wird. Der zukünftige Gymnasiallehrer absolviert also nicht etwa ein zum vornherein auf die Schule ausgerichtetes Studium, das oft ein eigentliches Schmalspurstudium darstellt, insbesondere wenn zwei oder gar drei Fächer in gleichem Umfang bewältigt werden müssen. Ein Zwei- oder gar Drei-Fach-Studium, das zudem ein relativ breites erziehungswissenschaftliches Studium einschließt und in sechs, höchstens acht Semestern absolviert werden soll (wie es neuerdings von der Kultusministerkonferenz in der BRD gefordert wird), ist für uns ein Schreckbild, das hoffentlich nie verwirklicht werden wird.

Was hingegen bei uns – im Gegensatz zum Ausland, etwa der BRD oder der DDR – viel stärker ausgebaut werden müßte, ist die eigentliche fachdidaktische Ausbildung. Während man z. B. in Deutschland eigene Lehrstühle für Fachdidaktik der Chemie (bzw. Physik oder Biologie) errichtet, begnügt man sich bei uns an den Hochschulen meist mit einem ein- oder zweisemestrigen Kurs über die Didaktik der Mittelschulchemie, bestenfalls ergänzt durch ein Praktikum und durch einen Kurs über die Durchführung und Auswertung von Demonstrationsexperimenten. Es wäre dringend zu wünschen, daß man an den Hochschulen der fachdidaktischen Ausbildung der Gymnasiallehrer mehr Zeit einräumt (z. B. in Form eines obligatorischen, ein- oder zweisemestrigen Nachdiplomstudiums), damit der zukünftige Lehrer die methodischen und didaktischen Probleme seines Faches kennenlernt, sich mit modernen Unterrichtsformen vertraut machen kann und die Möglichkeit erhält, selbst verschiedene Unterrichtswege zu erproben.

Nun macht selbstverständlich das absolvierte Hochschulstudium nur einen Teil der Ausbildung eines Gymnasiallehrers – und insbesondere eines Lehrers der Naturwissenschaften! – aus. Das seinerzeit auf der Hochschule gelernte Fachwissen veraltet mit derartigen Geschwindigkeit, daß man als Lehrer oft schon Mühe hat, sich mit seinen ehemaligen Schülern, die unterdessen Doktoranden geworden sind, über ihre Arbeiten zu unterhalten. Ständige Fort- und Weiterbildung ist damit für den Lehrer eine unabdingbare Forderung. Auch in dieser Hinsicht befinden wir Schweizer Chemielehrer uns in einer relativ glücklichen Lage. Nicht nur besitzen wir in unserem Kollegen

Dr. Grob in Zürich einen Kollegen, der sich seit vielen Jahren für die Weiterbildung der Chemielehrer eingesetzt und der verschiedenartige Fortbildungskurse organisiert hat, sondern wir werden von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie auch sehr großzügig unterstützt. Sogenannte Gruppenkurse in der Industrie (bei denen ein eng gewählter aktueller Gegenstand durch Fachleute in allen Aspekten beleuchtet wird) und jeweils einwöchige Fortbildungskurse an Hochschulen zur Einführung in Teilgebiete der neueren Chemie oder zur Diskussion methodischer und didaktischer Fragen sind schon seit vielen Jahren zur Tradition geworden.

Für die Zukunft wünschen wir uns, daß unsere Arbeit nicht durch überstürzte Schul-«Reformen» erschwert oder gar verunmöglicht wird und daß der Chemie im Rahmen der allgemeinbildenden Schule das Gewicht und der Raum gewährt wird, die ihr in Anbetracht der Bedeutung, welche die «Chemie» für den heutigen Menschen besitzt, gebühren.

Autoreferat

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

5. Dezember 1974

J. L. Camenisch und W. F. Berg (Photographisches Institut der ETH Zürich)

Zum Mechanismus des Ladungsübertrittes vom ZnO-Photoleiter in den Binder bei elektrophotographischen Systemen

Es ist nicht unbekannt, daß verschiedene Photohalbleiter in der Lage sind, in einen Isolator Ladungsträger zu injizieren. Für ZnO-Binder-Dispersionen findet man in der Literatur allerdings keine Angaben. Die hier untersuchten Doppelschichten (DS) bestehen aus einer auf ein leitendes Substrat aufgetragenen Isolatorschicht (Polyvinylidenchlorid), über die der Photoleiter, in wäßriger Lösung von Polyvinylacetat dispergiertes ZnO, gestrichen wird.

Belädt man solche DS mit einer Korona und belichtet sie anschließend z. B. mit einer Linie des Hg-Spektrums, die außerhalb des Gebietes der Eigenabsorption von ZnO liegt (über 380 nm), so findet man in der Entladekurve (Abbau des Oberflächenpotentials mit der Zeit) einen deutlichen Übergang von der ersten, schnellen zu einer zweiten, vergleichsweise langsamen Entladung. Die erste Entladung konnte dem Potentialabbau in der ZnO-Schicht zugeordnet werden, d. h. der Wanderung der Oberflächenladung zur Grenzfläche A_{12} zwischen Photoleiter und Isolator, die zweite aber dem Eindringen der Ladungsträger in den Isolator und deren Weitertransport durch diesen zum Substrat (der eigentliche Transport durch den Isolator wurde hier nicht untersucht).

Gegenstand der Arbeit ist der Übertritt der Ladungsträger vom Photoleiter in den Isolator.

Ein Modell versucht, die experimentellen Daten zusammenhängend zu erklären und einen möglichen Ablauf der Vorgänge in der DS zu beschreiben. Es sollen in dieser Zusammenfassung nur einige der Fakten angesprochen werden, und zwar gleich anhand des Modells: Von der starken Abhängigkeit der Zweitentladung von an der Oberfläche des Isolators sorbierten Fremdstoffen ausgehend, werden Oberflächenzustände S postuliert, die aus dem Gebiet nahe der Isolatoroberfläche Elektronen aufnehmen können und so teilweise besetzt sind. Dieser Elektronenabtausch wird als Gleichgewicht (GGW) aufgefaßt, welches durch lokale Feldstärkeänderungen verschoben werden kann, so daß diese je nach Ladungsverteilung in der DS mehr oder weniger gefüllt sind.

Beim Beladen der DS wird durch Variation der Koronaspannung darauf geachtet, daß lediglich deren Oberfläche (σ_{n1}) eine Ladung trägt, nicht aber die Grenzfläche A_{12} ($\sigma_{n2} = 0$). Durch σ_{n1} wird das GGW so verschoben, daß zumindest ein Teil der Zustände S geleert und dieser als Elektronenfallen aktiviert ist.

Beim Belichten im sensibilisierten Bereich wird ein Elektron vom Farbstoff-Grundzustand FST in den angeregten Zustand FST* angehoben und kann so ins Leitungsband LB des Photoleiters und in diesem bis an die Grenzfläche A_{12} gelangen. Dort kann es entweder

- a) die Grenzfläche A_{12} bzw. eine eventuelle Barriere direkt passieren (thermische Anregung),
 b) oder es kann in den Fällen S eingefangen werden.

Geschieht letzteres, wird durch die verlängerte Aufenthaltsdauer an ein und derselben Stelle die Rekombinationswahrscheinlichkeit erhöht, insbesondere wenn die Konzentration der möglichen Rekombinationspartner genügend hoch ist. Das ist bei Belichtung im sensibilisierten Gebiet der Fall, weil die Eindringtiefe der schwächeren Absorption wegen größer als die Schichtdicke des Photoleiters ist. Ein starker Knick in der Entladekurve ist die Folge. Dies äußert sich auch in einem Reziprozitätsfehler RF für Referenzwerte, die die Entladung im Isolator beschreiben, während der Photoleiter selber keinen solchen aufweist (der Charakter des RF ist allerdings stark von der Temperatur abhängig).

Betrachtet man die Verhältnisse im Gebiet der Eigenabsorption, so liegen bis auf die Konzentration der Rekombinationspartner (Löcher im Valenzband) ähnliche Verhältnisse vor:

Diese ist der starken Absorption des Lichtes in den oberen Schichten wegen viel kleiner, die Rekombinationsintensität ist viel kleiner, es kann in der Entladekurve kein dem Übertritt entsprechender Knick gefunden werden. So ist der RF denn auch weniger deutlich ausgeprägt. Es ist nun allerdings noch ein Prozeß notwendig, um die in den Zuständen S gefangenen Elektronen durch Einstrahlen von Licht erneut anzuregen. Der gleichen spektralen Empfindlichkeit von Erst- und Zweitentladung wegen muß das wieder über den Farbstoff erfolgen. Das wäre z.B. möglich, indem ein Elektron von den höher gelegenen Zuständen S zum (positiven) Farbstoffradikal FST⁺ überwechselt. Der Grundzustand wird so neutralisiert, das Elektron kann erneut angeregt werden (FST*) und erhält somit wieder die Chance, die Grenzfläche passieren zu können und in den Isolator zu gelangen. Eine Möglichkeit, das Modell zu untermauern, besteht im Füllen der Zustände S, so daß das GGW beim Beladen nur unvollständig verschoben werden kann. Die Fallen S sind dann weniger wirksam, weil besetzt, die Entladegeschwindigkeit der Zweitentladung in den Isolator steigt tatsächlich an.

Das vorgestellte Modell gibt einen gewissen Einblick in die Vorgänge an der Grenzfläche, auch wenn einige Hypothesen, auf denen das Modell basiert, vorerst nicht weiter belegt werden konnten.

Autoreferat

Basler Chemische Gesellschaft

December 5, 1974

John E. Baldwin (Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403 USA)

Stereochemistry of the Vinylcyclopropane Rearrangement

The stereochemistry of the thermal isomerization of vinylcyclopropane to cyclopentene, the simplest known 1,3-sigmatropic rearrangement, has eluded experimental definition over the past 15 years. In light of Willcott and Cargle's demonstration that the various isomers of 2,3-dideuterio-1-vinylcyclopropane equilibrate much faster than the 3,4-dideuteriocyclopentenes are formed, one may wonder whether the reaction stereochemistry is experimentally accessible in a simple system having all four stereochemical options—carbon migration with retention or inversion of configuration and allylic utilization with either suprafacial or antarafacial stereochemistry—as feasible possibilities.

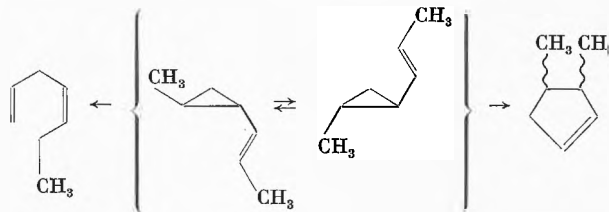
The stereochemical problem has now been addressed in a rigorous fashion, taking advantage of the well-known tendency of *cis*-2-methyl-1-vinylcyclopropanes to rearrange thermally to 1,4-hexadienes much faster that they isomerize to *trans*-2-methyl-1-vinylcyclopropanes.

Optically active *trans*-2-methyl-*E*-1-propenylcyclopropane, *trans*-3,4-dimethylcyclopentene, and *cis*-3,4-dimethylcyclopropane have

been synthesized, and the optical purities and absolute stereochemistry of these hydrocarbons have been determined.

At 300° in the gas phase, optically active *trans*-2-methyl-*E*-1-propenylcyclopropane racemizes, gives 1,4-heptadiene as the major product, and the *cis*- and *trans*-isomers of 3,4-dimethylcyclopentene as the minor but stereochemically informative products.

The mole fractions and optical rotations of starting material and the 3,4-dimethylcyclopentene products as a function of time permit calculation of the mole fractions of each optical antipode as a function of time. These data, when used with the mathematical expressions appropriate to the kinetic scheme, permit an assumption-free calculation of all four stereochemical components of the 1,3-sigmatropic rearrangement.



The preliminary results now in hand indicate that $k_{ra} = 39\%$, $k_{is} = 32\%$, and $(k_{rs} + k_{ia}) = 29\%$ of the total 1,3-sigmatropic rearrangement. As more kinetic data become available, the k_{rs} versus k_{ia} distinction will be obtained and statistically meaningful error limits on the rate—constants for all four stereochemical paths will be secured. At present one may conclude: The approach now being used to solve the stereochemical problem is practicable—racemization of substrate is not too fast relative to the formation of dimethylcyclopentenes. The orbital symmetry allowed paths are more important than the forbidden stereochemical options by a factor of 2.5. The path with retention-antarafacial stereochemistry is of major significance.

This work originated with and is being accomplished by Gerald D. Andrews, with support from the National Science Foundation and Hoffmann-La Roche, Inc. Summarized by the author

Verfahrenstechnik

Der Begriff ist verhältnismäßig jung, und die entsprechende Ausbildungsrichtung hat sich an den Hochschulen und höheren technischen Lehranstalten im allgemeinen noch nicht ganz eingebürgert. An der ETH-Z lehnt sich diese spezielle Ausbildungsrichtung «Verfahrenstechnik» im Aufbau weitgehend an die Richtung «Allgemeines Maschineningenieurwesen» an, mit Ergänzungen in Chemie und physikalischer Chemie. – Andererseits werden, wieder am Beispiel der ETH-Z, Chemieingenieure ausgebildet, und es zeichnet sich ab, daß sich diese Richtung weniger der Bezeichnung Verfahrenstechnik bedient, sondern sich Chemie-Ingenieur-Wesen nennt.

Wenn unser vorliegendes Heft mit der Behandlung zweier besonderer Probleme und einer nachfolgenden allgemeinen Einführung aus dem Bereich der Verfahrenstechnik stammt, werden wir das Juliheft der *Chimia* dem Chemie-Ingenieur-Wesen widmen.

Die Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 8. Februar 1975 in Muttenz wird ihren Niederschlag in der nächsten Nummer (März 1975) finden.



Die Exergieanalyse, ein konsequenter Weg zur Energieeinsparung

Von P. Graßmann *

«Energieverbrauch» und Erhaltungssatz der Energie

Wie kann man «Energie verbrauchen», wenn für sie ein Erhaltungssatz gilt?

Läßt sich die Energiekrise also beheben, wenn die Energie gerecht verteilt und das Wachstum Null erreicht ist?

Sicher, für die mit Sonne und Weltraum im Strahlungsaustausch stehende Erde gilt kein Erhaltungssatz der Energie, aber dies löst nicht den obigen Widerspruch. Des Rätsels Lösung liegt vielmehr darin, daß das Wort «Energie» in der Umgangssprache etwas ganz anderes bedeutet als in der Sprache des Physikers.

In der Umgangssprache bezeichnet man als «Energie» die «Fähigkeit, Arbeit zu leisten». Damit wird beispielsweise die thermische Energie einer großen Wassermasse, die sich auf Umgebungstemperatur befindet, nicht als Energiequelle betrachtet. Tatsächlich besteht keine Möglichkeit, diese Energie in irgendeiner Weise auch nur teilweise in Arbeit zu verwandeln.

Diese thermische Energie fällt aber unter den Energiebegriff des Physikers. Nur wenn sie voll in Rechnung gestellt wird, gilt der I. Hauptsatz, d. h. der Satz von der Erhaltung der Energie.

* Dr. phil. Dr. Ing. E. h. P. Graßmann, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich (Abt. Maschineningenieurwesen)

Autoren, die diesen Widerspruch fühlen, sprechen deshalb von einer «Entwertung der Energie». Dann aber stellt sich die Frage: Welches ist der quantitative Maßstab für den Wert der Energie?

Es ist das Verdienst der technischen Thermodynamiker, diese Doppeldeutigkeit des Begriffs «Energie» beseitigt und einen jederzeit berechenbaren Ausdruck für den «Wert der Energie» angegeben zu haben. Dabei wird das Wort «Energie» für den Energiebegriff des Physikers beibehalten. Der «Wert der Energie» wird durch den noch zu definierenden Begriff «Exergie» ersetzt. Für die Energie des geschlossenen Systems gilt also in voller Strenge ein Erhaltungssatz. Der Gesamtbetrag der Exergie nimmt aber, wenn wir von nicht realisierbaren reversiblen Prozessen absehen, ständig ab. Die «Exergie» vertritt die Stelle des Wortes «Energie» der Umgangssprache. Man müßte also eigentlich von einer «Exergiekrise» und von den «Exergiequellen» der Erde oder eines Landes sprechen.

Exergie und Anergie

Wir können die Exergie als denjenigen Teil einer Energie betrachten, der sich in Arbeit verwandeln läßt. Da Arbeit beliebig in jede andere Energieform umgewandelt werden kann, stellt also die Exergie sozusagen den «frei konvertierbaren» Anteil einer Energie dar. Dagegen ist

die Wärme nur nach dem durch Gl. (1) gegebenen Gesetz in Arbeit konvertierbar. Den restlichen Anteil der Energie bezeichnet man nach Rant als Anergie¹. Nun sind wir in vielen Fällen gar nicht an dieser Wandelbarkeit interessiert. Wenn beispielsweise die für eine Trocknung erforderliche Wärme in einem Heizkessel erzeugt wird, ist es vom Standpunkt des Energiebedarfs gleichgültig, welche Temperatur das wärmeübertragende Mittel besitzt, solange diese nur hoch genug ist, um die Trocknung durchzuführen.

In Großbetrieben wird aber der Wärmebedarf fast immer in der Weise gedeckt, daß zunächst Hochdruckdampf erzeugt, dieser in einer Turbine zur Gewinnung elektrischer Energie entspannt und dann als Gegendruckdampf in das Werksnetz eingespeist wird. Es ist dabei durchaus gerechtfertigt, einen um so höheren Verrechnungspreis für das GJ dieses Dampfes einzusetzen, je höher seine Temperatur ist, kann doch die vorgeschaltete Turbine um so weniger Leistung an den elektrischen Generator abgeben, je höher der Druck des aus ihr entnommenen Gegendruckdampfes ist. Auch bei Eindampfanlagen spielt die Kondensationstemperatur und damit der Druck des zur Verfügung stehenden Heizdampfes eine ausschlaggebende Rolle. Je höher dieser nämlich ist, desto mehr Verdampfer lassen sich bei Mehrfacheffektanlagen (vgl. z. B.², § 2.12) hintereinander schalten, d. h. um so öfter läßt sich die Kondensationenthalpie des Dampfes ausnützen. Mit wachsender Kondensationstemperatur stehen auch größere Temperaturdifferenzen im einzelnen Verdampfer zur Verfügung, so daß die Flächen für den Wärmeaustausch knapper bemessen werden können. Besonders augenfällig kommt der höhere Wert des höher komprimierten Dampfes beim Verfahren der Brüdenkompression zum Ausdruck: je höher wir komprimieren, desto mehr Strom verbraucht der Kompressor!

Obwohl also die bei der Kondensation frei werdende Energie mit wachsender Temperatur abnimmt, wird der Heizdampf doch um so höher bewertet, je höher seine Kondensationstemperatur ist. Damit empfiehlt sich auch hier als Maßstab die Exergie. Natürlich sind Preis und Exergie einander nicht streng proportional, da hier zu viele Eigenheiten des jeweiligen Betriebes hereinspielen. Die Exergie ist aber der einzige Maßstab, mit dem diese Mehrwertigkeit zum Ausdruck kommt und der für allgemeine und thermodynamische konsistente Aussagen geeignet ist.

Gleichungen für die Exergie

Exergie ist die Fähigkeit, unter den gewählten Umweltbedingungen Arbeit zu leisten. Dabei ist «Arbeit» im Sinne der Physik oder der Thermodynamik verstanden. Die Umweltbedingungen sind die Umwelttemperatur T_U , der Umweltdruck p_U und eventuell noch die Partialdrücke der für den jeweiligen Prozeß wichtigen Gase. Vorausgesetzt ist immer, daß bei der Temperatur T_U beliebige Wärmemengen ohne Arbeitsaufwand mit

der Umgebung ausgetauscht werden können. Fügen wir noch als letzte Bedingung hinzu, daß der betreffende Prozeß reversibel sein soll, so läßt sich jedem beliebigen Zustand ein eindeutiger Wert der Exergie zuordnen. Es ist die Arbeit, die beim Übergang des Systems in den Umgebungszustand gewonnen werden kann, bzw. bei Überführung vom Umgebungszustand in den betreffenden Zustand aufzuwenden ist. Im folgenden seien der Einfachheit halber immer stationäre offene Prozesse betrachtet. Im Prinzip läßt sich die Exergie aber auch auf geschlossene Prozesse anwenden.

Die Exergie einer bei der Temperatur T zur Verfügung stehenden Wärmemenge Q ist also gegeben durch die Arbeit, die ein zwischen den Temperaturen T und T_U spielender Carnot-Prozeß liefert, also durch

$$E_Q = Q(T - T_U)/T. \quad (1)$$

Wärmezufuhr bei hoher Temperatur, d. h. bei $T > T_U$ – z. B. die Aufheizung des Dampfes im Kessel –, vergrößert also die Exergie des Dampfes. Dagegen *verkleinert* Wärme- also *Energiezufuhr* bei tiefer Temperatur ($T < T_U$) die Exergie des betreffenden Mediums, wie das in Gl. (1) richtig zum Ausdruck kommt. In der Tat, die Stromrechnung für die Kälteanlage steigt, wenn eine kältemittelführende Leitung schlecht isoliert ist, also Energie aus der Umgebung aufnimmt.

Da potentielle und kinetische Energie bereits Arbeit im Sinne der Thermodynamik sind, gilt für sie ebenso wie für elektrische Energie

$$\text{Energie} = \text{Exergie} \quad (2)$$

Für die Exergie eines Stoffes folgt die wichtige Beziehung (¹, § 3.44; ², § 2.7)

$$E = H - H_U - T_U(S - S_U). \quad (3)$$

Dabei sind H und H_U die Enthalpien im jeweiligen Zustand bzw. unter Umgebungsbedingungen, S die entsprechenden Entropien. Die Exergie setzt sich also zusammen aus einem Glied $H - H_U$, das den Unterschied der inneren Energie plus der Volumenenergie des Stoffes gegenüber seinem Zustand bei $T = T_U$ und $p = p_U$ darstellt, und der mit T_U multiplizierten Entropiedifferenz. Dies trägt der Tatsache Rechnung, daß nicht die gesamte Enthalpiedifferenz $H - H_U$ in Arbeit verwandelt werden kann.

Nach Gl. (3) läßt sich leicht z. B. die Arbeit für die verlustlose isotherme oder adiabate Kompression eines beliebigen Stoffes berechnen, wenn seine Enthalpie- und Entropiewerte für Anfangs- und Endzustand bekannt sind. Beispielsweise gilt für die isotherme Kompression eines idealen Gases $H = H_U$ und $S = S_0 + C_p \ln T + R \ln p$ und damit

$$S - S_U = R \ln(p/p_U).$$

Diese Beziehungen, in (3) eingesetzt, ergeben die bekannte Beziehung

$$W = RT_U \ln(p/p_U).$$

Für eine volumbeständige Flüssigkeit dagegen ist die innere Energie und die Entropie vom Druck unabhängig. Es ist also $S = S_U$ und

$$H - H_U = U + pV - (U_U + p_U V_U) = V(p - p_U) = V \Delta p.$$

Damit folgt aus (3)

$$W = V \Delta p.$$

Für die verlustlose adiabate Kompression eines beliebigen Stoffes ist $S = S_U$, und (3) reduziert sich auf

$$W = H - H_U.$$

Dabei ist H die Enthalpie des Schnittpunktes der dem Enddruck entsprechenden Isobare mit der durch den Anfangsdruck gehenden Isentrope.

Mit der einen Gleichung (3) lassen sich also all diese verschiedenen Fälle berechnen.

Die exergetische Analyse

Zur thermodynamischen Verbesserung eines Herstellungsprozesses ist zunächst der tatsächliche Exergieaufwand ΔE_t mit dem theoretischen Exergieaufwand ΔE_r bei reversibler Durchführung des Verfahrens zu vergleichen. Dabei ist

$$\Delta E_t = \Sigma E_W + \Sigma E_Q + \Sigma E_M. \tag{4}$$

Unter ΣE_W sind alle Exergiebeiträge nach Gl. (2) aufzuführen, die als geordnete Energie, also in Form von Arbeit, dem System zugeführt werden. Die Summe ΣE_Q erfaßt alle Exergiebeiträge nach Gl. (1), die in Form von Wärme bei $T \neq T_Q$ zugeführt werden. Dabei ist Q die dem System zugeführte Wärme.

Die reversible Durchführung des Verfahrens würde dagegen den Exergieaufwand

$$\Delta E_r = \Sigma E_w - \Sigma E_a \tag{5}$$

erfordern. Dabei bedeutet ΣE_w die Exergie aller wertvollen Produkte, ΣE_a die Exergie aller Ausgangsstoffe.

Um einen eindeutigen Vergleich mit Gl. (4) zu ermöglichen, sind in Gl. (5) die Exergien für dieselbe physikalische Bedingung, d.h. Druck, Temperatur und Konzentration, einzusetzen, wie sie auch für die Bilanz nach Gl. (4) benutzt werden.

Die Differenz $\Delta E_t - \Delta E_r$ stellt dann diejenigen Exergiebeiträge dar, die beim analysierten Prozeß zur Zeit verlorengehen. Ist diese Differenz groß, lohnt sich die eingehende exergetische Untersuchung. Dazu werden zunächst die Exergiebilanzen der einzelnen Teilprozesse aufgestellt. Die Exergiebeiträge können dabei entweder auf eine geeignete Größe, z.B. die Produktmenge oder auch auf die Zeiteinheit, bezogen werden. In diesem Falle würde man also mit Exergieströmen rechnen. Die Summe der in ein passend gewähltes Bilanzgebiet eintretenden Exergieströme minus der Summe der austretenden liefert die Exergieverluste im betreffenden Gebiet pro Zeiteinheit. Mit Joule als Energie- und Sekunde als Zeiteinheit ergeben sich diese in Watt.

Natürlich wurden hauptsächlich die Herstellungsverfahren von Massenprodukten solchen Exergieanalysen unterworfen. Als Beispiele seien erwähnt:

- die ausführliche Exergiebilanz der Sodaherstellung durch Rant³
- die Verbrennung und Vergasung von Kohlenstoff inkl. Hochofen, Thomas-Konverter, Siemens-Martinofen und Wassergasgenerator⁴
- die Eindampfung und Rektifikation⁵
- NH₃-Synthese und Äthylenanlage⁶
- Trennung von Gasgemischen durch Absorption⁷ und CO₂ Entfernung⁸

Ein Exergiediagramm von Verbrennungsgasen findet sich bei⁹ und die Berechnung der Exergie feuchter Luft bei¹⁰. Bei der Analyse des Solvay-Prozesses³ zeigte sich z.B., daß der tatsächliche Exergieverbrauch 7 mal größer ist als der theoretische, während dieses Verhältnis beim Teilprozeß des Kalkbrennens 1,6 beträgt.

Kampf der Verlustquellen

Sind die wesentlichsten Verlustquellen eines Prozesses erfaßt, so sind diese, soweit dies wirtschaftlich ist, zu verkleinern.

Allgemein üblich ist die Anwärmung der Ausgangsstoffe, z.B. auch der Verbrennungsluft, durch die warm vom Reaktor kommenden Produkte. Scheidet diese Möglichkeit aus, so läßt sich die bei hoher Temperatur anfallende Wärme, z.B. zur Erzeugung von Heizdampf, in günstigen Fällen sogar von Hochdruckdampf, verwenden. Weitere Möglichkeiten sind die Anwärmung eines Wärmeträgers, z.B. Diphyl, die Verwendung der Wärme zur Produkttrocknung oder zur Raumheizung¹¹. Würde man eine Salzlösung in einem offenen, direkt geheizten Gefäß einstellen, so würde sich etwa das in Abb.1 dargestellte Exergieflußdiagramm ergeben. Die Hauptverluste

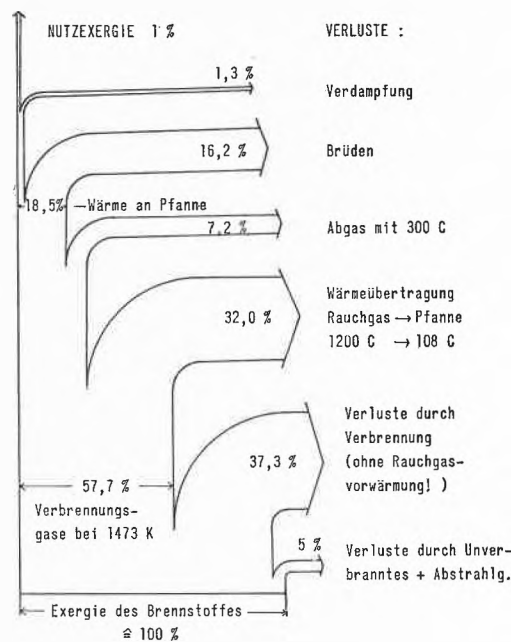


Abb.1. Exergieflußbild der Eindampfpfanne

sind also durch die Verbrennung, durch die Übertragung der Wärme von den 1200°C heißen Rauchgasen an die 108°C heiße Lösung und durch die abziehenden Brüdenämpfe gegeben. Alle diese Verluste lassen sich durch die schon oben erwähnten Verfahren der Heizung einer Mehrfacheffektanlage mit Gegendruckdampf oder der Brüdenkompression weitgehend verringern. Auch kann man z.B. durch passende Schaltung von Rektifizierkolonnen erreichen, daß die im Kondensator einer Kolonne frei werdende Wärme für die Heizung einer anderen Kolonne verwendet wird¹². Dabei müssen allerdings die Drücke in beiden Kolonnen aufeinander abgestimmt werden. Dies bewährt sich meist, wenn es sich um eine Koppelung innerhalb desselben Prozesses handelt. Eingehende Prüfung erfordert aber eine Kopplung zweier verschiedener Prozesse. Man muß dann entweder bei einem Unterbruch des einen auch den anderen abstellen oder für den einen eine Hilfskühlung, für den anderen eine Hilfsheizung vorsehen, um beide auch unabhängig voneinander betreiben zu können.

Verluste durch Wärmeaustausch

Um alle thermodynamischen Verluste zu vermeiden, müßten lauter Gleichgewichtszustände durchlaufen werden. Dann würde aber die Geschwindigkeit jedes Vorgangs gegen Null gehen. Damit würde das für einen vorgegebenen Umsatz erforderliche Apparatvolumen unendlich. Der reversible Prozeß wird deshalb wirtschaftlich untragbar. Der wirtschaftlich optimale Prozeß ist dagegen durch das Minimum aller Kosten gegeben. Meist sind Betriebs- und Kapitalkosten die wichtigsten (zu einfachen Ansätzen über die wirtschaftliche Auslegung vgl.¹³, zur genaueren Rechnung¹⁴).

Auch der auf minimalen Energieverbrauch hin optimierte Prozeß ist nicht der weitgehend reversible. Wegen der Größe der für ihn erforderlichen Apparate und Austauschflächen wäre nämlich der Energiebedarf für die Herstellung der Apparatur untragbar groß¹³.

Im folgenden seien einige typische Verlustquellen erörtert. Wird irgendein Produktstrom mit $T \neq T_U$ oder $p \neq p_U$ in die Umgebung eingeleitet, so ergibt sich dabei ein Verlust, der seiner Exergie entspricht. Derartige Verluste treten z.B. beim Abblasen von Dampf, beim

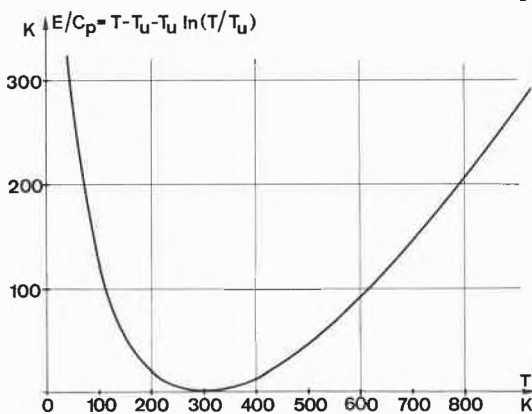


Abb. 2. Exergieverlust durch Stoffstrom für $T_U = 300$ K

Einleiten von heißen Verbrennungsgasen in die Atmosphäre oder von heißen oder kalten Flüssigkeiten in Lagertanks auf, wobei sie dann allmählich die Umgebungstemperatur annehmen. Auch wenn die so vergeudeten Wärmemengen groß sind, bleibt der Exergieverlust klein, solange Produkt- und Umgebungstemperatur sich nicht allzusehr voneinander unterscheiden.

Für ein Medium mit konstanter spezifischer Wärme ist

$$E = H - H_U - T_U (S - S_U) = C_p (T - T_U) - T_U C_p \ln T/T_U. \quad (6)$$

Dieser Ausdruck ist in Abb. 2 dargestellt.

Für $T - T_U \ll T_U$ läßt er sich entwickeln in

$$E = C_p (T - T_U) - T_U C_p \ln \left(1 + \frac{T - T_U}{T_U} \right) \approx \frac{C_p}{2 T_U} (T - T_U)^2.$$

Bei der Übertragung der Wärmemenge Q von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 verliert der wärmere Körper nach Gl. (1) die Exergie $E_1 = Q (T_1 - T_U)/T_1$, während der kältere Körper die Exergie $E_2 = Q (T_2 - T_U)/T_2$ aufnimmt. Der Exergieverlust $-\Delta E$ beträgt also

$$-\Delta E = E_1 - E_2 = Q T_U (T_1 - T_2)/(T_1 T_2). \quad (7)$$

Diese Gleichung ist sowohl für die Unterdrückung des Wärmeübergangs, also für die Auslegung einer optimalen Isolierung, wie für den entgegengesetzten Fall der Beförderung des Wärmeaustauschs in einem Wärmeaustauscher anwendbar.

Im ersten Fall sind die Temperaturen T_1 und T_2 vorgegeben. Meist ist die eine von ihnen die Umgebungstemperatur. Setzen wir $T_1 = T$ und $T_2 = T_U$, so ist für eine ebene Isolierung mit der Fläche F , der Wärmeleitfähigkeit λ und der Dicke d der Wärmestrom Q^* (= Wärmemenge pro Zeiteinheit in J/s = W), $Q^* = F(\lambda/d) |T - T_U|$, so daß für den Exergieverlust pro Zeiteinheit ebenfalls in Watt folgt.

$$-\Delta E^* = F \left(\frac{\lambda}{d} \right) \frac{(T - T_U)^2}{T}. \quad (8)$$

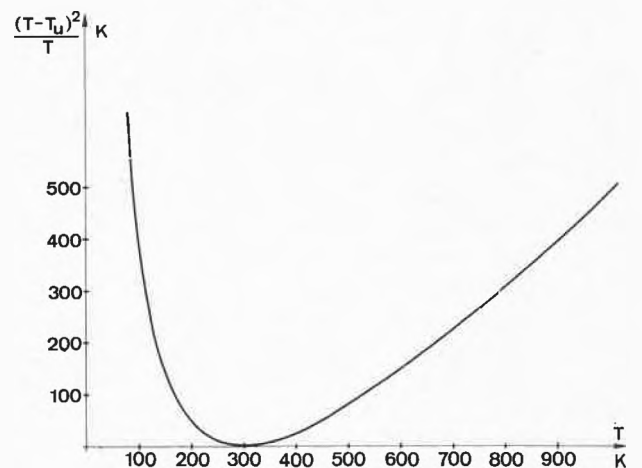


Abb. 3. Exergieverlust durch Wärmeaustausch mit der Umgebung bei 300 K

Die Temperaturfunktion $(T - T_U)^2/T$ ist in Abb. 3 für $T_U = 300$ K wiedergegeben. Bei gleichem Preis des Isolationsmaterials sollte man also einen Körper mit 90 K ebensogut isolieren wie einen mit 1000 K, obwohl die Temperaturdifferenz gegenüber der Umgebung im ersten Fall 210 K, im zweiten aber 700 K beträgt!

Beim Wärmeaustauscher ist der durchzusetzende Wärmestrom Q^* gegeben. Dagegen läßt sich die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$ als Optimierungsvariable verwenden. Damit folgt aus Gl. (8)

$$-\Delta E^*/Q^* = T_U \Delta T / (T_1 T_2). \quad (9)$$

Die dimensionslose Temperaturfunktion rechts ist in Abb. 4 wiedergegeben. Während also bei hohen Temperaturen große Temperaturdifferenzen ΔT tragbar sind, müssen sie bei tiefen Temperaturen unbedingt vermieden werden.

Eine konsequentere Bewertung für einen Wärmeaustauscher erhält man, wenn man die von einem Medium aufgenommene durch die vom anderen Medium abgegebene Exergie dividiert. Es folgt hiefür ohne Berücksichtigung der Exergieverluste durch den Druckabfall der beiden strömenden Medien und des Wärmeaustausches mit der Umgebung

$$\frac{+\Delta E_2}{-\Delta E_1} = \frac{Q^*(T_2 - T_U)/T_2}{Q^*(T_1 - T_U)/T_1} = \frac{(T_2 - T_U)T_1}{(T_1 - T_U)T_2} = \eta. \quad (10)$$

Diese Größe kann als exergetischer Wirkungsgrad η des Austauschers bezeichnet werden. Er ist als Funktion der höheren Temperatur T_1 für zwei Werte von $\Delta T = T_1 - T_2$ in Abb. 5 dargestellt. Es ist dabei wieder zu beachten, daß für $T > T_U$ das energieabgebende, also das wärmere Fluid 1 auch das exergieabgebende Fluid ist. Für $T < T_U$ ist es dagegen umgekehrt. Dementsprechend ist dann für η der reziproke Wert des Ausdruckes (10) einzusetzen.

Wie man erkennt, wird η sowohl in der Nähe des absoluten Nullpunktes wie auch der Umgebungstemperatur sehr klein. Die praktischen Folgerungen, die wir daraus zu ziehen haben, unterscheiden sich aber diametral.

Wie Abb. 2 zeigt, besitzt ein sehr tief abgekühlter Körper eine sehr hohe Exergie. Muß sie auf einen anderen Körper übertragen werden, so sollten dabei Verluste soweit

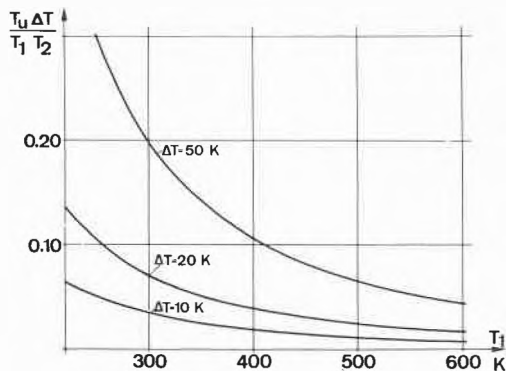


Abb. 4. Exergieverluste durch Wärmeaustausch zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 für $T_U = 300$ K

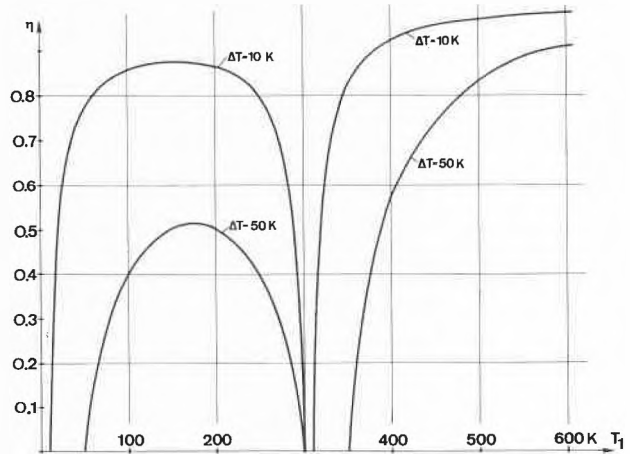


Abb. 5. Thermodynamischer Wirkungsgrad des Wärmeaustauschers bei $T_U = 300$ K

wie möglich vermieden werden. Darüber hinaus wären viele Tieftemperaturprozesse ohne wirksame Wärmeaustauscher zwischen den kalten Gasströmen überhaupt nicht ausführbar. Ein hoher Wert von η ist also unbedingt erforderlich. Er läßt sich nur durch ein sehr kleines ΔT erzwingen. Tatsächlich werden für derartige Anlagen Austauscher verwendet, die Temperaturdifferenzen unter 1 K erreichen lassen.

Einer in der Umgebung von T_U verfügbaren Wärme- oder Kältemenge entspricht dagegen ebenfalls nach Abb. 2 ein sehr kleiner Exergiewert. In vielen Fällen ist es dann wirtschaftlich nicht vertretbar, diese Exergie auszunützen. Man wird also oft auf einen Wärmeaustauscher vollständig verzichten.

Eine exergetische Optimierung von Wärmeaustauschern unter Berücksichtigung der Verluste nach den Gleichungen (6) und (10) findet sich bei¹⁵.

Thermodynamischer Mittelwert der Temperatur

Die exergetischen Verluste in Wärmeaustauschern haben wir bisher für eine einheitliche Temperatur des wärmeabgebenden und des wärmeaufnehmenden Fluid berechnet. Diese Voraussetzung ist beispielsweise für Austauscher erfüllt, bei denen auf der einen Seite Heißdampf kondensiert, auf der anderen eine andere reine Flüssigkeit verdampft. Oft stammen aber die zu übertragenden Wärmemengen nicht aus solchen Phasenübergängen, sondern aus der Abkühlung eines Fluids. Es wird also jeweils ein infinitesimaler Wärmebetrag dQ bei Abkühlung um $-dT$ abgegeben. Auch derartige Vorgänge lassen sich leicht berechnen, wenn man den thermodynamischen Mittelwert T_m der Temperatur einführt¹⁶. Er ist dadurch definiert, daß die vom Fluid zwischen den Zuständen α und ω bei isobarer Abkühlung abgegebene Exergie gerade so groß ist wie die Exergie der gesamten Wärmemenge $Q = \int dQ = H_\alpha - H_\omega$, wenn sie bei der Temperatur T_m zur Verfügung stünde. Dies führt mit Gl. (1) zu

$$\begin{aligned}
 E_a - E_w &= (H_a - H_U) - T_U(S_a - S_U) - \\
 &\quad [(H_w - H_U) - T_U(S_w - S_U)] \\
 &= H_a - H_w - T_U(S_a - S_w) \\
 &= (H_a - H_w) (1 - T_U/T_m)
 \end{aligned}$$

und damit auf die Definition

$$T_m \equiv \frac{H_a - H_w}{S_a - S_w} \quad (11)$$

Darf die spezifische Wärme als konstant vorausgesetzt werden, so ist

$$H_a - H_w = C_p(T_a - T_w) \quad \text{und} \quad S_a - S_w = C_p \ln(T_a/T_w),$$

so daß folgt

$$T_m = \frac{T_a - T_w}{\ln(T_a/T_w)} \quad (12)$$

Werden in die Gleichungen (7) bis (10) für T_1 und T_2 jeweils die entsprechenden thermodynamischen Mittelwerte T_{m_1} und T_{m_2} eingesetzt, so lassen sie sich auch für gleitende Temperaturen verwenden.

Exergie und freie Enthalpie

Die Definitionsgleichung (3) für die Exergie ähnelt derjenigen für die freie Enthalpie G , die häufig auch als Gibbs-Funktion bezeichnet wird. Es gilt aber nicht $G - G_U = E$, denn es ist

$$G - G_U = H - H_U - TS + T_U S_U \neq H - H_U - T_U(S - S_U).$$

Bekanntlich ist aber die Abnahme der freien Enthalpie gleich der maximalen technischen Arbeit, das ist die Arbeit abzüglich der Volumenarbeit, die das System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur zu leisten vermag (diese Arbeit ist bei Denbigh¹⁷, § 2.4, mit w' bezeichnet).

Das Verhältnis beider Funktionen sei anhand von Abb. 6 erläutert. Von den unter Umgebungsbedingungen (T_U, p_U) vorliegenden Ausgangsstoffen (im Feld unten links, Index A) kann man entweder durch eine bei T_U stattfindende Reaktion (horizontaler unterer Pfeil) zu den Produkten (Index P) rechts unten gelangen oder durch Erwärmung auf die Temperatur T durch eine bei T stattfindende Reaktion (horizontaler oberer Pfeil) und

anschließende Abkühlung auf T_U . Vorausgesetzt sei ein stationärer reversibler offener Prozeß und zunächst auch $p = p_U = \text{const.}$

Die längs dem unteren horizontalen Pfeil zuzuführende reversible Arbeit $W_A \rightarrow p$ ist sowohl gleich der Exergiedifferenz, wie auch gleich der Differenz der betreffenden freien Enthalpien, da beide Ausdrücke für $T = T_U$ identisch werden.

Für den oberen horizontalen Pfeil, also für die bei T durchgeführte Reaktion, ergibt die Differenz der freien Enthalpien die reversible Arbeit unter der Voraussetzung, daß die für die reversible Durchführung erforderliche Wärme Q_R aus einem Reservoir mit der Temperatur T entnommen wird. Die Differenz der Exergien liefert aber die reversible Arbeit unter der Voraussetzung, daß Wärme nur aus dem Reservoir mit T_U entnommen werden darf. Die bei der Temperatur T erforderliche Wärme $Q_R = T(S_{PT} - S_{AT})$ muß also durch einen zwischen T und T_U spielenden Carnot-Prozeß «hochgepumpt» werden. Dazu ist die Arbeit $W_{QR} = Q_R(1 - T_U/T)$ erforderlich.

In der Tat überzeugt man sich leicht, daß gilt:

$$\begin{aligned}
 W_R + W_{QR} &= G_{PT} - G_{AT} + T(S_{PT} - S_{AT})(1 - T_U/T) \\
 &= H_{PT} - H_{AT} - T(S_{PT} - S_{AT}) \\
 &\quad + T(S_{PT} - S_{AT}) - T_U(S_{PT} - S_{AT}) \\
 &= H_{PT} - H_{AT} - T_U(S_{PT} - S_{AT}) \\
 &= E_{PT} - E_{AT}.
 \end{aligned}$$

Aus dem Satz von der Unmöglichkeit des Perpetuum mobiles zweiter Art folgt ferner, daß die reversible Arbeit längs des unteren Pfeiles gerade so groß ist wie die gesamte Arbeit auf dem Weg «oben herum». Dabei ist vorausgesetzt, daß Wärmemengen nur aus dem Wärmereservoir mit der Temperatur T_U entnommen werden dürfen. Würden nämlich beide Wege eine verschiedene reversible Arbeit verlangen, so könnte man den, der die kleinere Arbeit erfordert, vorwärts durchlaufen, um dann das System über den anderen Weg wieder in den Ausgangszustand zu bringen. Man hätte dann im ganzen Arbeit gewonnen unter alleinigem Verbrauch von Umgebungswärme.

Diese Tatsache läßt sich auch beweisen, wenn man die einzelnen Vorgänge anhand von Abb. 6 verfolgt. Zur isobaren Aufwärmung (linker nach oben weisender Pfeil) ist die Wärmemenge $Q_A = H_{AT} - H_A$ zuzuführen. Um diese von T_U auf die thermodynamische Mitteltemperatur T_{m_A} zu «heben», benötigen wir die Arbeit

$$W_{QA} = (H_{AT} - H_A) (1 - T_U/T_{m_A}).$$

Mit Gl. (11) folgt hiefür

$$W_{QA} = H_{AT} - H_A - T_U(S_{AT} - S_A) = E_{AT} - E_A.$$

Wie zu erwarten, ist also die für die Aufwärmung erforderlich reversible Arbeit gleich der Differenz der Exergie vom Endwert minus Anfangswert.

Rechnet man in ähnlicher Weise den gesamten Prozeß durch, so überzeugt man sich leicht, daß

$$W_{A \rightarrow P} = W_{QA} + W_R + W_{QR} + W_{QP}.$$

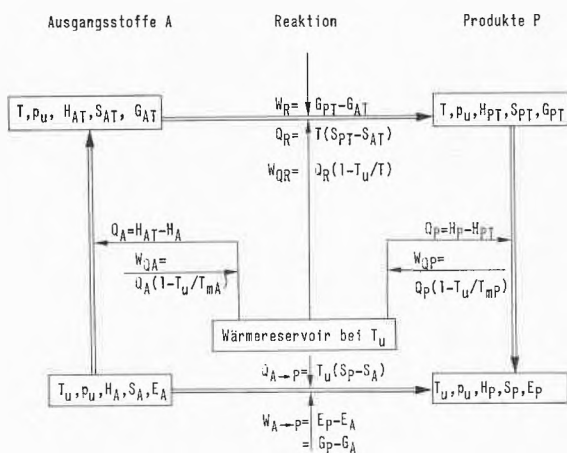


Abb. 6. Zur Beziehung zwischen Exergie und freier Enthalpie

Ein entsprechendes Resultat würden wir auch erhalten, wenn wir die Bedingung $p = \text{const}$ fallen lassen und z. B. – wie dies auch praktisch häufig geschieht – die Ausgangsstoffe zunächst bei Umgebungstemperatur auf den Druck $p > p_U$ komprimieren würden und dann die Produkte ebenfalls bei T_U sich wieder unter Arbeitsrückgewinn expandieren lassen.

Der Vergleich der Rechnung mit der Exergie und der freien Enthalpie ergibt folgendes:

Mit Hilfe der freien Enthalpie lassen sich nur die isothermen Prozesse, also die beiden waagrechten Pfeile, leicht berechnen. Die Berechnung mit Hilfe der Exergie läßt sich dagegen unter den gegebenen Voraussetzungen auf jeden der vier angegebenen Prozesse oder auch auf irgendeinen Diagonalprozeß, z. B. von links unten nach rechts oben, anwenden, da weder $T = \text{const}$ noch $p = \text{const}$ vorausgesetzt werden muß. Wie weiter oben gezeigt, läßt sich dementsprechend auch die isotherme oder adiabate Kompression beliebiger Medien mit Hilfe der Exergie leicht berechnen. Der Exergiebegriff hilft damit auch zur Einsparung «geistiger Energien».

Die Berechnung mit Hilfe der Exergie liefert automatisch auch die Arbeiten, um die jeweils erforderlichen Wärmemengen bereitzustellen. Sie kommt damit den wirtschaftlichen Verhältnissen näher, kostet es doch Geld, um die für eine bei hoher Temperatur ablaufende endotherme Reaktion erforderliche Wärme bereitzustellen. Umgekehrt kann eine bei hoher Temperatur ablaufende exotherme Reaktion als «Dampfkessel» für die Erzeugung von elektrischem Strom dienen.

Verluste durch Verdünnung

Durch das Entropieglied der Exergie werden auch die Verluste erfaßt, die durch Verdünnen – allgemeiner gesagt durch das Mischen von zwei Substanzmengen mit verschiedener Konzentration – verursacht sind. Diese Verluste treten sowohl innerhalb der Apparate auf, wie auch besonders, wenn Abfallstoffe der Atmosphäre oder dem Abwasser übergeben werden. Die mit großer Verdünnung einhergehende Entropiezunahme ist ein Grund, daß die Gewinnung von Wertstoffen aus Abfällen meist nur mit riesigem Energieaufwand möglich ist.

Da es nur um die Darstellung des prinzipiellen Gedankenganges geht, beschränken wir uns im folgenden der Einfachheit halber auf ideale Lösungen.

Verglichen mit den reinen Komponenten bei gleicher Temperatur und gleichem Gesamtdruck besitzt eine aus $n_1, n_2 \dots n_i$ Molen bestehende ideale Lösung mit den Molanteilen y_i eine um

$$\Delta S_m = -R \sum n_i \ln y_i$$

höhere Entropie. Da alle $y_i < 1$ sind, sind alle Glieder dieser Reihe negativ, so daß sich für ΔS_m immer ein positiver Wert ergibt.

Auf Grund dieser Beziehung läßt sich z. B. die Exergie des O_2 , bezogen auf Luft von gleicher Temperatur und gleichem Gesamtdruck, berechnen. Sie entspricht also der erforderlichen reversiblen Arbeit, um aus einer sehr

großen Luftmenge ein Mol O_2 zu gewinnen. Da unter den gemachten Voraussetzungen $H = H_U$ wird, folgt aus Gl. (3)

$$E_{O_2} = -T_U (S - S_U).$$

Dabei ist S die Entropie des reinen O_2 beim Druck p_U und S_U seine Entropie in der Luft. Es ist also

$$S_U = S + \Delta S_{mO_2} = S - R \ln y_{O_2} = S - R \ln 0,21.$$

Damit folgt für $T_U = 300 \text{ K}$

$$E_{O_2} = -T_U R \ln 0,21 = 3893 \text{ kJ/kmol} \\ = 0,048 \text{ kWh/m}_n^3 \text{ O}_2.$$

Würden wir dagegen die Luft vollständig in ihre Komponenten O_2 und $(N_2 + A)$ zerlegen, so wäre hiefür pro kmol O_2 die Arbeit

$$W = T_U \Delta S_m = -T_U R [1 \cdot \ln 0,21 + (79/21) \ln 0,79] \\ = 4481 \text{ kJ/kmol O}_2 = 0,0757 \text{ kWh/m}_n^3 \text{ O}_2$$

erforderlich.

Das in der Luft nur $5,2 \cdot 10^{-6}$ Volumenanteile ausmachende He ist natürlich viel schwieriger zu gewinnen. Für seine Abtrennung aus einer sehr großen Luftmenge ergeben sich $0,376 \text{ kWh/m}_n^3$ Helium.

Der tatsächliche Arbeitsaufwand für die Zerlegung ist in günstigen Fällen 3- bis 6mal größer, kann aber bei besonders schwierigen Aufgaben, z. B. bei der Isotopentrennung, auf das 10^8 fache¹⁸ des reversiblen Wertes ansteigen.

Analoge Überlegungen lassen sich für jeden Abfallstoff anstellen. Ist er einmal hochverdünnt, so läßt er sich wirtschaftlich nicht wiedergewinnen.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Exergie derjenigen thermodynamische Begriff ist, der der «Energie» der Umgangssprache am besten entspricht. Auf die Vorteile, die der Exergiebegriff bei Berechnung maximaler Arbeiten gegenüber der freien Enthalpie bietet, wird anhand mehrerer Beispiele hingewiesen. Der Exergiebegriff eignet sich auch gut, um die Verluste durch Verdünnung zu beurteilen.

Literaturverzeichnis

- 1 H. D. Baehr, *Thermodynamik*, 2. Auflage, Verlag Springer, Berlin 1966, § 3.43 bis 3.47.
- 2 P. Graßmann, *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*, 2. Auflage, Verlag Sauerländer, Aarau 1970, besonders § 2.7 bis 2.9.
- 3 Z. Rant, *Die Erzeugung von Soda nach dem Solvay-Verfahren*, Verlag Forschungsinstitut für Bergbau und chemische Technologie, Tuzla 1968, S. 467–82.
- 4 J. Silbiger, *Die exergetische Berechnung und Diagrammierung chemischer Prozesse, besonders der Verbrennung und Vergasung von Kohlenstoff*, Prom.-Nr. 3116 der ETH, Zürich 1961.
- 5 A. C. Skaria, *Exergetische Analyse Thermischer Trennverfahren*, Prom.-Nr. 3171 der ETH, Zürich 1961.
- 6 W. Fratzscher, Einheiten von Stoff- und Energieumwandlungen in verfahrenstechnischen Systemen, *Wiss. Z. TH Merseburg* 14 (1972) 1, 35–43.
- 7 L. Leites, Yu. G. Karpova und V. M. Brodyanskii, Exergetic efficiency of absorption processes for the separation of gas mixtures, *Theor. Found. Chem. Engng.* 7 (1973) 1, 19–23.

- 8 Yu.G. Karpova und I.L. Leites, Der exergetische Wirkungsgang verschiedener Prozesse zur Entfernung von CO₂ aus Gasen, *gaz. prom.* 1971, 10, 33–6.
- 9 Z. Rant und B. Gaspersic, Ein allgemeines Enthalpie-Exergie-Diagramm für Verbrennungsgase bis zu Drücken von 100 bar, *Brennstoff – Wärme – Kraft* 24 (1972) 5, 201–5.
- 10 W. Moebus, Die Exergie der Mehrstoffgemische – Anwendung auf das Gemisch feuchte Luft, *Luft- u. Kältetechn.* 8, (1972) 3, 125–8, VEB Verlag Dresden.
- 11 J.P. Fanaritis und H.J. Streich, Heat Recovery in Process Plants, *Chem. Engng.* 80 (1973) 12, 5–9.
- 12 R.N.S. Rathore, K.A. Vanwormer und G.J. Powers, Synthesis of Distillation Systems with Energy Integration, *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.* 20 (1974) 5, 940–50.
- 13 P. Graßmann, *Schweiz. Bauztg.* (im Druck).
- 14 H. Kölbl und J. Schulze, *Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie*, Verlag Springer, Berlin 1960.
- 15 P. Graßmann und J. Kopp, Zur günstigsten Wahl der Temperaturdifferenz und der Wärmeübergangszahl in Wärmeaustauschern, *Kältetechnik* 9 (1957) 10, S. 306–8.
- 16 P. Graßmann, Der thermodynamische Mittelwert der Temperatur und der Wirkungsgrad von Kaltgasmaschinen, *Schweiz. Bauztg.* 79 (1961) 46, 797–800.
- 17 K. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, University Press, Cambridge 1968, § 2.4.
- 18 *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 2, S. 626, Verlag Urban & Schwarzenberg, 1972.

Symbolverzeichnis

<i>d</i>	Dicke	m	<i>S</i>	Entropie	J/K
<i>E</i>	Exergie	J	<i>T</i>	Temperatur	K
<i>F</i>	Fläche	m ²	<i>W</i>	Arbeit	J
<i>H</i>	Enthalpie	J	η	Wirkungsgrad	–
<i>m_n</i>	Normal- kubikmeter	(0°C, 760 Torr)	λ	Wärme- leitfähigkeit	W K ⁻¹ m ⁻¹
<i>p</i>	Druck	Pa \equiv N/m ²			

Indizes

<i>A</i>	Ausgangsstoff	<i>r</i>	reversibel
<i>m</i>	thermodynamischer Mittelwert	<i>t</i>	tatsächlich
<i>P</i>	Produkt	<i>U</i>	Umgebung
<i>Q</i>	auf Wärme bezogen	*	Strom
		α, ω	Anfang bzw. Ende

Dimensionierung eines Prillturmes*

Von P. Schweizer**, B. Covelli** und F. Widmer***



P. Schweizer



B. Covelli



F. Widmer

1 Einleitung

Um Stoffe wie Düngemittel und erstarrte Laugen in fester und einigermaßen kugelförmiger Form bei Umgebungstemperatur zu gewinnen, wird meist die Schmelze dieser Stoffe bei Temperaturen über dem Erstarrungspunkt in einem kühleren Luftstrom versprüht. Diesen Vorgang bezeichnet man mit dem Fachausdruck «Prillen» und die Vorrichtung, in welcher er abläuft, mit «Prillturm». Auf den ersten Blick ist das Prillen mit dem Zerstäubungstrocknen zu vergleichen, da die Vorgänge in praktisch ähnlichen Einrichtungen verwirklicht

werden. Im Prillturm wie im Zerstäubungstrockner wird die Schmelze bzw. die Suspension oder Paste am oberen Ende durch eine spezielle Vorrichtung versprüht. Die gebildeten Teilchen bewegen sich dann unter Wirkung der Schwerkraft im Gegen- oder Gleichstrom mit der Luft nach unten, wo sie in trichterförmigen Vorrichtungen aufgefangen werden. Beim Zerstäubungstrocknen unterliegt das Teilchen während seiner Bewegung im Luftstrom einem gekoppelten Wärme- und Stoffaustausch (Erwärmen und Feuchtigkeitsabgabe), während sich beim Prillen vorwiegend nur ein Wärmeaustausch in Form des Erstarrungsvorganges abspielt. Dennoch ist auch der Prillvorgang nicht auf einfache Weise theoretisch zu berechnen, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Der Erstarrungsvorgang aus der Schmelze ist mit einer Aggregatzustandsänderung und somit einer zusätzlichen Wärmeentwicklung verbunden.

* Erweiterte Fassung einer Diplomarbeit am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich.

** Dipl.-Ing. P. Schweizer, dipl. phys. B. Covelli sind Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich.

*** Prof. Dr. F. Widmer ist Vorsteher des Institutes für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich.

2. Im Schmelztröpfchen stellt sich nicht eine einheitliche Temperatur ein. Die örtliche und damit speziell die Temperatur der äußersten Zone ist eine Funktion der Aufenthaltszeit und der Temperatur des Luftstromes. Obwohl die Wärmeübergangskoeffizienten einer Strömung um eine flüssige oder feste Kugel aus dimensionslosen Beziehungen bestimmbar sind¹, kann die Wärmestromdichte q^* nicht einfach nach Gl.(1) berechnet werden, da die Oberflächentemperatur T_o des Tropfens selbst von q^* abhängig ist.

$$q^* = \alpha(T_o - T_L) \quad (1)$$

Bei den bisher bekannten Abschätzungen wird meist mit konstanten Stoffeigenschaften (λ, c_p) trotz der Aggregatzustandsänderung gerechnet und für die Oberflächentemperatur des Tropfens ein konstanter Wert angenommen, der gleich der Erstarrungstemperatur oder der gewünschten Endtemperatur oder einer Mitteltemperatur ist. Diese Rechnungsweise führt dazu, daß im ersten Fall

a) beim Abkühlungsvorgang bis zur Erstarrungstemperatur T_E der äußersten Zone die Wärmestromdichte q^* kleiner angenommen wird als sie in Wirklichkeit ist, da die effektive Oberflächentemperatur T_o über der Erstarrungstemperatur liegt, d. h.

$$T_o > T_E$$

b) beim Erstarrungsvorgang und bei der nachfolgenden Unterkühlung des außen festen Kügelchens mit einer zu hohen Wärmestromdichte q^* gerechnet wird, da dann:

$$T_o < T_E$$

Wie weit sich diese beiden Ungenauigkeiten ausgleichen und damit die Berechnung ungefähr den wirklichen Zuständen entspricht, ist nicht genau bekannt. Die vorliegende Arbeit hat darum zum Ziel, einen genaueren Berechnungsgang zu finden, welcher sowohl die mit der Aufenthaltszeit sich ändernde Außentemperatur T_o wie auch die Erstarrungswärme einschließt. Dazu ist es erforderlich, sowohl die Fluggeschwindigkeit des kugelförmigen Teilchens wie auch den Temperaturverlauf im Kügelchen als Funktion der Zeit, des Tropfendurchmessers und der Lufttemperatur zu berechnen. Um schließlich die Höhe des Prillturmes bestimmen zu können, ist es nötig, sich Gedanken über den gewünschten Erstarrungszustand zu machen. Ist der Tropfen vollkommen erstarrt, kann er beim Aufprall auf den Trichter zerspringen, ist die Erstarrung zu wenig weit gediehen, so klebt er an.

2 Flugbahn der Tropfens

Zur Erzeugung der Tröpfchen im Prillturm werden verschiedene Hilfsmittel verwendet, wie z. B. Flüssigkeitsdruckdüsen oder rotierende Sprühscheiben. Durch diese Vorrichtungen erfährt das Teilchen zur Zeit $t = 0$ eine bestimmte Anfangsgeschwindigkeit w_a , die je nach dem gewählten Zersprühverfahren den Winkel ψ mit der

Turmwachse bildet. Beim freien Fall wirken auf das Tröpfchen die Trägheitskraft K_e , die Schwerkraft K_g , die Widerstandskraft K_w (Reibung) sowie der Auftrieb. Letzterer kann wegen der kleinen Dichte der Luft und wegen des kleinen Teilchenvolumens vernachlässigt werden. Das Tröpfchen bewegt sich somit auf einer ebenen Bahnkurve von der Verteilvorrichtung weg gegen die Turmwand zu. (Abb. 1 und 2) Für den Luftwiderstand ist die Relativgeschwindigkeit w , der Teilchen gegenüber der Luft maßgebend:

$$w_r = \sqrt{w_x^2 + (w_y - w_L)^2} \quad (2a)$$

oder

$$w_r = \frac{w_x}{\sin \varphi} = \frac{(w_y - w_L)}{\cos \varphi} \quad (2b)$$

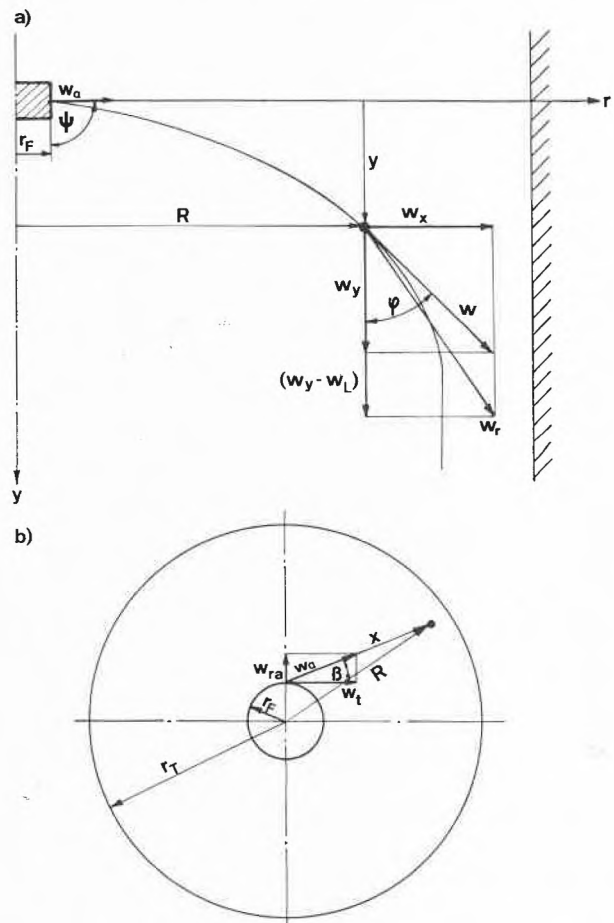


Abb. 1. Schematische Darstellung der Fallkurve eines Teilchens in einem Prillturm. a) Längsschnitt; b) Grundriß.

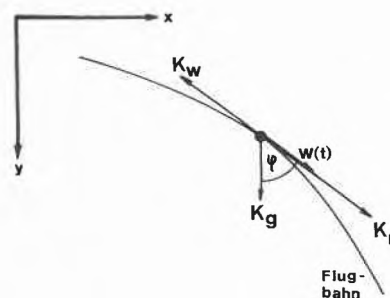


Abb. 2. Am Teilchen angreifende Kräfte

Die Luftgeschwindigkeit w_L weist positives Vorzeichen auf bei Gleichstrom und negatives bei Gegenstrom der Luft mit den Teilchen. Somit ergibt sich zur Zeit t folgendes Kräftegleichgewicht in horizontaler (x)- bzw. vertikaler (y)-Richtung:

$$m \frac{dw_x}{dt} = -c_w \frac{\rho_L}{2} \sqrt{r_0^2} w^2 \sin \varphi \quad (3a)$$

$$m \frac{dw_y}{dt} = mg - c_w \frac{\rho_L}{2} \sqrt{r_0^2} w^2 \cos \varphi \quad (3b)$$

mit
$$m = \frac{\rho_p 4 \pi r_0^3}{3} \quad (4)$$

Nach W. Stein² erhält man durch Integration der Gleichungen (3a) und (3b) für die Geschwindigkeitskomponenten:

$$w_{x2} = w_{x1} \exp[-Dc_w w \Delta t] \quad (5a)$$

$$w_{y2} = \left(w_{y1} + \frac{g}{Dc_w w} \right) \left(1 - \exp[-Dc_w w \Delta t] \right) + \quad (5b)$$

$$w_{y1} \exp[-Dc_w w \Delta t]$$

mit
$$D = \frac{3 \rho_L}{8 \rho_p r_0} \quad (6)$$

Für die Auslegung des Prillturmes ist die Geschwindigkeit des Tröpfchens sowie der momentane Ort zu einer beliebigen Zeit maßgebend. Beispielsweise kann bei längerer Abkühlungsdauer der Abstand R des Tröpfchens von der Turmachse aus der Flugbahn bestimmt werden: Während einer bestimmten Zeit $t_N = N \cdot \Delta t$ legt das Tröpfchen in x -Richtung den Weg x_N zurück. Unter Berücksichtigung des Radius der Flüssigkeitsverteilungsvorrichtung r_F , der Radial- und Tangentialgeschwindigkeit (w_{ra} bzw. w_t) zu Beginn der Flugphase sowie des vom Teilchen zurückgelegten Weges x_N erhält man für den Abstand R (Abb. 1):

$$R = r_F^2 + x_N^2 - 2r_F x_N \cos(\beta + 90^\circ) \quad (7)$$

Die in Gleichung (2a) bzw. (2b) auftretende Luftgeschwindigkeit w_L wird über den Turmquerschnitt als konstant angenommen. Die Kontinuitätsgleichung liefert

$$w_L = \frac{m_L^*}{\rho_L \sqrt{r_T^2}} \quad (8)$$

In Beziehung (8) sind neben der Luftgeschwindigkeit w_L auch die Luftmenge m_L^* und der Turmradius r_T unbekannt. Die Luftmenge läßt sich aus der maximal zulässigen Erwärmung der Luft im Turm über eine Wärmebilanz berechnen. Die Bestimmung des Turmradius hingegen ist gerade das Ziel dieser Aufgabe. Man ist also gezwungen, vorerst einen Wert für den Radius des Turmes R anzunehmen und nachher zu iterieren. Das Verfahren konvergiert rasch, da die Luftgeschwindigkeiten meistens klein sind.

3 Einfluß des Tropfendurchmessers auf die Flugbahn

In üblichen Flüssigkeitsverteilungsvorrichtungen können keine Tröpfchen von einheitlicher Größe hergestellt werden. Teilchen mit verschiedenen Durchmessern weisen aber verschiedene Flugbahnen auf. Für die Dimen-

sionierung eines Prillturmes ist es, neben der Tropfen-größenverteilung, wichtig zu wissen, welches Tröpfchen in einem bestimmten Zeitintervall am weitesten radial von der Turmachse weg und welches am weitesten in vertikaler Richtung fliegt.

Eine Betrachtung der am Tröpfchen wirkenden Kräfte (Trägheitskraft, Widerstandskraft, Schwerkraft) zeigt, daß nach einer gewissen Zeit die Geschwindigkeit der größeren Teilchen höher ist als diejenige der kleineren. Soll ein Prillturm optimal ausgelegt werden, müssen die Flugbahnen aller auftretenden Teilchen innerhalb der Turmabmessungen liegen, d. h. es muß die Flugbahn des größten gewünschten Teilchens berechnet werden.

4 Abkühlung und Erstarrung kugelförmiger Teilchen

4.1 Differentialgleichungen für den Abkühlvorgang und Randbedingungen

Unter der Annahme eines kugelförmigen Teilchens kann der instationäre Vorgang der Abkühlung und Erstarrung des Tropfens auf eindimensionale Form reduziert werden.

Für die teilweise erstarrten Tropfen gilt:

a) für den noch flüssigen Kern:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (9)$$

b) für die erstarrte äußere Schale:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_s \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (10)$$

Diese beiden partiellen Differentialgleichungen (9) und (10) werden durch folgende 4 Anfangs- und Randbedingungen festgelegt und gekoppelt:

1. Zum Zeitpunkt $t = 0$ muß die Temperaturverteilung im Kügelchen bekannt sein:

$$T = T(r) \text{ bei } t = 0 \quad (11)$$

2. An der Teilchenoberfläche wird die Wärme durch den Wärmeübergang an die Luft übertragen (Wärmeübergangskoeffizient a).

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = a(T_0 - T_L) \quad (12)$$

Dabei kann der Wärmeübergangskoeffizient a mit Hilfe der Gleichung (13) berechnet werden (gültig für $0 < Re < 1000$):

$$Nu = 2.0 + 0.552 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (13)$$

Die Luft tritt im Gegenstrom zum Tröpfchen mit einer Temperatur $T_{L,a}$ in den Prillturm ein. Die Abluft soll eine Temperatur $T_{L,\omega}$ aufweisen. Nach N Zeitintervallen $N \cdot \Delta t$ ergibt sich eine Lufttemperatur von

$$T_L[N] = T_L[N-1] - \frac{(T_0[N-1] - T_L[N-1]) a [N-1] F}{m_L^* c_{pL}} \quad (14)$$

wobei F die Oberfläche aller Tröpfchen darstellt, die in der Zeit Δt durch den Turmquerschnitt fallen:

$$F = \frac{3 m_L^* \Delta t}{r_0 \rho_p} \quad (15)$$

3. An der Erstarrungsfront $r = \varepsilon$ innerhalb des Teilchens nimmt die Temperatur die Erstarrungstemperatur T_E an:

$$T|_{r=\varepsilon} = T_E \quad (16)$$

4. Die beiden instationären Differentialgleichungen (9), (10) werden durch die Energiebilanzgleichung an der Erstarrungsfront verknüpft³.

$$\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r} \Big|_{r=\varepsilon} - \lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial r} \Big|_{r=\varepsilon} = \rho_p L \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (17)$$

Das gekoppelte System von partiellen Differentialgleichungen (9), (10) wird zusammen mit den Gleichungen (3 a), (3 b) numerisch auf dem Computer durch schrittweise Integration über Zeitintervall Δt gelöst. Zugleich erfährt sowohl der Wärmeübergangskoeffizient a wie auch die Lufttemperatur T_L über die mit Δt veränderliche Fallgeschwindigkeit $w(t)$ eine fortlaufende Anpassung. In einem ersten Schritt des Rechenvorgehens wird die Abkühlung des noch vollständig flüssigen Tröpfchens bis zum Erstarrungsbeginn betrachtet, anschließend in einem zweiten Schritt der eigentliche Verlauf der Erstarrung innerhalb des Tropfens.

4.2 Numerische Berechnungen

Das durch die Numerik bedingte Differenzverfahren verlangt eine Einteilung der Kugel in Schalen der Dicke Δr . Der Kugelmittelpunkt und die Kugeloberfläche sollen je in der Mitte eines Intervalls liegen. Die Differentialquotienten werden durch die Differenzquotienten ersetzt, wobei der erste Index für das Zeitintervall $[N]$ und der zweite Index für die Kugelschale $[I]$ steht³. Damit vereinfachen sich die partiellen Ableitungen in den Gleichungen (9) bis (17) zu:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T[N,I] - T[N-1,I]}{\Delta t} \quad (18 a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T[N-1,I+1] - T[N-1,I-1]}{2\Delta r} \quad (18 b)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{T[N-1,I+1] + T[N-1,I-1] - 2T[N-1,I]}{(\Delta r)^2} \quad (18 c)$$

Auf Grund von Konvergenzbedingungen kann gezeigt werden³, daß für die Differentialgleichungen (9) und (10) der flüssigen und festen Phase folgende Relationen bestehen:

$$\Delta t_s < \frac{(\Delta r)^2}{2a_s} \quad \Delta t_f < \frac{(\Delta r)^2}{2a_f} \quad (19)$$

Die beiden gekoppelten Differentialgleichungen verlangen eine Integration mit gleichen Zeitintervallen und Schichtdicken, da für jedes Δt der Temperaturverlauf innerhalb der Kugel bekannt sein muß. Wählt man ein Zeitintervall Δt , das beide Ungleichungen erfüllt, so ist die Konvergenz der Lösungen im festen wie im flüssigen Gebiet gewährleistet, d.h.:

$$\Delta t = \Delta t_s = \Delta t_f = \frac{(\Delta r)^2}{2a_s} \quad (\text{da } a_f < a_s) \quad (20)$$

Die Temperatur $T [N, I]$ zur Zeit $N\Delta t$ am Ort $I\Delta r$ kann mit Hilfe der Gleichungen (9), (10), (18 a), (18 b),

(18 c), (20) innerhalb des festen und flüssigen Gebietes berechnet werden.

Flüssige Phase:

$$T[N,I] = T[N-1,I] + \frac{a_f(\Delta r)^2}{2a_s} \left(\frac{T[N-1,I+1] + T[N-1,I-1] - 2T[N-1,I]}{(\Delta r)^2} + \frac{T[N-1,I+1] - T[N-1,I-1]}{r \Delta r} \right) \quad (21 a)$$

Feste Phase:

$$T[N,I] = T[N-1,I] + \frac{(\Delta r)^2}{2} \left(\frac{T[N-1,I+1] + T[N-1,I-1] - 2T[N-1,I]}{(\Delta r)^2} + \frac{T[N-1,I+1] - T[N-1,I-1]}{r \Delta r} \right) \quad (21 b)$$

Die Oberflächentemperatur des Tröpfchens wird mit Hilfe einer linearen Interpolation zwischen der Lufttemperatur und der äußersten Stützstelle $I = M - 2$ im Tropfen über zwei weitere Stützstellen $I = M - 1$ und $I = M$ außerhalb des Tropfens ermittelt. (Die äußerste Stützstelle $I = M$ wird später zur Berechnung der Erstarrung an der Oberfläche benötigt.) (Siehe Abb.3.) Somit ergibt sich für die Temperatur an der Stützstelle M und $M - 1$:

$$T[N,M] = T[N,M-2] - \frac{(T[N,M-2] - T_l) 4\alpha \Delta r}{2\lambda + \alpha \Delta r} \quad (22 a)$$

$$T[N,M-1] = T[N,M-2] - \frac{(T[N,M-2] - T_l) 2\alpha \Delta r}{2\lambda + \alpha \Delta r} \quad (22 b)$$

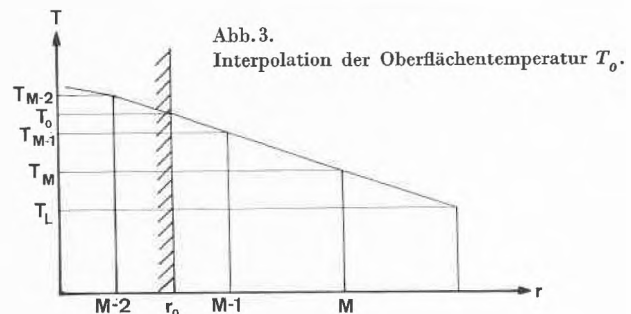


Abb.3. Interpolation der Oberflächentemperatur T_0 .

Die Oberflächentemperatur wird nun gleich dem arithmetischen Mittel gesetzt. (Analoge Überlegungen werden auch aufgrund der Kugelsymmetrie für die Temperatur im Mittelpunkt des Tropfens gemacht.)

$$T_0[N] = \frac{T[N,M-2] + T[N,M-1]}{2} \quad (23)$$

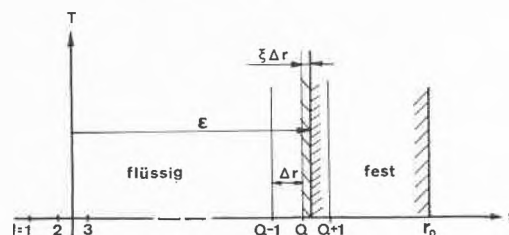


Abb.4. Lage der Erstarrungsfront ε innerhalb des Tropfens und Bezeichnung der Stützstellen (Q = Stützstelle, die am nächsten bei der Phasengrenze liegt; $\xi \Delta r$ = Abstand zwischen der Q -ten Stützstelle und der Phasengrenze).

Nach Beginn der Erstarrung wandert die Phasengrenze gegen den Kugelmittelpunkt. Der Abstand ε der Erstarrungsgrenze vom Mittelpunkt wird ausgedrückt als:

$$\varepsilon = (Q - 2.5)\Delta r + \xi\Delta r \quad (24)$$

Mit Hilfe von Taylorentwicklungen um die Stützstellen $Q, Q + 1$ und $Q - 1$ können die entsprechenden Temperaturen berechnet werden³.

$$T(N, Q) = T(N, Q-2) - 2(T(N, Q-2) - T(N, Q-1)) \quad (25a)$$

$$T(N, Q+1) = T(N-1, Q+1) + \frac{2a_s \Delta t}{\Delta r} \left(\frac{1}{\Delta r} \left\{ \frac{T_E}{(1-\xi)(2-\xi)} - \frac{T(N-1, Q+1)}{(2-\xi)} + \frac{1}{r} \left\{ \frac{-T_E}{(1-\xi)(2-\xi)} + \frac{T(N-1, Q+1)\xi}{(1-\xi)} + \frac{T(N-1, Q+2)(1-\xi)}{(2-\xi)} \right\} \right) \right) \quad (25b)$$

(Analog dazu $T(N, Q-1)$).

Das Wandern der Phasengrenze kann aufgrund der Randbedingung (17) ausgedrückt werden, wobei die örtlichen Ableitungen der Temperatur aus Taylorreihen stammen, die bis zum dritten Glied entwickelt wurden:

$$\left. \frac{\partial T_i}{\partial r} \right|_{r=\varepsilon} = \frac{1}{\Delta r} \left(T(N, Q-2) \frac{1+\xi}{2-\xi} - T(N, Q-1) \frac{2+\xi}{1-\xi} + T_E \left\{ \frac{2+\xi}{1-\xi} - \frac{1+\xi}{2-\xi} \right\} \right) \quad (26a)$$

$$\left. \frac{\partial T_s}{\partial r} \right|_{r=\varepsilon} = \frac{1}{\Delta r} \left(T(N, Q+1) \frac{2-\xi}{1-\xi} - T(N, Q+2) \frac{1-\xi}{2-\xi} + T_E \left\{ \frac{1-\xi}{2-\xi} - \frac{2-\xi}{1-\xi} \right\} \right) \quad (26b)$$

Nach einer speziellen Berücksichtigung des Beginnes der Erstarrung an der Kugeloberfläche sind nun alle Temperaturen zur Zeit $N\Delta t$ am Ort $I\Delta r$ berechenbar. Werden die Schalendicken Δr und das Zeitintervall Δt gemäß Gleichung (19) genügend klein gewählt, so sind die Temperaturen $T(N, I)$ beliebig genau berechenbar. Einzig die numerischen Fehler, bewirkt durch den Computer, setzen der Genauigkeit Grenzen.

4.3 Abbruchkriterien

Das Tröpfchen muß soweit erstarrt sein, daß nach der Abkühlung im Turm die im flüssigen Kern noch gespeicherte latente Energie die erstarrte Schale nicht mehr zu schmelzen vermag. Unter der Annahme, daß die Temperatur des flüssigen Kerns während der Erstarrungsphase ungefähr der Erstarrungstemperatur entspricht, ergibt sich die Bedingung:

$$\frac{4\pi}{3} \varepsilon^3 \rho_p L < \frac{4\pi}{3} (r_0^3 - \varepsilon^3) \rho_p L \quad (27)$$

$$\text{oder } \varepsilon < 0.79r_0$$

Dies besagt, daß etwa 50% des Tropfenvolumens erstarrt sein müssen. Es besteht aber die Gefahr, daß die relativ dünne Schale durch den Aufprall am Turmende mechanisch zerstört wird. Als weitere Abbruchbedingung kann die vollständige Erstarrung des Tröpfchens herangezogen werden ($\varepsilon = 0$).

5 Ergebnis der Berechnungen für einen angenommenen Fall

Für einen spezifischen Fall, der durch folgende Angaben festgelegt ist, wurde die Abhängigkeit der verschiedenen Parameter wie Temperaturverlauf, Flugbahn und Fallzeit im Tröpfchen als Funktion der Anfangsgeschwindigkeit, der Luftgeschwindigkeit sowie der Tropfengröße dargestellt.

Annahmen für die Berechnung:

– Stoffwerte des Produktes:

Erstarrungstemperatur	T_E	= 132 °C
Dichte (Mittelwert)	ρ_P	= 1200 kg/m ³
spez. Wärme flüssig	$c_{p,l}$	= 2800 J/kg grad
spez. Wärme fest	$c_{p,s}$	= 1900 J/kg grad
Wärmeleitfähigkeit flüssig	λ_l	= 0,15 W/m grad
Wärmeleitfähigkeit fest	λ_s	= 0,174 W/m grad
Erstarrungswärme	L	= 209340 J/kg

– Stoffwerte der Luft:

Dichte	ρ_L	= 1,25 kg/m ³
spez. Wärme	$c_{p,L}$	= 1005,6 J/kg grad
Wärmeleitfähigkeit	λ_L	= 0,0278 W/m grad
dynamische Zähigkeit	η_L	= 0,00001819 kg/m sec

– Betriebsbedingungen:

Turmradius	r_r	= 5 m
Sprühwinkel zur Turmachse	ψ	= 90°
Radius der Flüssigkeitsverteilvorrichtung	r_F	= 0,15 m
Massenstrom des Produktes	m_P^*	= 1,2 kg/sec
Eintrittstemperatur der Schmelze	$T_{P,\alpha}$	= 136 °C
Eintrittstemperatur der Luft	$T_{L,\alpha}$	= 25 °C
Austrittstemperatur der Luft	$T_{L,\omega}$	= 35 °C

Den Einfluß der verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten der Tröpfchen auf die Fallhöhe und den Abstand von der Turmachse bei konstanter Luftgeschwindigkeit zeigt Abb. 5. Wie zu erwarten ist, führt bei einem Sprühwinkel von $\psi = 90^\circ$ (horizontale Richtung) eine hohe Anfangsgeschwindigkeit zu einem großen Turmdurchmesser. Die Turmhöhe hingegen bleibt beinahe konstant. Dies läßt sich folgendermaßen erklären: Die Wärme, die vom Tröpfchen abgeführt werden kann, ist abhängig vom Wärmeübergangskoeffizienten α , welcher wiederum von der relativen Geschwindigkeit des Tröpfchens zur Luft beeinflusst wird. Trotz angenommener unterschiedlicher Anfangsgeschwindigkeit ist aber diese Relativgeschwindigkeit nach kurzer Flugdauer für alle betrachteten Fälle ungefähr gleich, da nach einer gewissen Zeit die Tröpfchen vertikal im freien Fall nach unten fallen. Bei einem Sprühwinkel von $\psi = 90^\circ$ fliegen die Kugel-

chen zu Beginn der Flugphase praktisch nur horizontal, d.h. bei einer größeren Anfangsgeschwindigkeit kann mehr Wärme abgeführt werden. Da aber die horizontale Flugphase nur kurze Zeit dauert, und zwar für alle Anfangsgeschwindigkeiten etwa gleich lang, erstaunt es nicht, daß die Fallhöhe nur sehr wenig von der Aufgabegeschwindigkeit abhängt. Die nötige Turmhöhe reduziert sich um 40 bis 45 %, wenn anstelle der vollständigen Erstarrung ($\epsilon = 0$) nur eine 50 %ige Erstarrung gefordert wird ($\epsilon = 0,79 r_0$).

Sowohl die Tropfengröße wie auch die Luftgeschwindigkeit beeinflussen die Flugbahn stark, wie Abb.6 zeigt. Verkleinert man den Tropfendurchmesser von 1 mm auf 0,7 mm, so kann der Turmradius um 32 % verkleinert werden. Durch eine höhere Luftgeschwindigkeit wird die Absolutgeschwindigkeit der kugelförmigen Tropfen reduziert; sie werden aufgestaut, so daß bei gleicher nötiger Verweilzeit die Turmhöhe abnimmt. Beispielsweise wird bei Verdreifachung der Luftgeschwindigkeit die erforderliche Turmhöhe für vollständige Erstarrung der Tropfen um 60 % kleiner.

Abb.7 zeigt den Temperaturverlauf im Tröpfchen während der Abkühlung und Erstarrung zu verschiedenen Zeiten. Sobald die Erstarrung an der Oberfläche beginnt, sinkt die Temperatur im ganzen noch flüssigen Kern auf Erstarrungstemperatur und bleibt ungefähr

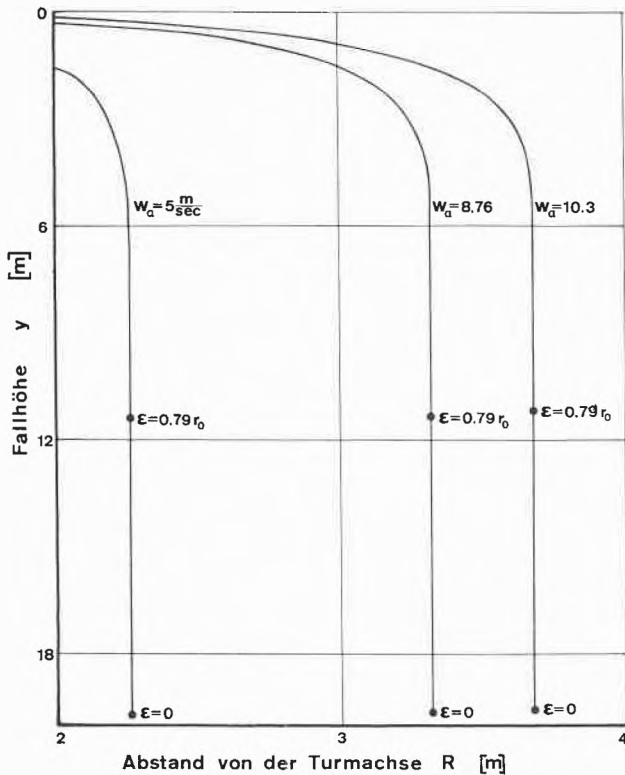


Abb.5. Flugbahnen (Fallhöhe y , Abstand von der Turmachse R) eines Tropfens mit dem Radius $r_0 = 0,5$ mm bis zur teilweisen ($\epsilon = 0,79 r_0$) bzw. vollständigen Erstarrung ($\epsilon = 0$) für konstante Luftgeschwindigkeit $w_L = 1,52$ m/s und den Anfangsgeschwindigkeiten $w_a = 5$ m/sec, 8,76 m/sec, 10,3 m/sec.

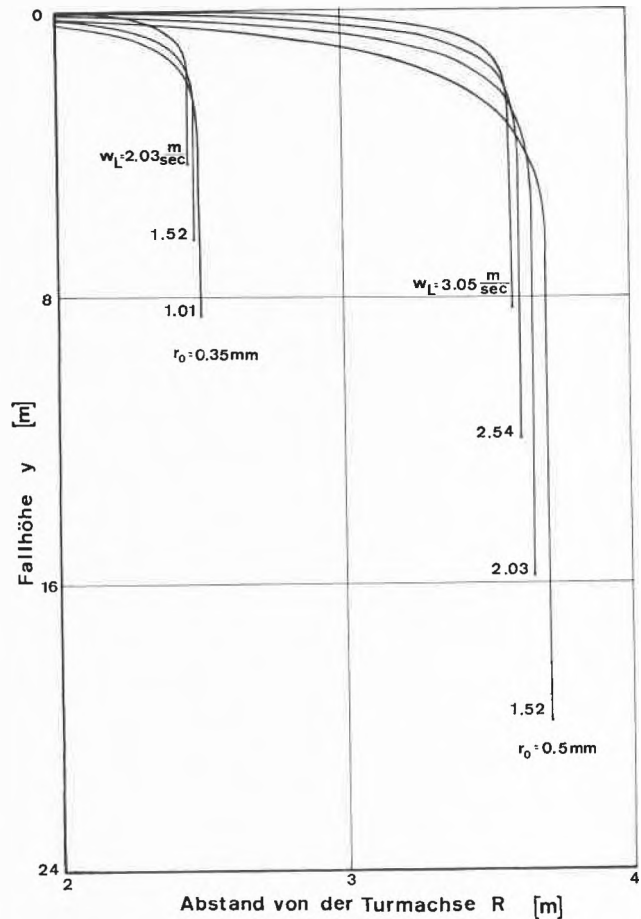


Abb.6. Flugbahnen eines Teilchens als Funktion der Tropfengröße ($r_0 = 0,5$ mm, $r_0 = 0,35$ mm) und der Luftgeschwindigkeit $w_L = 1,01$ m/sec, 1,52 m/sec, 2,03 m/sec, 2,54 m/sec, 3,05 m/sec bei konstanter Anfangsgeschwindigkeit $w_a = 10,3$ m/sec.

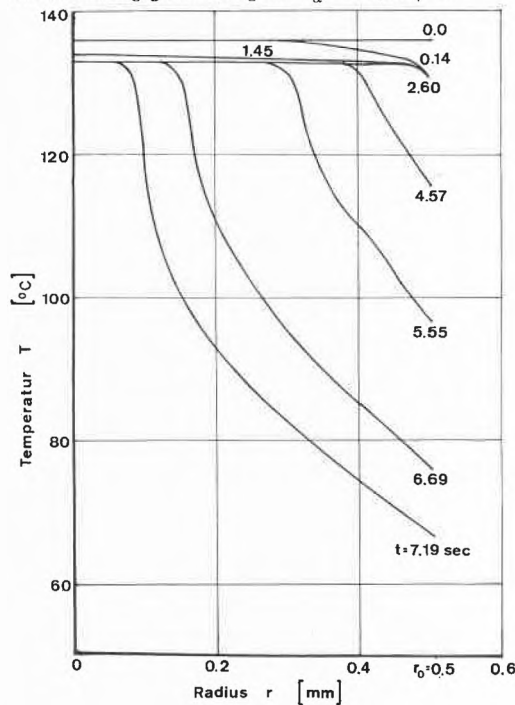


Abb.7. Temperaturverlauf innerhalb des Tropfens während der Abkühlung und Erstarrung als Funktion der Zeit.

Tabelle 1

Verfahren	A: $T_o = T_E$	B: $T_o = (T_{o,\alpha} + T_{o,\omega})/2$	Rechnung gemäß obigem Programm
Erstarrungszeit für vollständige Erstarrung	6,12 sec	9,38 sec	7,53 sec
Turmhöhe	10,37 m	16,41 m	12,99 m

konstant. Je weiter die Erstarrung fortschreitet, desto stärker ist in der äußeren festen Schale ein starker Temperaturabfall zu beobachten. Da die Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und der Luft weitgehend den Abkühlungs- und Erstarrungsvorgang bestimmt (siehe Gl.1), hat die maximal zulässige Temperatur der Luft einen wesentlichen Einfluß auf die Dimensionierung.

6 Diskussion

Ein Vergleich dieser Berechnungsmethode mit anderen Abschätzungen der Turmdimensionen, die den Abkühlungs- und Erstarrungsvorgang stark vereinfachen, zeigt deutliche Unterschiede (Tabelle 1). Im Verfahren A wird die Oberflächentemperatur während der ganzen Erstarrung gleich der Erstarrungstemperatur gesetzt, d.h. $T_o = T_E$. Beim Verfahren B nimmt man ebenfalls eine konstante Oberflächentemperatur an, die gleich dem arithmetischen Mittelwert aus der Oberflächentemperatur zu Beginn der Erstarrung und der gewünschten Endtemperatur der Teilchen ist.

Die unterschiedlichen Erstarrungszeiten haben stark verschiedene Turmhöhen zur Folge. So führt das Verfahren A zum kürzesten Turm, während die beschriebene Berechnungsmethode zwischen den beiden Extremfällen liegt.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt ein Berechnungsverfahren für die Dimensionierung von Prilltürmen. Dabei wird der Abkühlungs- und Erstarrungsvorgang möglichst genau erfaßt. Die Differentialgleichungen für das flüssige und erstarrte Gebiet werden unter Einbeziehung der Anfangs- und Randbedingungen numerisch integriert. Für ein bestimmtes Produkt wird die Flugbahn für verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten der Tröpfchen bzw. bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten bestimmt und mit vereinfachten Berechnungsmethoden verglichen.

Symbolverzeichnis

a	= Temperaturleitfähigkeit	[m ² /sec]
c_p	= spez. Wärme bei konstantem Druck	[J/kg grad]
c_w	= Widerstandsbeiwert	[-]
1F	= Fläche	[m ²]
g	= Erdbeschleunigung	[m/sec ²]
I	= Ortsindex	[-]
L	= Erstarrungswärme	[J/kg]
M	= letzte Stützstelle	[-]
m	= Masse eines Tropfens	[kg]
m^*	= Massenstrom	[kg/sec]
N	= Zeitindex	[-]
Q	= Stützstelle am nächsten bei der Phasengrenze	[-]
q^*	= Wärmestromdichte	[W/m ²]
R	= Abstand des Tropfens von der Turmachse	[m]
r	= Radius	[m]
T	= Temperatur	[°C]
t	= Zeit	[sec]
w	= Geschwindigkeit	[m/sec]
α	= Wärmeübergangskoeffizient	[W/m ² grad]
β	= Winkel zwischen der Tangential- und der Radialgeschwindigkeit des Tropfens	[-]
ψ	= Winkel zwischen der Anfangsgeschwindigkeit des Tropfens und der Turmachse	[-]
φ	= Winkel zwischen der Momentangeschwindigkeit des Tropfens und der Turmachse	[-]
λ	= Wärmeleitungskoeffizient	[W/m grad]
ρ	= Dichte	[kg/m ³]
ε	= Koordinate der Phasengrenze	[m]
ξ	= Abstandsfaktor	[-]
Δ	= Differenz	[-]

Indices

E	= Erstarrung	ra	= Radial
F	= Flüssigkeitsverteiler	s	= fest (solid)
L	= Luft	T	= Turm
l	= flüssig (liquid)	t	= Tangential
o	= Oberfläche	α	= Anfang
P	= Produkt	ω	= Ende
r	= Relativ		

Literaturverzeichnis

- 1 W.B.Ranz und W.R.Marshall jr., *Evaporation from Drops*, *Chem. Eng. Progr.* 48 (1952), 141/46.
- 2 W.A.Stein, *Berechnung des Wärmeübergangs im Sprühturm*, *Chemie-Ing.-Techn.* 43 (1971) 21.
- 3 M.N.Oezisik, *Boundary Value Problems of Heat Conductions*, International Testbook Company, Scranton (Pennsylvania).

Verfahrenstechnik als Zielsetzung einer Fachgruppentätigkeit



Von J. P. Cornaz *

Verfahrenstechnik

Eine Definition des Begriffes Verfahrenstechnik zu geben, ist schwieriger, als es im ersten Blick erscheinen mag. Sollen die wesentlichen Merkmale erfaßt werden – und nur dann hat eine Definition einen Sinn –, so wird man sich bewußt, wie vielseitig dieses Fachgebiet ist. Diese Vielfältigkeit kommt ja schon dadurch zum Ausdruck, daß im deutschen Sprachgebrauch zwei Begriffe für die gleiche in sich abgeschlossene Ingenieurdisziplin bestehen: auf der einen Seite der Begriff «Chemie-Ingenieur-Wesen» als Ausdruck des historischen Werdeganges und des auch heute noch wichtigsten Anwendungsgebietes und auf der anderen Seite der immer mehr gebrauchte Begriff «Verfahrenstechnik», der viel stärker auf die Eigenständigkeit der Grundprinzipien des heutigen Lehrgerüsts und indirekt auf die heute weit über die chemische Industrie hinausreichende Anwendung dieser Prinzipien und Konzepte hinweist. Heute wird ja die Verfahrenstechnik zur Lösung grundlegender Probleme in einem weitreichenden Gebiet angewandt, das von der Lebensmitteltechnologie bis zur Glas-, Erz- und Steinaufbereitung reicht und selbst grundlegende Wissenschaftszweige wie die Mikrobiologie berührt.

Das Chemie-Ingenieur-Wesen ist um die Jahrhundertwende aus der Problemstellung hervorgegangen, eine handwerklich oder gar nur im Labormaßstab ausgeführte Stoffumwandlung in einen größeren industriellen Maßstab überzuführen. Die dabei anfallenden Aufgaben waren damals für den Betriebschemiker und den Betriebsingenieur völlig neu. Vor allem fehlte jeglicher Denkansatz zur rechnerischen Beherrschung der vielfältigsten Aspekte, was notwendigerweise zu pragmatisch individuellen Lösungen führen mußte.

Es war das Verdienst großer Meister ihres Faches, wie Berl, Eucken, Bošnjacovič, Walker, Lewis, McCabe (vgl. hierzu Literaturhinweise 1 bis 6) und vieler anderer in Deutschland, England und Amerika, in der Suche nach grundlegenden Modellen und Gesetzen die ersten Schritte einer systematischen Durchdringung der Vielfalt un-

ternommen zu haben. Sie legten damit das Fundament zu einem neuen Lehrgerüst, das sich immer mehr strukturierte und festigte.

Die neu gewonnenen Erkenntnisse und Methoden waren so umfassend, daß sie bald zum notwendigen Wissen und Können all jener Industriezweige gehörten, welche eine Stoffumwandlung im weitesten Sinne bezwecken. Ihr Ziel war – und ist heute noch – die theoretische Durchdringung des dynamischen Verhaltens von Stoff und Energie, nicht nur bei der chemischen Reaktion, sondern auch bei rein physikalischen Prozessen wie Stofftrennung und -vereinigung. Die Verfahrenstechnik unterscheidet sich eindeutig von den klassischen Disziplinen der Chemie und des Maschinenbaus, obwohl sie tief in diesen beiden Fachrichtungen verwurzelt ist. Im Gegensatz zur Chemie, welche sich den Stoffen, den zwischen ihnen sich abspielenden Reaktionen und den hierzu günstigsten Reaktionsbedingungen widmet, konzentriert sich die Verfahrenstechnik auf die funktionellen Aspekte und Probleme des Stoff- und Wärmeaustausches der beteiligten Medien. Im Gegensatz zum klassischen Maschinenbau, welcher sich um die Konstruktion der Apparate, der Festigkeit und der strömungstechnisch korrekten Ausführung aller Formteile bemüht, interessiert sich die Verfahrenstechnik hauptsächlich für die funktionelle Gestaltung und Dimensionierung der Apparate. Zur korrekten Lösung der anstehenden Probleme braucht die Verfahrenstechnik zusätzlich die Erkenntnisse der Physik, der Mathematik, der Kybernetik – um nur einige zu nennen. Sie ist dabei mehr als nur die Summe der Anteile dieser verschiedenen Wissenschaften: ein eigener, starker Kern von Anschauungen, Methoden, Prinzipien und vor allem von Gesetzmäßigkeiten verbindet diese Anteile zu einer eigenen, grundlegenden Disziplin.

Alle möglichen Definitionen zusammenfassend kann die Verfahrenstechnik als diejenige Grundlagenwissenschaft bezeichnet werden, welche Stoffumwandlungen von übergeordneter Warte aus so in physikalischen Gesetzmäßigkeiten zu fassen versucht, daß ein möglichst breites Gebiet von Erscheinungen einheitlich dargestellt werden kann (vgl. Literaturverzeichnis 7 und 8).

Verfahrenstechnik als Zielsetzung einer Fachgruppentätigkeit

Die Verfahrenstechnik hat als technische Wissenschaft einen allgemein anerkannten Platz errungen. Das interdisziplinäre Spektrum der notwendigen Kenntnisse einerseits und die nicht weniger interdisziplinäre Vielfalt seiner Anwendungsgebiete andererseits sind ihre typischen Wesensarten. All dies kann unumstreitbar stimulierend auf die berufliche Tätigkeit des Verfahrenstechnikers wirken – führt aber auf der anderen Seite auch zur unabwendbaren Notwendigkeit eines engen, per-

* Dr. J. P. Cornaz, Präsident der SIA-Fachgruppe für Verfahrenstechnik, Bergrebenweg 8, CH-4133 Pratteln

sönlichen Kontaktes zwischen den Fachleuten, die auf diesem Gebiete tätig sind. Es erstaunt deshalb nicht, daß die Verfahreningenieure aller Richtungen seit je Möglichkeiten zum Erfahrungsaustausch und zur Fortbildung suchten und sich zu eigenen fachlichen Gruppen zusammenfanden. Weniger verständlich dürfte es sein, daß in helvetischen Landen diese Gruppierung gerade innerhalb des Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins (SIA) erfolgte.

Der SIA wurde 1837 gegründet, um der zunehmenden Spezialisierung der technischen Berufe (die sich offenbar bereits damals stark abzeichnete und mehr und mehr zu einem Verlust des Überblicks über alle projektinvolvierten Problemkreise führte) wirksam entgegenzutreten zu können. Es sollte eine Interessengemeinschaft gegründet werden, die es erlauben würde, Erfahrungen auszutauschen und viele komplexe planerische und technische Aufgaben gemeinsam, mit dem Blick aufs Ganze, zu lösen (vgl. hierzu Literaturverzeichnis 9). Diese im wahrsten Sinne visionäre Gründeridee erweist sich noch heute – mehr als ein Jahrhundert später – im Kreuzfeuer stürmischer Umordnungen als absolut richtig. Der SIA hat – heute mehr denn je – seine volle Daseinsberechtigung als Vermittler interdisziplinärer Gespräche und Kontakte.

Diese ideale Parallelität der interdisziplinären Wesenszüge drängte förmlich dazu, daß vor mehr als einem Jahrzehnt aktive Mitglieder der Basler Sektion des SIA einen Zusammenschluß der Verfahreningenieure, gewissermaßen im eigenen Hause, zu verwirklichen suchten.

Der erste Ausdruck dieser Bestrebungen war die Organisation von Vorlesungszyklen in den Wintersemestern 1962/63 und 1963/64. Diese fanden spontan einen sehr großen Anklang, was die Initiatoren ermutigte, die Vorarbeiten für die Gründung einer eigentlichen Fachgruppe innerhalb des SIA an die Hand zu nehmen. 1965 war mit der Gründung der Fachgruppe für Verfahreningenieure der erste Meilenstein erreicht. Nach außen hin bestätigte sich die neue Fachgruppe vor allem durch die Weiterführung der bewährten Vorlesungszyklen, welche sich allerdings nur auf den Raum Basel beschränkten.

Die aktive Zusammenarbeit zur Lösung von allgemeinen Problemen bei der Anwendung der verfahrenstechnischen Grundlagen in der Praxis war in den ersten Jahren bescheiden. Dies lag vor allem daran, daß der SIA und damit damals auch die Fachgruppen sich nur aus Einzelmitgliedern zusammenstellten. Es war den aktiven Leitern der Fachgruppe von Anfang an klar, daß eine aufbauende und allgemein anerkannte Tätigkeit der Fachgruppe auf lange Sicht nur dann möglich sei, wenn auch die Kollektivmitgliedschaft von Firmen, Verbänden, Instituten und Lehranstalten innerhalb der Fachgruppen ermöglicht würde. In mühsamer und vor allem langdauernder Kleinarbeit konnte dieses Postulat Schritt für Schritt der Verwirklichung entgegengebracht werden.

Gleichzeitig mit dieser Entwicklung galt es auch, die Einzelmitgliedschaft in der Fachgruppe neuen Kreisen zu eröffnen, mit anderen Worten die Mitgliedschaft (welche vorerst nur den Mitgliedern des Zentralvereins offen stand) auch für Nicht-SIA-Mitglieder und vor allem auch für die Absolventen der Höheren Technischen Lehranstalten zu ermöglichen. Mit der Anerkennung dieser erweiterten Mitgliedschaft fanden alle Fachgruppen des SIA neue Möglichkeiten für ihre fachliche Entfaltung.

An dieser Umgestaltung der Bedeutung der Fachgruppen innerhalb des SIA war die Fachgruppe der Verfahreningenieure die treibende Kraft. Es ist das Verdienst der beiden Präsidenten Direktor A. Mögli und Dr. W. Hauschild, durch einen unermüdlichen persönlichen Einsatz die Ausgangslage für die Tätigkeit unserer Fachgruppe gelegt zu haben.

Im Jahre 1971 wurde auf Grund dieser neuen Entwicklung im überarbeiteten Reglement der umbenannten «Fachgruppe der Verfahrenstechnik» die Zielsetzung wie folgt umschrieben (vgl. Literaturhinweis 10):

- Förderung der Verfahrens- und Chemieingenieure während und nach dem Studium
- Förderung der Forschung und Entwicklung auf dem Gebiete der Verfahrens- und Chemieingenieurtechnik
- Mitarbeit in in- und ausländischen Organisationen mit ähnlichen Zwecken
- Pflege der Beziehungen, unter den in der Verfahrens- und Chemieingenieurtechnik und verwandten Gebieten tätigen Fachleuten, Firmen und Institutionen

Zur Erreichung dieser Ziele befaßt sich die Fachgruppe vorwiegend mit dem Informations- und Erfahrungsaustausch unter den Mitgliedern durch Veranstaltung von Tagungen, Kursen, Vorträgen und Exkursionen, durch Veröffentlichungen, Mitwirkung in entsprechenden Kommissionen, usw.

Der heutige Aufbau der Fachgruppe

Die Fachgruppe umfaßt heute rund 200 Einzelmitglieder und 25 Kollektivmitglieder, welche sich über die gesamte Schweiz verteilen, obwohl naturgemäß Basel und etwas schwächer auch Zürich den Hauptanteil stellen. Die immer noch stark im Steigen begriffene Zahl der Mitglieder ermöglichte bereits vor einigen Jahren die Aktivität neu zu gruppieren. Um den vielseitigen Aspekten der anstehenden Problemkreise besser gerecht werden zu können, wurden einzelne Arbeitsgruppen gebildet (vgl. hierzu Literaturhinweis 11):

- Arbeitsgruppe für *thermische Verfahrenstechnik*, unter der Leitung von Prof. Dr. P. Graßmann, dipl. Physiker, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH Zürich

- Arbeitsgruppe für *mechanische Verfahrenstechnik*, unter der Leitung von H. Kubli, dipl. Masch.-Ing., Escher-Wyß AG, Zürich
- Arbeitsgruppe für *chemische Reaktionstechnik*, unter der Leitung von Prof. Dr. W. Richarz, dipl. Ing.-Chem., Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH Zürich
- Arbeitsgruppe für *Automation*, unter der Leitung von Dr. P. A. Fink, dipl. Masch.-Ing., Sandoz AG, Basel
- Arbeitsgruppe *Operations Research und Systemtechnik*, unter der Leitung von Dr.-Ing. R. Lierau, dipl. Masch.-Ing., F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Diese Arbeitsgruppen übernahmen von Anfang an die Hauptlast derjenigen Tätigkeiten, welche für den Erfahrungsaustausch bedeutungsvoll sind. Sie äußerte sich in der Form von Tagungen, an denen mehrere Vorträge Neuerkenntnisse aus Forschung und Praxis zu vermitteln versuchten. Diese zumeist einem Spezialthema gewidmeten Zusammenkünfte ermöglichen vor allem den beruflichen Kontakt zwischen den Fachleuten. Durch ihre Vielseitigkeit gelang es, neue Impulse zu vermitteln – sie wollen und können jedoch nicht die Funktion der heute noch wichtigen Fortbildung übernehmen.

Die ursprünglich durchgeführten Vorlesungen haben trotz ihres großen Anklanges zu Müdigkeitserscheinungen geführt. Zwei Wochenstunden über ein ganzes Wintersemester ergaben bei vielen Teilnehmern Probleme der Kontinuität und der Möglichkeit der richtigen Verarbeitung des dargebotenen Stoffes. Einem mehrfachen Wunsche entsprechend, sollen zukünftig vermehrt geschlossene Lehrgänge an mehreren sich folgenden Tagen dargeboten werden. Da die Vorbereitung solcher Lehrgänge eine außerordentlich große Arbeit darstellt und auf der anderen Seite im deutschen Sprachraum bestausgewiesene Institutionen auch auf dem verfahrenstechnischen Fachgebiet tätig sind, war es naheliegend, für den ersten Schritt auf diese Kurse zurückzugreifen; so ist es vorgesehen, sowohl von den Lehrgängen der Dechema als denjenigen des VDI-Bildungswerkes im Jahre 1975 mehrere Kurse in der Schweiz durchzuführen. Eine erste Umfrage hat ein sehr positives Echo ergeben, so daß zu erwarten ist, daß auch weitere Kurse auf ähnlicher Basis bei uns organisiert werden können.

Es bestehen bereits zuversichtliche Ansätze, die Tätigkeit der Arbeitsgruppen über diejenige der Organisation von Vortragstagungen und anschließenden Diskussionen hinaus zu erweitern: es haben sich bereits zwei Kerngruppen für das Studium spezieller Probleme gebildet, die aus einer relativ kleinen Anzahl fachlich direkt involvierter Spezialisten besteht. Ihr gemeinsames Ziel ist die Ausarbeitung von Richtlinien und Vorschlägen zur Lösung eines akuten Problemes der Praxis. Sobald ein fundierter Lösungsvorschlag vorliegt, soll er publiziert und in einer späteren öffentlichen Sitzung vorgetragen und diskutiert werden. Diese Kernarbeitsgruppen hoffen, damit einen echten Beitrag zur Erweiterung des verfahrenstechnischen Gedankengutes zu leisten.

Die Verteilung der Fachgruppenarbeit auf mehrere unter sich koordinierte Arbeitsgruppen hat sich sehr gut bewährt. Ein Großteil der Einzelmitglieder hat sich für eine aktive Mitarbeit an einer oder gar mehreren Arbeitsgruppen bereit erklärt. Ohne diese Mitarbeit wäre die bewährte Idee der Arbeitsgruppen wohl kaum zu verwirklichen gewesen.

Ausblick

Neben der im Februar und März dieses Jahres anlaufenden Tätigkeit durch Fortbildungskurse und den bereits begonnenen und in Zukunft noch weiter auszubauenden Arbeiten in den Kernarbeitsgruppen bestehen bereits mehrere Ansätze zur Erweiterung des Tätigkeitsgebietes der Fachgruppe.

Neben den bisher üblichen Einzelvorträgen und Vortragstagungen wird die Möglichkeit der Vermittlung und Verbreitung von Kenntnissen allgemeiner Bedeutung ins Auge gefaßt. Solche Informationstagungen könnten z. B. die Probleme bei der Einführung des neuen Bundesgesetzes über Maß und Gewicht, die Klärung von Bedeutung und Notwendigkeit der Normen und vieles mehr zum Ziele haben. Daneben ist aber auch vorgesehen, einen Beitrag zur Meinungsbildung zu aktuellen Problemen, wie z. B. zur Frage der Erhaltung von nur beschränkt vorliegenden Rohstoffquellen oder zur Erweiterung des ökonomischen Wirtschaftlichkeitsdenkens zu einer allgemeineren ökologischen Analyse des Aufwandes, zu leisten.

Ein erster Versuch, auch den französisch sprechenden Kollegen in der Nähe ihrer Arbeitsstätten Gelegenheit zum Erfahrungsaustausch und zur Fortbildung zu bieten, hat einen sehr ermutigenden Erfolg gezeigt. Es ist zu hoffen, daß diese geographische Erweiterung des Tätigkeitsgebietes sich demnächst auch in einem vermehrten Kontakt mit den verfahrenstechnischen Gesellschaften und Organisationen im deutsch- und französischsprachenden Ausland ihre natürliche Fortsetzung findet.

Literaturhinweise

- 1 A. Eucken und M. Jakob, *Der Chemie-Ingenieur*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1933.
- 2 E. Berl, *Chemie-Ingenieurtechnik*, 3 Bände, Springer, Berlin 1935.
- 3 F. R. Bošnjacovič, *Technische Thermodynamik*, Steinkopf, Dresden 1935 und 1937.
- 4 W. L. Badger und W. L. McCabe, *Flements of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York 1936.
- 5 W. H. Walker, W. K. Lewis, McAdams und F. R. Gilliland, *Principals of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York 1937.
- 6 W. L. McCabe und J. C. Smith, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York 1956.
- 7 P. Graßmann, *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*, Sauerländer, Aarau 1970 (2. Auflage).
- 8 P. Graßmann, *Chimia* 27 (1973) 327.
- 9 U. Zürcher, *Schweiz. Bauztg.* 90 (1972) 1312.
- 10 Reglement der FGV, SIA-Fachgruppe für Verfahrenstechnik, Artikel 1 (1972).
- 11 Diverse Autoren in der *Chem. Rdsch.* 27 (1974) Nr. 37.

Veranstaltungskalender für das Wintersemester 1974/1975

- 24.–28. 2. VDI-Lehrgang «Wärme- und Stoffaustausch» unter der Leitung von Professor Blaß (TH Clausthal), durchgeführt am Technikum beider Basel in Muttenz
- 17.–19. 3. VDI-Lehrgang «Prozeßrechner in der Verfahrenstechnik», unter der Leitung von Ing. Reetz (Stuttgart) und Dr. Hotes (Hamburg), durchgeführt am Technikum beider Basel in Muttenz
9. 4. Tagung der Arbeitsgruppe Thermische Verfahrenstechnik, unter der Leitung von Professor Graßmann (ETH Zürich), durchgeführt an der ETH in Zürich
10. 4. Tagung der Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik, unter der Leitung von Ing. Kubli (Escher-Wyß, Zürich), durchgeführt an der ETH in Zürich
25. 4. Provisorisches Datum für die Generalversammlung «1974» in Basel

Vorschau auf den Veranstaltungskalender 1975/1976

- 22.–27. 9. Dechema-Fortbildungskurs «Planung und Auswertung von Versuchen durch Erstellung mathematischer Modelle I», unter der Leitung von Professor Hofmann (TU Erlangen), durchgeführt in Weggis
- 6.–10. 10. VDI-Lehrgang «Prozeßrechner-Programmierung», unter der Leitung von Ing. Kußl (Mannheim), durchgeführt in der Schweiz
14. 10. VDI-Lehrgang «Gefriertrocknung», unter der Leitung von Frau Willemer (Köln), durchgeführt in der Schweiz
- 23.–25. 10. Fortbildungskurs «Stoffaustausch mit chemischer Reaktion», organisiert durch die Arbeitsgruppe Chemische Reaktionstechnik (Professor Richarz und Professor Widmer, beide ETH Zürich), durchgeführt in Lenzburg
- Frühjahr 1976 Fortbildungskurs für Regelungstechniker, organisiert durch die Arbeitsgruppe für Automatik (Dr. Fink, Sandoz, Basel)

Kernenergie-Streiflichter

Energiewirtschaft

Ohne jeden Zweifel hatte die Energiekrise 1974 einen wesentlichen Einfluß auf die beschleunigte Abwicklung von Kernkraftwerksprojekten in verschiedenen Ländern. Frankreich will bis Mitte der achtziger Jahre für die Elektrizitätserzeugung von fossilen Brennstoffen weitgehend unabhängig sein, ja bis 1980 sollen nicht weniger als fünfzig weitere Kernkraftwerke an die Hand genommen sein. Im Zeichen der Energiekrise haben die USA ebenfalls für 1980 eine nukleare Kapazität von 200 000 MW gefordert. Finanzierungsschwierigkeiten und langwierige Bewilligungsverfahren dürften diese Zielsetzung jedoch ernsthaft in Frage stellen. Die BRD strebt für 1985 50 000 nukleare MW an und Italien wie Japan beabsichtigen ebenfalls einen schnelleren Ausbau ihrer nuklearen Kapazitäten. Ferner dürfte die Dringlichkeit für Kernkraftwerke auch in einigen kleineren Ländern Europas gestiegen sein. Für eine ganze Reihe von Entwicklungsländern haben hohe Erdölpreise die Kernenergie ebenfalls in den Bereich der Wirtschaftlichkeit gerückt. Die bedeutsamste Entwicklung jedoch zeichnet sich in den erdölproduzierenden Ländern selbst ab: Iran beschloß ein Kernkraftwerkprogramm von 23 000 MW bis 1994, in Libyen und Kuwait bestehen ebenfalls konkrete Kernkraftwerkspläne.

Kernkraftwerke*

Der Abschluß von festen Bestellungen blieb im Kernkraftwerksektor 1974 hinter den eigentlichen Erwartungen zurück. Aus den USA sind gegenwärtig deren 23 bekannt, in Frankreich 15, in Italien 4, in der Bundesrepublik Deutschland 3 und in Belgien 2. Finnland bestellte eine weitere Anlage bei der schwedischen ASEA-

* Nur widerwillig schließen wir uns hier, wie in anderen Texten, der leider üblichen aber physikalisch falschen Bezeichnung «Kraft» an. Es nützt nicht einmal etwas, «energisch» dagegen zu protestieren. Red.

Atom und schloß mit der UdSSR einen Vertrag über drei sowjetische Einheiten. In der Schweiz wurde die Kaufabsichtserklärung für Kaiseraugst in eine feste Bestellung umgewandelt und der Lieferant für Graben bestimmt (beide GE-BBC). Südkorea entschied sich für zwei Einheiten des kanadischen CANDU und eine Anlage der Westinghouse, welche gleichzeitig auf den Philippinen und in Taiwan jeweils zweimal erfolgreich war. Aufsehen erregte die Kaufabsichtserklärung Irans an die deutsche KWU (2×1200 MW) und an die französische Framatome (2×900 MW).

Im Bereiche der fortgeschrittenen Reaktortypen hatte der gasgekühlte Hochtemperaturreaktor (HTGR) ein von Pech verfolgtes Jahr zu verzeichnen. Die Inbetriebsetzung der ersten Demonstrationsanlage kommerzieller Größe dieses Typs, diejenige von Fort St. Vrain (USA), wurde durch eine Reihe voneinander unabhängiger technischer Schwierigkeiten und Zwischenfälle arg verzögert. Auf der positiven Seite ist zu verzeichnen, daß die American Electric Power mit GA an einem Programm für ein 1500-MW-Standardkraftwerk mit HTGR arbeitet, was zum Bau einer Serie von Anlagen dieser Größe führen soll. Was die natriumgekühlten schnellen Brüter anbelangt, bewährt sich bis jetzt der französische Prototyp Phénix (250 MW) ausgezeichnet, so daß die Vorarbeiten für einen Superphénix (1200 MW) an die Hand genommen wurden. Dem im Bau stehenden deutschen SNR-300 soll nun ebenfalls eine 1000-MW-Einheit dieses Typs nachfolgen. Der britische Brüter-Prototyp PFR (250 MW) steht im Probetrieb. In den USA konnte noch kein Bauentscheid für einen schnellen Brüter-Demonstrationsreaktor gefällt werden. Dies vor allem wegen kontinuierlich höherer Kostenschätzung, welche die Finanzierung erschwert.

Als Markstein muß verzeichnet werden, daß 1974 das von GE erbaute Kernkraftwerk Browns Ferry-1 als erste Anlage der 1000-MW-Klasse den kommerziellen Betrieb aufnahm und Biblis 1 als erstes Kernkraftwerk der Welt 1200 MW erreichte.

Kernbrennstoffe

Auch im Gebiete der nuklearen Brennstoffe sind Einflüsse der Energiekrise zu spüren. Die steigende Tendenz der Preise für Natururan hält an, für 1980 zeichnet sich deren Verdoppelung gegenüber 1973 ab. Ein anderer Aspekt des Problems liegt in der vermehrt restriktiven Ausfuhrpolitik traditioneller Uranlieferanten wie Australien und Kanada. Somit ist wenig erstaunlich, daß sich große Industrienationen verstärkt um die Sicherung ihrer Uranversorgung bemühen und Elektrizitätswerke in den USA sich sogar an der Uranproduktion beteiligen. Vermehrt ausgebaut wurde die bestehende Überkapazität Europas im Sektor der Brennelementefertigung. Problematisch zeigt sich die Situation im Bereiche der Anreicherung. Die US AEC, der traditionelle Lieferant der westlichen Welt, wird keine langfristigen Kontrakte mehr eingehen und die Ablösung durch die amerikanische Privatindustrie ist nicht nahtlos gewährleistet. In Europa sind die Kapazitäten von Eurodif weitgehend ausgebucht, während sich der Ausbau weiterer Kapazitäten verzögert. Eines der Hauptprobleme der Anrei-

cherungsanlagen sind die dafür erforderlichen Millioneninvestitionen. Um die Jahreswende zeichnete sich diesbezüglich für Europa insofern eine Lösung ab, als der Iran sich an Eurodif-1 beteiligte und zur Finanzierung einer zweiten großen Diffusionsanlage beitragen will.

Radioisotope

Die Entwicklung durchlaufen und die industrielle Produktion aufgenommen hat in der UdSSR die Gammastrahlungsanlage RW-1200. Diese Anlage dient zur strahlenchemischen Vulkanisation von Gummi- und Gummi-Glas-Gemischen, wobei auf der Grundlage von Polyhetrosiloxan-Kautschuken neue Isolationsmaterialien gewonnen werden. Die Vulkanisation der Kautschukgemische erfolgt durch Gammastrahlen aus Kobalt-60-Quellen. Die Beladungsaktivität der Strahlenquellen beträgt 764 kCi, die mittlere Bestrahlungszeit des Vulkanisationsgutes etwa zehn Stunden. Die so erzeugten Isolationsmaterialien zeichnen sich insbesondere durch hohe Isolationswerte, Temperatur- und Witterungsbeständigkeit aus.

A. C. Mey

Wirtschaft

Die Stellung der chemischen Industrie in der Schweiz der Zukunft

Stellvertretender Leiter des St.Galler Zentrums für Zukunftsforschung, Dozent für Volkswirtschaftslehre an der Hochschule St.Gallen, seit 1968 Mitarbeiter von Professor Kneschaurek für Prospektivstudien, insbesondere im Zusammenhang mit dem damaligen Auftrag des Bundesrates über die Schweiz der Zukunft, hat Herr Dr. G. Graf den Mitgliedern der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie u. a. folgendes über die Stellung der chemischen Industrie in der Schweiz der Zukunft erläutert:

Die volkswirtschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie ist bereits vielfach gekennzeichnet worden, so daß ich mich auf einige wesentliche Punkte für das Jahr 1973 beschränken kann. Der Anteil der Beschäftigten in der chemischen Industrie an der Zahl der Erwerbstätigen insgesamt belief sich (1973) auf 2,4%; diese Erwerbstätigen erarbeiteten jedoch 5,2% des gesamtgetätigten Umsatzes und 4,7% der Wertschöpfung in der Schweiz. Das Verhältnis dieser Zahlen macht deutlich, welchen Vorsprung in der Arbeitsproduktivität die chemische Industrie aufweist. In der Exportintensität rangiert die chemische Industrie fast an der Spitze, nur überflügelt von der Branche Maschinenindustrie, bestreitet sie doch knapp 20% aller Ausfuhren an Gütern und Dienstleistungen der Schweiz.

Für die Beurteilung der *Entwicklungsaussichten* ist die chemische Industrie der Schweiz als Ganzes zweifellos dem Typ zuzuordnen, der sowohl durch überdurchschnittlich anwachsende Nachfrage als auch durch eine überproportionale Zuwachsraten der Produktivität gekennzeichnet ist. Das bedeutet, daß es diese Branche bisher verstanden hat, Produkte anzubieten, für die eine hohe Nachfrage besteht und daß diese Produkte

rationell hergestellt wurden. Unter der Annahme, daß es der schweizerischen chemischen Industrie gelingt, diese Lage beizubehalten, sind die längerfristigen Entwicklungsaussichten als positiv zu bezeichnen. Das bedeutet jedoch nicht, daß die bisher erreichten Wachstumsraten der Produktion aufrechterhalten bleiben können. Da das gesamtwirtschaftliche Wachstum geringer ausfallen wird als bisher, ergibt sich daraus für die chemische Industrie, daß die Nachfrage nach ihren Produkten ebenfalls langsamer zunehmen wird als bis anhin, aber – und das ist die Aussage unserer Untersuchung – weiterhin rascher als diejenige in den meisten anderen Branchen. Der Blick über die Grenzen der Schweiz hinaus zeigt zudem, daß in den hochentwickelten Industrieländern eine ähnliche Verlangsamung der gesamtwirtschaftlichen Zuwachsraten erwartet werden kann wie in der Schweiz. Die Suche nach neuen Absatzmärkten in anderen Ländern und damit verbunden die Frage der Produktionsstandorte stellt sich hierdurch mit erneuter Deutlichkeit.

Als Ergebnis unserer Perspektive auf der Grundlage dieser Analyse ist festzustellen, daß die Bedeutung der chemischen Industrie im Rahmen der schweizerischen

Volkswirtschaft weiter steigen wird. Folgende Tabelle zeigt die Indikatoren für das Jahr 1985 denjenigen für das Jahr 1973 gegenübergestellt.

Einige Kennziffern zur Bedeutung der chemischen Industrie in der Schweiz 1973 und 1985

	1973	1985
Anteil der Gesamtzahl der Beschäftigten in %	2,4	3,1
Anteil am Bruttoproduktionswert (Umsatz) %	5,2	8,8
Anteil am Nettoproduktionswert (Wertschöpfung) %	4,7	8,0
Anteil an den Exporten (Werte) %	19,3	26,8

Diese positiven Entwicklungsaussichten dürfen aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Entwicklung mit Friktionen verbunden sein wird. Einerseits führt die Verlangsamung des Expansionsrhythmus unserer Volkswirtschaft dazu, daß die Konjunkturanfälligkeit zunimmt, während umgekehrt die Widerstandsfähigkeit des Wirtschaftsorganismus gegenüber Störungen aller Art geringer und seine inneren Abwehrkräfte schwächer werden. Zudem tragen in einer solchen Entwicklungsphase, welche nicht mehr durch kräftige Wachstumsimpulse gestützt wird, die nunmehr wechselhaften Erwartungen der wirtschaftenden Menschen dazu bei, das Wirkungsfeld der Konjunkturschwankungen zu verbreitern und die psychologische Reagibilität gegenüber kurzfristigen Störungen maßgeblich zu verstärken. Die Erfahrung der letzten 20 bis 30 Jahre dürfen uns nicht zur falschen Auffassung verleiten, es gäbe kein eigentliches Konjunkturproblem mehr mit Ausnahme vielleicht desjenigen einer permanenten Inflation. Wir werden im Gegenteil wieder eine Phase verstärkter konjunktureller Hektik und rascherer Konjunkturfolgen erleben und wir werden uns darüber hinaus mit neuen Problemen wie beispielsweise der «Stagflation» konfrontiert sehen, welche überhaupt nicht ins lehrbuchmäßige Konzept der Konjunkturzyklen, ihrer Ursachen und Folgen hineinpassen und dementsprechend auch ganz andere Therapien erfordern. Die Labilität des weltpolitischen und weltwirtschaftlichen Systems, verbunden mit der stark gewachsenen zwischenstaatlichen Verflechtung wird dazu beitragen, daß konjunkturelle Störungen auch von dieser Seite her die schweizerische Wirtschaft beeinflussen werden. Damit werden an die Flexibilität der Unternehmung und Unternehmungsleitung vermehrte Anforderungen herangetragen.

Den oben skizzierten Entwicklungsaussichten liegt zum zweiten eine wesentliche Annahme zugrunde, daß es nämlich der chemischen Industrie gelingt, weiterhin Produkte zu entwickeln, die sowohl auf eine hohe Nachfrage stoßen als auch rationell fabriziert werden können. Diese Annahme ist nur dann sinnvoll und real, wenn der Forschung und Entwicklung weiterhin der ihr gebühren-

de Raum eingeräumt wird. Die Erfahrung bestätigt immer wieder, daß die Entwicklung jeder Unternehmung und jeder Branche ganz wesentlich vom Ausmaß ihrer Aufwendungen für die Forschung und die Entwicklung abhängt. Diesbezüglich besteht ein offenkundiges Gefälle zwischen größeren und kleineren Unternehmungen. Die Großunternehmungen haben nicht nur die Mittel, um die angewandte, zweckgerichtete Forschung auf breiter Basis selber zu betreiben. Durch ihre Beziehungen zu den Hochschulen und ihren Forschungsinstituten profitieren sie auch am meisten von der dort stattfindenden Grundlagenforschung. Die kleineren, teilweise auch die mittleren Unternehmungen sind in dieser Beziehung eindeutig benachteiligt, denn sie verfügen nicht über die gleichen Startbedingungen im technischen und wirtschaftlichen Konkurrenzkampf wie die Großunternehmungen. Gerade in der chemischen Industrie mit der hohen Bedeutung des technischen Fortschritts und dem teilweise raschen Produktzyklus liegt hier ein echtes Problem, welches kleinere und auch mittlere Unternehmungen in arge Bedrängnis bringen kann. Schließlich ist nochmals auf den durch die Verlangsamung des Wachstums bewirkten verstärkten Strukturwandel auf nationalen und internationalen Märkten hinzuweisen. Jeder Strukturwandel erfordert auf kurze Sicht Mehrinvestitionen, nicht nur in Anlagen, sondern besonders in vorausschauender Forschung und Entwicklung, welche während ihrer Anlaufzeit keine entsprechenden Mehreinnahmen abwerfen, sondern im Gegenteil oft mit Verlusten verbunden sind.

Für kleinere Unternehmungen, welche über keine namhaften Reserven an liquiden Mitteln verfügen und deren Möglichkeiten zur Selbstfinanzierung sowie zur Krediterschöpfung begrenzt sind, kann die Anpassungszeit nicht nur in eine «Durststrecke» einmünden, welche von allen Beteiligten beträchtliche Anstrengungen und Opfer erfordert; sie kann mitunter sogar zum Ruin der Unternehmung führen, selbst wenn ihre Struktur – auf lange Sicht betrachtet – durchaus gesund und weiterentwicklungsfähig wäre.

Es gibt zur Zeit in der Schweiz keine Finanzinstitution, welche in der Lage wäre, kleineren und mittleren Unternehmungen in geeigneter Form während der – zugegebenermaßen – risikoreichen Zeit ihrer strukturellen Anpassung wirksam zu helfen. Weder die privaten Handelsbanken noch die Staatsbanken (Kantonalbanken) sind auf die Erfüllung dieser Aufgabe ausgerichtet. Auch stehen die Gelder, welche Versicherungen zufließen, nicht als «Risiko-Kapital» zur Verfügung, sondern suchen mündelsichere Anlagen. Es muß geprüft werden, ob nicht Institutionen geschaffen werden können, welche in erster Linie den initiativen, anpassungsfähigen und anpassungswilligen Klein- und Mittelunternehmen die Überbrückung ihrer finanziellen Schwierigkeiten während der Phase der strukturellen Anpassung erleichtern, ja zum Teil überhaupt erst ermöglichen würden.

Infochemie

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neues Mitglied

Markus Arnold, dipl. Chem. HTL, Eisweierstraße 104, 8400 Winterthur
 Fred Widmer, Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario (Canada)

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

Chronik

Ernennungen

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. Hans C. Siegmann, Privatdozent am Laboratorium für Festkörperphysik, wurde auf den 1. Oktober 1974 zum Ordinarius für Experimentalphysik ernannt. Sein Hauptforschungsgebiet ist die Spinpolarisation der Photoelektronen bei magnetischen Stoffen und das Zustandekommen des Ferromagnetismus.

Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Anlässlich der letzten ordentlichen Versammlung des Stiftungsrates wurden folgende Wahlen vorgenommen: Prof. Dr. E. F. Lüscher, Ordinarius für Biochemie am Theodor-Kocher-Institut in Bern, zum Präsidenten für die Amtsperiode 1975 bis 1978. – Prof. Dr. H. Leutwyler, Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Bern, zum Mitglied des Nationalen Forschungsrates.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 26. Februar 1975: Prof. Dr. G. H. F. Dierksen (Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München), Quantentheoretische Untersuchungen an Wasserstoffbrücken- und Ionen-Hydrat-Bindungen unter Berücksichtigung der Korrelationsenergie (Mittwoch, 17.15 Uhr im Hörsaal des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität).

Vortragstagung der SIA-Fachgruppe Verfahrenstechnik

9. April 1975: «Thermische Verfahrenstechnik»

R. Bauer und Prof. Dr. F. Widmer, ETH Zürich: Methoden zur Messung und Berechnung der Vermischungsparameter in durchströmten Apparaten

D. Hody, ETH Zürich: Untersuchung der Vermischung in einer Flüssig-Flüssig-Rührerextraktionskolonne

R. Bereiter, ETH Zürich: Stoffübergang in der flüssigen Phase bei Sulzer-Gewehepackungen

K. Stalder und V. Zimak, Inventa, Domat/Ems: Wirtschaftlichkeit der Umkehrosmose bei der Aufarbeitung eines organischen Nebenproduktes

S. Fink und E. Germann, Inventa, Domat/Ems: Kriterien zur Optimierung des Kühlsystems einer Chemieanlage

H. Grüter, Luwa AG, Zürich: Das Kühlen und Aufwärmen viskoser Produkte im Thermalizer

Dr. H. Schindler und G. Schneider, Suisselectra, Basel: Rauchgasreinigung mit Schwefelrückgewinnung

Dr. H. P. Löw, Technikum Muttens: Gütegrad für Trocknung mit Luft

10. April 1975: «Mechanische Verfahrenstechnik»

Professor A. Buck, ETH Zürich: Einführung in die Grundlagen der industriellen Gasreinigung

Dr. B. Böhlen, Eidgenössisches Amt für Umweltschutz, Bern: Gesetzliche Grundlagen der Abluftreinigung

W. Flatt, Gebrüder Bühler, Uzwil: Planungskriterien für die Luft- und Gasreinigung in industriellen Produktionsanlagen

L. Arato, Ingenieurbüro, Buochs: Gaswäscher

Dr. V. Fättinger, Ciba-Geigy, Schweizerhalle: Probleme der naß-mechanischen Abscheidung feiner Partikel aus Gasströmen

E. Bühler, Elex AG, Zürich: Anwendung des Elektrofilters zur Abscheidung von Feststoffen in Gasen

W. Bonn, Technische Stelle, Holderbank: Elektrofilter in der Zementindustrie

H. Bulang, Huber, Windisch: Tropfenabscheidung aus strömenden Gasen

Dr. F. Müller, Chemap AG, Männedorf: Theorie und Praxis der Schaumbekämpfung mit Hilfe des mechanischen Schaumzerstörers Fundafom

Ort der Tagungen: Hörsaal E12 des Maschinenlaboratoriums der ETH Zürich, Eingang Tannen- oder Clausiusstraße

Auskünfte: Tagung «Thermische Verfahrenstechnik» vom 9. 4. 75: Sekretariat Prof. Dr. P. Graßmann, ETH Zürich, Tel. 01 326211 (intern 2486) – Tagung «Mechanische Verfahrenstechnik» vom 10. 4. 75: Sekretariat Dir. H. Kubli, Escher-Wyß AG, Zürich, Tel. 01 444451 (intern 2301)

Ineltec 75 in Basel

Die INEL, Internationale Fachmesse für industrielle Elektronik, und die bisherige Fachgruppe Elektrotechnik der Schweizer Mustermesse haben sich zur Ineltec, Fachmesse für industrielle Elektronik und Elektrotechnik, die vom 9. bis 13. September 1975 in Basel stattfinden wird, zusammengeschlossen. Die neue Messekombination wird zur rationellen Lösung der Markt- und Informationsbedürfnisse für Aussteller und Besucher.

Schon zehn Monate vor dem Messetermin war die ursprünglich vorgesehene Nettostandfläche von 20000 m² voll belegt.

Das *Ausstellungsprogramm* der Ineltec umfaßt – in den Hallen sinngemäß gegliedert – folgende Fachgebiete:

1. *Wissenschaft und Forschung*
2. *Energieerzeugung:* Planung, Projektierung, Beratung; Kraftwerke; Ausrüstungen für Kraftwerke; Notstromversorgung
3. *Energieverteilung:* Wandler und Umrichter; Leitungsbau; Verteilanlagen; Installationsmaterial
4. *Energieanwendung:* Industrie und Gewerbe; Verkehr, Transport; Technische Beleuchtungen
5. *Bauelemente:* Elektronenröhren; Ionenröhren; Halbleiter; Supraleitende Materialien; Laser und Maser; Statische Primärstromerzeugung; Schaltungs- und Konstruktionselemente
6. *Meß- und Prüftechnik:* Alle Gerätearten für alle in Betracht kommenden Meßgrößen
7. *Geräte und Systeme für Steuerung, Regelung, Automatisierung:* Signalverarbeitende Geräte für Steuerung und Regelung; Stellglieder und Stellantriebe; Datenverarbeitende und periphere Geräte; Prozeßautomatisierung
8. *Meß- und Regelanlagen sowie Anlagen für die Automatisierung:* Energieerzeugung; Energieverteilung; Wasserversorgung; Abfallbeseitigung; Industrieanwendungen; andere Fachgebiete
9. *Leistungselektronik:* Allgemeine Technik; spezielle Technik
10. *Nachrichten- und Informationsübertragung:* Fernmeldetechnik; Fernwirktechnik; Fernmeßtechnik; Hochfrequenztechnik; Mikrowellentechnik; opto-elektronische Systeme; Radar- und Navigationsgeräte; Industrielles Fernsehen; Gebäudeautomatisierung; Zeitmeßtechnik

11. *Fabrikationseinrichtungen*: für Elektronenröhren; für Halbleiter und integrierte Schaltungen; für elektrische und elektromagnetische Bauelemente; für mechanische Bauelemente; für elektrische Verbindungen; für gedruckte Schaltungen; Bedruckungseinrichtungen; Mechanische, elektrische, photographische und chemische Hilfsmittel; Werkzeuge, Montagegeräte; Prüfeinrichtungen; Clean-Area-Plätze

12. *Technische Dienstleistungsbetriebe*

Die Beteiligung an der Ineltec steht schweizerischen und ausländischen Herstellerwerken sowie Generalvertretern offen. M. T.

Ausland

Informations- und Diskussionstagung über Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie

20. bis 23. Mai 1975 in Innsbruck

Gemeinsame Veranstaltung der Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und deren Arbeitskreis «Chromatographie» der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im Verein Österreichischer Chemiker, der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie

Auskünfte: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, D-6 Frankfurt am Main 90, Postfach 900440, Tel. (0611) 791 73 66

Deutsche, österreichische und schweizerische Gesellschaften für klinische Chemie

Gemeinsame Jahrestagung vom 16. bis 18. März 1975 in Freiburg im Breisgau

Hauptthemen:

- I. Struktur, Funktion und Pathobiochemie des Ferritins (R. R. Crichton, Louvain, Belgien)
- II. Radioimmunologische Bestimmung von Enzymen (J. P. Felber, Lausanne, Schweiz)

Auskünfte: Doz. Dr. B. Deus, Medizinische Universitätsklinik, D-78 Freiburg im Breisgau, Hugstetter Straße 55

Berichte Informationen

Ehrung Dr. Max Rutishausers: TAPPI Fellow

Einer Mitteilung der Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI), Atlanta, Georgia 30341, USA, entnehmen wir folgende Notiz:

“Max Rutishauser is director of Cellulose Attisholz AG in Solothurn, Switzerland. He holds Dipl. Eng. and Dr. Tech. degrees from E.T.H., Zurich, Switzerland, where he worked for 3 years as a research and education assistant. In 1941 he joined Cellulosefabrik Attisholz as a divisional chemist. Dr. Rutishauser has designed several Attisholz system yeast plants at sulfite mills in Europe and has acted as consultant on the Finnish Pekilo Process for single cell protein production. He has also been closely involved in the development of the Zum Attisholz two-stage activated sludge system. Dr. Rutishauser is president of the Swiss Chemist Association, and was named a Fellow of the International Academy of Wood Science in 1972. He has represented Switzerland in the Pulp, Paper & Board Division of IUPAC 1967-71, and has been active in ISO. He represents his company in EUCEPA and is the author of more than 15 papers dealing with bleaching, cellulose analysis or waste utilization. He holds two patents in manufacturing processes of xylose.”

Un nouveau directeur au CEFIC

Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C.) est à présent bien connu et, dans ses contacts avec diverses instances internationales, en particulier avec la Commission des Communautés Européennes, il jouit d'une réputation bien établie d'organisation professionnelle porte-parole de l'Industrie Chimique en Europe.



Le Dr G. P. A. E. Bunge succèdera à M. Braber dans la direction.

Gustav Bunge fit ses études à l'Université de Berlin, à celle de Pavie et à celle de Fribourg (im Breisgau) où il fut diplômé de l'Ecole de Médecine en 1944. Durant la guerre, il servit dans la Marine Allemande et, après la guerre, jusqu'en 1950, travailla comme auxiliaire principal à l'Hôpital de Wyk/Foehr.

En juillet 1951, Gustav Bunge entra à la Société Hoechst AG à Francfort sur le Main. En 1954, il fut transféré à Tokyo (Japon) comme Conseiller scientifique et, en 1958, il devint le représentant de Hoechst AG au Japon. Pendant la période qu'il passa en Extrême-Orient, il occupa les fonctions de Vice-Président de la Handok Remedia Industrial Ltd. à Séoul (Corée) et celles de Président de Hoechst Philippines Inc. à Manille. Entre 1963 et 1967, il fut Président de la Chambre de Commerce et d'Industrie Allemande au Japon. Depuis avril 1967, Gustav Bunge est entré à la Société Hoechst U. K. Ltd. en tant qu'Administrateur Délégué et, en 1970, il fut nommé Directeur et Vice-Président de la Berger, Jenson & Nicholson Ltd. Dès les débuts de la Chambre de Commerce et d'Industrie Allemande au Royaume-Uni, il fut mandaté comme Président du Conseil de cette Chambre.

Gustav Bunge est un collaborateur de l'Institut Britannique de «Management» et est Membre de la Cour de l'Institut de Cranfield.

Stipendium zum Besuch des Postgraduate Course in Nutrition Universität Cambridge

Die Stiftung zur Förderung der Ernährungsforschung in der Schweiz stellt jungen Ärzten und Naturwissenschaftlern Stipendien zur Verfügung zwecks Besuch des «Postgraduate Diploma Course in Nutrition» an der Universität Cambridge, England. Der nächste Kurs beginnt im September 1975; 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 Reisespesen.

Bewerbungen für den nächsten Kurs sind bis zum 15. März 1975 an den Präsidenten der Stiftung, Prof. Dr. med. Hugo Aebi, Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern, Postfach, 3000 Bern 9, zu richten.

Neuer Werkstoff mit Siliciumcarbid

Hohe Temperaturfestigkeit und äußerst interessantes metallisches Verhalten einerseits, gegenüber herkömmlichen Sinterverfahren in seiner Verarbeitung jedoch bedeutend rationeller, zeigt sich ein von

General-Electric-Wissenschaftlern kürzlich vorgestellter neuer Werkstoff. In einem neuartigen Verbundverfahren von Silicium und Siliciumcarbid hergestellt, eröffnet das Material insbesondere in den Konstruktionsbereichen von Gasturbinen, Flugzeugtriebwerken und anderen Hochtemperaturanlagen neue Möglichkeiten. Durch die Verwendungsmöglichkeit des neuen Werkstoffes bei Arbeitstemperaturen bis zu über 1400°C lassen sich Gasturbinen und Triebwerke in Zukunft rationeller betreiben. Der neue Werkstoff bringt ebenfalls alle Voraussetzungen für die kostengünstige Produktion von Massenteilen mit sich. G. E.

Perspectives énergétiques jusqu'en 1985*

Evaluation de la situation énergétique à long terme: les problèmes et les politiques

L'OCDE vient de publier *Perspectives énergétiques jusqu'en 1985*. Ce rapport, établi à la demande du Conseil de l'OCDE réuni au niveau ministériel en mai 1972, est l'œuvre d'une équipe interdisciplinaire d'experts de l'OCDE qui ont travaillé sous la direction d'un consultant de haut niveau, M. le Professeur Hans K. Schneider, Directeur général de l'Institut d'économie énergétique de l'Université de Cologne (Allemagne).

L'évaluation de la situation énergétique à long terme s'appuie sur les travaux de diverses instances spécialisées de l'Organisation, notamment le Comité de l'Energie, le Comité du Pétrole, le Comité de l'Environnement, le Comité de la Politique Scientifique et Technologique et l'Agence de l'OCDE pour l'Energie Nucléaire.

Publié sous la responsabilité du Secrétaire général de l'OCDE, ce rapport constitue une première tentative d'évaluation globale des problèmes énergétiques de la zone de l'OCDE pour la période de 1972 à 1985, et de leurs conséquences pour l'ensemble de l'économie.

Le rapport se divise en trois parties:

- La première partie présente les résultats de différentes projections faites pour apprécier les conséquences qu'auraient sur le marché de l'énergie différentes évolutions possibles des prix, et décrit en même temps les incidences macro-économiques de ces projections.
- La deuxième partie contient une analyse détaillée des possibilités s'offrant aux pays membres en ce qui concerne les économies d'énergie réalisables et le développement des ressources énergétiques intérieures.
- La troisième partie examine les principales conséquences des conclusions de l'étude pour la politique énergétique des gouvernements membres, et pour la coopération internationale aussi bien dans le cadre de l'OCDE que sur le plan des relations avec les pays non Membres.

OCDE

* *Perspectives énergétiques jusqu'en 1985*, Vol. I: 280 pages, Vol. II: 238 pages, OCDE, Paris 1974, ca. sFr. 55.-.

Bücher

Messung von radioaktiven und stabilen Isotopen

Von P. Rauschenbach, H.-L. Schmidt, H. Simon, R. Tykva und M. Wenzel. Herausgeber H. Simon. Anwendung von Isotopen in der organischen Chemie und Biochemie. Band II. XIII + 430 Seiten. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 98,-.

Im Jahre 1967 veröffentlichten Simon und Floß «Bestimmung der Isotopenverteilung in markierten Verbindungen» als ersten Band einer auf 3 Bände angelegten Monographie über «Anwendung von Isotopen in der organischen Chemie und Biochemie». 7 Jahre später liegt nunmehr der zweite Band vor, der sich mit der Messung von radioaktiven und stabilen Isotopen befaßt. Nach einleitenden Kapiteln über: Prinzipien der Radioaktivitätsmessung (Simon und Rauschenbach), über Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit (Rauschenbach) werden vor allem praktische Probleme der Probenpräparation (Rauschenbach und Simon), der Bestimmung geringer Aktivitäten (Tykva), der Mehrfachmarkierung (Tykva) und der Radiochromatographie (Wenzel) behandelt. Ein letztes Kapitel (Schmidt) befaßt sich mit der Messung stabil-isotop markierter Verbindungen, wobei Verbrennungs- und andere Aufschlußmethoden

sowie in zweiter Linie massenspektrometrische Messungen im Vordergrund stehen; Kernresonanzmethoden werden kurz erwähnt. Der Wert des Buches liegt vor allem darin, daß es dem Chemiker die praktischen Aspekte der Arbeit mit Isotopen nahebringt. H. Dahn

Plutonium, A General Survey

Von M. Taube, 242 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Gebunden DM 88,-.

Band 4 der Reihe Kernchemie in Einzeldarstellungen behandelt das heute wichtigste Transuranelement. In 15 Kapiteln finden wir sowohl einen Überblick über die komplexe Chemie als auch über verfahrenstechnische Probleme von Plutonium (z. B. sind 3 Oxidationsstufen in wässriger Lösung gleichzeitig beständig). Im ersten Kapitel werden die Kerneigenschaften von Plutonium vorgestellt, gefolgt von der Diskussion seiner Kernspaltung. In den drei anschließenden Kapiteln beschreibt Professor M. Taube vom EIR Würenlingen die chemischen Eigenschaften in festem und geschmolzenem Zustand, in Lösung und die Schwierigkeiten der Plutoniumanalyse. Im 6. Kapitel werden die physiologischen Effekte (Toxizität) erörtert. Das Hauptgewicht der folgenden 100 Seiten (6 Kapitel) liegt bei Plutonium als Reaktorbrennstoff (Brüten von spaltbarem Material, Herstellen von Brennelementen, dem Verhalten beim Bestrahlen mit Neutronen und dem äußerst wichtigen Rückgewinnen von Plutonium aus bestrahlten Uran-Brennelementen). Im 13. Kapitel werden die ökonomischen Gesichtspunkte von Plutonium als Kernbrennstoff dargestellt, wobei auch eine interessante Abschätzung aller Weltvorräte der verschiedenen Energieträger versucht wird. Das Buch schließt mit einem geschichtlichen Überblick und einem ausführlichen Literaturverzeichnis und Stichwortregister. – Die einzelnen Kapitel sind sehr klar so gegliedert, daß sie unabhängig voneinander studiert werden können. Wertvoll ist der ständige Vergleich mit den besser bekannten Daten von Uran. Das vorliegende Werk vermittelt einen vollständigen Überblick über alle Aspekte des Plutoniums und kann Chemikern, Verfahrenstechnikern, Ingenieuren und Reaktorfachleuten gleichermaßen empfohlen werden. U. Krähenbühl

Reactive Free Radicals

Von J. M. Hay. VIII + 158 Seiten. Academic Press London/New York 1974. Gebunden £ 4.40/US-\$ 11.50.

Jeder, der experimentelle Erfahrung mit Radikalreaktionen irgendwelcher Art besitzt, weiß um die Schwierigkeiten, die sich aus der Vielfalt der entstehenden Produkte ergeben. Dies spiegelt sich nicht zuletzt in den meisten Hand- und Lehrbüchern dieses Gebietes. Der Autor des vorliegenden Buches versucht von der bisherigen phänomenologischen Betrachtungsweise wegzukommen und der Natur der Radikale vom Gesichtspunkt der Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität beizukommen. Er geht aus vom Charakter der Orbitale, welche das ungepaarte Elektron enthalten; er benützt energetische Daten aus der Reaktionskinetik und der Thermochemie, ESR- und andere spektroskopische Resultate als wesentliche Diskussionsgrundlagen für die Struktur der Radikale. Das Buch zeigt, daß eine solche Behandlungsweise aussichtsreich ist; es ergibt sich jedoch auch, daß ein Buch von knapp 150 Seiten Text einen solchen Weg nicht umfassend (aufgrund des heute bekannten Tatsachenmaterials) und überzeugend-abschließend darstellen kann. Zum Teil wären auch klarere Definitionen erwünscht: So geht etwa in Kapitel über «Instantaneous Bond Dissociation Energies» nur aus dem Kontext hervor, was der dort erstmals auftretende Begriff *ID*, der in den folgenden Kapitel häufig gebraucht wird, im Zusammenhang mit der Diskussion der Dissoziationsenergien überhaupt bedeutet.

H. Zollinger

Einführung in die chemische Reaktionstechnik

Von K. G. Denbigh und J. C. R. Turner. X + 262 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Paperback DM 35,-.

Die zweite Auflage dieses aus dem Englischen übersetzten Werkes füllt eine Lücke, da es nur wenige deutschsprachige Textbücher gibt, die das ganze Fachgebiet der chemischen Reaktionstechnik beschreiben. Als kurzes Einführungswerk für Studenten gedacht, bietet es auch Chemikern und Ingenieuren in der Industrie die Möglichkeit,

sich mit der Dimensionierung chemischer Reaktoren zu befassen. Eine kapitelweise Zusammenstellung wichtiger Originalliteratur erleichtert das Detailstudium. – Neben einer ausführlichen Beschreibung der verschiedenen Reaktortypen für homogene Reaktionen und ihres Verhaltens bei verschiedenen Betriebsbedingungen befassen sich andere Kapitel mit dem Problem der Verweilzeitverteilung, der Reaktorauswahl und der Optimierung. Auch Reaktoren für heterogene Reaktionen und die Bedeutung des Stoffaustausches kombiniert mit einer chemischen Reaktion werden diskutiert. – Gesamthaft gesehen gibt das sehr empfehlenswerte Buch eine kurze, aber prägnante Einführung in die Materie, ohne wegen der Breite des behandelten Stoffes allzusehr in die Tiefe gehen zu können. W. Richarz

Progress in Inorganic Chemistry

Vol. 18. Herausgegeben von S. J. Lippard. X + 454 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1973. Gebunden £ 12.50.

Der vorliegende Band trägt den Untertitel «Current Research Topics in Bioinorganic Chemistry». Außer den einleitenden Bemerkungen von S. J. Lippard sind vier Beiträge enthalten. Der längste Artikel (176 Seiten, 750 Zitate) stammt von L. E. Bennett, der einen Überblick über Redox-Reaktionen von Metallproteinen vom «metallischen Standpunkt» aus gibt. D. G. Brown gibt einen Einblick in aktuelle Probleme aus der reichhaltigen Chemie des Vitamins B₁₂ sowie verwandter, einfacherer anorganischer Modellsysteme. P. B. Chock und E. O. Titus geben eine Übersicht über die vielfältige Funktionsweise von Alkalimetallionen in biologischen Systemen. Die verschiedenen mechanistischen Aspekte des Transports durch Membranen sowie die Auswirkungen von Alkaliionen auf die Aktivität diverser Enzyme werden dabei ausführlich diskutiert. Der letzte Beitrag, von J. A. Glasel, ist eine kurze Einführung in die Anwendungsmöglichkeiten von Lanthanid-Ionen als NMR-Shift-Reagenzien zur Konformationsaufklärung biologisch interessanter Moleküle in Lösung. G. Geier

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 24, 86. Jahrgang, Zweites Dezember-Heft 1974: Kinetik und Mechanismus der Radikal-Polymerisation, P. Mehnert. – α -Metalloxyd-Isocyanide in der Organischen Synthese, D. Hoppe.

Nr. 1, 87. Jahrgang, Januar 1975: Umpolung der Reaktivität von Aminen. Nucleophile α -sek.-Aminoalkylierung über metallierte Nitrosamine, D. Seebach und D. Enders. – Mechanismen der photochemischen Luftverschmutzung, J. N. Pitts, Jr. und B. J. Finalyson.

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, 46. Jahrgang, Dezember 1974: Der Katalysator-Nutzungsgrad in verfahrenstechnischer Sicht, E.-G. Schlosser. – Technischer Einsatz von Katalysatoren für die Autoabgasreinigung, W. M. Weigert, E. Koberstein, E. Lakatos und J. Hensel. – Selektive katalytische Oxidation von Olefinen, R. Krabez. – Zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese, X. Mitteilung, H. Kölbl und D. Hanus. – Synopse: Anordnung von Katalysator-Teilchen parallel zur Strömungsrichtung des Synthesegases. Ein Verfahren zur Verbesserung der NH₃-Ausbeute bei NH₃-Synthese-Reaktoren, H. Hinrichs. – Zum Dynamischen Verhalten eines Blasensäulen-Reaktors mit suspendiertem Katalysator für die Methanisierung von Kohlen-

monoxid, H.-W. Langensiepen und H. Hammer. – The catalytic oxidation of hydrocarbons in the presence of ozone, K. Hauffe and Y. Ishikawa. – Untersuchung der katalytischen Aktivität einiger Molekularsiebe beim Cracken von Kohlenwasserstoffen, G. M. Schwab und P. Bekiaroglou. – Untersuchungen über die Umsetzung hochprozentiger SO₂-Gase in einem Festbettreaktor mit grobkörnigem Katalysator, K. Vydra. – Zur diffusionsgehemmten Katalysatorvergiftung am Einzelkorn, M. E. Menshawy, E. Schütt und U. Wiesmann.

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. 12, 3. Jahrgang, Dezember 1974: Ein Beitrag zur Kristallisationskinetik in Lösungen, Numerische Berechnungen und Simulationen mittels Computer, G. Matz. – Neue Entwicklungen und Tendenzen im Glasapparatebau, G. Deiters. – Kunststoffe im Chemie-Apparatebau, C.-M. von Meysenbug. – Programmierbare Tischrechner für die Steuerung und Auswertung von Meßstrecken, D. Bülow. – Die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Unfallforschung, U. Wölcke. – Explosionsgeschützte elektrische Antriebe, H.-J. Schulze. – Brandschutz durch elektrische Gasmeßgeräte, G. Flügge.

Chemiker Zeitung. Chemie, Technische Chemie, Chemiewirtschaft. Redaktion: Dr. rer. nat. Heinz Müllinger und Dr. rer. nat. Sieghard Neufeldt. Verleger und Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 12, 98. Jahrgang, Dezember 1974: Plastische Kristalle, I Kristallisationsverhalten und Thermodynamik, D. Schmid und U. Wannagat. – Organische Peroxide, Synthesen und Anwendungen, W. M. Weigert und P. Kleinschmit. – Phenylpropanale und Phenylpropanole – aktuelle Schlüsselverbindungen, B. Cornils und R. Payer. – β -Chlorvinylaldehyd als bifunktionelle Synthesebausteine, H. Teufel. – Schwefelhaltige Heterocyclen durch Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Schwefel und Ammoniak bzw. Aminon, F. Asinger, W. Leuchtenberger und H. Offermanns.

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, 61. Jahrgang, Dezember 1974: Organische Naturstoffsynthese heute Vitamin B₁₂ als Beispiel, A. Eschenmoser. – Canary Island – Origin and Evolution, P. Rothe. – Zur elektronenmikroskopisch dreidimensionalen Rekonstruktion eines Objektes, W. Hoppe. – Die Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V., Tätigkeitsbericht für die Zeit vom 1. 1. 1972 bis 31. 12. 1973.

verfahrenstechnik. Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagen-technik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krauskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußold. Verlag: Krauskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 12, 8. Jahrgang, Dezember 1974: Neues Verfahren zur Rückgewinnung von Wertstoffen. – Soloperm-Regler für die Verfahrenstechnik. – Wirbelbetten mit beheizten Einbauten in der Wirbelschicht, E. Offergeld. – Destillations-Model-Anlagen für die thermische Verfahrenstechnik, W. G. Fischer und H. Stage. – Wirtschaftliche Trinkwassererzeugung aus Flußwasser durch Spannungsverdampfer. – Trocknung von Kunststoff-Granulaten. – Charakterisierung von Zusatzstoffen für Extraktivdestillation durch die gaschromatographische Dampfraummethode, H. Hachenberg und A. P. Schmidt. – Gefriertrocknung mit Produktumlagerung, H. G. Kefler. – Kombinationsmöglichkeiten der positiven Eigenschaften von Dünnschichtkontakt- und Vakuumschauftrocknern, H. J. Klocke.

Enzymreaktoren: Gegenwärtiger Stand und Zukunftsentwicklungen

In den Tagen vom 10. bis 14. September 1974 veranstaltete der Schweizerische Chemiker-Verband in der Mustermesse in Basel die ILMAC 74, d. h. die 6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik und Meßautomatik in der Chemie. Gleichzeitig fand in Sälen der Mustermesse das 4. Schweizerische Treffen für Chemie statt, das zugleich die 146. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen war. Der Nachmittag des 10. September war einem Symposium über Enzymreaktoren gewidmet, das von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie organisiert worden war.

Die 4 Vorträge, die an diesem Symposium von eingeladenen Spezialisten über das aktuelle und zukunftsreiche Gebiet des Einsatzes von Enzymen in der Industrie gehalten wurden, finden sich nachfolgend ungekürzt abgedruckt.

Enzymes as Industrial Catalysts*

By Jan Konecny

Pharma Forschung, CIBA-GEIGY AG, Basel

Summary

This paper outlines the progress which has been made in extending the utility of enzymes as catalysts by developing efficient methods for their production and isolation and by immobilizing them on solid carriers. The properties of immobilized enzymes are discussed in relation to technological and economic requirements.

Introduction

Enzymes are outstanding macromolecular catalysts notable for their high activity under mild conditions and their specificity. These two properties are essential for the efficient and orderly course of reactions in living cells and may be used to advantage in the laboratory and in industry. Thus specific transformations can be effected in mixtures as complex as biological fluids, or in molecules which offer more than one site of attack to less selective reagents. The use of enzymes makes it possible to avoid high reaction temperatures and corrosive conditions and to carry out stereospecific reactions and other transformations which are difficult to effect by other means.

Of the two thousand known enzymes¹ about 150 are available commercially in milligram to kilogram quantities, and are used mainly in analysis, medical diagnosis and research. Only a few are produced and used on an industrial scale² as shown in *Table 1*. A large fraction of these proteins are extracellular hydrolases of microbial origin. They are excreted by selected strains of microorganisms into their environment in copious quantities, are easy to isolate and therefore relatively cheap².

The broad catalytic potential of microbial cells resides in the large number of intracellular enzymes which

individually represent only a small fraction of the biomass. Extending their utility hinges on reducing their production and isolation costs and designing methods for their recovery and efficient use. This paper outlines the progress which has been made in these areas with emphasis on the immobilization of enzymes on solid carriers and on the industrial utility of these novel heterogeneous catalysts.

The Nature of Enzymes and their Properties

Enzymes are classified into six major groups according to the type of reaction they carry out: oxidoreductases, transferases, hydrolases, lyases, isomerases and ligases¹. They are composed of one or more macromolecular chains $H(-NH \cdot CHR \cdot CO-)_n OH$ made up of 21 different L- α -amino acids. These chains are folded in a specific way into compact globular shaped molecules, with the hydrophobic groups inside, and the hydrophilic groups ($R = CH_2OH, -CH_2CO_2H, -CH_2C_6H_5, OH, CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, for example) on the external surface. This surface has a cleft or cavity which accommodates the substrate during the transformation, the active site. Three dimensional models of lysozyme and other proteins are shown in the work of Dickersen and Geis³. The exposed groups outside this active center are non-essential for activity and may be used to bind proteins to other molecules and solid carriers. Since enzymes carry acidic and basic groups on their surface, they are positively or negatively charged, depending on the pH of the medium, and are adsorbed on ion exchangers and other substances. Hydrophobic adsorbents and organic solvents with a high affinity for the buried hydrophobic

* Presented at the Symposium on Enzyme Reactors, organized by the Swiss Chemical Society and the Swiss Biochemical Association at the 4th Swiss Chemical Convention, September 10, 1974 in Basel.

Table 1. Enzymes Produced and Used on an Industrial Scale^a

Enzyme	Principal source	Principal application
<i>Carbohydrases</i>		
Bacterial amylase ^b	<i>B. subtilis</i>	Starch liquifaction for glucose production, textile desizing and paper industry
Amyloglucosidase ^b	<i>Asp. niger</i>	Glucose production from liquefied starch
Fungal amylase ^b	<i>Asp. oryzae</i>	Corn syrup production, digestive aid
Invertase	<i>Sacharomyces cerevisiae</i>	Production of invert sugar from sucrose
Pectinase ^b	<i>Asp. niger</i>	Clarification of fruit juice
Cellulase ^b	<i>Asp. niger</i> <i>Trichoderma viridae</i>	Improvement of wood pulp, removal of vegetable matter from wool
<i>Proteases</i>		
Pancreatin	Mamalian pancrease	Digestive aid
Bromelain	<i>Ananas comosus</i>	Digestive aid, antiinflammatory preparations
Papain	Papaya fruit	Meat tenderizing, chill proofing of beer
Fungal protease ^b	<i>Asp. oryzae</i>	Bread baking
Pepsin	Pig stomach	Milk clotting, digestive aid
Rennin	Calve stomach <i>Rhizopus sp.</i>	Cheese manufacture
Bacterial protease ^b	<i>B. subtilis</i>	Additive to detergents, bread baking
<i>Aminoacylases</i>		
L-Aminoacylase ^b	<i>Asp. oryzae</i>	Resolution of D,L-amino acids into the stereoisomers
Penicillin acylase	<i>E. coli</i>	Production of 6-aminopenicillanic acid from penicillin G
<i>Isomerases</i>		
Glucose isomerase	<i>Streptomyces sp.</i>	Isomerization of glucose to fructose
<i>Oxidoreductases</i>		
Glucose oxidase	<i>Asp. niger</i>	Food preservation

^a Source: Wolnak and Associates², ^b extracellular microbial enzyme

groups may break up the conformation of the folded chain with an irreversible loss of activity. Heat, acids and bases have a similar effect and enzymes are therefore stable at only moderate or low temperatures and within a restricted pH range. Chemical modification of the essential groups in the active site also leads to a loss of activity.

The kinetics of many enzymatic reactions follow the Michaelis-Menten equation

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{k \cdot E \cdot S}{K_m + S} = \frac{V_{\max} \cdot S}{K_m + S}, \quad (1)$$

where E is the concentration of enzyme and S of the substrate; V_{\max} or kE represent the reaction rate when the substrate concentration is much higher than K_m , a constant characteristic of the reaction. The values of both V_{\max} and K_m depend on pH.

Many enzymes utilize coenzymes, such as ATP (adenosine triphosphate, the "fuel" of living cells) and NADH, reduced nicotinamide adenine dinucleotide, as auxiliary reagents.

NADH, for example, acts as a hydrogen donor and, in its oxidized state NAD^+ as a hydrogen acceptor. It is involved in many reactions in living cells, where it cycles between the two oxidation states.

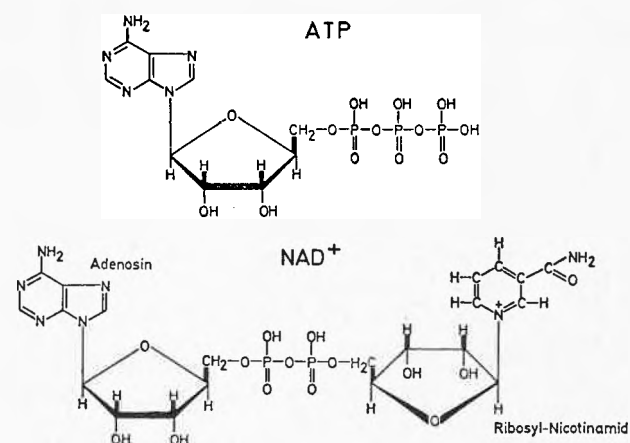
Sources and Isolation

Enzymes can be obtained from animal tissue and plants but the preferred source are microorganisms because

they reproduce fast and can be grown under controlled industrial conditions.

A typical bacterial cell contains 1000 to 2000 different proteins which constitute a major part of the dry biomass. Thus in wild strains a particular enzyme usually represents only a fraction of a percent of total protein⁴. These levels can be increased by strain selection, mutation and environmental manipulation, in favorable cases by as much as two orders of magnitude^{5, 6}. Recent developments in microbiology indicate that it may become possible to develop superproductive strains⁷, but enzyme levels of the order of 10% of total protein are still an exception at the present time.

The isolation of a desired enzyme from the crude extract, obtained by disrupting the cells, requires mild conditions



and usually involves various combinations of the following steps⁸: Precipitation with salts and solvents, batch adsorption and desorption on ion exchangers and column chromatography on ion exchangers and various gels. The properties utilized in the separation are differences in solubility, stability, charge and molecular weight. A relatively new and powerful technique is affinity chromatography, which exploits the high affinity of an enzyme for its substrate or inhibitor. The latter is attached covalently to the chromatographic support by means of a flexible chain.

As an illustrative example the isolation of penicillin acylase⁹ from a high producing strain of *E. coli* is shown in Table 2.

Table 2. Purification of Penicillin Acylase^a

Step	Cumulative yield, %	Purity %
1. Sludge of disrupted cells	100	—
2. Centrifuged supernatant	72	1.0
3. Ammonium sulfate precipitation	65	2.2
4. SE-Sephadex column chromatography	37	28
5. DEAE-Sephadex column chromatography	35	51
6. Ammonium sulfate precipitation	25	100

^a Source: C. Kutzbach and E. Rauenbusch⁹

Procedures convenient in the laboratory may be impractical or uneconomical on a larger scale. In particular, column chromatography on soft gels can be scaled up only to a certain point. Considerable strides in rationalizing the separations have been made^{4, 10-15} and new promising chromatographic materials have recently been described¹⁶. The objective is always to eliminate the bulk of the undesirable proteins in a few fast and simple steps and thus to reduce the scale of subsequent operations by one or two orders of magnitude. The enrichment which can be obtained in three of four operations⁴ is shown in Table 3.

Immobilization of Enzymes

The core of the new technology is the immobilization of enzymes on solid carriers. The procedures employed have been described in several reviews¹⁷⁻²² and one mono-

graph²³. The principal methods are shown schematically in Fig. 1 where the drawings in the middle illustrate the larger surface area and correspondingly higher binding capacity of macroporous carriers.

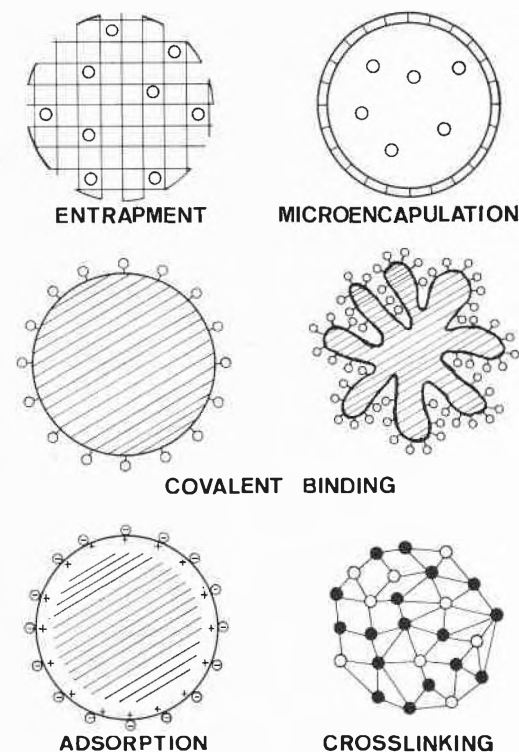


Fig. 1. Principal immobilization methods

Entrapment is a simple procedure involving the polymerization of a solution of the enzyme, monomer and crosslinking agent by a chemical initiator or radiation. A frequently employed monomer is acrylamid. The dimensional stability of the soft gels can be improved by increasing the concentration of the crosslinking agent²⁴ and by employing other monomers²⁵⁻²⁷. The advantage of the method is its wide applicability and its low requirements on enzyme purity. Preparations containing a large fraction of foreign proteins can be used. However, diffusion limitations, which will be discussed in more detail later on, are more severe when the enzyme is surrounded

Table 3. Purification Factors on Chromatography of Extracts from 5-kg Cells^a

Enzyme ^b	DEAE-cellulose pH 7.0	Hydroxylapatite pH 6.8	Ammonium sulfate precipitation	DEAE-Sephadex pH 8.0	Total factor
<i>E. coli</i> :					
Met tRS	3	11	1.5	8	400
TIM	3	12	—	4	148
<i>B. stearothermophilus</i> :					
Leu, Met tRS	4	5	—	10	200
tryp tRS	3	14	—	13	546
Rhodanese	3	4	2	11	198
LAP II	4	5	—	5	100

^a Source: A. Atkinson⁴, ^b Abbreviations: tRS = tRNA synthetase, TIM = triose phosphate isomerase, LAP = leucine aminopeptidase

by a polymer matrix, rather than held on the surface of a carrier. Catalytic efficiency, as compared with that of the free enzyme, decreases with increasing particle size²⁷ and increasing concentration of the entrapped enzyme²⁸ as shown in Figs. 2 and 3. At a given particle size, the retardation of the reaction by diffusion depends on the porosity of the matrix and the diffusion rates of the species involved in the reaction. These in turn are a function of the concentrations of the species and their molecular dimensions and charge. The reported activities range from a few to several thousand international enzyme units IU/g carrier^a. An ingenious method for entrapping enzymes as a finely dispersed solution in fibres of cellulose triacetate has been developed²⁸⁻³³.

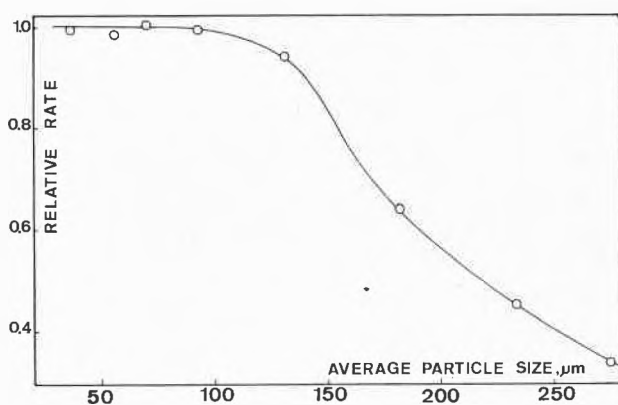


Fig. 2. The activity of β -galactosidase entrapped in crosslinked 2-hydroxyethyl methacrylate as a function of the particle size of the catalyst. Activity of 100 μ particles 4 IU/g gel. Source: I. Hinberg et al.²⁷

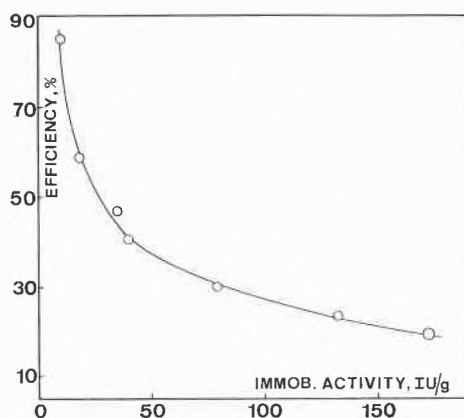


Fig. 3. The activity of penicillin acylase entrapped in cellulose triacetate fibres as a function of the enzyme concentration. Source: W. Marconi et al.²⁸

Adsorption has the outstanding advantage that the support is regenerable, at least with ion exchangers as carriers. Furthermore, since no chemical reactions are involved—which may destroy the active site or freeze the molecule in an unfavorable orientation on the sup-

^a One IU is that quantity of enzyme which transforms 1 μ mole/min of substrate under specified experimental conditions.

port—yields tend to be higher than with covalent binding³⁴. The method is, however, restricted to enzymes with adequate affinity for the support and to reaction mixtures having a relatively low salt content. (This problem may perhaps be overcome by the covalent binding of the enzyme to a soluble polyionic molecule having a high affinity for the ion exchanger). The effect of ionic strength on the adsorption of a *B. subtilis* esterase on three different ion exchangers³⁵ is shown in Fig. 4. At low ionic strengths 4000 IU of the esterase were immobilized on 1 g dry DEAE cellulose with 75% retention of activity. Promising new materials for column chromatography¹⁶ and enzyme immobilization^{38, 37} are controlled-pore ceramics, like TiO₂.

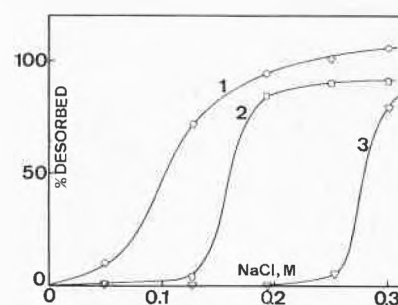


Fig. 4. Adsorption equilibrium of a *B. subtilis* esterase as a function of ionic strength at 25° and pH 8. Carriers: (1) aminoethyl cellulose, (2) diethylaminoethyl cellulose, (3) Dowex 1 X-1. Source: J. Konecny³⁵

Covalent binding is the most widely explored technique. The most common approach is to introduce reactive groups onto hydrophilic carriers like cellulose, Sephadex, and their derivatives and on glass. The ZrO₂-coated^a controlled-pore glass manufactured by the Corning Glass Co., for example, contains free amino groups which can be transformed to $-N=CH-R-CHO$, $-NH-CO-C_6H_4-N_2^+$, $-NH-CO-CH_2-CH_2-COCl$ and $-NCS$ for protein binding. Active carriers have been prepared by copolymerization and, more recently, by polymerizing diaminobenzene on porous inorganic solids³⁸. As yet another approach is to make a derivative of the enzyme with a compound containing a vinyl group and then to copolymerize this derivative with suitable monomers. The yields of activity vary widely^{34, 39} from 1% or less to values higher than 50%, depending on the method, carrier and enzyme. The reported activities range from a few to several thousand units per gram carrier^{34, 39}.

Enzymes can be crosslinked with other polymers or proteins either in solution, or after prior adsorption or entrapment, by means of bifunctional reagents, like glutaraldehyde.

Some of the carriers which have been used are shown in Table 4.

^a The ZrO₂-coated surface is more resistant to hydrolysis at neutral and alkaline pH than silica.

Table 4. Examples of Supports Employed in the Immobilization of Enzymes

Method	Carrier
Entrapment and microencapsulation	Polyacrylamide, poly-2-hydroxyethyl methacrylate, cellulose triacetate, nylon
Adsorption	DEAE and CM cellulose, DEAE Sephadex, clays, glass, TiO ₂
Covalent binding	Cellulose, AE-, DEAE- and CM-cellulose, Sephadex, Sepharose, glass, ZrO ₂ -coated glass, TiO ₂ , NiO, Fe ₃ O ₄ , celite, nylon; ethylene-maleic anhydride, methacrylate-vaniline and other copolymers
Crosslinking	Silica, phenol-formaldehyde resin, nylon

Properties of Immobilized Enzymes

The kinetic properties of immobilized enzymes differ from those of free enzymes, mainly because the pH and substrate concentration at the site of action differ more or less from the values in the bulk of the solution^{17, 20 c}. These differences are due to the short or long range forces exerted by the support and to diffusion, across the stagnant interfacial film and through the bulk of the carrier matrix or through the stagnant liquid regions in macroporous supports.

Since the thickness of the interfacial diffusion film decreases as the flow of liquid relative to the catalyst surface increases, reaction rates change with stirring rates in suspensions⁴⁰ or with flow rates⁴¹ in reactor columns. These effects disappear at high turbulence and may be conveniently studied and eliminated in a differential recirculation reactor⁴².

Unless the mass transfer rate exceeds the transforming capacity of enzyme, the concentration of substrate at the site of action is lower than its concentration in the bulk of the solution. On the other hand, forces exerted by the support, such as the electrical field of polyionic carriers, may increase or decrease the concentration of electrically charged substrates in relation to their values in the solution. These electrostatic forces also lead to differences between the external and internal concentration of hydrogen ions, which manifest themselves in the displacement of the pH-activity profiles of enzymes to lower or higher pH⁴³ and the dependence of the reaction rates on ionic strength⁴⁴.

While equation (1) usually^a still describes the relation between the substrate concentration and reaction rate at constant pH, V_{max} and K_m are now empirical parameters the values of which depend not only on the nature of the enzyme and substrate and external pH, but many other factors as well: the nature of the carrier and its particle size, enzyme concentration, and also the concentration, charge and molecular dimensions of all species involved directly or indirectly in the reaction.

^a A departure from this equation, expected on theoretical grounds, has been reported recently²⁷.

For example, while the rate of hydrolysis of (2-methoxy ethyl) acetate by the free *B. subtilis* esterase is unambiguously specified by the pH, the reaction rate of the immobilized enzyme with the substrate depends also on the concentration, pK and nature of the buffer species³⁵, as shown in Fig. 5 a + b. Since the reaction produces acid the internal pH, and thus the reactivity of the esterase, is also a function of the buffer and its diffusion rate.

Technological Requirements

The technological utility of immobilized enzymes depends on a number of factors, including the type and size of the reactor^{20 d} foreseen for the process. Many of the supports which have been used in laboratory work are soft, compressible materials unsuitable for industrial use. The carriers to be employed in reactor columns

Fig. 5 a

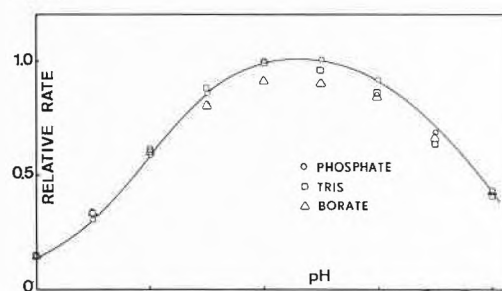


Fig. 5 b

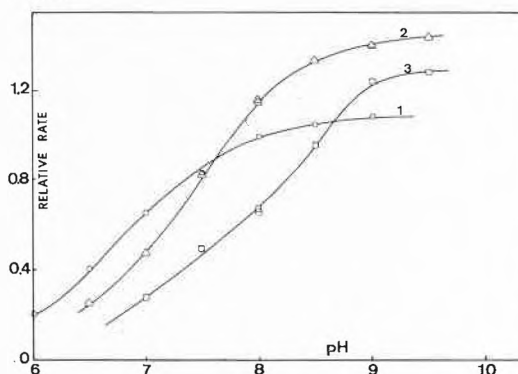


Fig. 5. The pH-activity profile of a *B. subtilis* esterase determined in 100 mM NaCl and 10 mM (1) Na phosphate, (2) Tris/HCl and (3) Na borate. a) Free enzyme, b) enzyme bound covalently to aminoethyl cellulose with glutaraldehyde (activity 126 IU/g dry carrier measured in phosphate pH 8.0) in a differential recirculation reactor. Source: J. Konecny³⁵

should meet the following requirements: 1) They should be physically and chemically stable and preferably resistant to microbial attack. 2) The particles should be dimensionally stable under pressure. 3) The pore structure should be large enough to accommodate the enzyme, but not so large as to reduce the surface area for protein binding. 4) The particles should be large enough to permit adequate flow rates at moderate pressures but small

enough so that the reduction of catalytic efficiency by diffusion is not excessive. 5) The material should be cheap or regenerable.

The controlled-pore ceramics, developed recently by the Corning Glass Company³⁶, represent an improvement on the ZrO₂-coated porous glass, which does not meet the first and the last requirement. The best particle size lies presumably between 25 and 80 mesh.

The results of pore size studies²¹, with controlled pore glass as a support, glucoamylase as the enzyme and dextrin as substrate are shown in Table 5.

Table 5. Results of Pore Size Study^a

Average Pore Diameter Å	Surface Area m ² /g	Activity units/g ^b
2300	8	643
1380	12	925
875	29	2500
550	60-80	3840
248	80-120	64

^a Particle size 100-120 mesh, source: H. H. Weetall²¹, ^b μ mole glucose \cdot min⁻¹ \cdot g⁻¹

The fibre entrapped enzymes, mentioned earlier, are employed in tubular reactors in which the fibres are strung parallel to the axis of the column²⁸. The relatively loose packing has the advantage that the columns can be operated at high flow rates in recirculation reactors. An alternative to reactor columns are fluidized beds or stirred tanks. The factors which must be taken into account in this case are the density of the particles, their mechanical desintegration and the retention of the fines. Cellulose and its derivatives are too fragile to be used in such reactors⁴⁵. The use of magnetic supports like Fe₃O₄^{46, 47} or of iron coated with polymer⁴⁸ has been tried as a means for retaining the particles but no process studies have been reported so far.

Economic Considerations

The reduction of catalyst costs associated with the use of immobilized enzymes depends on the yield of immobilized activity, the cost of the carrier and the operational life of the catalyst. The lower the retention of activity in the immobilization, the higher are the demands on the operational life. The level of activity (IU/ml bed volume) determines the volume of the reactor for a given throughput and the expenditures for the support. It also determines the residence time of the substrate required for the specified conversion and therefore the yields, if the substrate or product undergo non-enzymatic hydrolysis or other side reactions.

A comparison of the costs for the enzymatic resolution of (acetylated) D,L-methionine into the stereoisomers⁴⁹ with a soluble aminoacylase and with the immobilized enzyme is shown in Fig. 6. The continuous plant utilizing

the immobilized enzyme has a capacity for the production of 260 tons L-methionine/year. The enzyme is fixed by adsorption on an expensive but regenerable carrier,

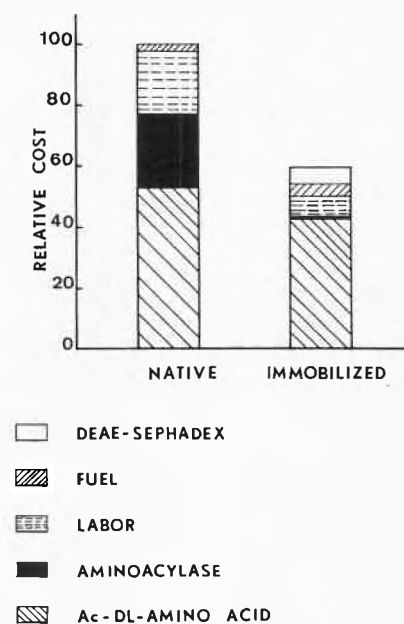


Fig. 6. Comparison of costs for the production of L-amino acids with the free and immobilized aminoacylase. Source: I. Chibata et al.⁴⁹

DEAE-Sephadex, with 47% retention of activity. The specific activity is low (3 IU/ml bed volume) and the reactor volume correspondingly large (1000 l). The column loses about 30% of its activity after one month of continuous operation and is reactivated by the simple expedient of adding fresh enzyme. As is apparent from Fig. 6, very substantial savings were achieved in labor and catalyst costs. The consumption of enzyme was reduced by at least one order of magnitude but these savings were partly offset by the cost of the carrier.

The estimated operational half lives of a number of immobilized enzymes, taken from a recent review²⁰, are summarized in Table 6. Other examples of fairly long operational lives have been reported^{21, 28-31, 50-53}.

It should perhaps be noted that the half-lives do not necessarily reflect the stability of the enzymes. Desorption, hydrolysis of the chemical bonds holding the protein, leakage through mechanically damaged membranes or the clogging of their pores may also lead to a loss of activity. Conversely, bleeding of enzyme from the carrier or its denaturation may take place with little loss of activity, if the efficiency of the catalyst is diffusion limited.

Industrial Processes Utilizing Enzymes

The discussion does not include the enzymatic upgrading of foods⁵⁴ or the uses of whole microbial cells for effecting chemical transformations and for biosyntheses. The interested reader is referred to the extensive literature

Table 6. Estimated Half-Lives of Immobilized Enzymes^a

Enzyme/Carrier	Temperature °C	Estimated half-life days
Glucoamylase/ZrO ₂ -porous glass	45	645
Glucoamylase/porous glass	60	4.2
Invertase/porous glass	23	42.5
Invertase/cellulose	23	3.7
Acylase/DEAE Sephadex	50	65
Carbonyl phosphokinase/alkaline glass	40	55
Glucoamylase/DEAE cellulose	45	61
Glucose isomerase/porous glass	60	14.4
Glucoamylase/polyacrylamide	50	29
β-Galactosidase/DEAE cellulose	45	10.4
Amyloglucosidase/DEAE cellulose	50	30
Urease/collagen	25	300
Invertase/collagen	30	200

^a Source: W.R. Vieth and V. Venkatasubramanian^{20c}. Activity is assumed to decay exponentially with time, the longest operational time being 46 days

on the uses of microbial transformations in the laboratory^{55, 56} and in industry^{57, 58}.

The largest current application for free enzymes is the hydrolysis of starch to glucose: About 600 000 tons of the sugar were produced in the U.S.A. in 1971². This batch reaction is carried out in large (160 000 l) stirred tanks in two steps:



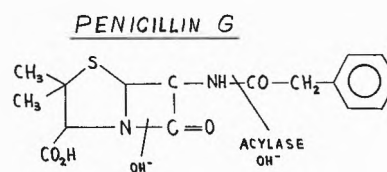
The α -amylase route, which solubilizes starch under milder conditions than acid hydrolysis and which gives a better endproduct, now accounts for at least 40 % of the glucose produced.

A highly active catalyst (3800 μ mole glucose/min/g carrier) has been prepared by immobilizing glucoamylase on ZrO₂-coated porous glass, and it is estimated that a 70 l reactor column of this material would suffice for the production of 5000 tons of glucose per year²¹. However, glucosamylase is cheap, the carrier expensive and the half life of the catalyst is only 19 days at the operational temperature of 60 °C. The realization of the continuous process hinges, among other factors, on the availability of cheap supports.

Of the three processes utilizing immobilized enzymes, the resolution of D,L-amino acids into their stereoisomers has already been mentioned. In this process the racemate is first acetylated and then desacetylated by a stereospecific aminoacylase, which attacks only the L-isomer. The flow scheme and references to the literature describing the development of the process are given in the paper cited earlier⁴⁹.

Another process of major industrial importance is the conversion of penicillin G to 6-aminopenicillanic acid, an intermediate for the production of semisynthetic penicillins. While nonspecific reagents, like hydrogen and hydroxide ions cleave the β -lactam ring faster than the

side chain, penicillin acylase leaves the ring intact. Since the development of the original process, involving the use of whole *E. coli* cells, the immobilization of penicillin acylase and its use has been described in several publications^{28, 51, 53} and a number of patents. The immobilized enzyme is said to be in industrial use in Europe and in U.S.A., but no details of the process have so far been released.



Other enzymatic processes of major importance in the pharmaceutical industry are the hydroxylations and dehydrogenations of steroids. They are carried out with the live cells as catalysts.

A major advance in enzyme technology is the realization of a process for the isomerization of glucose to the sweeter fructose with immobilized glucose isomerase⁵⁹. In 1971 about 10 % of all sucrose used in Europe and U.S.A. has been converted to liquid "invert sugar" composed of about 40 % fructose, 40 % glucose and 20 % sucrose by means of the enzyme invertase². A similar mixture can be obtained from glucose by means of glucose isomerase, a relatively expensive intracellular enzyme, the advantage of this route being that glucose is a much cheaper substrate than sucrose. The core of the process is a stacked reactor consisting of shallow beds containing DEAE cellulose on which the enzyme is immobilized by adsorption. This design presumably reduces the pressure drop in the reactor and minimizes channelling. It is reported⁵⁹ that Corning Glass Co. has a ceramic carrier for the enzyme and that plans for building a commercial plant utilizing this catalyst are in progress.

An enzyme which has a major industrial potential and which is currently attracting much attention is cellulase⁶⁰. A process leading from waste paper and other cellulose waste to cheap glucose would provide a valuable raw material for the production of unicellular protein and fat, alcohol and other materials^{61, 62}.

An interesting new development is the enzymatic conversion of starch syrups (dextrins and oligosaccharides) to pullulan⁶³, a viscous polysaccharide which can be used as a film for coating and packaging food-stuffs, and can be made into an adhesive, laminates or nylon-like fibres and fabrics. Construction of a plant in Japan to produce 300 tons/year of pullulan is scheduled for 1975, with a larger plant to follow.

Future Outlook

As is apparent from these recent developments, the effort in enzyme engineering is beginning to bear fruit. In particular, considerable progress toward developing satisfactory carriers and immobilization methods has

been made in the short time which has elapsed since the technological and economic requirements on the supports became fully appreciated. Large forward strides may be expected in the near future in this area.

Work on the utilization of enzymes requiring coenzymes and of enzyme systems is, technologically, in its infancy. One possible solution of the coenzyme problem is the attachment of the coenzyme to a soluble macromolecule⁶⁴ and microencapsulation of this derivative together with the enzyme or enzymes required for the reaction. Whether such systems will be able to compete with whole cells as catalysts, is still an open question.

Extending the range of enzyme applications is a matter of finding reactions in which their use is advantageous and economically feasible and of developing new uses for the products of enzymatic reactions. Since the technological potential of natural products is still largely untapped and since the incentives for using regenerable resources are increasing, progress may be expected also in this area. However, this progress will be gradual and the broader impact of enzyme technology therefore still lies in the future.

Literature

- 1 Th. E. Barman, *Enzyme Handbook*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, Vol. 1 1969, Vol. 2 1969, Supplement 1 1974.
- 2 Wolnak and Associates, *Present and Future Technological and Commercial Status of Enzymes*, PB-219636, National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Washington D. C. 1972.
- 3 R. E. Dickerson and I. Geis, *The Structure and Action of Proteins*, Harper & Row, Publishers, New York/Evanston/London 1969.
- 4 A. Atkinson, *Process Biochem.* 8 [8] (1973) 9.
- 5 A. B. Pardee, in D. Perlman (Editor), *Fermentation Advances*, Academic Press, New York 1969, p. 3.
- 6 A. L. Demain, in L. B. Wingard, Jr. (Editor), *Enzyme Engineering*, John Wiley & Sons, New York 1972, p. 21.
- 7 P. W. J. Rigby, B. D. Burley, Jr. and B. S. Hartley, *Nature* 251 (1974) 206.
- 8 W. B. Jakobi, *Methods in Enzymology*, Vol. 22, Academic Press, New York 1971.
- 9 C. Kutzbach and E. Rauenbusch, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 354 (1974) 45.
- 10 K. Sargeant in *Industrial Aspects of Biochemistry*, Vol. 30 (B. Spencer, Editor), North Holland/American Elsevier, Amsterdam and London 1974, p. 3.
- 11 G. Naeher and W. Thum, *ibid.* p. 47.
- 12 B. C. Buckland, W. Richmond, P. Dunnill and M. D. Lilly, *ibid.* p. 65.
- 13 J.-C. Janson and P. Dunnill, *ibid.* p. 81.
- 14 P. O'Carra, *ibid.* p. 107.
- 15 P. Dunnill and M. D. Lilly in *Enzyme Engineering* (L. B. Wingard, Jr., Editor), John Wiley & Sons, New York 1972, p. 97.
- 16 B. J. Miles and A. R. Thompson, *Process Biochem.* 9 [4] (1974) 11.
- 17 E. Katchalski, E. Silman and R. Goldman, *Adv. Enzymol.* 34 (1971) 445.
- 18 H. D. Orth and W. Brümmer, *Angew. Chem.* 84 (1972) 319.
- 19 L. B. Wingard, Jr., *Adv. Biochem. Engng.* 2 (1972) 1.
- 20 W. R. Vieth and K. Venkatasubramanian, *Chem. Technology.* a) 3 (1973) 677, b) 4 (1974) 47, c) 4 (1974) 309, d) 4 (1974) 434.
- 21 H. H. Weetall, *Chemiker-Ztg.* 97 (1973) 611.
- 22 H. H. Weetall, *Anal. Chem.* 46 (1974) 602 A.
- 23 O. R. Zaboriski, *Immobilized Enzymes*, C. R. C. Press, Cleveland, Ohio, 1973.
- 24 T. Mori, T. Sato, T. Tosa and I. Chibata, *Enzymologia* 43 (1972) 213.
- 25 K. F. O'Driscoll, M. Izu and R. Korus, *Biotechnol. Bioengng.* 14 (1972) 847.
- 26 I. Hinberg, A. Kapoulas, R. Korus and K. F. O'Driscoll, *Biotechnol. Bioengng.* 16 (1974) 159.
- 27 I. Hinberg, R. Korus and K. F. O'Driscoll, *Biotechnol. Bioengng.* 16 (1974) 943.
- 28 W. Marconi, F. Cecere, F. Morisi, G. D. Penna and B. Rappuoli, *J. Antibiotics* 26 (1973) 228.
- 29 D. Dinelli, *Process Biochem.* 7 [8] (1972) 9.
- 30 S. Giovenco, F. Morisi and P. Pansolli, *FEBS Letters* 36 (1973) 57.
- 31 W. Marconi, S. Gulinelli and F. Morisi, *Biotechnol. Bioengng.* 16 (1974) 501.
- 32 P. Zaffaroni, V. Vitobello, F. Cecere, E. Giacomozzi and F. Morisi, *Agr. Biol. Chem.* 38 (1974) 1335.
- 33 W. Marconi, F. Bartoli, F. Cecere and F. Morisi, *Agr. Biol. Chem.* 38 (1974) 1343.
- 34 M. D. Lilly, S. P. O'Neill and P. Dunnill, *Biochim.* 55 (1973) 985.
- 35 J. Konecny, in preparation.
- 36 R. A. Messing, *Process Biochem.* 9 [9] (1974) 26.
- 37 R. A. Messing, *Biotechnol. Bioengng.* 16 (1974) 897.
- 38 C. J. Gray, C. M. Livingstone, C. M. Jones and S. A. Barker, *Biochim. Biophys. Acta* 341 (1974) 457.
- 39 G. J. H. Melrose, *Rev. Pure Appl. Chem.* 21 (1971) 83.
- 40 M. D. Lilly and A. K. Sharp, *Chem. Engng.* 46 (1968) CE 12.
- 41 S. P. O'Neill, P. Dunnill and M. D. Lilly, *Biotechnol. Bioengng.* 13 (1971) 337.
- 42 J. R. Ford, A. H. Lambert, W. Cohen and R. P. Chambers, in *Enzyme Engineering* (L. B. Wingard, Jr., Editor), Interscience Publishers, New York 1972, p. 267.
- 43 L. Goldstein and E. Katchalski, *Z. anal. Chem.* 243 (1968) 375.
- 44 L. Goldstein, Y. Levin and E. Katchalski, *Biochemistry* 3 (1964) 1913.
- 45 D. L. Regan, P. Dunnill and M. D. Lilly, *Biotechnol. Bioengng.* 16 (1974) 333.
- 46 E. Van Leemputten and M. Horrisberger, *Biotechnol. Bioengng.* 16 (1974) 385.
- 47 P. J. Robinson, P. Dunnill and M. D. Lilly, *Biotechnol. Bioengng.* 15 (1973) 603.
- 48 G. Gellt and J. Boudrant, *Biochim. Biophys. Acta* 334 (1974) 467.
- 49 I. Chibata, T. Tosa, T. Sato, T. Mori and Y. Matsuo, in *Fermentation Technology Today* (G. Terui, Editor), Society of Fermentation Technology, Japan, 1972, p. 383.
- 50 C. H. Hoffmann, E. Harris, S. Chodrott, S. Michelson, J. W. Rothrock, E. Peterson and W. Reuter, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 41 (1970) 710.
- 51 D. A. Self, G. Kay, M. D. Lilly and P. Dunnill, *Biotechnol. Bioengng.* 11 (1969) 337.
- 52 D. L. Marshall, *Biotechnol. Bioengng.* 15 (1973) 447.
- 53 W. Marconi, in *Industrial Aspects of Biochemistry*, Vol. 30 (B. Spencer, Editor), North Holland/American Elsevier, Amsterdam and London 1974, p. 139.
- 54 P. F. Fox, in *Industrial Aspects of Biochemistry* (B. Spencer, Editor), *ibid.* p. 213.
- 55 G. S. Fonken and R. A. Johnson, *Chemical Oxidations with Microorganisms*, Marcel Dekker, New York 1972.
- 56 H. Iizuka and A. Naito, *Microbial Transformation of Steroids and Alkaloids*, University of Tokyo Press, Tokyo 1967.
- 57 D. Perlman, *Chem. Technology* 4 (1974) 210.
- 58 S. J. Gutcho, *Chemicals by Fermentation*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey 1973.
- 59 J. C. Davis, *Chem. Engng.* 81 [17] (1974) 52.
- 60 W. D. Bellamy, *Biotechnol. Bioengng.* 16 (1974) 869.
- 61 Anonymous, *Chem. & Eng. News* 52 [21] (1974) 20.
- 62 D. A. Whitworth and C. Ratledge, *Process Biochem.* 9 [9] (1974) 14.
- 63 S. Yuen, *Process Biochem.* 9 [9] (1974) 7.
- 64 J. R. Wykes, P. Dunnill and M. D. Lilly, *Biochem. Biophys. Acta* 286 (1972) 260.

Enzyme Reactor Engineering*

By Irving J. Dunn

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Technisch-Chemisches Laboratorium, CH-8006 Zürich

Summary

Design procedures for enzyme reactors do not differ fundamentally from those of conventional catalytic reactors. Initially, the decision must be made whether continuous operation has economic advantages over batchwise processing. Generally, a continuous flow reactor can be expected to yield a more uniform product and lend itself to scale-up. Control of the reaction environment in a continuous system is possible by holding the reactor at its steady-state conditions.

The type of continuous reactor chosen will depend primarily on the sensitivity of the reaction to substrate and product concentrations. Knowing the exact form of the reaction rate expression enables the chemical engineer to perform mass balance calculations which will provide quantitative comparison of the performance of different reactor designs. Special attention is necessary when evaluating laboratory kinetic data and making design calculations if the enzyme is immobilized on a solid support. Such two-phase catalytic systems are often influenced by mass diffusion rates. Chemical engineering principles can be applied to understand and quantitatively estimate the influence of process variables on diffusion rates.

Membrane enzyme reactors provide the possibility of retaining a mobile and soluble enzyme within a flow reactor. This design calls for a tank-type reactor equipped with a semipermeable membrane on the reactor outlet. The membrane permeability characteristics are selected to hold the larger enzyme molecules within the reactor while at the same time allowing the smaller product molecules to leave the reactor.

Evaluation studies and reaction rate data with immobilized enzymes under controlled mass transfer conditions can be conveniently performed using a differential-bed recirculation-loop reactor. In this laboratory reactor a large volume of fluid is continuously pumped around a tubular loop and through a small bed of supported enzyme catalyst. The pumping rate will determine the mass diffusion rates the catalyst surface. The sensitivity of the apparent reaction rate to changing flow conditions can be easily and reproducibly investigated.

Enzymes are biological catalysts which are capable of selectively and efficiently promoting chemical conversions. Enough is known about them that they can be isolated and employed to produce useful products on a commercial scale. Industrial use of enzymes is, however, not progressing as fast as some of the early workers in the field had forecasted. Scientists sometimes forget that a new commercial venture must be economically attractive. The high costs of the enzyme catalyst, associated with its preparation, the cost of carrier material and its lack of stability under reaction conditions, has slowed the development of large-scale enzyme processes. At present only two processes are producing products through immobilized enzyme catalyzed reactions.

Various aspects of enzyme reaction engineering have been treated in a number of publications^{1, 2, 3, 4, 5}. Enzyme reactor design and analysis have been covered in in various reviews^{1, 2, 4, 5, 6, 7}. Modelling and simulation of

enzyme reaction phenomena is discussed in a recent paper⁸. An appraisal of the commercial future for enzymes has been given in an extensive report⁹.

The purpose of the present paper is to discuss the design of enzyme reactors. The points that will be covered include: choosing between batch or continuous operation, selecting the reactor, consideration of the mass diffusion influence and discussion of two novel enzyme reactor designs.

Design procedures for an enzyme catalyzed process do not differ fundamentally from those used to design a conventional chemical process. Market analyses are compared with preliminary economic evaluations of the overall process. If prospects of profitably selling the product look attractive, detailed calculations are made for each piece of equipment with particular attention being given to the reactor and separations equipment. The present discussion will be limited to reactor design considerations.

Initially, a rather fundamental decision must be made as to whether the reactor will operate batchwise or continuously. All too often the decision is based solely on the desired production rate and on past experience with the reaction in the laboratory. From production rate considerations, the increased investment for a continuous process may not appear to be economically attractive. This conclusion often involves using information on product yield and catalyst stability which are often obtained from pilot or bench-scale batch equipment. This approach can lead to wrong decisions because the conditions in the batch laboratory reactor may differ considerably from those in any continuous full-scale equipment. Figure 1 indicates some of the important differences between a batch reactor and a continuous tank-type reactor. Of importance here is that whereas the batch system conditions are continuously changing from startup to shutdown, the continuous reactor can operate with steady conditions after the initial startup transient period. The continuous reactor shown here would probably operate very near to the final conditions, just before shutdown, of the batch reactor. Thus the conversion rate, yield and enzyme stability may be considerably improved in the continuous reactor. Laboratory data are very essential in designing a chemical reactor. Misinterpreted experiments on the other hand can cause one to make the wrong decision in choosing between a batch or continuous reactor. To avoid this situation, the engineer who is responsible for the reactor design should be involved in the early laboratory evaluations. In making the "batch or continuous?" decision,

* Presented at the Symposium on Enzyme Reactors, organized by the Swiss Chemical Society and the Swiss Biochemical Association at the 4th Swiss Chemical Convention, September 10, 1974 in Basel.

economic comparison needs to be made between the higher capital investment for the continuous reactor and the higher labour costs in operating the batch reactor.

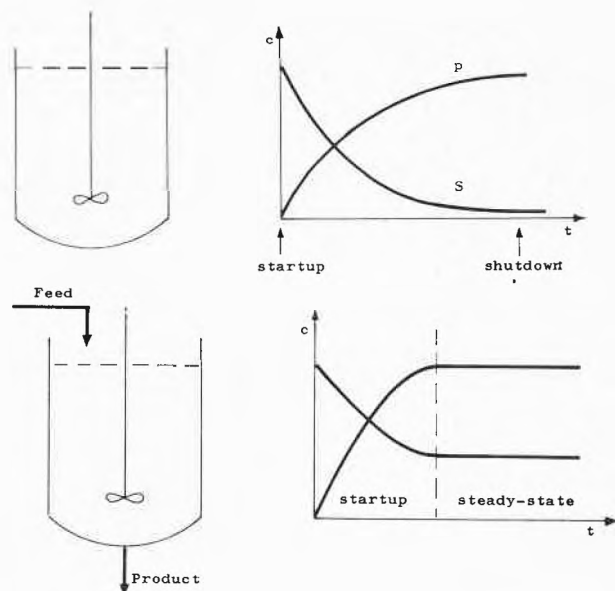


Fig. 1. Batch or continuous?

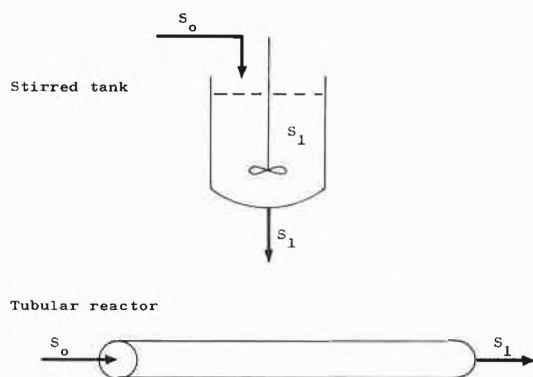


Fig. 2. Basic reactor types

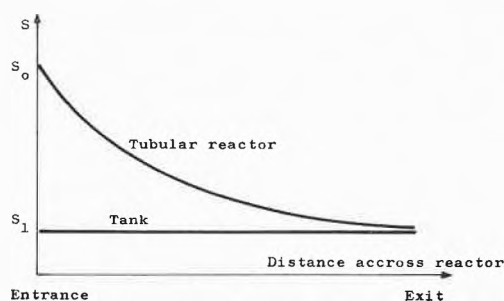


Fig. 3. Comparison of concentration gradients

Continuous reactors can be grouped into two basic idealized types: the well-mixed tank and the plug-flow tubular reactor. These are shown in Figure 2. The reaction conditions within these two systems are fundamentally different and represent two extremes: complete

mixing within the tank reactor and a complete absence of mixing within the ideal tubular reactor. Consequently, conditions within the tank are the same as the outlet stream, while the conditions within the tubular reactor vary with length from inlet to outlet. This character is portrayed in Figure 3 where the substrate (reactant) concentration is plotted *versus* the distance across the reactor. Normally, the tank reactor conditions will be the same as the outlet stream from the tubular reactor. Thus, the tank reactor will operate under uniform conditions of low substrate and high product concentration. The tubular reactor conditions are never uniform, and the average conditions will be high substrate and low product concentrations. Knowledge of these reactor differences, combined with the reaction rate as a function of substrate and product concentrations, allows the design engineer to qualitatively predict which reactor type will operate most efficiently.

It is never possible to predict the reaction rate model and to calculate the kinetic constants from theory. This information must be provided by carefully planned laboratory experiments. Often the kinetics of the enzyme catalyzed reaction will follow either the Michaelis-Menten model or the product inhibition model.

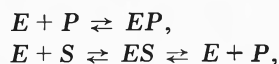
Michaelis-Menten:



which with appropriate assumptions leads to the rate expression

$$r_P = -r_S = \frac{v_m \cdot S}{K_m + S}.$$

Product Inhibition:



which gives the rate expression

$$r_P = -r_S = \frac{v_m \cdot S}{K_m + S + \frac{K_m}{K_I} \cdot P}.$$

For the design engineer a knowledge of the reaction model upon which the rate expression is based is not necessary. An empirical reaction rate expression which is valid under all anticipated reactor conditions is suitable. Normally however, one has more confidence in a rate expression which is based on fundamental theory.

The above rate models show that the rate of product formation, r_P , is a certain function of the product and substrate concentrations, P and S . In Figure 4 the reaction rates for Michaelis-Menten (M-M) and product inhibition kinetics are plotted *versus* substrate concentration for constant values of the rate constants v_m , K_m and K_I , and the product concentration P . Qualitatively it is seen that the Michaelis-Menten rates follow a linear expression for low S and exhibit a maximum of v_m for

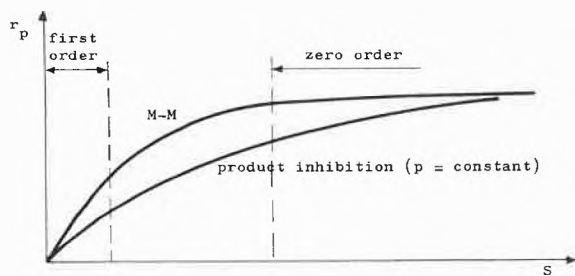


Fig. 4. Sensitivity of enzyme reaction rates to substrate concentration

high S . A product inhibition reaction system would exhibit rates which decrease with increasing product concentration.

Many of the known enzyme reactions are described by the Michaelis-Menten or the product or substrate inhibition rate expressions. It is therefore useful to discuss which of the two reactor types, tank or tubular, is best suited for these three types of enzyme reactions. Table 1

Table 1. Comparison of Reactor Types

Stirred Tank	{ High Product Concentration Low Substrate Concentration
Tubular Reactor	{ High Substrate Low Product
Reaction Type	Best Reactor Choice
Michaelis-Menten	Tubular
Product Inhibition	Tubular
Substrate Inhibition	Stirred Tank

summarizes the foregoing comments on relative concentration levels in the two reactor types. Combining this with our knowledge of the enzyme reaction rate expression, we see that the Michaelis-Menten-type reaction will be promoted by high substrate concentration and we can therefore expect the tubular reactor to be more efficient. The product inhibition-type reaction will proceed at a high rate when substrate concentration is low and product concentration is high. The tubular reactor fulfills these conditions. The tank reactor will possess the highest efficiency only for enzyme reaction systems which are inhibited by the substrate. Table 1 summarizes these conclusions.

Although a qualitative understanding of the tank and tubular reactor is extremely useful, a more exact formulation must be undertaken to size the reactor and to determine the influence of the operating parameters. Reactor design equations are based on mass balances for the individual chemical species. The stirred tank reactor is most easily described because the concentrations are uniform. The physical idea behind its mass balance for substrate is as follows:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Accumulation} \\ \text{rate of } S \\ \text{within the} \\ \text{reactor} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Inflow} \\ \text{rate} \\ \text{of} \\ S \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Outflow} \\ \text{rate} \\ \text{of} \\ S \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Reaction} \\ \text{rate} \\ \text{of} \\ S \end{array} \right]$$

For the steady-state operation, after the startup period, the accumulation term is zero. In symbolic form the balance for substrate is:

$$0 = q \cdot S_0 - q \cdot S_1 + r_S(S_1, P_1) \cdot V$$

or

$$\tau = \frac{V}{q} = \frac{S_1 - S_0}{r_S(S_1, P_1)}$$

The mean residence time, τ , is given by the ratio of reactor volume, v , and volumetric flow rate, q . The reaction rate is evaluated at the tank outlet conditions and may be a function of S and P , hence $r_S(S_1, P_1)$. The design equation for a tubular reactor is somewhat more difficult to formulate, although based on the same mass balance principles, because the reaction rate varies with position. For an incremental element of reactor volume, the substrate balance is:

$$0 = q \cdot S_n - q \cdot S_{n+1} + r_S(S_n, P_n) \Delta V,$$

where $\Delta V = A \cdot L$.

Allowing the increments to become small results in the differential form:

$$\frac{dL}{(q/A)} = \frac{dS}{r_S(S, P)}$$

Integrating over the entire length gives

$$\tau = \frac{V}{q} = \int_{S_0}^{S_1} \frac{dS}{r_S(S, P)}$$

Thus, the component mass balances lead to design equations for both the tank and tubular reactors. These equations allow the reactor volume requirements to be determined for particular production rates and feed stream conditions. The rate expression, r_S , must be available to make these calculations. Thus, the previously discussed qualitative comparison between types for particular rate expressions is put on a quantitative basis.

Since enzymes are difficult to isolate from their natural source they are expensive substances. For reasons of economy, as well as contamination, for most processes it is desirable to retain the enzyme within reactor. This can be achieved in one of two ways. There exists the possibility of using a membrane-reactor system in which the large enzyme molecule is separated from the product outlet stream by ultrafiltration. Discussion of such reactors follows later. More commonly, the enzyme is immobilized in an insoluble form on a solid material. A variety of materials and methods have been tried and there is much incentive for further research. A stable, active enzyme on an inexpensive support material would make the economic difference for many potentially

attractive enzyme processes. Several reviews^{1, 2, 3} serve as an introduction to immobilization techniques. The performance of reactors whose catalysts are supported on a solid material is generally influenced by the rate of mass transfer. In an immobilized enzyme reactor the substrate must diffuse to the enzyme site before reaction can occur. Following conversion, the product molecule is transported into the bulk liquid phase. Thus, there is a sequence of events which lead from substrate to product:



The overall reaction rate can be influenced or controlled by any one of the individual steps in this sequence. Therefore, in addition to reaction rate data, the design of immobilized enzyme reactors requires information on the diffusion rates. Using this information is often not easy because an exact mathematical description of overall reaction processes in heterogeneous catalysis is very complex and introduces diffusion and mass transfer coefficients which are difficult to estimate. The design engineer must make appropriate estimates of the unknown parameters and rely on simplified models. Uncertainties must often be filled-in with pilot plant data to complete the final design. Although diffusion-reaction phenomena present a complex problem, considerable insight can be obtained by considering simple mathematical descriptions. Thus armed with a qualitative understanding of the immobilized enzyme reaction process, the chemist and engineer are in a position to perform the proper experiments and correctly interpret the data.

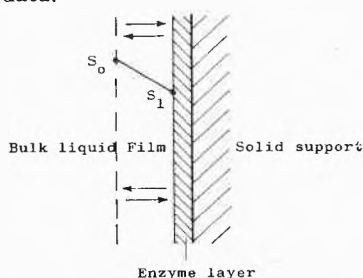


Fig. 5. Liquid film diffusion influence

The simplest example of a supported enzyme diffusion problem is illustrated in Figure 5. Here the substrate is diffusing from the bulk liquid with concentration S_0 to the enzyme surface where the reaction at the surface reduces the substrate concentration to S_E . A concentration difference is thus established between the bulk liquid and the liquid in the immediate vicinity of the reactive enzyme site. After a short time this process reaches steady-state during which:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Diffusion rate} \\ \text{of } S \text{ to enzyme} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Reaction rate} \\ \text{of } S \text{ to enzyme} \end{array} \right].$$

It is instructive to see the mathematical formulation of this physical statement:

Using Michaelis-Menten kinetics:

$$K_L a (S_0 - S_E) = v_m \cdot S / (K_m + S_E).$$

The mass transfer rate is given by the coefficient $K_L a$ times the concentration driving force, $S_0 - S_E$.

For the case when S_E is low, this yields:

$$\text{overall reaction rate} = \left(\frac{K_L a \cdot v_m / K_m}{K_L a + v_m / K_m} \right) \cdot S_0 = \frac{v'_m S_0}{K'_m}.$$

The coefficients v'_m and K'_m are the apparent rate constants.

Actually, they are combined diffusion-reaction constants and are functions of the mass transfer coefficient and the true rate constants as shown.

Two extreme cases exist for this problem: For very high mass transfer rates or very low reaction rates S_E is equal to S_0 . The system is then reaction-controlled and the apparent rate constants are equal to the true rate constants. Under this condition the increase in flow stirring rates should have no further influence. For very low mass transfer rates or very high reaction rates the system is diffusion-controlled and S_E is equal to zero. Then the ratio v'_m / K'_m is equal to the mass transfer coefficient $K_L a$. The overall reaction rate will in this case be sensitive to changes in the fluid motion.

Extracting reaction rate constants from experimental data can be a frustrating experience when the role of diffusion is not clearly understood. Results such as shown in Figure 6 are often found when the apparent Michaelis' constant K'_m is a function of the liquid flow rate in a bed of immobilized enzyme catalyst or stirring rate in a tank reactor. The literature indicates that mass diffusion rates often influence supported enzyme reaction rates. Using such data for design purposes is almost impossible unless the mass transfer conditions in the laboratory are well defined.

Small reactor volumes can be achieved by exposing the reacting fluid to large amounts of enzyme. In the case

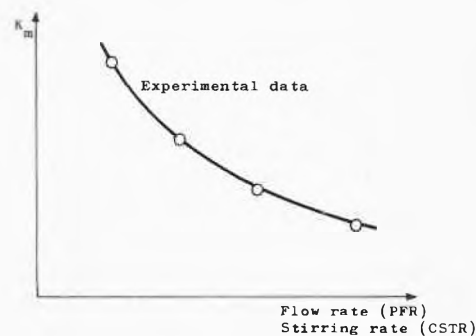
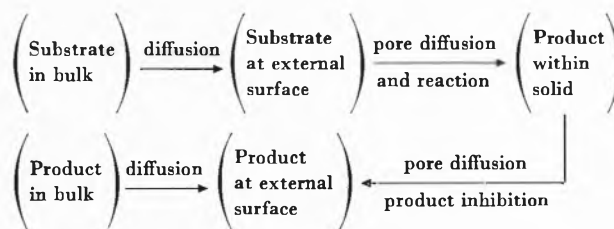


Fig. 6. Kinetic influence of bulk diffusion. Apparent K'_m varies with flow rate or stirring rate

of supported enzymes this requires using solid supports with high surface areas on which large amounts of enzyme can be attached or encapsulated. Finely divided and porous solid materials possess high surface areas. Many methods have been used. Enzymes can be encapsulated in polymer beds and fibres as well as adsorbed on porous glass and entrapped in polymers. With such solid supports the catalyst is retained within the external surface of the support. Substrate and product molecules diffuse through the solid to and from the enzyme site. This diffusion process within the solid porous matrix can reasonably be expected to influence the overall reaction rate considerably. Substrates and product molecules of larger size may not be able to penetrate the solid porous structure. Obviously, when selecting the support material care must be taken not to exclude important reaction species from the enzyme site. As with conventional heterogeneous chemical reactors, limited success has been achieved in making a detailed mathematical analysis of enzyme reactions which occur within porous solids. The benefits obtained from making an exact analysis lie in achieving a qualitative understanding of the problem rather than in being able to make exact design calculations.

Consider the situation where an enzyme is adsorbed uniformly within a porous solid as shown in Figure 7. For simplicity, a symmetrical rectangular geometry is assumed. Compared with the liquid film diffusion problem considered earlier, an additional porous solid diffusion process must now be considered. However, the reaction step does not sequentially follow the porous diffusion because active enzyme is present throughout the porous structure. Rather, reaction occurs simultaneously with diffusion as diagrammed below:

The boundary conditions are given by:



$$K_L a (S_0 - S_E) = D_S \left. \frac{dS}{dX} \right|_{\text{external surface}}$$

and, $\frac{dS}{dX} = 0$ at the centre of the solid.

Combined with the reaction rate expression r_S , and a mass balance for P if the reaction exhibits product inhibition, the equation can be solved to give the total rate of reaction within the supported enzyme catalyst. Engineers often use mathematical models to sharpen their thinking about a problem. Although such equation systems can be solved, it is not generally possible to exactly describe an entire reactor taking diffusion within each catalyst particle into account. It can be seen here from the porous diffusion model, without considering the solution, that the important parameters will be the product and substrate diffusivities and the size of the porous support. A very high reaction rate will result in the depletion of the substrate before it reaches the catalyst interior, thus only the outer catalyst volume will be effectively used. This idea can be quantitatively expressed by the "effectiveness factor" concept as normally applied to heterogeneous catalytic reactions. Enzyme systems with low effectiveness factors do not make efficient use of the total available enzyme. Modi-

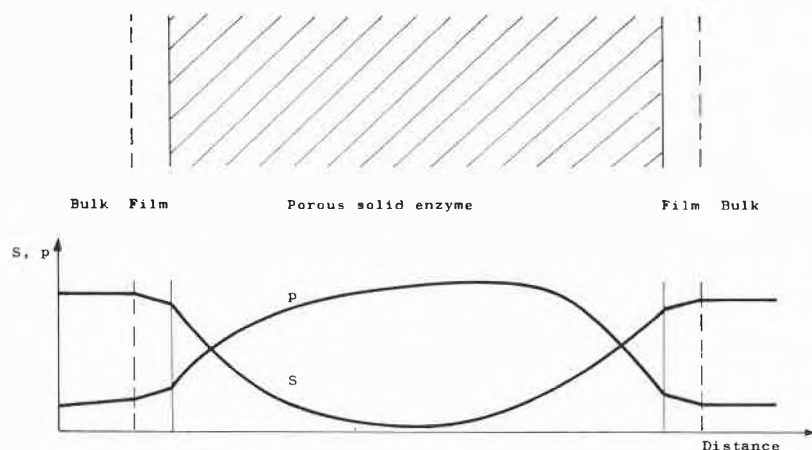


Fig. 7
Concentration in porous enzyme catalysts

The simultaneous diffusion and reaction processes result in concentration gradients of product and substrate. A diffusion equation can be used to approximately describe this problem. Thus, at steady state:

$$D_S \frac{d^2S}{dX^2} + r_S = 0.$$

fication of the pore size and catalyst particle size to allow easier access of the substrate to the reaction site will increase the catalyst effectiveness factor. Normally this will also decrease the amount of enzyme which can be loaded on the solid support. The choice of suitable solid supports for enzymes is perhaps the most important unsolved problem in enzyme engineering.

Common reactor types for enzyme catalyzed processes are shown in Figure 8. They include the batch reactor for soluble and immobilized enzymes and the two continuous reactor types, the stirred tank and the packed bed tubular reactor for immobilized enzyme reactions. Consideration of the physical nature of the solid support is necessary in immobilized enzyme reactor design. Catalyst in the tank reactor is present as a suspended solid which is subjected to possible attrition by the mixing device. It must be in a form which can be uniformly suspended by the stirring action.

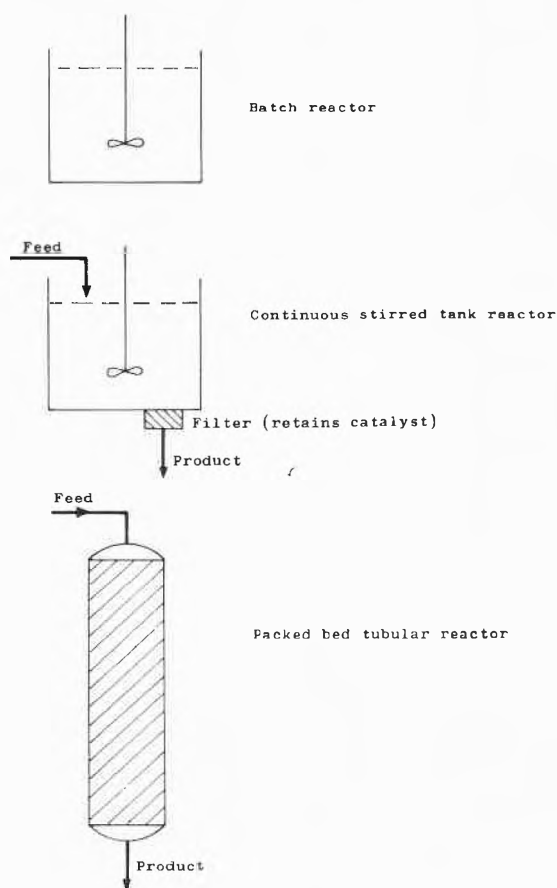


Fig. 8. Common reactor designs for immobilized enzymes

The reactor outlet must be fitted with a filter or some other device to prevent the enzyme from being washed out of the reactor.

The packed-bed enzyme reactor is generally considered to be most practical because of its greater kinetic efficiency with many reactions. Mechanical stirring is not necessary, but the substrate must often be pumped through the reactor. Based on residence time and mass transfer considerations the reactor length and liquid flow rate can be chosen. The nature of the solid support is important in determining the amount of enzyme available for reaction and the pressure drop across the reactor. Many enzyme supports do not possess high mechanical strength and therefore care must be taken in

matching them to the reactor. Large forces caused by the weight of a large catalyst bed or high flow rates can cause the beds of softer support materials to compress and block the liquid flow. Mechanical stability, as well as stable activity, must be considered one of the important criteria for a commercially successful immobilized enzyme.

Processes with a soluble enzyme system must be considered with regard to the costs of reclaiming or discarding the enzyme. Soluble enzymes need not be restricted to batch processes. For example, it might be possible to operate a continuous tank or tubular reactor with soluble enzymes which would be more efficient than existing batch processes in which the catalyst is removed by the purification steps and discarded. In terms of future requirements, retaining the expensive enzymes

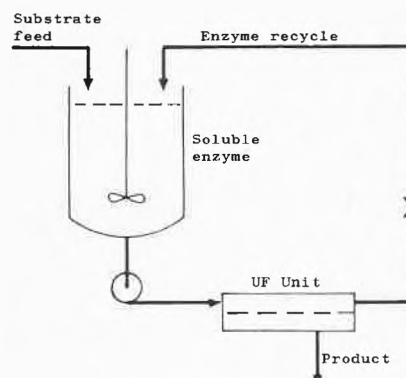


Fig. 9. CSTR Ultra-filtration reactor

appears highly attractive. For this purpose an ultra-filtration membrane system has been proposed, as shown in Figure 9. The idea is based on the fact that enzyme molecules are larger than most substrate and product molecules. A membrane would be selected to perform the required separation. Thus the enzyme could be recycled to the reactor while substrate and product are removed through the membrane. In any actual design the additional membrane and pumping costs would have to be balanced against the savings in enzyme. This reactor design has been evaluated in the laboratory².

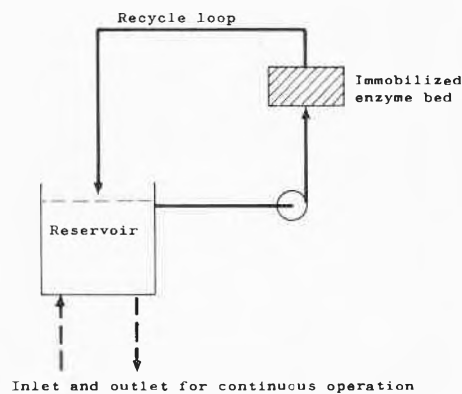


Fig. 10. Differential-bed recycle loop laboratory reactor

Previously it was emphasized that the design of large-scale reactors requires data on the conversion rate at controlled diffusion conditions. The laboratory reactor equipment, shown in Figure 10 and described in a recent paper⁵ provides such information. Operating as either a batch or continuous reactor, the liquid is pumped through a short bed of catalyst. With each pass through the bed the extent of conversion is increased by a small amount. It is important that no concentration gradients develop in the catalyst bed, hence the term 'differential bed'. The variable speed pump provides the possibility of controlling the diffusion conditions. High flow rates will eliminate the influence of external diffusion. It is possible with this laboratory device, to investigate the apparent or overall reaction rate under a variety of flow conditions. This information can later be incorporated into design calculations for a full-scale reactor. For immobilized enzyme evaluation studies the external diffusion can be eliminated without subjecting the catalyst to damage by a mixing device. In this way, the influence of the support properties can be investigated free from the masking effects of external diffusion. Enzyme reaction engineering is a new and exciting field whose success depends on an interdisciplinary effort.

The present paper represents a chemical engineer's view of the problems in measuring enzyme reaction kinetics and in designing the enzyme reactor.

References cited

- 1 W.R. Vieth and K. Venkatasubramanian, *Enzyme Engineering*, 4 parts, appearing in *Chemical Technology*, starting November 1973, p. 677.
- 2 D.I.C. Wang and A.E. Humphrey, *Biochemical Engineering, Chem. Engng.* 1969 (December 15) p. 108.
- 3 H.H. Weetall, Trägergebundene Enzyme und ihre Anwendung in der Nahrungsmittel und Getränkeindustrie, *Chemiker-Ztg.* 97 (1973) Nr. 11.
- 4 L.B. Wingard, *Enzyme Engineering*, in *Advances in Biochemical Engineering 2* (Eds. Ghose, Fiechter and Blakebrough), Verlag Springer, 1972.
- 5 *Enzyme Engineering* (Ed. L. B. Wingard), Interscience Publishers, 1972.
- 6 M.D. Lilly, Biochemische Reaktoren, *Chemie-Ing.-Techn.* 46 (1974) Nr. 16.
- 7 M.D. Lilly and P. Dunnill, Biochemical Reactors, *Process Biochem.* 6 (1971) 8, 29.
- 8 H.W. Blanch and I.J. Dunn, Modelling and Simulation in Biochemical Engineering 3, in *Advances in Biochemical Engineering* (Eds. Ghose, Fiechter and Blakebrough), Verlag Springer, 1974.
- 9 *Present and Future Technological and Commercial Status of Enzymes*, NTIS Report, No. PB-219-636, US Department of Commerce, Washington, D.C.

Immobilisierte Enzyme und Prinzipien für ihre Anwendung bei analytischen und präparativen Verfahren*

Von M. Nelboeck und D. Jaworek

Boehringer Mannheim GmbH, Biochemica Werk Tutzing, D-8132 Tutzing, BRD

Summary

On the basis of the physical and chemical properties of the catalytically active protein some selected methods for the covalent binding of enzymes to natural and synthetic polymers are presented.

Only a limited number of functional groups are able to react with the enzyme protein without destroying its catalytic activity. On the other hand there are many ways to build matrices bearing these groups. Some aspects referring to the kinetical characterisation of immobilized enzymes are discussed.

In most cases the application of insolubilized enzymes is still in its experimental stage. In the case of the glucose oxidase reaction the use of enzyme reactors as analytical tools is compared with their application for preparative reactions.

Considering basic economical aspects, some examples are presented in which the immobilized enzyme may be used more profitable than the soluble one. Reactions providing the isomers of optically active molecules are of special interest.

Die Erhaltung der nativen Struktur als Aufgabe bei der Immobilisierung von Enzymen

Damit ein Enzym seine Aktivität auch außerhalb der Zelle bewahrt, muß dafür Sorge getragen werden, daß seine native Struktur möglichst intakt bleibt.

* Vorgetragen am Symposium über Enzymreaktoren, veranstaltet von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie am 5. Schweizerischen Treffen für Chemie, 10. September 1974 in Basel.

Für diese native Struktur ist in erster Linie die Aminosäuresequenz oder Primärstruktur der Peptidketten verantwortlich. Von Sekundärstruktur spricht man bei Kettenteilen mit einer regelmäßigen Konformation. Die wichtigsten Sekundärstrukturen sind die α -Helix und die Faltblattstruktur. Sie werden durch Wasserstoffbindungen stabilisiert. Bei globulären Proteinen, zu denen die Enzyme gehören, wechseln relativ kurze α -Helix-Bereiche mit Kettenstücken ab, die zwar nicht willkürlich, aber unregelmäßig konformiert sind; sie ermöglichen ein Zurückbiegen der Ketten, so daß eine ziemlich dichte Raumstruktur resultiert. Wenn man die Raumstruktur der gesamten Kette im Auge hat, spricht man von Tertiärstruktur. Bei der Ausbildung der Tertiärstruktur ordnet sich die Peptidkette so, daß hydrophobe Aminosäurereste überwiegend im Inneren des Proteins placiert sind und diesen Raum weitgehend wasserfrei halten. Hydrophile, d. h. polare und ionisierbare Reste sind vornehmlich an der Oberfläche angeordnet und binden dort eine Wasserhülle. Hydrophober Innenraum und hydrophile Hülle bedingen eine relative Stabilität dieser globulären Tertiärstruktur. Drastische Bedingungen wie er-

höhte Temperatur, extreme pH, gewisse Salze und andere Lösungsgegnossen in höherer Konzentration können zur Denaturierung des Proteins führen; dabei geht die native, in sich gefaltete Kette unter Verlust der katalytisch aktiven Zentren in einen seine Form statistisch ändernden Knäuel ("random coil") über. Abb.1 veranschaulicht diesen Vorgang. Bei Wiederherstellung der

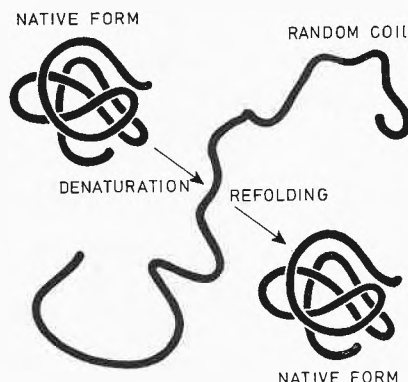


Abb.1. Denaturierung und Renaturierung eines globulären Proteins. Nach A.L. Lehninger, *Biochemistry*, Worth Publishers, Inc., New York 1970

Ausgangsbedingungen kann der Knäuel eventuell in die aktive Form zurückgefaltet werden. Es gibt aber so viele Störfaktoren, daß eine solche Renaturierung im allgemeinen nicht erwartet werden kann.

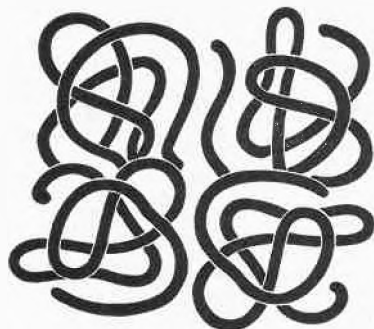


Abb.2
Quartärstruktur von Enzymen (globuläre Proteine mit Untereinheiten).
Nach A. L. Lehninger, *Biochemistry*, Worth Publishers, Inc., New York 1970

Indem zwei oder mehr Untereinheiten mit Tertiärstruktur aggregieren, kommt dem Enzym oft noch eine Quartärstruktur zu. Abb.2 zeigt die Schemazeichnung eines aus vier Untereinheiten bestehenden Enzyms. Erst die Vereinigung der identischen Untereinheiten (z. B. über Disulfidbrücken) bildet die aktive Form des Enzyms. Der katalytische Vorgang selbst spielt sich in aktiven Zentren ab, in denen oft ein Metallatom und (oder) ein

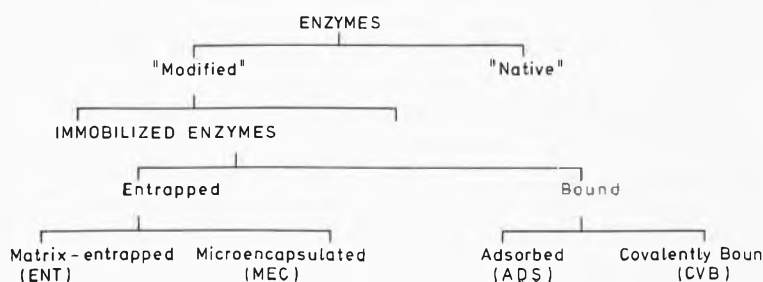


Abb.4. Zur Nomenklatur bei der Methodik zur Immobilisierung von Enzymen. Entsprechend den Empfehlungen des "Meeting on Enzyme Engineering" in Henniker, New Hampshire, USA, vom August 1971

Cofaktor mehr oder weniger fest gebunden sind. Ein Cofaktor erfährt während der Umsetzung meist eine Umwandlung und muß regeneriert werden.

Das Problem, dem man sich bei der Immobilisierung von Enzymen gegenüber sieht, ist also die Erhaltung dieser komplizierten nativen Struktur mit ihren aktiven Zentren und gegebenenfalls die Berücksichtigung von Cofaktoren im Reaktionsablauf.

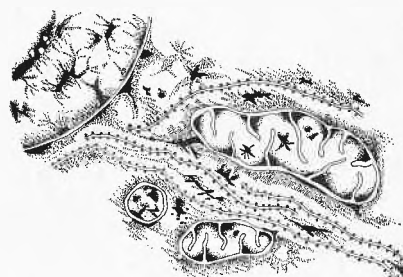


Abb.3. Subzelluläre Strukturen. Kompartimentierte Enzymgruppen, teilweise an Membranen immobilisiert, bilden die cellulären Reaktoren

Auch die Quartärstruktur ist nicht die Endstufe der Strukturierung. Die Natur hat das Enzymprotein als cellulären Katalysator konstruiert. In der Zelle ist das Enzym lokalisiert und in vielen Fällen immobilisiert. Die entsprechenden Matrices nennt man die Biomembran; sie unterscheidet sich von den bislang verwendeten synthetischen oder natürlichen Matrix-Materialien in wesentlichen Punkten. Abb.3 zeigt den Ausschnitt aus einer kernhaltigen, einer sogenannten Eukaryoten-Zelle. Die einzelnen Kompartimente sind Orte verschiedener metabolischer Reaktionsfolgen und damit Träger verschiedener Enzymgruppen, im Sinn unserer Betrachtungen also Enzymreaktoren. An der Leistung cellulärer Reaktoren gemessen, sind alle bisherigen synthetischen Reaktoren noch sehr unbefriedigend.

Methoden der Immobilisierung von Enzymen

Eine Übersicht über Methoden und Nomenklatur der Immobilisierung von Enzymen zeigt Abb.4¹: jeder Immobilisierung entspricht eine Modifizierung der nativen Form des Enzyms. Im einen Fall, beim Einschließen, wird lediglich der Reaktionsraum des Enzyms begrenzt, im anderen Fall erreicht man die Immobilisierung durch chemische Bindung an die Matrix. Wir werden uns in der Folge hauptsächlich mit den Verfahren zur kovalenten Bindung des Enzyms beschäftigen.

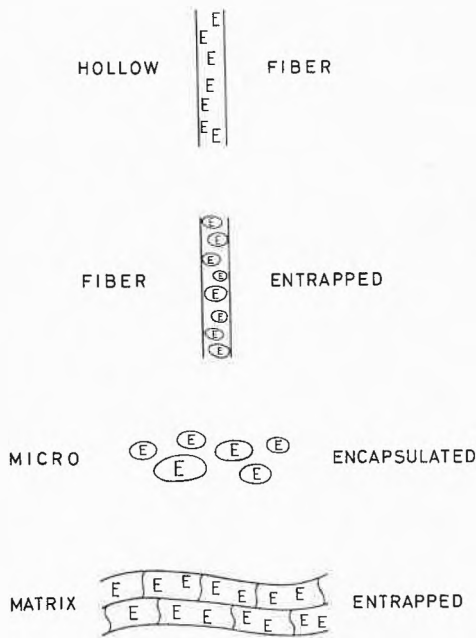


Abb. 5. Einschlußmethoden zur Immobilisierung von Enzymen

Zunächst aber ein Blick auf die Einschlußverfahren (Abb. 5): in der Fasertechnik ist der Reaktionsraum des Enzyms entweder in Kapillaren oder in Vakuolen, beim Mikroverkapseln in Vakuolen körnig-perlförmiger Kunstharze begrenzt. Zufuhr des Substrates und Abfuhr des Produktes erfolgen über semipermeable Membranen; dadurch ist die Enzymaktivität in hohem Maß diffusionslimitiert. Die Umsetzung hochmolekularer Substrate ist prinzipiell ausgeschlossen. Der Vorteil dieser Technik ist jedoch, daß sie im Prinzip für jedes Enzym anwendbar und relativ billig ist. Die letzte Schemazeichnung zeigt eine Methode, die möglicherweise größere Chancen haben wird: das Einsetzen des Enzyms oder bereits immobilisierter Formen desselben in molekularsiebartige oder gröbere Netzwerke.

Im folgenden wollen wir aber hauptsächlich Methoden besprechen, bei denen Enzyme an Matrices chemisch gebunden werden.

Die für die Strukturierung des Proteins verantwortlichen Restgruppen der Aminosäuren sind zum Teil auch die für die Bindung an eine Matrix kompetenten Funktionen. Aus dieser Tatsache resultiert eine Limitierung der Bindungsverfahren. Soll die Struktur erhalten bleiben, so können nur in begrenztem Umfang dieser Restgruppen zur Bindung aktiviert werden.

Abb. 6 zeigt einige typische Vertreter hydrophober und hydrophiler Aminosäuren: die stark hydrophoben, kaum polaren Reste beim Leucin bzw. Tryptophan sind für kovalente Bindungsreaktionen bedeutungslos. Sehr viel reaktionsfähiger ist die freie Carboxyl-Funktion der Glutaminsäure oder die nukleophilen, protonisierbaren Stickstoff-Funktionen beim Histidin und vor allem beim Lysin. Auch polare, aber ungeladene Restgruppen könn-

<p>Leucine</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	<p>Lysine</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3 \end{array}$
<p>Tryptophan</p> $\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ // \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{NH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<p>Serine</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
<p>Glutamic acid</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	<p>Cysteine</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
<p>Histidine (at pH 6.0)</p> $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ // \quad \\ \text{N} \quad \text{NH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<p>Tyrosine</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$

Abb. 6. Aminosäuren mit hydrophoben und hydrophilen, polaren und unpolaren Restgruppen

ten bei Bindungsreaktionen eine Rolle spielen: Serin, Cystein und insbesondere Tyrosin sind Aminosäuren, die als funktionelle Einheit am Protein bindungsaktiv werden können.

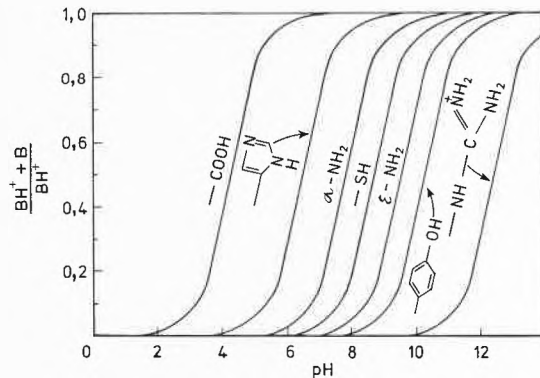


Abb. 7. Theoretischer Ionisierungszustand der Seitenketten von Aminosäuren als Funktion des pH. Nach G. E. Means und R. E. Feeney, *Chemical Modifications of Proteins*, Holden-Day Inc., San Francisco, Cal., 1971

Entscheidend für die Reaktionsfähigkeit ist der durch den pH des Milieus gegebene Ladungszustand der aktiven Restgruppen. Abb. 7 zeigt die Ionisierung funktioneller Gruppen von Aminosäuren in Abhängigkeit vom pH. Im Protein kann allerdings die Kette den hier für die isolierte Aminosäure wiedergegebenen Säure/Basen-Charakter beeinflussen, meist im Sinn einer Nivellierung der pK-Werte. Das Verhältnis dieser Ladungszentren bestimmt den Ladungszustand des Proteins bei einem gegebenen pH.

Ionogene Bindungsmethoden, also die Immobilisierung des Enzyms an einem Ionenaustauscher, basieren auf dem Ladungsunterschied zwischen Protein und Matrix. Im allgemeinen wird man den Katalysator beim pH-

Optimum arbeiten lassen. Je weiter dasselbe vom isoelektrischen Punkt des Proteins entfernt ist, um so stärker ist dessen Ladungszustand, und um so stärker sind ionische Bindungskräfte an eine entgegengesetzt geladene Matrix.

Der Nachteil ionischer Bindungen ist, daß das Enzymprotein oder seine Untereinheiten mehr oder weniger leicht ausgewaschen werden. Teure Enzyme werden sich daher auf diese Weise nicht rentabel binden lassen. Der Vorteil ist die Regenerierbarkeit der Matrix. Ionisch gebundene Enzyme scheinen immerhin erste technologische Prüfungen bestanden zu haben.

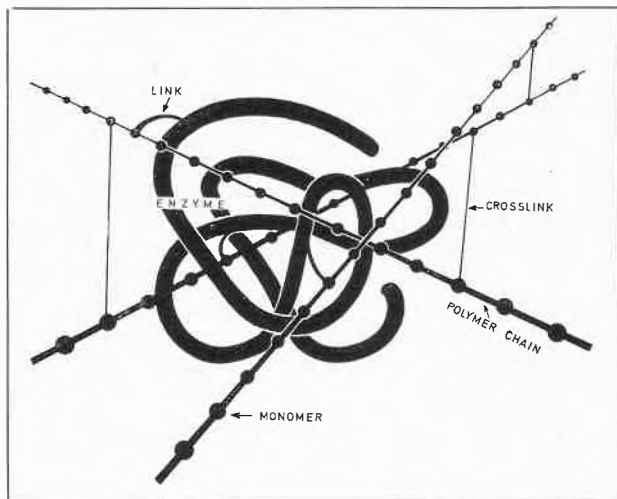





Abb. 8. Immobilisierte Enzyme durch kovalente Bindung an die Matrix

Schon früh haben Bemühungen eingesetzt, Proteine kovalent an eine Matrix zu binden; Abb. 8 zeigt das Prinzip schematisch: das Protein ist an bestimmten Stellen über sogenannte «Links» an die Matrix kovalent gebunden. Die Komponenten, die ein kovalent immobilisiertes Enzym charakterisieren, sind, abgesehen vom Enzym, das Monomer, die Polymerkette, der Vernetzer und vor allem das sogenannte «Link». Das Problem besteht im Funktionalisieren des Systems, um eine chemische Reaktion zur Bindung des Proteins zu ermöglichen. Das «Link» ist Träger dieser funktionellen Gruppen. Je nachdem, ob man diese funktionelle Gruppe über das Polymer, das Monomer, das Enzym, den Vernetzer oder über kombinierte Methoden in das System einführt, werden immer neue Formen kovalent gebundener Enzyme beschrieben (s. z. B. die in dieser Zeitschrift kürzlich erschienene Übersicht von Manecke²⁾).

Tabelle 1 zeigt einige typische funktionelle Gruppen eines solchen «Links» und Restgruppen von Aminosäuren, mit denen sie in Reaktion treten können. Die Zahl der Pluszeichen zeigt die relative Reaktivität, die oft stark mit den Bindungen variiert. Eingeklammerte Symbole zeigen leicht reversible Bindungen unter Rückbildung des Ausgangsproduktes an. Wie man sieht, kom-

men den primären Aminogruppen des Enzymproteins (ϵ -Amino beim Lysin und α -Amino am N-terminalen Ende) eine besondere Bedeutung zu: sie reagieren mit den meisten der heute zur kovalenten Bindung üblichen funktionellen Gruppen. Reaktiv sind auch Tyrosin- und Histidin-Reste, die insbesondere mit der Diazoniumgruppe, einer beliebten Bindungsfunktion, kuppeln. Den meisten der hier aufgelisteten funktionellen Reagentien werden wir bei der Besprechung einiger wichtiger Fixierungsmethoden begegnen.

Tabelle 1. Reaktivität von Aminosäure-Seitenresten gegenüber verschiedenen Reagentien

Reagens	-NH ₂	-SH			-COOH	
Aktive Säure-Derivate	+++	(+++)	(+++)	(+++)	-	-
Aldehyd	+++	-	-	-	-	-
Diazonium-salze	+++	+	+++	+++	-	+
Isocyanate, Isothio-cyanate	+++	(+++)	(++)	(+)	(+)	-
Sulfonyl-Halogenide	+++	+++	+++	+++	-	-
Carbo-Diimid	±	±	±	-	+++	-
Triazin-Derivate	+++	(+)	-	-	-	-
BrCN-aktivierte Polyole	+++	(+)	(+)	(+)	-	-
Halogenacycle und Alkyle	+	+++	-	-	-	-

+, + + +: relative Reaktivitäten

±: reaktiv je nach Bedingungen

(): leicht reversibel unter Rückbildung der Ausgangsgruppe

Nach G. E. Means und R. E. Feeney, *Chemical Modifications of Proteins*, Holden-Day Inc., San Francisco, Cal., 1971, ergänzt und verändert

Die Tatsache, daß Proteine im allgemeinen alle diese Aminosäuren, wenn auch in unterschiedlichen Verhältnissen, enthalten, und ferner die Tatsache, daß verschiedene Restgruppen mit ein und demselben Reagens reagieren können, zeigt, wie schwierig es ist, selektive Bindungsreaktionen zu erhalten.

Viele der reaktiven Seitenketten von Aminosäuren in Proteinen können – wie gezeigt – in Abhängigkeit vom pH protoniert oder nicht protoniert vorliegen. Diese Formen zeigen stark unterschiedliche Nukleophilität: Amino- oder Imidazolgruppen werden durch Protonierung gegen die meisten Reagentien unempfindlich. Diese Abhängigkeit der Reaktivität vom pH ist ein möglicher Weg, den Verlauf einer Verknüpfungsreaktion bei gegebenem Reagens zu beeinflussen.

Wie oben erwähnt, sind hydrophile Gruppen des Proteins im allgemeinen an der Oberfläche konzentriert.

Stark hydrophobe, also schlecht benetzbare Träger sind daher im allgemeinen problematisch; solche Träger können aber bei partikulären, in der Zelle an lipophilen Matrices gebundenen Enzymen von Bedeutung werden. Zum Schutz der Konformation und damit der Aktivität des Enzyms und zur optimalen Zugänglichkeit des aktiven Zentrums für das Substrat sollte das Protein nur an wenigen Stellen mit dem Träger und dort nur an seiner Oberfläche verbunden sein. Sterische, elektrostatische und Diffusions-Einflüsse können sonst entscheidenden Einfluß auf die Aktivität des Biokatalysators gewinnen. Zum Schutz des aktiven Zentrums bewährt es sich oft, Bindungsreaktionen in Anwesenheit von Substrat oder Cofaktor vorzunehmen.

Methoden zur kovalenten Fixierung durch Funktionalisieren der Matrix zeigt Abb. 9a. Sie setzen Polyole, meist Polysaccharide natürlichen Ursprungs, voraus. Die als erstes angeführte Aktivierung mit Bromcyan^{3,4} ist eine der häufigsten bei Laborversuchen angewendeten Immobilisierungsmethoden. Die aktive Form, vermutlich ein Iminocarbonat – an Sepharose gebunden heute be-

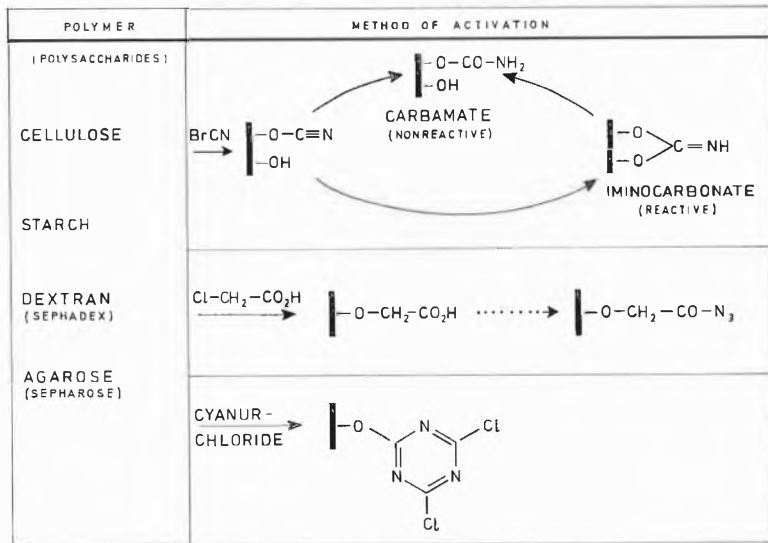
reits im Handel erhältlich⁵ – reagiert bevorzugt mit primären Aminogruppen des Proteins.

Zum Azid aktivierte Carboxymethylcellulose⁶ ist ein weiteres, häufig angewendetes Verfahren zur Aktivierung einer Matrix (Abb. 9a). Über das Azid werden nicht nur NH₂-Gruppen, sondern ebenso –SH-, –OH- und Histidyl-Reste acyliert.

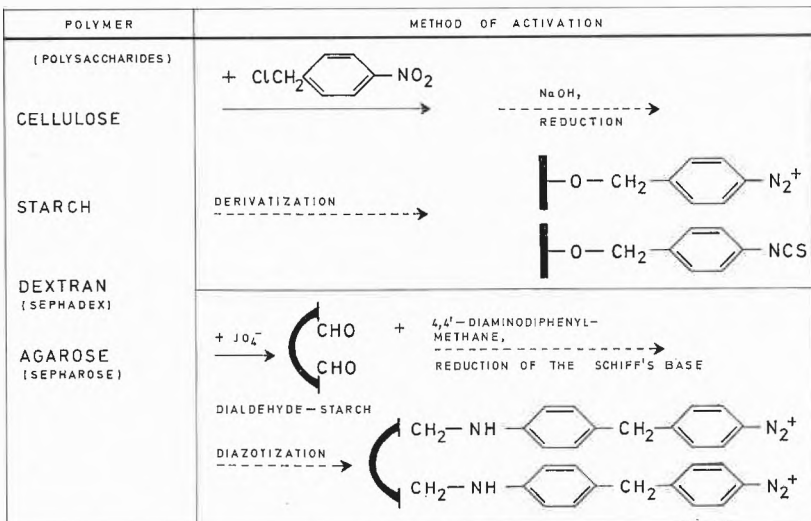
Die Aktivierung von Polysacchariden über Triazin-Derivate (Abb. 9a) führt zu alkylierenden «Links». Durch Ersatz der Halogenatome durch andere funktionelle «Links» ist die Methode sehr variabel^{7,8}.

Die Aminoarylierung von Polysacchariden ist ein weiteres Beispiel für ein Funktionalisieren des Polymers (Abb. 9b). Die Überführung der Aminofunktionen in eine Diazonium- bzw. Thiocyanat-Funktion führt zu recht aktiven «Links»^{9,10,11,12,13,14}.

Die Aldehyd-Stärke ist ein weiteres, im Handel erhältliches Ausgangsprodukt zur Derivatisierung: durch Überführung mit Methyldianilin in die Schiffsche Base und deren Reduktion erhält man wieder ein diazotierbares Ausgangsprodukt (Abb. 9b). Die Diazoniumfor-



9a



9b

Abb. 9
Kovalente Immobilisierung von Enzymen durch Funktionalisieren einer polymeren Matrix

men sind gegenüber Proteinen sehr reaktionsfreudig und kuppeln nicht nur mit Aminogruppen, sondern auch mit den Resten von Tyrosin und Histidin, weniger gut mit SH-Gruppen und mit Tryptophan¹⁴.

Trotz des Vorzugs der Hydrophilie scheinen sich Polysaccharid-Matrices, vermutlich wegen ihrer schlechten hydrodynamischen und mechanischen Eigenschaften, ihres starken Quellvermögens und schließlich wegen ihrer Anfälligkeit für bakterielle Infektionen, für technische Reaktoren wenig zu eignen. Gut brauchbar sind sie jedoch in der Laboratoriumsdimension.

Interessante Möglichkeiten bringt das Funktionalisieren silicatischer Materialien (Abb. 10). Das bei Corning Glass entwickelte poröse Glas läßt sich z. B. mit 3-Aminopropyltriäthoxysilan silylieren und mit *p*-Nitrobenzoylchlorid und nachfolgender Reduktion aminoarylieren. Man erhält so wieder das Ausgangspräparat zu einer Diazotierung, diesmal an Glas^{15, 16}. Spezielle Vorbehandlung der Glasoberfläche ermöglicht eine beträchtliche Variation der primär reaktiven Zentren. Durch Verwendung modifizierter Organosilane kann das Spektrum funktioneller Gruppen, die auf den anorganischen Träger bin-

den, erheblich erweitert werden. Dem Vorteil der hohen mechanischen Stabilität der Matrix steht der Nachteil eines relativ teuren Bindungsverfahrens gegenüber.

Eine völlig andere Matrix, deren Funktionalisierung insbesondere von Hornby untersucht wurde, ist Nylon^{17, 18}. Das Prinzip ist in Abb. 11 dargestellt: die Polycaprolactam-Kette wird durch kontrollierte Säureeinwirkung partiell hydrolysiert; man spricht vom "Etched-Nylon". Sowohl die freien Carboxyl- als auch die freien Aminogruppen können derivatisiert werden. Im Fall der Carboxylgruppe wird die korrelierende Aminogruppe mit salpetriger Säure abgespalten. Die Aktivierung der Carboxylgruppe erfolgt über das Azid, das Säurehalogenid oder durch Überführung in das Benzidinamid und nachfolgende Diazotierung. Bei der Aminogruppe bewährt sich die Aktivierung mit Glutaraldehyd: als Reaktionsmechanismus formuliert man die Bildung einer Schiff'schen Base zwischen der Aminogruppe der Matrix einerseits und den primären Aminogruppen des Proteins andererseits.

Völlig andere Wege geht man bei der Funktionalisierung des Monomeren. Die Bildung einer solchen Matrix setzt

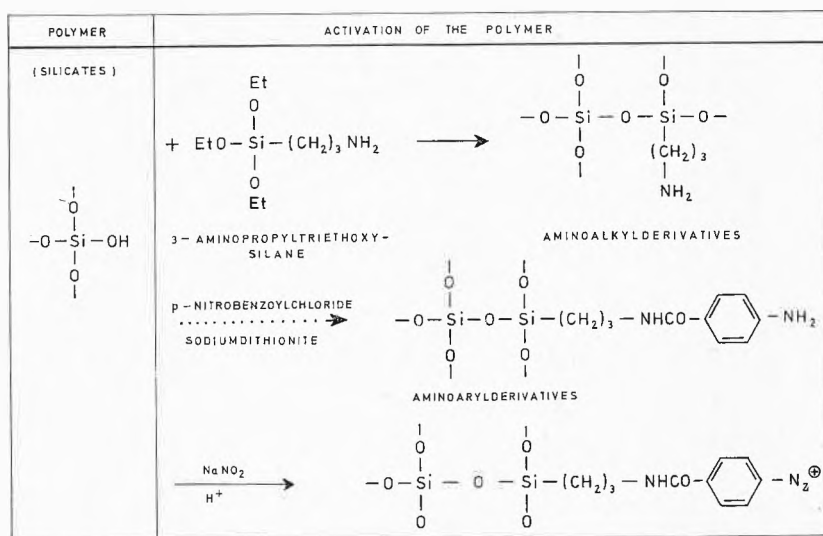


Abb. 10
Kovalente Immobilisierung von Enzymen durch Funktionalisieren einer polymeren Matrix: III

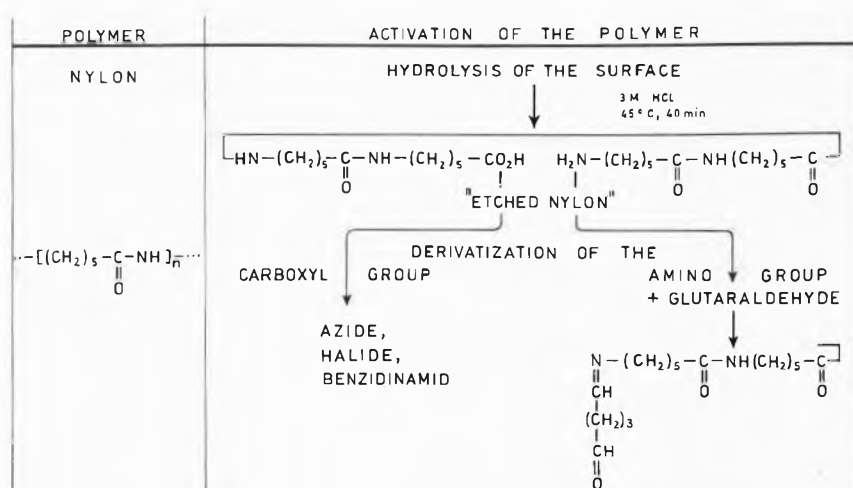


Abb. 11
Kovalente Immobilisierung von Enzymen durch Funktionalisieren einer polymeren Matrix: IV

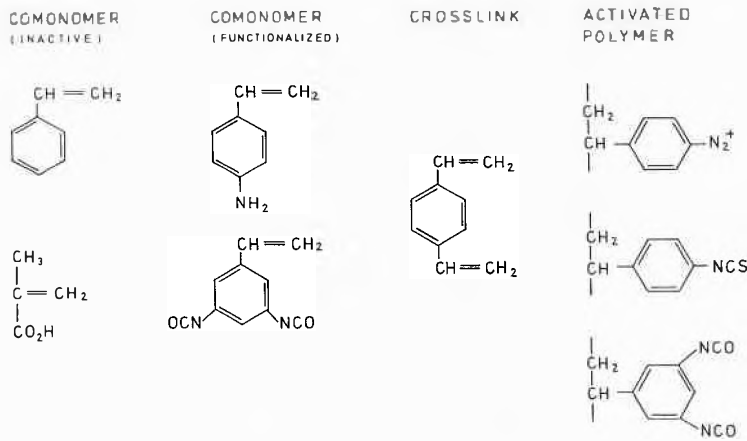


Abb. 12
Kovalente Immobilisierung von Enzymen durch
Funktionalisieren von Monomeren: I

die Copolymerisation eines inaktiven und eines funktionalisierten copolymerisierbaren Monomeren sowie einen Vernetzer voraus. Die außerordentliche Variationsfähigkeit dieser Methoden zeigen die Abbildungen 12 mit 15. Sie haben den Vorteil, die Eigenschaften der Matrix in weiten Grenzen variierbar zu gestalten. In der in Abb. 12 dargestellten Ausführungsform sieht man die Copolymerisation von Styrol mit Aminostyrol bzw. Metaisocyanatostyrol unter Verwendung von Divinylbenzyl als Vernetzer. Die Aktivierung der Aminogruppe erfolgt in üblicher Weise zur Diazo-, Isocyanato- und Thiocyanato-Gruppe, soweit sie nicht schon im Comonomeren vorgebildet sind. Diese Verfahren zählen zu den ersten Immobilisierungsmethoden für Enzyme überhaupt¹⁹. Durch Copolymerisation der Acrylsäure mit ihrem *m*-Fluor-anilid erhielt Manecke eine Matrix, die sich nitrieren und so das Fluor in eine gegenüber Proteinen reaktive Form bringen läßt^{20, 2}.

Die hier dargestellten Matrices haben relativ hohe mechanische Stabilität und lassen sich in sphärischen Partikeln herstellen, wodurch sie gute hydrodynamische Eigenschaften haben. Sie sind gegenüber bakteriellen Befall völlig inert. Von gewissem Nachteil ist die Hydrophobie der Matrix, was zu einer relativ hohen adsorptiven Bindung des Enzyms führen kann.

Das Prinzip, die kupplungsfähige Gruppe über das Comonomere in die Matrix einzuführen, wurde auf der Basis von Acrylamid-Polymeren von Barker variiert (Abb. 13): Acrylamid wird mit seinen N-substituierten Derivaten, die Träger einer funktionellen oder in der Matrix nachträglich funktionalisierbaren Gruppe sind, copolymerisiert^{21, 22}. Abb. 13 zeigt einige dieser Substituenten: der *p*-Aminophylrest, der in der Matrix diazotiert – oder in die Cyanato- bzw. Thiocyanato-Form übergeführt werden kann; die Hydrazidgruppe, Ausgangsprodukt für die Azidfunktion; die Thiol- bzw. Thiolactonfunktion, die an sich bereits kupplungsaktiv gegenüber dem Protein sind; eine Acetalfunktion, die vor der Reaktion mit dem Protein zur Carbonylfunktion hydrolysiert werden muß*.

Katchalski, Goldstein und Mitarbeiter waren Pioniere der Methodik der kovalenten Bindung von Enzymen an Anhydridgruppen-haltige Copolymere. Das funktionelle Monomere war Maleinsäure, das inaktive Comonomere war Maleinsäure, das inaktive Comonomere Äthylen^{24, 25}. Einpolymerisierte Maleinsäure läßt sich

* Diese vorgefertigten Matrices werden nebst einer Handhabungsvorschrift unter dem Warenzeichen «Enzacryl» von der Firma Koch Light angeboten²³. Diese Immobilisierungsmethoden bieten, zumindest für Laboratoriumsmethoden, eine interessante Ergänzung zum Bromcyanverfahren.

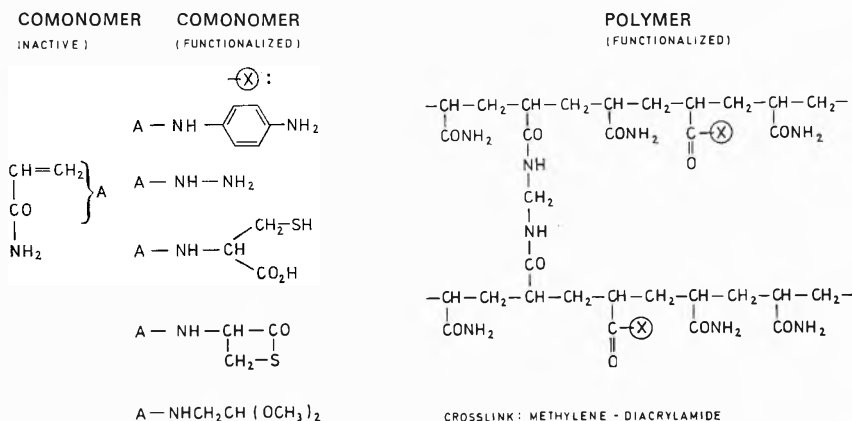


Abb. 13
Kovalente Immobilisierung von Enzymen
durch Funktionalisieren von Monomeren: II

COMONOMER (INACTIVE)	COMONOMER (FUNCTIONALIZED)	CROSSLINK	ACTIVATED POLYMER
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{HC} - \text{CO}_2\text{H}$ \parallel $\text{HC} - \text{CO}_2\text{H}$	$\text{COCH} = \text{CH}_2$ NH CH_2 NH $\text{COCH} = \text{CH}_2$	$\text{CH} - \text{CON}_3$ $\text{CH} - \text{CON}_3$...
$\text{CH}_2 = \text{CHCONH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CONH}_2$ \mid CH_3	$\text{HC} - \text{CO}$ \parallel $\text{HC} - \text{CO}$ \diagup O \diagdown	$\text{CH} = \text{CH}_2$ O CH_2 CH_2 O $\text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH} - \text{CO}$ \diagup O \diagdown $\text{CH} - \text{CO}$
$\text{CH} = \text{CH}_2$ O CH_3	$\text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CO}$ \parallel $\text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CO}$ \parallel H_2C	$\text{CO} - \text{C} = \text{CH}_2$ \mid CH_3 O CH_2 CH_2 O CH_3 $\text{CO} - \text{C} = \text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CO}$ \mid CH_2 $\text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CO}$ \mid CH_2 ...
$\text{CH} = \text{CH}_2$ O CH_2CH_3			

Abb. 14
Kovalente Immobilisierung von Enzymen
durch Funktionalisieren von Monomeren: III

leicht in ihr Anhydrid überführen, Anhydride zum Azid, Säurechlorid, Hydrazid usw. weiter funktionalisieren. Dieses Prinzip hat eine große Zahl insbesondere industrieller Weiterentwicklungen gebracht, die in etwa in Abb. 14 zusammengefaßt sind und ihren Niederschlag in zahlreichen Patentanmeldungen gefunden haben⁽²⁶⁻³³⁾. Sie unterscheiden sich im inaktiven Comonomer – hier wird statt Äthylen Acrylamid oder Vinyläther verwendet – im Anhydrid und im Crosslink. Durch Kombination dieser Komponenten konnten die Eigenschaften der Matrix erheblich variiert werden.

Interessante Patentanmeldungen betreffen Copolymerisation von oligo- bzw. monomeres Acrolein, bei dem die Carbonylfunktion als Sulfit oder Acetal geschützt ist. Erst im fertigen Harz wird sie durch Hydrolyse reaktiviert³⁴.

Einen beachtlichen Fortschritt gegenüber diesem Verfahren brachte eine Idee von Jaworek^{35, 36}: hier wird

das Enzymprotein funktionalisiert und so in die Form eines Comonomeren gebracht. Das geschieht durch Vorinkubation mit heterobifunktionalen «Links». Die eine Funktion ist der Vinylrest zum Copolymerisieren, die andere eine Funktion, die mit dem Protein reagiert. Typische Beispiele sind Epoxypropylacrylat und Acryloylchlorid. Comonomer und Crosslink bleiben dieselben (Abb. 15).

Ein Vergleich des Verfahrens der Copolymerisation des funktionalisierten Proteins mit anderen Immobilisierungsverfahren auf der Basis der Katalysatoraktivität zeigt Tabelle 2 am Beispiel der Glucoseoxidase. Um Einflüsse des Polymeren möglichst auszuschalten, wurden nur Matrices auf Acrylamid-Basis verglichen. Die deutlich höheren Aktivitäten bei der Copolymerisation mit dem aktivierten Protein ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß dieses Verfahren besonders schonend für die Quartärstruktur ist.

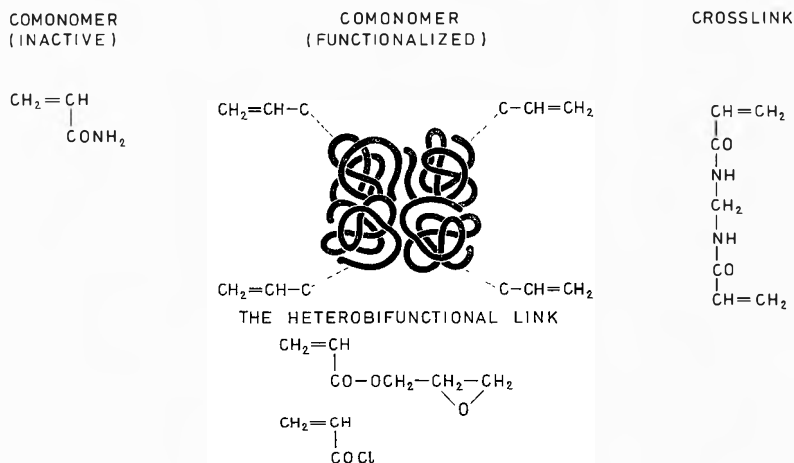


Abb. 15
Kovalente Immobilisierung von Enzymen
durch Funktionalisieren des Enzyms

Tabelle 2. Immobilisierung von Glucose-Oxidase an Polyacrylamid-Matrix nach verschiedenen Fixierungsmethoden

carrier	method	spec. act. (U/g)
acrylamide-maleic acid copolymer	azide	8
acrylamide-maleic acid copolymer	anhydride	10
polyacrylamide	mechanically entrapped	80
polyacrylamide	copolymerization	500-1000

Zur Anwendung immobilisierter Enzyme sind bestimmte Formen, mechanische Stabilität und hydrodynamische Vorteile erwünscht. Diese Forderungen können bei den bisher besprochenen Matrices oft nicht erfüllt werden. Die meisten der bekannten Enzymträger auf der Basis natürlicher Polysaccharide haben aufgrund ihrer hohen Hydrophilie ausgesprochenen Gel-Charakter. Beim Einsatz dieser Gele in Kolonnen klumpen sie zusammen, die Durchflußgeschwindigkeiten werden geringer, und der Druckabfall steigt an. Verwendet man hydrophobe oder silicatische Matrices, so läßt sich oft nur wenig Enzym fixieren. Eine bisher noch wenig praktizierte Möglichkeit ist die Stabilisierung der Enzymträgerpartikel durch eine inerte, für Substrate noch gut durchlässige Hülle. Man spricht von "entrapped carrier fixed enzymes".

So wurden in offenporigem Polyurethanschaum enzymaktive Trägerpartikel eingearbeitet³⁵. Man kann zu den enzymaktiven Trägerpartikeln auch wäßrige Emulsionen von kolloidalem Teflon zufügen³⁶; rührt man diese Aufschlammung, so wird die kolloidale Suspension gebrochen, das Teflon koaguliert faserig und umhüllt die Trägerenzympartikel. Die Verwendung dieser Materialien in Kolonnen soll sehr konstant bleibende Umsatzraten ergeben.

Bei anderen Verfahren bemüht man sich, durch Fixierung an inerte Formkörper während des Immobilisierungsvorganges des Enzyms zu technischen Trägern zu gelangen. So versucht man z.B. auf inerte, stabile Polymere eine Hydrogelschicht aufzupropfen und anschließend das Enzym zu fixieren³⁷, oder man adsorbiert an polymere Träger und stabilisiert das Protein durch Quervernetzung³⁸.

Die Aktivität von immobilisierten Enzymen

Bei der Definition und der experimentellen Bestimmung der Aktivität der immobilisierten Enzyme hat sich bislang keine einheitliche Auffassung durchgesetzt. Es wurde empfohlen¹, sich an die Definition der International

Units von Aktivitäten freier Enzyme anzulehnen: auch für das immobilisierte Enzym soll nun demnach die Anfangsgeschwindigkeit in μMol Substratumsatz pro Minute und Milligramm (hier Trockengewicht des Katalysators) bei 25°C angegeben werden. Wenn darüber hinaus empfohlen wird, auch den Proteingehalt des Trägers anzugeben, so hat das zwar für die Aktivität des Trägers nur sekundäre Bedeutung, charakterisiert aber die Ausbeute und damit die Qualität des Fixierungsverfahrens und der Matrix. Die experimentelle Ausführung der Bestimmung des gebundenen Proteins ist jedoch aufwendig. Man begnügt sich daher meist mit dem indirekten Wert, indem man von dem leichter zu bestimmenden, nicht gebundenem Restprotein auf das fixierte rückschließt.

Die bei immobilisierten Enzymen erhaltenen kinetischen Daten sind wesentlich anders zu interpretieren als bei löslichen Enzymen, wo sie in homogener Reaktion ermittelt werden. Sie sind von der Art des Trägers und des Bindungsverfahrens abhängig, durch die z.B. Ionenstärke und Ladung im Mikroenvironment, aber auch die Diffusionsverhältnisse beeinflusst werden. Die kinetischen Daten von immobilisierten Enzymen hängen daher wesentlich von der Rührgeschwindigkeit beim Batch-Verfahren bzw. von der Durchlaufgeschwindigkeit bei Säulenreaktoren ab. Deshalb sind Aktivitätsangaben hier nur bei Definition der Strömungsverhältnisse (sprich Rührgeschwindigkeit) charakteristisch.

Für feinkörnige Materialien hat Kaplan eine einfache Meßanordnung beschrieben³⁹ (Abb. 16): im temperierten Systemgefäß A, das mit einer Gummikappe H verschlossen ist, wird der Reaktionsansatz mit dem suspendierten Katalysator gerührt. Mit Hilfe einer Mikroliter-Luftpumpe wird über eine Nylonkapillare zu bestimmten

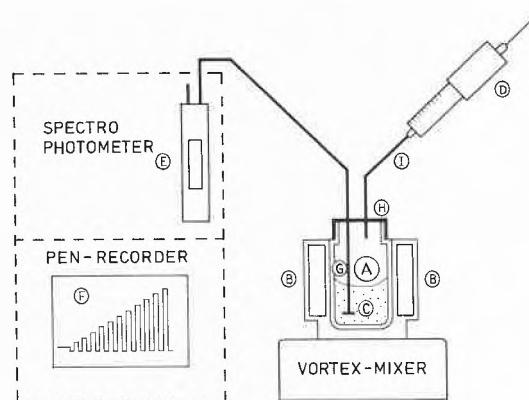


Abb.16. Gerät zur Bestimmung kinetischer Daten immobilisierter Enzyme

- | | |
|--------------------|-------------------------|
| A Systemgefäß | B Temperiermantel |
| C Reaktionsmedium | D Mikroliter-Luftpumpen |
| E Durchflußküvette | F Schreiber |
| G Nylon-Kapillare | H Gummikappe |
| I Plastikschlauch | |

Nach F. Widmer et al., *Anal. Biochem.* 55 (1973) 282

Zeiten ein Aliquot im Photometer gemessen und automatisch registriert. Ein besonderer Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß man die Aktivität des freilöslichen und des gebundenen Enzyms in ein und derselben Versuchsanordnung bestimmen und daher unmittelbar vergleichen kann.

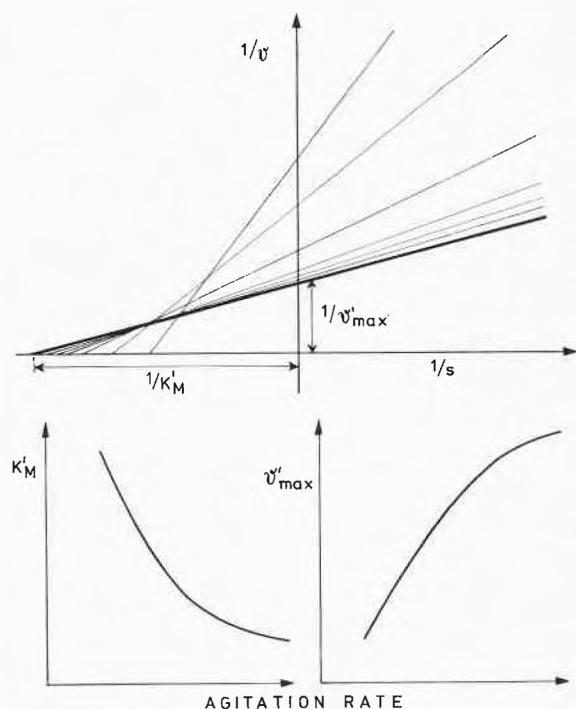


Abb. 17 a bis c. K'_M und v'_{max} als Funktion der Rückgeschwindigkeit (schematisch)

- a) in Abhängigkeit der Enzymkonzentration
b) in Abhängigkeit der Substratkonzentration

Abb. 17 a bis c zeigt allgemeine Aspekte dieses Vergleiches. Es soll betont werden, daß es sich hier nur um die schematische Darstellung von Funktionen handelt, von denen der Einzelfall mehr oder weniger stark abweichen kann. Die Darstellung ist ein Versuch, aus den zahlreichen Einzelpublikationen leicht verständliche Prinzipien zu formulieren.

Im Schemadiagramm der Abb. 17 a sind reziproke Reaktionsgeschwindigkeiten gegen reziproke Konzentrationen aufgetragen; die zugrunde liegende Funktion nach Lineweaver und Burk ist aus der Homogenkinetik des freien Enzyms durch Linearisierung der Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Substratkonzentration (Michaelis-Menten-Gleichung) abgeleitet. Der Abszissenschnittpunkt definiert reziproke scheinbare Affinitäten des Substrates zum Enzym (scheinbare Michaelis-Konstante der Homogenkinetik); der Ordinatenschnittpunkt reziproke Maximalgeschwindigkeiten. In der Homogenkinetik führt diese Auftragung für ein gegebenes Enzym im allgemeinen zu eindeutigen Konstanten, hier verdeutlicht durch die stark gezogene Gerade. Für immobilisierte Enzyme sind diese Konstanten zuzüglich von der Matrix, vom Bindungsverfahren, für

ein gegebenes Trägerenzym jedoch besonders von hydrodynamischen Parametern abhängig: jede der dünn gezogenen Geraden entspricht z. B. einer bestimmten Rührgeschwindigkeit. Die gegen die Ordinatenachse konvergierenden, steiler werdenden Geraden entsprechen geringer Rührgeschwindigkeit, die gegen die stark gezogene, dem löslichen Enzym entsprechende Gerade konvergierenden Linien, hohen Rührgeschwindigkeiten. Der physikalische Hintergrund ist die Abnahme der Nernst'schen Diffusionsschicht mit zunehmender Rührgeschwindigkeit. Diese vereinfachte Darstellung berücksichtigt nicht Transportphänomene im Mikroenvironment.

In den Kurven der Abb. 17 b und c sind die nach Lineweaver und Burk (Abb. 17 a) ermittelten Abhängigkeiten dieser kinetischen Konstanten von hydrodynamischen Parametern schematisch wiedergegeben. Abb. 17 b zeigt die Abhängigkeit der scheinbaren Michaelis-Konstante von der Rührgeschwindigkeit. Ein inverser Kurvenverlauf ist für die Maximalgeschwindigkeit zu erwarten, wie aus den Schnittpunkten der Kurvenscharen mit den Ordinatenabschnitten in der Abb. 17 a zu entnehmen ist. Bei niedrigen Rührgeschwindigkeiten beobachtet man im allgemeinen eine lineare Abhängigkeit. Die Neigungswinkel der linearen Abschnitte sind Charakteristika für die Matrix und das Bindungsverfahren und können Hinweise für die Entwicklung des Reaktors geben.

Die Affinität des Substrates zum immobilisierten Enzym muß nicht notwendigerweise – wie hier dargestellt – kleiner sein als für das lösliche Enzym. So können Ladungszentren der Matrix durch Einflüsse auf das Ionenmilieu in Ausnahmefällen höhere Substratkonzentrationen in der Nähe des gebundenen Enzyms bewirken; dadurch werden höhere scheinbare Affinitätskonstanten und Maximalgeschwindigkeiten vorgetäuscht. Der vorgegebene Rahmen erlaubt keine detaillierten Ausführungen, so daß wir uns auf diese Hinweise zur kinetischen Problematik beschränken müssen.

Anwendung von Trägerenzymen

Groß ist die Zahl der Versuche, Enzym-katalysierbare Reaktionen mit immobilisierten Enzymen praktikabel und wirtschaftlich zu gestalten. Ihre Aufzählung oder gar Wertung ist hier nicht möglich. Wir wollen uns daher auf den Versuch beschränken, einige Wegweiser zu dem nach dem Stand der Technik Möglichen zu geben.

Anwendungstechnische Versuche mit immobilisierten Enzymen kann man in zwei Gruppen einteilen: die einen betreffen das Gebiet der Analytik, insbesondere die automatisierbare Serienanalytik, die anderen präparative Verfahren. Die Forderungen an die Methodik sind hier grundverschieden. Während beiden gemeinsam die Forderung nach möglichst vollständigem Produktumsatz in möglichst kurzer Zeit gilt, ist im Fall des technologischen Prozesses die hohe Volumenausbeute eine Voraussetzung der Wirtschaftlichkeit; im analytischen Prozeß spielt das eine untergeordnete Rolle.

Im analytischen Prozeß ist das Enzym im allgemeinen im beträchtlichen Überschuß, die Reaktionsgeschwindigkeit ist von seiten des Enzyms her nicht limitiert; wir befinden uns im Gebiet der linearen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Enzymkonzentration (Abb. 18a).

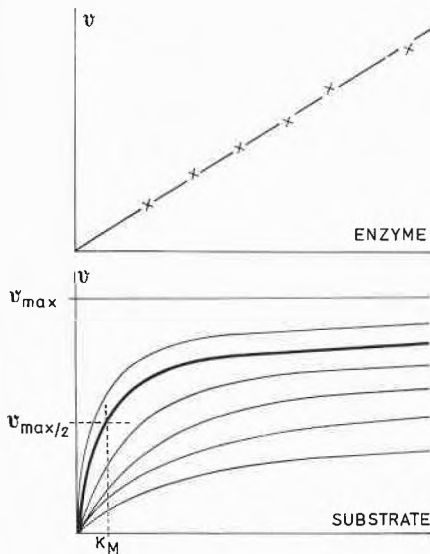


Abb. 18 a und b. Die Reaktionsgeschwindigkeit Enzym-katalysierter Reaktoren (schematisch)

Im technologischen Prozeß wird im allgemeinen unter Substratsättigung gearbeitet, und eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Steigerung der Katalysatormenge kann nur in den Grenzen der Wirtschaftlichkeit erreicht werden. Abb. 18b zeigt idealisierte Kurvenscharen für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratmenge. Die einzelnen Kurven gelten für verschiedene Enzymmengen. Wenn man auch im technologischen Prozeß im allgemeinen nicht bei Maximalgeschwindigkeit arbeiten kann, wird man doch bestrebt sein, diese Bedingungen durch Optimierung des Reaktors zu erreichen.

Jedes Verfahren mit immobilisierten Enzymen steht in Konkurrenz mit demselben Verfahren auf der Basis des frei löslichen Enzyms.

Bei analytischen Verfahren arbeitet man unter Enzymüberschuß. Das System ist dadurch im allgemeinen unempfindlich gegenüber Produkt- bzw. Substrathemmung. Darüber hinaus ist man meist gezwungen, mit hochgereinigten, also teuren Enzymen zu arbeiten (der Handelswert eines Enzyms wird im allgemeinen wesentlich stärker von seinem Reinheitsgrad als von seinem Rohstoff bestimmt). Beim Einmal-Test mit dem löslichen Enzym geht dieses verloren. Analytische Reaktoren mit immobilisierten Enzymen (z. B. in Analysenautomaten) könnten daher im Prinzip zu einer Alternative zum löslichen Enzym werden. Enzymreaktoren bei präparativen Prozessen befinden sich gegenüber dem löslichen Enzym in einer ungünstigeren Vergleichssitua-

tion. Hier wird im Prinzip bei Substratüberschuß gearbeitet; Produkt- oder Substrathemmung des Enzyms sind daher oft ein Problem. Beim Verfahren mit dem löslichen Enzym geht dieses zwar im Batch-Ansatz ebenfalls verloren, durch die Möglichkeit der Verwendung von Rohenzymen erspart man sich jedoch die meist kostenentscheidende Anreicherung zum Reinenzym. Immobilisierte Enzyme werden daher insbesondere für Analysenautomaten immer interessanter.

Dies soll am Beispiel der Blutzuckerbestimmung, einer im klinischen Labor durchgeführten Serienbestimmung von hohem diagnostischen Stellenwert, gezeigt werden. Die Konzentration der Glucose im Blut ist etwa 0,1%, also etwa $5 \cdot 10^{-3}$ M. Die der Bestimmung zugrunde liegende Reaktion wird vom Enzym Glucose-Oxidase katalysiert, wobei das entstehende H_2O_2 mit Katalase zerersetzt wird. Das komplette Reaktionsschema zeigt Abb. 19.

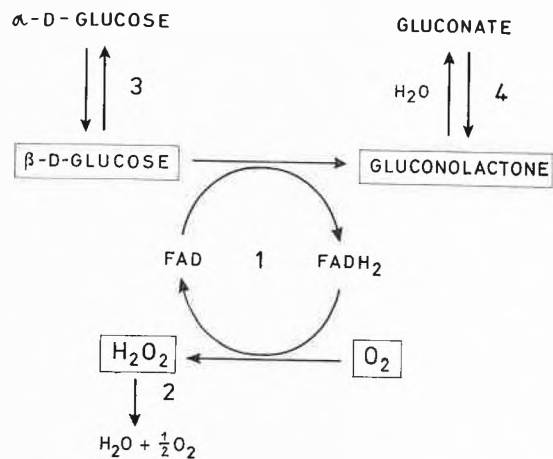


Abb. 19. Enzymatische Reaktionen bei der Glucose-Oxidation. 1 Glucose-Oxidase, 2 Katalase, 3 Mutarotase, 4 Lactonase

Auf dieser Basis wurde in unserem Laboratorium ein neuartiges Prinzip, das sogenannte «Permanentsystem», entwickelt⁴⁰ (Abb. 20): in einem kreisenden System befindet sich ein Vorratsgefäß für Puffer, der mit Luft gesättigt wird, ein Probenapplikator, der – ohne Unterbrechung der Strömungsgeschwindigkeit – die zu untersuchende Glucose-Probe aufnimmt. Beim Passieren der mit immobilisierter Glucose-Oxidase gefüllten Säule wird bei der Oxidation von Glucose Sauerstoff verbraucht und dieser Verlust mit einer Elektrode gemessen. Mit einem solchen analytischen Reaktor konnten mit einer Aktivität von 6 U Glucose-Oxidase 10000 Bestimmungen durchgeführt werden; dieselbe Aktivität ist nach dem herkömmlichen Küvettest für eine einzige Bestimmung erforderlich. Es ist verständlich, daß dieses Verfahrensprinzip nicht auf die Messung von Glucosekonzentrationen beschränkt ist. Bleibt man beim Meßprinzip der O_2 -Elektrode, so kann man alle Sauerstoffumsetzenden Reaktionen messen, sofern man geeignete Oxidasen immobilisiert hat.

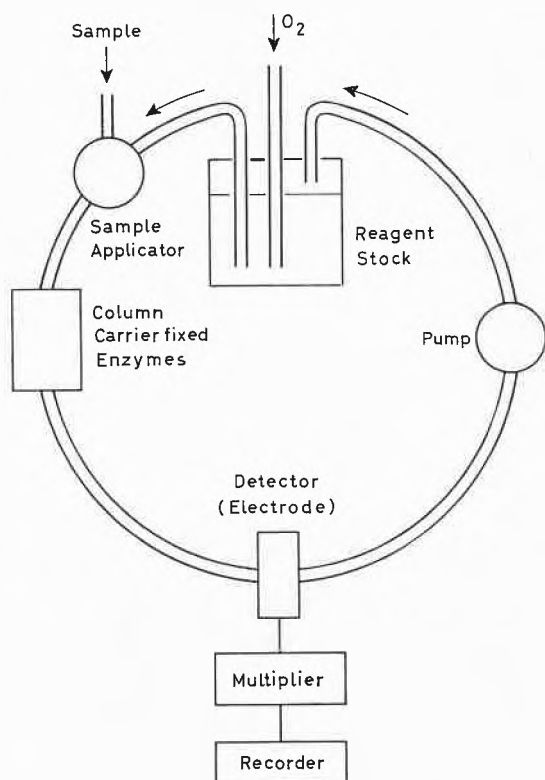


Abb. 20. Enzymreaktoren in Analysenautomaten. Fließdiagramm des Permanentensystems

Während hier beim Permanentensystem eine mit Granulat gefüllte Säule zum Einsatz kommt, sind für die bekannten Auto-Analyser-Systeme schlauchartige, oberflächlich mit Enzymen besetzte Reaktoren besser geeignet. Abb. 21 zeigt das Fließdiagramm für die Substratbestimmung in einem solchen System: die Schlauchpumpe fördert bestimmte Mengen von Verdünnungslösung (im einfachsten Fall Wasser) und die zu bestimmende Probe vom Probenappikator. Nach Einstellung einer homogenen Mischung werden die niedermolekularen Bestandteile zur Vermessung abdialysiert. Auf der Gegenseite der Dialyse dient ein Reagensgemisch, das alle Komponenten bis auf die Enzyme enthält, als Aufnahme Flüssigkeit für die durch die Membran diffundierenden Substratmoleküle, im vorliegenden Fall also für Glucose.

Nach Zumischen der Enzyme findet in einem Heizbad die Umsetzung statt. Die Extinktion der Indikatorkomponenten wird in einer Durchflußzelle im Photometer gemessen und auf einem Schreiber aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgt über einen Standard. Arbeitet man bei diesem Analysensystem mit trägergebundenen Enzymen, so entfallen die strichliert gezeichneten Bestandteile des Fließschemas; dafür befindet sich an der Stelle der Mischschlange der vorerwähnte Schlauchreaktor (SR).

Die analytischen Möglichkeiten mit immobilisierten Enzymen sind nicht auf Analysenautomaten beschränkt. So erfährt derzeit die Entwicklung von ionenselektiven Elektroden durch Kombination mit (Membran-) immo-

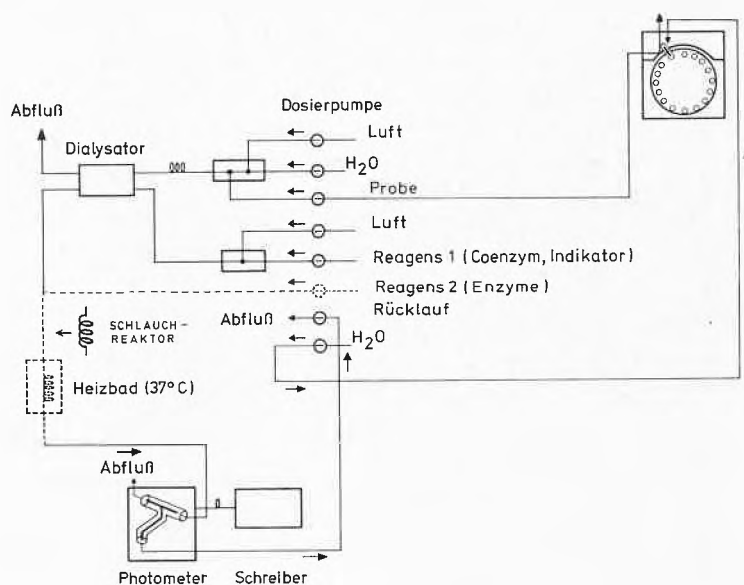


Abb. 21. Auto-Analyser. Fließdiagramm für den Einsatz löslicher und immobilisierter Enzyme

bilisierten Enzymen neue Impulse. Der Anwendungsbereich dieser Elektroden läßt sich nämlich auf die Bestimmung solcher Substrate ausdehnen, die durch Umsatz mit dem fixierten Enzym dasjenige Produkt freisetzen, welches über die Elektrode meßbar ist. Man spricht von Enzymelektroden^{41, 42}.

Zur Lösung bestimmter strukturanalytischer Fragen von Makromolekülen eröffnen immobilisierte Enzyme vermutlich neue Wege. Dazu gehört die Totalhydrolyse von Proteinen zur Aminosäureanalyse mit einem immobilisierten Proteasenmix, wie er kürzlich von Bennett et al.⁴³ vorgeschlagen wurde.

Nun zu Fragen präparativer Anwendungen: So hätte ein auf der Glucose-Oxidase-Reaktion basierender biotechnologischer Prozeß zur Gewinnung von Gluconat unter Umständen wirtschaftliche Bedeutung. Hier steht die Forderung nach hoher Volumenausbeute im Vordergrund. Bei einer z. B. 20prozentigen Glucose-Lösung würde man etwa 200 mal konzentrierter arbeiten als der analytische Reaktor. Das entstehende H_2O_2 führt rasch zur Inaktivierung der Enzyme; man erhält kaum Gluconat-Bildung. In Abb. 22 sind diese Verhältnisse in der untersten Kurve dieser in unserem Laboratorium ermittelten Gluconat-Zeitfunktion wiedergegeben.

Erst die Cofixierung von Katalase, wodurch das H_2O_2 am Ort der Entstehung zersetzt wird, kann eine gewisse Stabilisierung des Enzymes bei befriedigender Gluconat-Bildung erreichen. Ein Trägerenzymverfahren muß hier mit dem heute üblichen mikrobiologischen Verfahren konkurrieren, bei dem die Biomasse bis zu 5 mal wieder verwendet wird; man kann hier und heute noch die Zelle als den rationelleren Bioreaktor betrachten.

Wie kann die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrensschrittes mit einem immobilisierten Enzym vor der Entwicklung des Reaktors abgeschätzt werden?

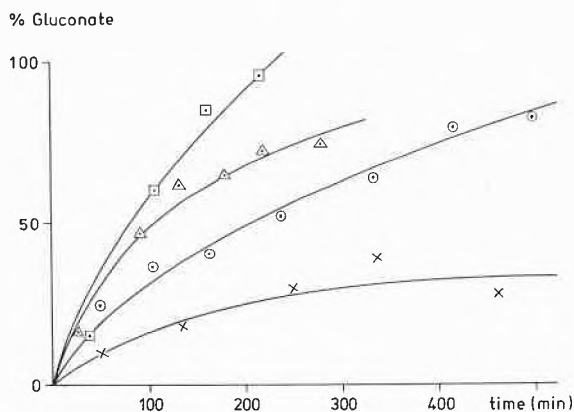


Abb. 22. Glucose-Oxidation durch Enzygel® Glucose-Oxidase/Katalase. Immobilisierte Enzymaktivität in U:

	GOD	KAT
×	73	—
○	73	80 · 10 ³ (gelöst)
△	70	150
□	60	1 · 10 ³

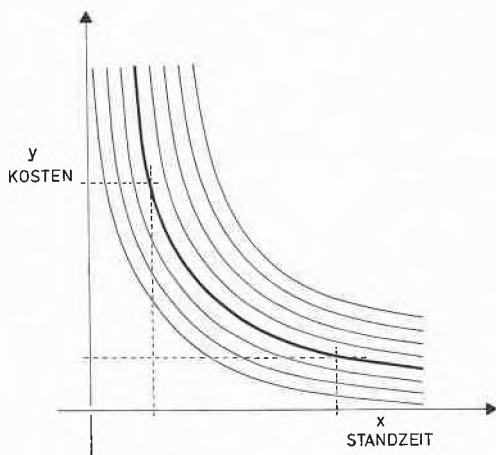


Abb. 23. Wirtschaftlichkeit von Verfahren mit immobilisierten Enzymen. Schematische Kurvenscharen nach

$$y = k \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{x}$$

wobei:

- y die Kosten der enzymkatalysierten Teilreaktion,
- x die Standzeit,
- a die Herstellkosten,
- b den Wirkungsgrad des Biokatalysators und,
- k einen Umrechnungsfaktor bedeuten (Einzelheiten siehe den Text)

Abb. 23 zeigt in Form schematisierter, hyperbolischer Kurvenscharen die allgemeine Abhängigkeit der Kosten dieses Verfahrensschrittes von der Stabilität des Enzymkatalysators. In der zugrunde liegenden Funktion

$$y = k \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{x}$$

bedeuten:

- y die Kosten des enzymkatalysierten Teilschrittes für die pro Katalysatormenge und Zeiteinheit hergestellte Produktmenge,
- x einen Ausdruck für die Stabilität des Katalysators, d.h. eine Standzeit bei kontinuierlichen Verfahren, oder eine Zahl von Einzelansätzen, multipliziert mit der Einsatzzeit bei diskontinuierlichen Verfahren,
- a die Herstellungskosten
- b einen Ausdruck für den Wirkungsgrad des Katalysators. Er wird am besten durch $\frac{u}{K_M} \cdot \tau$ wiedergegeben; hier bedeuten
 - u den Substratumsatz pro Zeit und Reaktorvolumen,
 - K_M die scheinbare Affinitätskonstante und
 - τ die Verweilzeit,
- k ist ein Faktor zur Umrechnung der unterschiedlichen Zahlenwerte auf die gleiche Dimension.

(Der Ansatz enthält die nur sehr bedingt zutreffende Vereinfachung einer konstanten Umsatzgeschwindigkeit, also einer Reaktion nullter Ordnung. Er macht daher keine Aussagen zum Umsetzungsgrad des Substrates, d.h. zur Ausbeute. Verlässliche Daten hierüber sind erst aus Optimierungsexperimenten erhältlich.)

Die Lage der einzelnen Kurven ist durch den Quotienten $\frac{a}{b}$ bestimmt: außenliegende Kurven für teure Matrices oder wenig aktive Biokatalysatoren; innen die Kurven für die umgekehrte Situation. Der wirtschaftlich vertretbare Bereich von y ist bekannt, a und b kann in vielen Fällen geschätzt und in einem Computer-Programm die kompetenten Kurvenscharen ermittelt werden; man kann dann den zugehörigen x-Wert suchen und abschätzen, ob die erforderliche Stabilität realistisch ist. Natürlich gibt es auch andere Ansätze zur Wirtschaftlichkeitsrechnung.

Vor diesem Hintergrund scheinen bisher nur wenige der zahlreichen Laborexperimente mit immobilisierten Enzymen einer wirtschaftlichen Prüfung standzuhalten. Ein Anwendungsgebiet scheint sich bei der Hydrolyse niedermolekularer Substrate abzuzeichnen. So hat bei der Racematenspaltung optisch aktiver Verbindungen die hohe Stereospezifität mancher Hydrolasen eine Chance gegenüber chemischen und mikrobiologischen Verfahren, vorausgesetzt, daß man hier nicht zu teure Matrices und Bindungsverfahren entwickelt.

Ein typisches Beispiel ist der Einsatz von N-Acylasen zur stereospezifischen Hydrolyse racemischer N-Acyl-Aminosäuren: die Acylierung (i.a. Acetylierung) am α -Aminostickstoff von Aminosäuren führt zu Substratformen, bei denen durch N-Acylasen selektiv nur L-N-Acylformen hydrolysiert werden. Die Trennung von der unveränderten D-Form erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit. Die Methode, von Chibata zu einem Kreisprozeß entwickelt⁴⁴, zeigt Abb. 24 im Fließschema: der Reaktor ist eine Säule mit dem an DEAE-Cellulose ionogen gebundenen Enzym; ferner ein Aggregat zur Konzentrierung und fraktionierten Kristallisation. N-Acetylformen sind wieder racemisierbar und können dem Prozeß neuerlich zugeführt werden. Ein Nachteil ist die relativ teure Derivatisierung der Aminosäuren.

Eine spezielle N-Acylase ist die Penicillin-Acylase, ein vor allem in *E. coli* induzierbares Enzym: das natürliche Penicillin G wird hydrolytisch zu 6-Aminopenicillansäure (APA) gespalten. Eine Anwendung des Enzyms in immobilisierter Form (s. z. B. 45, 46) zur Herstellung des für synthetische Penicilline wichtigen Zwischenproduktes APA scheint bei einigen Antibiotika-Herstellern in Gang zu kommen.

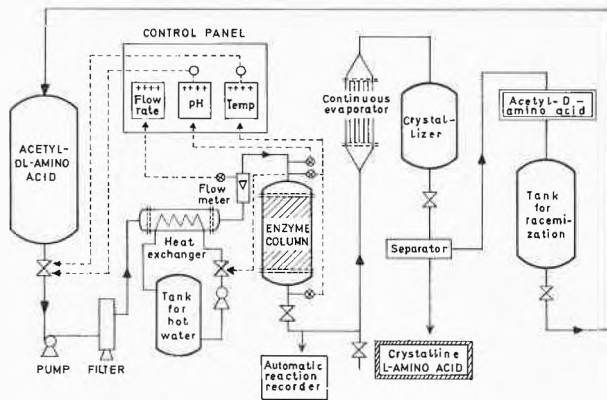


Abb. 24. Fließdiagramm einer kontinuierlichen Produktion von L-Aminosäuren mit immobilisierter N-Acylase (I. Chibata)⁴⁴. Siehe auch: *Ferment. Technol. To Day* 387 (1972)

Eine Technologie, bei der sich der Einsatz von immobilisierten Enzymen offenbar langsam durchsetzt, ist die Erzeugung eines Glucose/Fructose-Sirups aus Stärke, der in der Süßung von flüssigen und festen Nahrungsmitteln eine zunehmende Rolle spielt.

Stärke ist ein Gemisch aus linearen (Amylose) und verzweigten (Amylopektin) α -1,4-Glucanen (Verzweigung: α -1,6-Bindung). Für ihren vollständigen Abbau zu Glucose wird meist ein Gemisch von technischen Glycohydrolasen (Amylasen aus Bakterien, Amyloglucosidasen aus Pilzen) in löslicher Form eingesetzt. Ihre Spezifität zeigt Abb. 25 a. Für diese Stufe scheinen immobilisierte Enzyme nicht wirtschaftlich zu sein; vermutlich sind sie auch zu wenig aktiv, weil das makromolekulare Substrat aus sterischen oder Diffusionsgründen nur schwer an die aktiven Zentren des immobilisierten Enzyms gelangt.

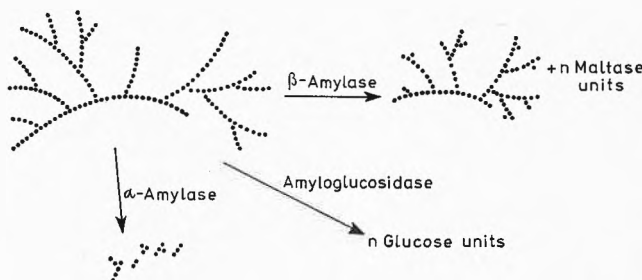


Abb. 25 a. Die Abbauprodukte von Stärke durch α - und β -Amylase sowie durch Amyloglucosidase. Nach W.M. Fogarty et al., *Process Biochem.* 9 (1974) 11

Anders liegt der Fall bei der nachfolgenden enzymatischen Isomerisierung der Glucose, bei der ein etwa äquimolekulares Gleichgewichtsgemisch der epimeren Zucker Glucose und Fructose erreicht wird (Abb. 25 b). Hier scheint der Einsatz immobilisierter Formen gegenüber dem löslichen Enzym wirtschaftliche Vorteile zu bringen. Aus den USA wird über einen kontinuierlichen Prozeß mit an Cellulose-Austauschern gebundener Glucose-Isomerase berichtet, nach dem bereits mehrere hunderttausend Tonnen eines Fructose-Glucose-Sirups produziert wurden, der unter der Bezeichnung «Isomerase» auf dem Markt ist.

Die Anwendungsmöglichkeiten immobilisierter Enzyme soll hier auf diese in der Technik heute bereits realisierten Beispiele begrenzt bleiben; viele einschlägige Übersichten haben inzwischen Prospekte weiterer Verfahren für die Zukunft entworfen^{47, 48, 49}. Die Entwicklung dürfte jedoch bisher nicht wesentlich über das Experiment hinaus gediehen sein. Ihr Stellenwert gegenüber konventioneller Methoden ist daher heute noch schwer abzuschätzen.

Literatur

- 1 *Biotechnol. Bioengng. Symposium* 3 (1973) 15, Interscience Publishers (Division of John Wiley & Sons), New York/London/Sydney/Toronto.
- 2 G. Manecke, *Chimia* 28 (1974) 467.
- 3 R. Axen, J. Porath und S. Ernback, *Nature* (London) 214 (1967) 1302.
- 4 J. Porath, R. Axen und S. Ernback, *Nature* (London) 215 (1967) 1491.
- 5 Pharmacia Fine Chemicals AG (Uppsala, Schweden), Firmenschrift (1974).
- 6 M. A. Mitz und L. J. Summaria, *Nature* (London) 189 (1961) 576.
- 7 G. Kay und E. M. Crook, *Nature* (London) 216 (1967) 514.
- 8 G. Kay, M. D. Lilly, A. K. Sharp und R. J. H. Wilson, *Nature* (London) 217 (1968) 641.
- 9 B. P. Surinov und S. E. Manoilov, *Biokhim.* (Engl. Transl.) 31 (1966) 337.
- 10 S. A. Barker, P. J. Somers und R. Epton, *Carbohydr. Res.* 8 (1968) 491.
- 11 W. M. Ledingham und W. E. Hornby, *Fed. Europ. Biochem. Soc. Lett.* 5 (1969) 118.
- 12 S. A. Barker, P. J. Somers und R. Epton, *Carbohydr. Res.* 9 (1969) 257.
- 13 R. Axen und J. Porath, *Nature* (London) 210 (1966) 367.
- 14 L. Goldstein, M. Pecht, S. Blumenberg, D. Atlas und Y. Levin, *Biochem.* 9 (1970) 2322.

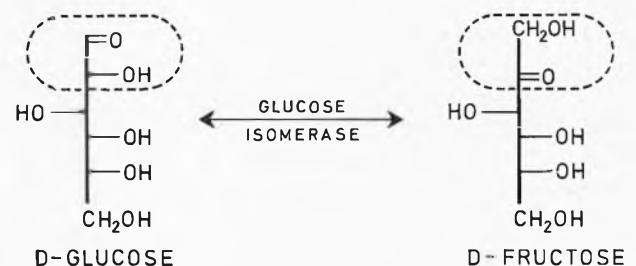


Abb. 25 b. Enzymatische Isomerisierung der Glucose

- 15 H. H. Weetall, *Science* 166 (1969) 615.
 16 H. H. Weetall, *Nature* (London) 223 (1969) 959.
 17 W. E. Hornby und H. Filippusson, *Biochim. Biophys. Acta* 220 (1970) 343.
 18 P. V. Sundaram und W. E. Hornby, *Fed. Europ. Biochem. Soc. Lett.* 10 (1970) 325.
 19 G. Manecke und S. Singer, *Makromol. Chem.* 36 (1959) 119.
 20 G. Manecke und S. Singer, *Makromol. Chem.* 39 (1960) 13.
 21 S. A. Barker, P. J. Somers, R. Epton und J. V. McLaren, *Carbohydr. Res.* 14 (1970) 287.
 22 S. A. Barker und R. Epton, *Process Biochem.* 5 (1970) 14.
 23 Koch-Lights Laboratories Ltd., Colnbrook, Bucks., England, Firmenschrift (1971).
 24 Y. Levin, M. Pecht, L. Goldstein und E. Katchalski, *Biochem.* 3 (1964) 1905.
 25 L. Goldstein, Y. Levin und E. Katchalski, *Biochem.* 3 (1964) 1913.
 26 Deutsche Offenlegungsschrift 2062818, Merck Patent GmbH (1970).
 27 Deutsche Offenlegungsschrift 2008990, Merck Patent GmbH (1970).
 28 Deutsche Offenlegungsschrift 1695662, Roehm GmbH (1967).
 29 Deutsche Offenlegungsschrift 2215687, Bayer AG (1972).
 30 Deutsche Offenlegungsschrift 2215539, Bayer AG (1972).
 31 Deutsche Offenlegungsschrift 2215509, Bayer AG (1972).
 32 Deutsche Offenlegungsschrift 2215512, Bayer AG (1972).
 33 Deutsche Offenlegungsschrift 1935711, Boehringer Mannheim GmbH (1969).
 34 US Pat. 3753861, American Cyanamid Co. (1970).
 35 US Pat. 3791927, American Cyanamid Co. (1971).
 36 US Pat. 3766013, American Cyanamid Co. (1971).
 37 Deutsche Offenlegungsschrift 2326863, US Atomic Energy Commission (1972).
 38 Deutsche Offenlegungsschrift 2112740, Monsanto Co. (1971).
 39 F. Widmer, J. E. Dixon und N. O. Kaplan, *Anal. Biochem.* 55 (1973) 282.
 40 H. U. Bergmeyer und A. Hagen, *Z. anal. Chem.* 261 (1972) 333.
 41 G. G. Guilbault, *Pure & Appl. Chem.* 25 (1971) 727.
 42 H. Nilsson, A.-Ch. Akerlund und K. Mosbach, *Biochim. Biophys. Acta* 320 (1973) 529.
 43 H. P. J. Bennett, D. F. Elliott, P. J. Lowry und C. McMartin, *Biochem. J.* 125 (1971) 80 p.
 44 I. Chibata, *Proceedings of the IVth International Symposium on Food Microb.* 75 (1972).
 45 Deutsche Offenlegungsschrift 2312824, Bayer AG (1974).
 46 Deutsche Offenlegungsschrift 2336829, Beecham Group Ltd. (1972).
 47 US Pat. 3788945, Standard Brands Inc., New York, N.Y. (1974).
 48 O. Zaborsky, *Immobilized Enzymes*, CRC Press (Division of the Chemical Rubber Co.), Cleveland, Ohio (1973).
 49 G. J. H. Melrose, *Rev. Pure & Appl. Chem.* 21 (1971) 83.

Verwendungsmöglichkeiten von PAG-Copolymer-immobilisierten Enzymen in der Stärkeindustrie*

Von V. Krasnobajew und R. Böniger

Givaudan Forschungsgesellschaft AG, Überlandstraße 138, CH-8600 Dübendorf

Summary

An easy way to immobilize enzymes to a copolymer (PAG-carrier) prepared from phenylene diamine and glutaraldehyde is described. The possibility of using immobilized enzymes promises a more efficient, and more economic use of enzymes in processes employed especially by the starch industry. Studies on PAG-immobilized enzymes such as amyloglucosidase, glucose isomerase and glucose-oxidase/catalase are presented here, and their application experiments for the production of glucose, fructose and gluconic acid are described.

1 Einleitung

Die Herstellung von Glucose und Invertzucker sind heute die bedeutendsten industriellen Prozesse, die unter Verwendung von Enzymen durchgeführt werden.

Der Einsatz löslicher Enzyme zur Produktion von Dextrinen und Glucose aus Stärke und zur Isomerisierung von Glucose zu Fructose hat ein starkes Interesse an der Immobilisierung dazu geeigneter Enzyme an Trägermaterialien aufkommen lassen.

Die Verwendung von immobilisierten Enzymen dürfte der Stärkeindustrie bedeutende Vorteile bringen. Zum einen könnten die heute verwendeten «Batch»-Verfahren

durch kontinuierliche ersetzt werden, und zum anderen sollte es möglich sein, die Enzymkosten herunterzusetzen durch Verwendung trägergebundener Enzyme, die über längere Zeit ohne bedeutende Aktivitätsverluste einsatzfähig bleiben. Auch dürften die Reinigungskosten der Produkte geringer sein, zumal praktisch keine Verunreinigung durch Proteine stattfindet.

Daß bis heute nur einige wenige Prozesse mit fixiertem Enzymen in die verschiedenen Industrien Eingang gefunden haben, liegt weitgehend an der Unzulänglichkeit der zur Enzymfixierung verwendeten Trägermaterialien. Besonders zur Herstellung von billigen Produkten wie Glucose und Invertzucker sind die Anforderungen an die trägerfixierten Enzyme außerordentlich hoch.

Unter den allgemeinen Anforderungen an einen industriegerechten Enzymträger können folgende angeführt werden:

1. Billige Herstellung und Aktivierung des Trägermaterials
2. Hohe Proteinbindungskapazität mit hoher Ausbeute an enzymatischer Aktivität (Units/g Träger)
3. Homogene, leicht abfiltrierbare und mechanisch stabile Partikel
4. Stabilität gegen Lösungsmittel und pH-Änderungen
5. Inertheit gegen Mikroorganismen

* Vorgetragen am Symposium über Enzymreaktoren, veranstaltet von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie am 5. Schweizerischen Treffen für Chemie, 10. September 1974 in Basel.

6. Regenerierfähigkeit

7. Toxikologische Unbedenklichkeit

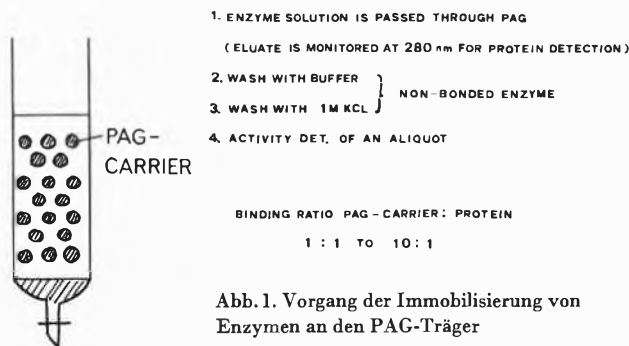
Bis heute kann man sagen, daß kein ideales Trägermaterial existiert, an das wahllos Enzyme fixiert werden können. Auch ist es fraglich, ob je ein solcher Träger gefunden wird, da sowohl jedes Enzym als auch der damit verbundene Prozeß seine Eigenarten haben.

Auf der Suche nach geeigneten Trägermaterialien zur Immobilisierung von Enzymen haben wir ein Polymeres aus Phenylendiamin und Glutaraldehyd hergestellt und seine Eignung zur Fixierung von Enzymen untersucht. Diesen Träger haben wir PAG-Träger (Abkürzung aus Phenylendiamin-Glutaraldehyd) genannt⁶.

Der PAG-Träger weist interessante Eigenschaften auf, die noch nicht in allen Einzelheiten geklärt sind. So erfolgt die Enzymfixierung an PAG ohne vorhergehende Aktivierung, d.h. nach der Herstellung der PAG-Polymerpartikel können diese direkt zur Enzymfixierung verwendet werden. Der PAG-Träger läßt sich mit Nitrit diazotieren. Die Diazotierung hat jedoch keinen signifikanten Einfluß auf die Enzymfixierung. Die Enzymfixierung geschieht am effektivsten durch einfache Filtration der Enzymlösung durch eine mit PAG-Träger gefüllte Kolonne.

In Abb. 1 ist der Vorgang einer Enzymfixierung an PAG-Träger dargestellt.

Man füllt eine kleine Glaskolonne mit einer bestimmten Menge an PAG-Träger, wäscht mit einem Puffer, der für die nachfolgende Enzymfixierung verwendet werden soll, und läßt anschließend die gepufferte Enzymlösung durch die PAG-Säule laufen. Das Eluat wird photospektrometrisch bei der Absorption von 280 nm auf Protein geprüft. Der Anstieg der Absorption im Eluat zeigt, daß Protein durch die Säule läuft und folglich die Kopplungskapazität der PAG-Säule erschöpft ist. Hierauf wird mit Puffer gewaschen und anschließend mit 1 M KCl, um nicht gebundenes Enzym zu entfernen. Das KCl wird wieder mit der Pufferlösung entfernt. Zur Aktivitätsbestimmung wird ein Aliquot der Säule entnommen und dessen Aktivität unter den jeweiligen Bindungen bestimmt. Durch Trocknung der Probe kann man die spezifische Aktivität in Einheiten/g PAG angeben.



Welche Art von Bindung das Enzymprotein mit dem PAG-Träger eingeht, ist noch ungewiß. Da das PAG-Polymer freie Aldehyd-Gruppen aufweist, ist eine Bindung des Enzymproteins an diese möglich. Andererseits

ist eine starke Adsorption von Proteinen an PAG nicht ausgeschlossen. Es ist zu sagen, daß der PAG-Träger sehr hohe Proteinbindungskapazität besitzt und hohe spezifische Enzymaktivitäten mit dieser einfachen Methode erreicht werden.

In Tabelle 1 sind einige PAG-fixierte Enzyme und ihre biologischen Aktivitäten in internationalen Einheiten, die für die Stärkeindustrie von Interesse sind, angegeben. Die spezifischen Aktivitäten (Units/g Träger) der PAG-gebundenen Enzyme hängen von der Partikelgröße des Trägers und von der Enzymquelle ab.

Tabelle 1. PAG-fixierte Enzyme

Enzym	Units/g PAG	Substrat	Produkt
α -Amylase	1000–17 000	Stärke	Dextrine, Maltose
Amyloglucosidase	1000– 6000	Stärke	Glucose
Glucose-isomerase	30– 250	Glucose	Fructose
Glucoseoxidase	100– 1000	Glucose	Gluconsäure und H ₂ O ₂
Katalase	bis 40000	H ₂ O ₂	O ₂ + H ₂ O

Die α -Amylase wird zur Verflüssigung von Stärke und zur Herstellung von Dextrinen verwendet. Mit der Amyloglucosidase wird aus verflüssigter Stärke Glucose hergestellt. Die Glucose kann weiter durch Isomerisation mit der Glucoseisomerase zu Fructose umgewandelt und damit zur Herstellung von Invertzucker verwendet werden. Zur Herstellung von Gluconsäure, geeigneterweise in Verbindung mit der Entfernung von Glucose aus Invertzuckersirup, und damit zur einfacheren Fructosegewinnung, kann Glucoseoxidase eingesetzt werden, wobei eine beigefügte Katalase das entstehende H₂O₂ zersetzt.

Im folgenden sollen die drei letztgenannten Prozesse mit den entsprechenden PAG-fixierten Enzymen dargelegt werden.

2 Herstellung von Glucose aus löslicher Stärke, mit PAG-fixierter Amyloglucosidase

Die heutigen großindustriellen Prozesse zur Herstellung von Glucose werden im Batch-Verfahren mit der löslichen Amyloglucosidase durchgeführt, hierbei wird verflüssigte Stärke bei 60°C bis zu 97% Glucose abgebaut.

Die lösliche Amyloglucosidase ist ein recht billiges Enzym und wird im Tonnenmaßstab verwendet. Damit eine trägergebundene Amyloglucosidase das lösliche Enzym in der Industrie ersetzen kann, muß das fixierte Enzym eindeutige ökonomische und technische Vorteile bieten.

Bei der amerikanischen Firma Corning Glass haben Weetall und Mitarbeiter¹ den Einsatz der Amyloglucosidase, gebunden an Zirkoniumoxid-beschichtetem porösem Glas, wohl am eingehendsten studiert. Weetall gibt folgende Faktoren an, die eine Wirtschaftlichkeit immobilisierter Amyloglucosidase zur Glucoseproduktion ergeben können.

Mit der gebundenen Amyloglucosidase können größere Mengen des Produktes zu geringeren Kosten kontinuierlich hergestellt werden. Die Substratverweilzeit ist günstig. Im herkömmlichen Batch-Verfahren mit löslichem Enzym beträgt die Zeit zur Herstellung von Glucose-sirup mit einem Dextrose-Äquivalent von 95 etwa 75 Stunden, mit Weetalls Reaktionssäule nur 6 Minuten. Durch die kurze Substratverweilzeit gibt es weniger Nebenreaktionen, wie z. B. Bräunung, und damit weniger Reinigungskosten. Die immobilisierte Amyloglucosidase zeigt eine sehr lange Lebenszeit. Die Halbwertszeit des Enzyms bei einer Betriebstemperatur von 45°C wurde auf 2 Jahre errechnet. Weetall rechnet mit einer Betriebszeit von über 3 Halbwertszeiten (5,3 Jahre), falls keine Aktivitätsverluste durch bakterielle Kontamination oder falsche Behandlung eintreten.

Bei Givaudan haben wir das Verhalten der Amyloglucosidase, fixiert an den PAG-Träger, sowie die «Efficiency» des trägergebundenen Enzyms für die Glucoseproduktion untersucht.

Die für unsere Versuche verwendete Amyloglucosidase war ein flüssiges Rohpräparat der Novo Industrie, welches ohne weitere Reinigung zur Immobilisierung eingesetzt wurde.

Das PAG-fixierte Enzym wies eine Aktivität von 2500 Units/g Träger auf, wobei eine Unit diejenige Enzymmenge ist, die aus 1% Stärkelösung (nach Zulkowsky) 1 μ Mol Glucose per min freisetzt, bei einem pH von 4,6 und 45°C. Zunächst wurden einige Parameter des trägergebundenen Enzyms bestimmt und mit denen des nativen Enzyms verglichen.

1. Bestimmung des optimalen pH-Bereiches: In Abb. 2 ist die pH-Abhängigkeit der löslichen und der PAG-fixierten Amyloglucosidase dargestellt. Wie man der graphischen Darstellung entnehmen kann, weisen das

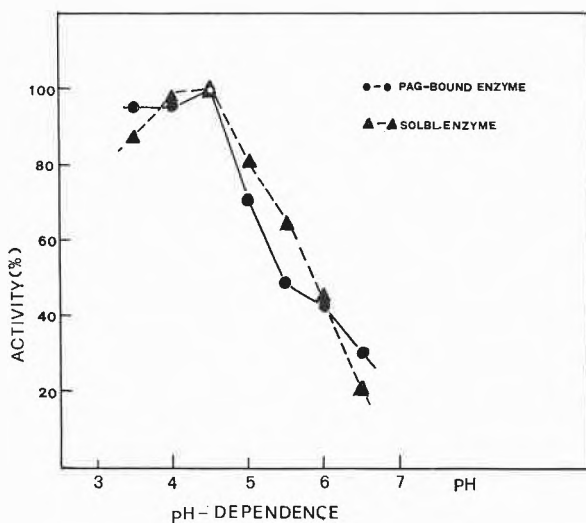


Abb. 2. Abhängigkeit der löslichen und der PAG-gebundenen Amyloglucosidase-Aktivität vom pH-Wert. Bedingungen: 10% lösliche Stärke nach Zulkowsky, Temperatur 45°C. Die Aktivität wurde durch enzymatische Bestimmung der Glucose ermittelt

lösliche und das fixierte Enzym sehr ähnliche pH-Abhängigkeit auf. Ein Maximum der Aktivitäten wird um den pH-Wert von 4,5 beobachtet. Höhere pH-Werte bewirken einen steilen Abfall der Enzymaktivitäten.

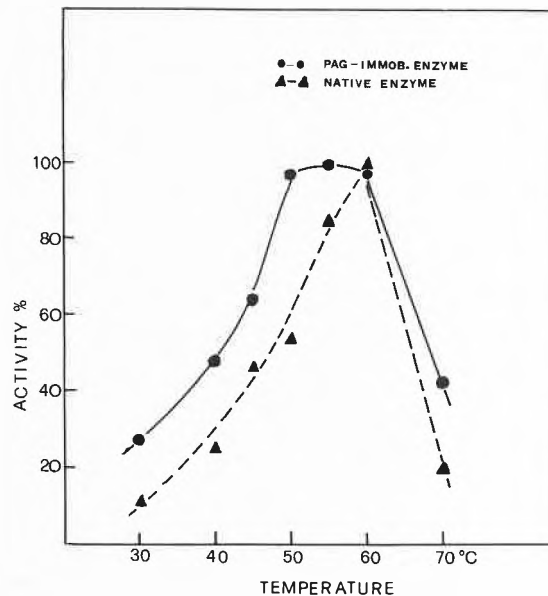


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der löslichen und der PAG-gebundenen Amyloglucosidase-Aktivität. Bedingungen: 10% lösliche Stärke nach Zulkowsky in 16 mM Acetatpuffer pH 4,6

- Bestimmung der optimalen Temperatur: Abb. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der löslichen und der PAG-fixierten Amyloglucosidase. Das lösliche Enzym zeigt ein Aktivitätsmaximum bei 60°C. Das Aktivitätsmaximum des fixierten Enzyms liegt bei 55°C. Zu bemerken ist jedoch, daß die Aktivität des fixierten Enzyms ein breites Reaktionsmaximum zwischen 50° und 60°C aufweist, in diesem Bereich also nur wenig von der Reaktionstemperatur abhängt, im Gegensatz zum löslichen Enzym. Aus Stabilitätsgründen sollte jedoch der Stärkeabbau mit der PAG-fixierten Amyloglucosidase eine Reaktionstemperatur von 50°C nicht übersteigen.
- Optimale Substratkonzentration: Von weiterem Interesse ist die Abhängigkeit der Enzymaktivität von der Substratkonzentration. In Abb. 4 ist die Abhängigkeit der PAG-fixierten Amyloglucosidase von der Konzentration löslicher Stärke dargestellt. Die optimale Substratkonzentration liegt bei 20% (Gew/Gew). Bei der Verwendung von 30prozentiger löslicher Stärke, einer bereits recht viskösen Lösung, ist eine Inhibition der fixierten Amyloglucosidase-Aktivität meßbar.

Den Wirkungsgrad der PAG-fixierten Amyloglucosidase zur Glucoseabspaltung aus löslicher Stärke sowie die Stabilität des trägergebundenen Enzyms haben wir in Reaktionssäulen bei einem kontinuierlichen Betrieb untersucht.

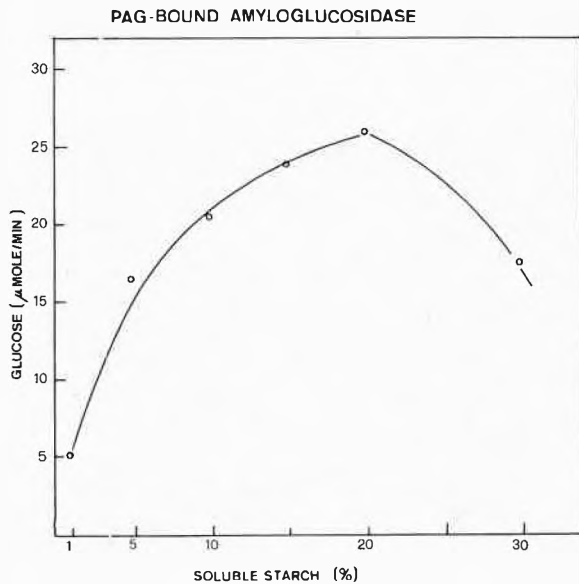


Abb. 4. Abhängigkeit der PAG-gebundenen Amyloglucosidase-Aktivität von der Substratkonzentration. Bedingungen: lösliche Stärke nach Zukolwsky, in 16 mM Acetatpuffer pH 4,6, Temperatur 45°C

In Abb. 5 ist eine simple Betriebsanordnung, wie sie bei uns verwendet wurde, dargestellt. Einfachheitshalber wurde der Betrieb in einer Klimakammer bei 48°C ausgeführt.

Für eine Reaktionskolonne mit 10 cm Durchmesser und 40 cm Höhe wurden etwa 600 g Trägermaterial eingesetzt. Vor der Enzymfixierung wurde der Träger diazotiert, da es sich gezeigt hat, daß der diazotierte Träger bessere Eigenschaften für die Aktivität des Enzyms in der Reaktionsssäule zeigt. Zur Immobilisierung wurden 300 ml der flüssigen Amyloglucosidase verwendet. Nach der Fixierung des Enzyms auf die beschriebene einfache Art zeigte die trägergebundene Amyloglucosidase eine Aktivität von etwa 1000 Units/g Träger.

Die Reaktionsssäule mit einem Trägerbett von 10 × 25 cm wurde im Fallstrombetrieb mit 45- bis 50prozentiger (Gew/Vol) vorhydrolysierte Stärke, auch Glucosesirup genannt, durch eine Kolbenpumpe gespeist. Das Dextrose-Äquivalent (DE) des Glucosesirups war 42; mit Essigsäure/Na-Acetat wurde der pH-Wert auf 4,6 eingestellt. Ein Manometer, angebracht am Kopf der Säule, zeigte den Druck bei dem jeweiligen Substratdurchfluß. Bei einem Durchfluß von etwa 15 Liter/h war der Druck nur 0,13 Atm.

Die jeweils anfallende Glucose im Eluat wurde enzymatisch bestimmt, aber auch mit der Flüssig-Chromatographie-Methode. Als Bezugs-wert für 100% Hydrolyse wurde jeweils eine mit löslichem Enzym

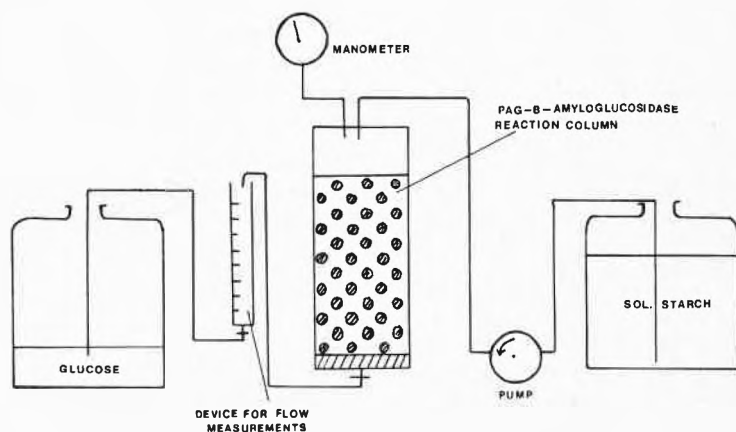


Abb. 5
Einfache Anordnung zur kontinuierlichen Hydrolyse von löslicher Stärke mit Hilfe eines Enzymreaktors

abgebaute Substratprobe angenommen. Hierbei ist zu bemerken, daß die Hydrolyse einen 100prozentigen Wert nie erreicht. Als Grenzwert dürfte 97% angenommen werden.

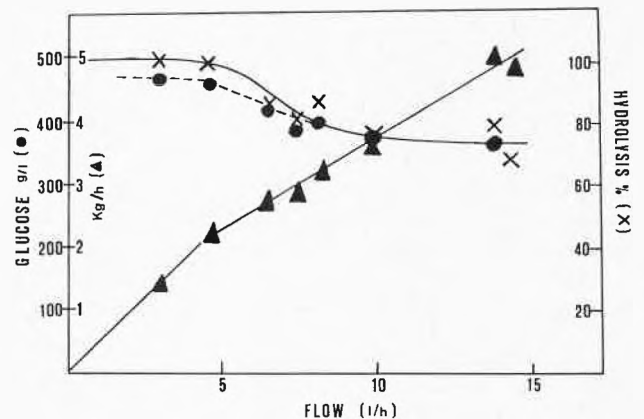


Abb. 6. Stärkehydrolyse und Glucoseproduktion mittels Enzymreaktor in Abhängigkeit von Substratdurchfluß. Bedingungen: Glucosesirup DE 42 (45 bis 50% w/v), 16 mM Acetatpuffer pH 4,6, Temperatur 48°C

In Abb. 6 ist die Glucoseproduktion in Abhängigkeit des Substratdurchflusses dargestellt.

Wie man sieht, war der Abbau zu Glucose bis zu einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa 5 Liter/h annähernd 100%, dann erfolgt eine langsame Abnahme. Interessanterweise bleibt die Hydrolyserate zwischen einem Flow von 10 bis 14 Liter/h ziemlich konstant. Aus technischen Gründen wurden keine höheren Durchflußraten bei dieser Versuchsanordnung getestet.

Wie man zudem sieht, steigt die Glucoseproduktion stetig an. Bei einer bestimmten Durchflußgeschwindigkeit über 15 Liter/h würde dann die Gerade einen Knick nach unten zeigen.

Wir haben auch viel weniger abgebaute Stärke mit dieser Versuchsanlage zu Glucose hydrolysiert. So z. B. Maltrin, eine lösliche Stärke mit einem Dextrose-Äquivalent von 9 bis 10, bei welchem der Glucoseanteil weniger als 1% beträgt. Hierbei haben wir festgestellt, daß die Hydrolysecharakteristika die gleichen bleiben. Die Leistungsfähigkeit der Säule auf die angenommene 100prozentige Hydrolyse, ausgedrückt in ml/h/Trägerbettvolumen, ergibt einen Wert von 1,7.

Immerhin kann man mit dieser kleinen Versuchsanlage beträchtliche Mengen Glucose produzieren. Man kann auch 60 bis 70% Substratkonzentration zur Hydrolyse einsetzen; hierbei sind es bereits ziemlich visköse Lösungen, die in der Säule verflüssigt werden. Beim Abkühlen der Eluate kristallisiert die Glucose massiv aus und kann dann abgeschleudert werden.

Die Stabilität einer solchen Betriebsanordnung haben wir schon mehrmals über eine Zeitdauer von etwa 3 Monaten getestet und haben nach einer anfänglichen, kurzen Abnahme, wie sie meistens mit immobilisierten Enzymen erfolgt, praktisch keinen weiteren Aktivitätsverlust feststellen können. Die PAG-immobilisierte Amyloglucosidase stellt also ein recht aktives System dar. Es ist durchaus denkbar, daß die Industrie in naher Zukunft immobilisierte Amyloglucosidase in Reaktions-säulen zur kontinuierlichen Herstellung von Glucose verwenden wird.

3 Isomerisierung von Glucose zu Fructose

Glucose spielt eine immer wichtigere Rolle in der Stärke-industrie, zumal man einen enzymatischen Prozeß gefunden hat, um aus Glucose durch Isomerisation Fructose herzustellen. Das zu diesem Zweck verwendete Enzym, die Glucose-Isomerase, eigentlich eine Xylose-Isomerase, wird meistens aus *Streptomyces*-Spezies gewonnen.

Stärkeindustrien haben, basierend auf die Glucose-Isomerase, Verfahren entwickelt, mit denen sie den süßen Invertzucker herstellen, woraus auch Fructose isoliert wird. Invertzucker bietet zum Süßen von Getränken, Eiscreme, Dosenfrüchten und Konfekt gewisse Vorteile und wird der Saccharose vorgezogen. Da Invertzucker aus Glucose billiger ist als aus Saccharose, kommt dem Prozeß der enzymatischen Glucose-Isomerisation außerordentliche Bedeutung zu.

In der Industrie geschieht die Glucose-Isomerisierung mit dem ganzen Mycel der Mikroorganismen. Das Enzym ist durch eine Hitzebehandlung an das Zellmaterial fixiert. Wie oft das gleiche Mycel eingesetzt wird, ist nicht bekannt. Die Reaktionsbedingungen bei diesem Prozeß sind etwa 70°C, das pH 6,5 bis 7,5, außerdem werden Cobalt- und Magnesium-Ionen dem Substrat zugefügt, damit das Enzym optimal arbeitet. Die Verweilzeit des Substrates wird mit bis zu 96 Stunden angegeben, wobei bis zu 8% unerwünschte Glucosepolymere entstehen können. Auch dürfte der Einsatz von Zellmaterial zu vermehrt kostspieliger Reinigung des Endproduktes führen.

Mit trägergebundener Glucose-Isomerase hofft man die Schwierigkeiten, die sich bei der Verwendung von Zellmaterial ergeben, teilweise zu umgehen. Verschiedene Forscher haben die isolierte Glucose-Isomerase bereits an Trägermaterialien fixiert^{2,3}. Ob sich diese Präparate zum industriellen Einsatz eignen, wird sich in Zukunft zeigen. Da die Glucose-Isomerase schon von Natur aus recht träge gegenüber Glucose als Substrat ist und das

Gleichgewicht der Isomerisierung bei etwa 50% Fructose liegt, braucht es verhältnismäßig viel Enzym, um in einer vernünftigen Zeit auf diesen Wert zu kommen. Wir haben bei der Immobilisierung von Glucose-Isomerase an PAG-Träger festgestellt, daß sich das Enzym nicht in der Menge, wie z. B. Amyloglucosidase, fixieren läßt und geringere spezifische Aktivitäten (Units/g Träger) ergibt. Die für unsere Experimente verwendete Glucose-Isomerase wurde aus einem Streptomyces isoliert, aus einem Stamm, den Dr. P. Weber bei uns bearbeitet.

Im folgenden sollen einige Charakteristika der freien und gebundenen Glucose-Isomerase angeführt werden.

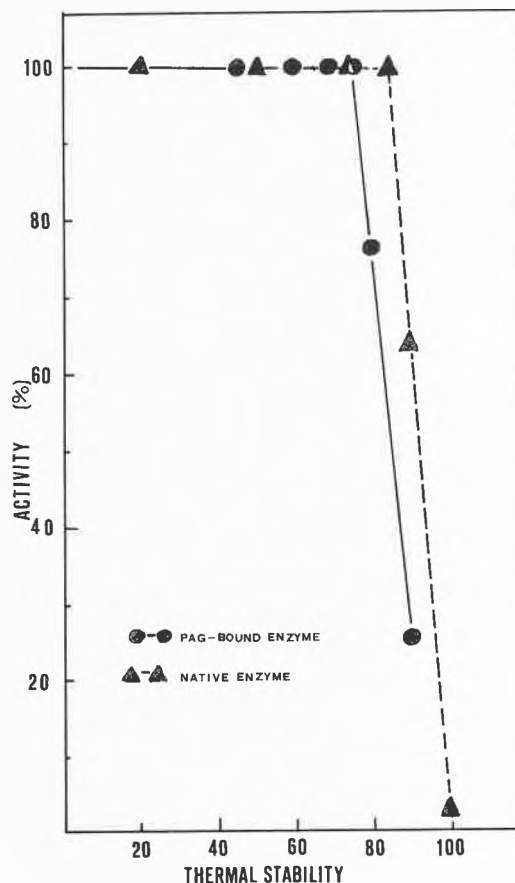


Abb. 7. Hitzebeständigkeit der löslichen und der PAG-gebundenen Glucose-Isomerase. Bedingungen: Phosphatpuffer 0,05 M, pH 7, 2 mM MgSO₄, 1 × 10⁻⁴ M CoCl₂, Inkubationsdauer 2 h

1. Thermostabilität: Abb. 7 zeigt die außerordentliche Hitzestabilität des Enzyms. Sowohl das freie als auch das fixierte Enzym sind noch nach 2 Stunden bei 75°C voll aktiv. Das freie Enzym ist bei Temperaturen über 80°C etwas stabiler als das gebundene.
2. Temperaturoptimum: Abb. 8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Enzymaktivität. Um die Isomerisierungsaktivität des Enzyms auszunutzen, muß man bei recht hohen Temperaturen arbeiten. Interessanterweise zeigt das gebundene Enzym ein Aktivitätsmaximum bei niedrigerer Temperatur als das lösliche

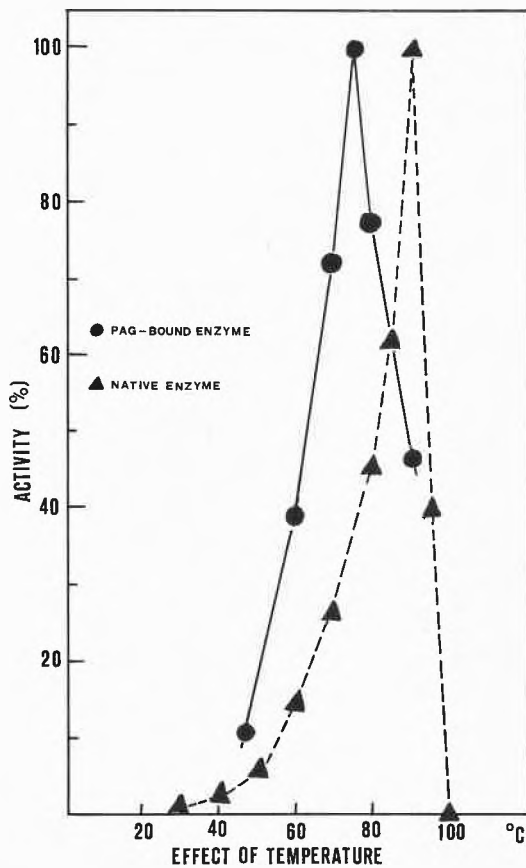


Abb. 8. Aktivität der löslichen und der PAG-gebundenen Glucose-Isomerase in Abhängigkeit der Temperatur. *Bedingungen:* 10% (w/v) Glucose in 0,05 M Phosphatpuffer pH 7, 2 mM $MgSO_4$, 1×10^{-4} M $CoCl_2$

Enzym. Mit dem freien Enzym wird der Isomerisationsprozeß bei etwa 70°C durchgeführt, da höhere Temperaturen zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Mit dem gebundenen Enzym muß man die Glucose-Isomerisierung aus Stabilitätsgründen bei 60 bis 65°C durchführen, also in einem Bereich, bei dem das Enzym nur 40 bis 50% seiner maximalen Aktivität entwickelt.

3. pH-Optimum: Abb. 9 zeigt die pH-Abhängigkeit der löslichen und fixierten Glucose-Isomerase-Aktivität. Wie man aus der graphischen Darstellung ersieht, zeigen das lösliche und das fixierte Enzym ihre optimalen Aktivitäten bei recht hohen pH-Werten, wobei das Aktivitätsmaximum des gebundenen Enzyms um etwa 1 pH-Einheit höher liegt als dasjenige des löslichen Enzyms. Solche pH-Verschiebungen werden häufig bei immobilisierten Enzymen beobachtet und erklären sich aus der Mikro-Umgebung des fixierten Enzyms, verursacht durch funktionelle Gruppen des Trägermaterials. Die enzymatische Glucose-Isomerisierung wird jedoch wegen Nebenproduktbildung nicht über einem pH-Wert von 7,5 durchgeführt.
4. Substratkonzentration: Abb. 10 zeigt die Aktivität der PAG-fixierten Glucose-Isomerase in Abhängigkeit der Glucosekonzentration. Wie man aus der

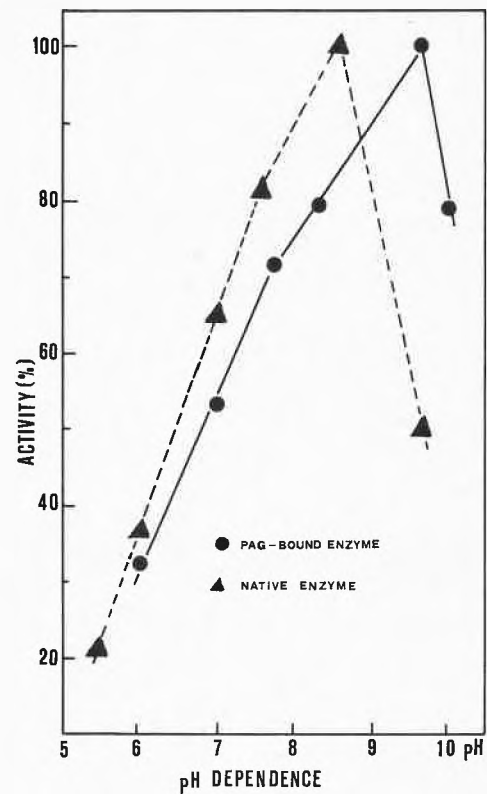


Abb. 9. Abhängigkeit der löslichen und der PAG-gebundenen Glucose-Isomerase-Aktivität vom pH-Wert. *Bedingungen:* 10% (w/v) Glucose in 0,05 M Pufferlösung mit entsprechendem pH, 2 mM $MgSO_4$, 1×10^{-4} M $CoCl_2$, Temperatur 60°C

graphischen Darstellung entnehmen kann, zeigt das immobilisierte Enzym recht hohe Substratsättigung. Oberhalb 30% Glucose tritt eine leichte Substrathemmung der Enzymaktivität ein. Praktisch das

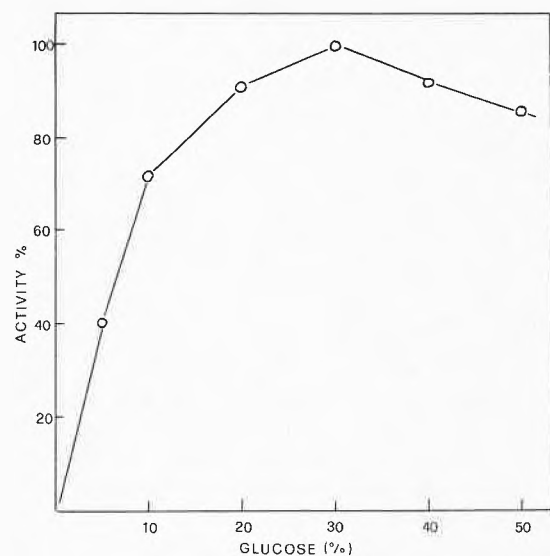


Abb. 10. Aktivität der PAG-gebundenen Glucose-Isomerase in Abhängigkeit der Glucosekonzentration. *Bedingungen:* Glucose in 0,05 M Phosphatpuffer pH 7, 2 mM $MgSO_4$, 1×10^{-4} M $CoCl_2$, Temperatur 60°C

gleiche wurde mit der löslichen Glucose-Isomerase beobachtet. Man kann also die Glucose-Isomerisierung bei hohen Glucosekonzentrationen durchführen, was für industrielle Prozesse von Vorteil ist.

5. Reaktionskonstante: Sowohl die lösliche als auch die PAG-gebundene Glucose-Isomerase folgen der Michaelis-Menten-Kinetik. Das K_m für die lösliche Glucose-Isomerase wurde als 0,4 Mol/l bestimmt. Die scheinbare Reaktionskonstante für das PAG-gebundene Enzym liegt etwas höher und beträgt im Durchschnitt 0,6 Mol/l. Die etwas höhere Substratsättigung des gebundenen Enzyms kann auf die Hinderung des Trägermaterials gegenüber dem Substrat beruhen und wird recht häufig bei immobilisierten Enzymen beobachtet.
6. Stabilität: Wie steht es mit der Stabilität der PAG-fixierten Glucose-Isomerase? Diese Frage haben wir mit einer Reaktionskolonne untersucht.

Als Trägermaterial wurden 240 g PAG-beschichtetes Cellit verwendet. Nach der Enzymfixierung wies das Trägermaterial eine Aktivität von 35 U/g auf. Die Reaktions säule wurde in einem kontinuierlichen Betrieb bei folgenden Reaktionsbedingungen getestet:

Substrat: 10% Glucose in 0,05 M Tris-Maleatpuffer pH 7,0;
 1×10^{-4} M CoCl_2 ; 0,01 M MgSO_4

Temperatur: 59 bis 60 °C

Durchflußgeschwindigkeit: 350 ml/h

Die im Eluat anfallende Fructose wurde durch Messung der optischen Drehung bestimmt.

In Abb. 11 ist der Betriebsverlauf über 47 Tage dargestellt. In den ersten zwei Tagen kontinuierlichen Betriebes enthielt das Eluat 47% Fructose. Dann erfolgte eine drastische Abnahme der Enzymaktivität, die sich jedoch auf etwa 50% der Ausgangsaktivität stabilisierte und sich über die gemessene Zeitdauer kaum veränderte. Diese Charakteristik haben wir mit weiteren Reaktionssäulen bestätigen können. Ob der anfängliche Aktivitätsabfall auf das Ablösen des Enzyms vom Träger oder auf der Inaktivierung gewisser gebundener Enzymmoleküle beruht, bleibt vorerst ungeklärt.

Auch die Verwendung von immobilisierter Glucose-Isomerase in Reaktionssäulen zur Herstellung von Invert-

zucker oder Fructose hat den großen Vorteil gegenüber dem Batch-Verfahren mit Mycel, daß kontinuierlich gearbeitet werden kann. Zudem ist die Verweilzeit des Substrates und Produktes bei der ungünstig hohen Temperatur beträchtlich erniedrigt, was zu geringerer Nebenproduktbildung führt.

4 Glucoseoxidase/Katalase-Enzymsystem zur Herstellung von Gluconsäure

Gluconsäure wird heute in der Industrie auf dem fermentativen Weg hergestellt. In letzter Zeit haben verschiedene Forscher^{4,5} über die enzymatische Oxidation von Glucose zu Gluconsäure mit Hilfe immobilisierter Glucoseoxidase berichtet.

Eine potentielle Anwendungsmöglichkeit immobilisierter Glucoseoxidase liegt vor allem in der Abtrennung von Fructose, indem die vorhandene Glucose zu Gluconsäure oxidiert wird und dann leicht durch Ionenaustauscher entfernt werden kann.

Mit der teuren Glucoseoxidase ist dieser Prozeß nur ökonomisch denkbar, falls geeignete immobilisierte Glucoseoxidase-Präparate gefunden werden. Bei der enzymatischen Oxidation von Glucose in obligater Präsenz entsteht neben Gluconat Wasserstoffperoxid, welches das Enzym inaktiviert. Zur nötigen Zersetzung von H_2O_2 kann man Katalase verwenden, die man der Glucoseoxidase zumischt. Besonders in einem kontinuierlichen Prozeß mit fixierter Glucoseoxidase ist es erwünscht, das entstehende H_2O_2 wieder in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen, um den schnell verbrauchten Sauerstoff dem System wieder zuzuführen. Vor allem in einer Reaktionssäule würde die enzymatische Oxidation nur im oberen Teil der Säule stattfinden, da im unteren Teil anaerobe Verhältnisse auftreten würden.

Den Einsatz des Glucoseoxidase/Katalase-Enzymsystems, gebunden an Träger, kann man sich auf zwei Arten vorstellen: einmal in einem Batch-Verfahren oder in einer Reaktionssäule (Abb. 12).

- a) Im Batch-Verfahren wird die Glucose-haltige Lösung im Beisein von immobilisierter Glucoseoxidase/Katalase unter Belüftung in einem Reaktionsgefäß, an das ein pH-Stat angeschlossen ist, inkubiert. Die Belüftung sorgt gleichzeitig für die Umwälzung

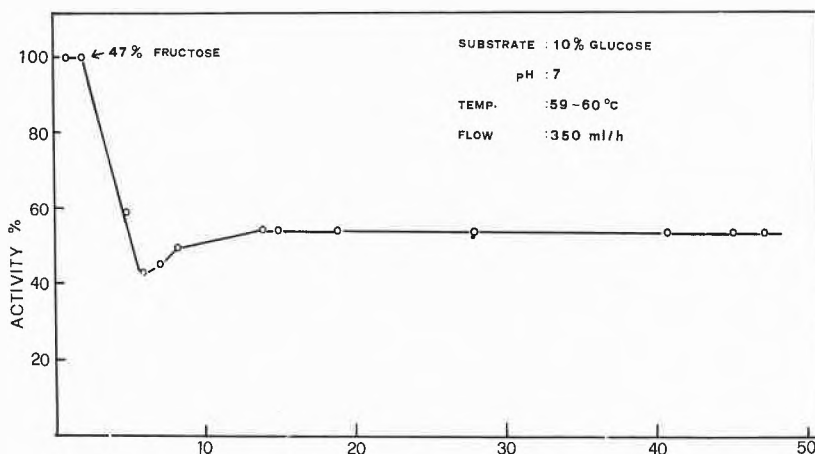


Abb. 11

Stabilität der PAG-gebundenen Glucose-Isomerase in einer Reaktorsäule bei kontinuierlichem Betrieb. Bedingungen: 10% (w/v) Glucose in 0,05 M Tris-Maleatpuffer pH 7,0, 0,01 M MgSO_4 , 1×10^{-4} M CoCl_2 , Temperatur 59 bis 60 °C. Die Isomerisierung von Glucose (= Fructose) wurde mit Hilfe der optischen Drehung bestimmt

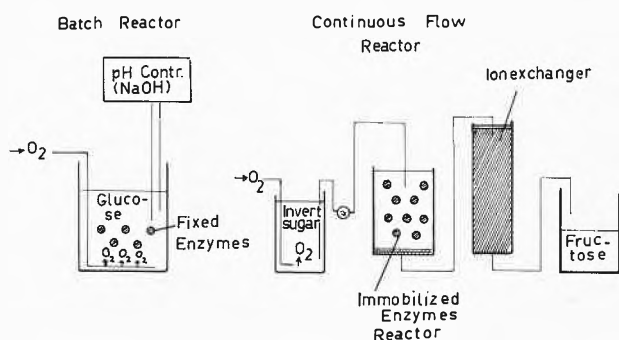


Abb.12. Schematische Darstellung der Oxidation von Glucose mit Hilfe von immobilisierter Glucoseoxidase/Katalase in einem «Batch-Verfahren» und in einem kontinuierlichen Verfahren

der fixierten Enzympartikel. Die entstehende Gluconsäure wird automatisch mit NaOH neutralisiert. Nach beendeter Reaktion kann die Lösung vom fixierten Enzym abfiltriert und die Gluconsäure durch einen Ionenaustauscher entfernt werden. Das trägergebundene Enzymgemisch kann erneut im Batch-Reaktor für die nächste Charge eingesetzt werden. Die verbleibende Fructose kann nach Einengung der Lösung auskristallisiert werden.

- b) In einem kontinuierlichen Verfahren können Glucose-haltige Gemische, angereichert mit Sauerstoff, durch eine Reaktionskolonne, die fixierte Glucoseoxidase/Katalase enthält, gepumpt werden. Durch Regulierung des Durchflusses kann die Oxidationsrate der Glucose optimal eingestellt werden. Das Eluat wird mit Hilfe eines Ionenaustauschers von Gluconsäure befreit. Ist die Umwandlung Glucose zu Gluconsäure nicht vollständig, so kann eine Rezyklisierung vorgenommen oder eine weitere Reaktionsssäule nach Belüftung des Eluats zwischengeschaltet werden.

Wir haben das PAG-gebundene Glucoseoxidase/Katalase-System sowohl in Reaktionssäulen als auch im Batch-Verfahren getestet. Die Resultate deuten darauf hin, daß das Batch-Verfahren für die Glucoseoxidation günstiger ist, wahrscheinlich, weil in diesem Prozeß eine bessere Sauerstoffsättigung des Systems erreicht wird.

Im folgenden soll das Verfahren des PAG-fixierten Glucoseoxidase/Katalase-Enzymsystems beschrieben werden.

Zur Immobilisierung wurde ein Glucoseoxidase-Präparat aus *Aspergillus niger* der Firma Merck verwendet. Das Präparat zeigte eine Glucoseoxidase-Aktivität von 10 U/mg und eine Katalase-Aktivität von etwa 350 U/mg. Das PAG-fixierte Enzymssystem wies eine Glucoseoxidase-Aktivität von 600 U/g PAG auf, gemessen durch fortlaufende Titration der entstehenden Gluconsäure. Die Katalase-Aktivität betrug 20000 U/g PAG, iodometrisch gemessen. Beide Enzymaktivitäten wurden bei Raumtemperatur bestimmt. Zusätzliche Fixierung von Katalase zeigte keinen Einfluß auf die Glucoseoxidase-Aktivität.

1. Bestimmung des Temperaturoptimums: In Abb.13 ist die Temperaturabhängigkeit der löslichen und der PAG-fixierten Glucoseoxidase/Katalase graphisch dargestellt. Interessanterweise sind die Temperaturoptima der löslichen und der PAG-fixierten Enzym-

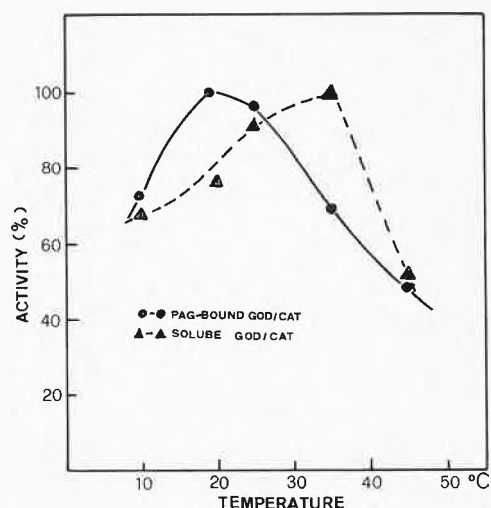


Abb.13. Einfluß der Temperatur auf die lösliche und PAG-gebundene GOD/Kat-Aktivität. Bedingungen: 1% Glucoselösung wurde mit Sauerstoff belüftet; die entstehende Gluconsäure wurde durch pH-Stat (pH-Konstanz auf pH 6,5) mit Natronlauge titriert

aktivitäten recht verschieden. So zeigt das lösliche Enzymgemisch ein Reaktionsmaximum bei 35 °C, während das fixierte Enzymsystem seine maximale Aktivität etwa 15 °C tiefer entwickelt, nämlich bei 20 °C. Für den angeführten Unterschied könnte eine unzureichende Sauerstoffsättigung in der Mikro-Umgebung der fixierten Enzyme bei höherer Temperatur verantwortlich sein.

2. pH-Abhängigkeit: Abb. 14 zeigt die pH-Abhängigkeit der löslichen und der PAG-gebundenen Glucoseoxidase/Katalase. Wie man aus der graphischen Darstellung ersieht, sind die pH-Optima für beide Präparate die gleichen und liegen bei pH 5.
3. Verwendung von Luft oder reinem Sauerstoff: Es zeigt sich, daß die Verwendung von Luft im Gegensatz zu Sauerstoff bei der Belüftung der Glucose einen merklichen Einfluß auf die Enzymaktivität ausübt. – In Abb.15 sind die jeweiligen Reaktionskonstanten graphisch dargestellt. Bei der Belüftung mit Sauerstoff läuft die Oxidation beträchtlich schneller ab als mit Luft. In beiden Fällen ist die Reaktionskonstante der fixierten Enzyme um einen Faktor 2 kleiner als diejenige der löslichen Enzyme. Dieser Befund könnte den Einfluß der Katalase, gebunden in der unmittelbaren Nähe der Glucoseoxidase, und damit eine bessere Sauerstoffauswertung des Systems andeuten.
4. Stabilität des fixierten Enzymsystems: Im feuchten Zustand läßt sich das PAG-fixierte Glucoseoxidase/Katalase-Enzymssystem bei 4 °C über Monate ohne Aktivitätsverlust aufbewahren. Auch scheint das fixierte Enzymssystem bisher ohne merklichen Aktivitätsverlust zu arbeiten, wenn es wiederholt im Batch-Verfahren eingesetzt wird. In einem kontinuierlichen Prozeß wurde die Stabilität bisher nicht über längere Zeitdauer geprüft. – In Abb.16 sind die

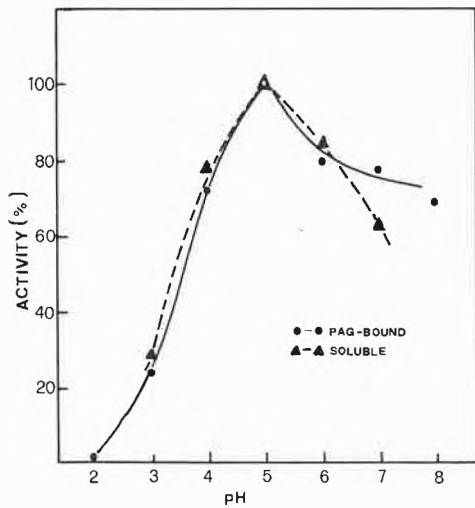


Abb. 14. Einfluß des pH-Wertes auf die lösliche und PAG-gebundene GOD/Kat-Aktivität. Bedingungen: 1% Glucoselösung, Temperatur 22°C, Belüftung mit Sauerstoff. Die entsprechenden pH-Werte wurden mittels pH-Stat konstant gehalten durch Titration mit Natronlauge

Resultate des fixierten Enzymsystems bei wiederholtem Gebrauch im Batch-Verfahren graphisch dargestellt. – Es wurden 250 mg des PAG-fixierten Enzymsystems in jeweils 20 ml einer 20prozentigen Glucoselösung verwendet. Bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Sauerstoff durchblasen. Ein pH-Stat sorgte für das Konstantbleiben des pH-Wertes auf 6. In der graphischen Darstellung sieht man zwar eine Streuung in der Gluconsäureproduktion bei den einzelnen Ansätzen, doch bleibt die Enzymaktivität im ganzen gesehen konstant. Umgerechnet auf 1 g trägerfixierte Enzyme werden durchschnittlich 560 μ Mol Glucose per min umgesetzt. Es ist durchaus denkbar, daß in Zukunft die fixierte Glucoseoxidase nicht nur für analytische Zwecke verwendet wird, sondern in Verbindung mit der Katalase auch industriell zur Gluconsäureherstellung ihren Einsatz finden könnte.

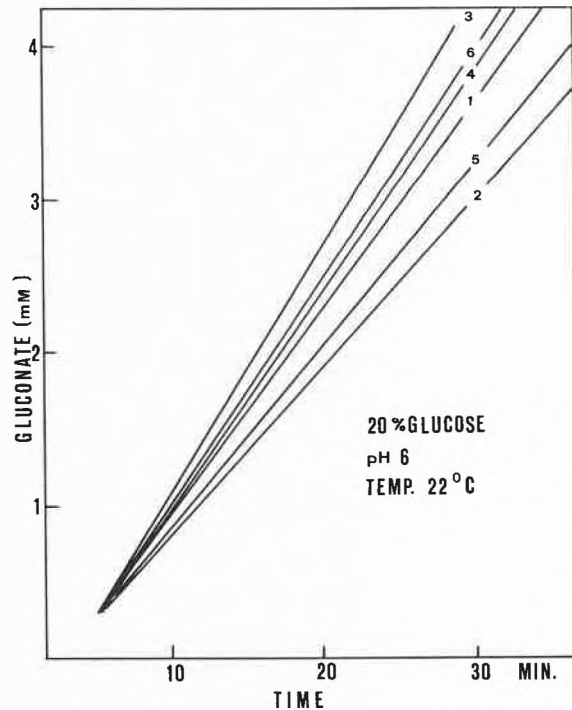


Abb. 16. Stabilität von PAG-gebundener GOD/Kat bei mehrmaliger Verwendung zur Glucoseoxidation. Bedingungen: 20prozentige Glucoselösung, pH-Stat auf pH 6 Konstanz, Temperatur 22°C, Belüftung: Sauerstoff

Literatur

- 1 H. H. Weetall, Trägergebundene Enzyme und ihre Anwendung in der Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie, *Chemiker-Ztg.* 97 (1973) 11, 611-9.
- 2 G. W. Strandberg und K. L. Smiley, Glucoseisomerase covalently bound to porous glass beads, *Biotechnol. Bioengng.* 14 (1972) 509.
- 3 S. Giovenco, F. Morisi und P. Pansolli, Properties of free and immobilized glucoseisomerase, *FEBS Letters* 36 (1973) 57.
- 4 H. H. Weetall und L. S. Hersch, Preparation and Characterization of Glucose Oxidase covalently linked to Nickel Oxide, *Biochim. Biophys. Acta* 206 (1970) 54-60.
- 5 H. O. Hultin, Characteristics of immobilized multi-enzyme systems, *J. Food Sci.* 39 (1974) 645.
- 6 V. Krasnobajew und R. Böniger (L. Givaudan & Cie. SA), Schweiz. Patentanmeldung 1973, Nr. 2603173.

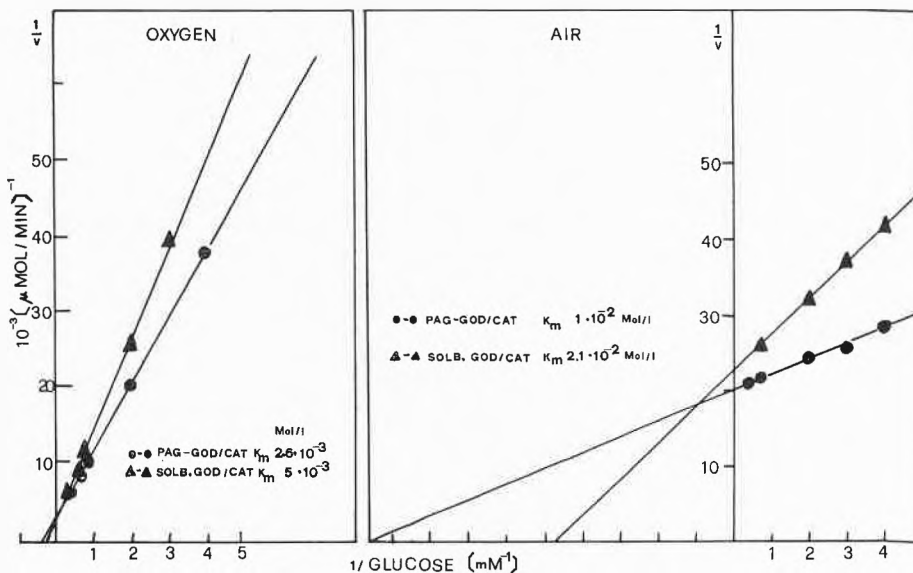


Abb. 15 Graphische Darstellung von Reaktionskonstanten der löslichen und der PAG-gebundenen GOD/Kat unter Sauerstoff bzw. Luft, nach Lineweaver-Burk. Bedingungen: Temperatur 22°C, pH 6,5

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Über den Steringehalt pflanzlicher Mikrosomen*

Summary

The composition of microsomal lipids from *Spirodela oligorrhiza* L., *Lactuca sativa* L., and *Allium porrum* L. plants was investigated. Contamination by chloroplast lipids was calculated and eliminated, giving the lipids of "chloroplast-free microsomes" (CFM). These lipids originate from the endoplasmic reticulum and contain 6 to 14% sterol compounds and 38 to 45% phospholipids. On a total lipid base the sterol content is of the same range in microsomes of both plant and animal origin. The ratio of sterol compounds to phospholipids in plant microsomes is 0.14 to 0.33 compared to 0.07 to 0.17 in liver microsomes. These results suggest that sterol compounds represent an essential part of the lipids of both plant and animal microsomes.

Einleitung

Phytosterine und ihre Derivate sind regelmäßige Bestandteile pflanzlicher Zellen und erfüllen darin eine noch unbekanntere Funktion¹. Verschiedene Arbeiten haben gezeigt, daß diese Verbindungen bei der Fraktionierung von Zellhomogenaten in der Mikrosomenfraktion angereichert sind^{1-5, 13}, was darauf schließen läßt, daß sie *in vivo* Bestandteile des endoplasmatischen Retikulums darstellen. Die Angaben über ihren quantitativen Anteil am Lipidbestand dieser Strukturen sind jedoch unvollständig und lassen von dieser Seite her kein Urteil über ihre Bedeutung zu. Bisherige Untersuchungen der Lipidzusammensetzung pflanzlicher Mikrosomen beziehen sich nur auf Phospholipide⁶ oder berücksichtigen nur die freien und veresterten, nicht aber die glykosylierten Sterine². Sterinreiche Strukturen wurden auch aus Kartoffelknollen isoliert, jedoch nicht auf ihre Zusammensetzung untersucht³.

Unsere Untersuchungen sollen zeigen, welchen Anteil die Sterinverbindungen am Lipidbestand pflanzlicher Mikrosomen gesamthaft haben. Zu diesem Zweck wurden Mikrosomenfraktionen aus *Spirodela oligorrhiza* L., *Lactuca sativa* L. und *Allium porrum* L. isoliert. Die daraus extrahierten Lipide wurden auf ihren Gehalt an Glykolipiden, Phospholipiden und Sterinverbindungen untersucht. Da die Mikrosomenfraktion noch andere Zellbestandteile, vor allem Plastidenfragmente, enthält, welche reich an Lipiden, aber arm an Sterinverbindungen sind¹⁸, wird der gefundene Steringehalt der Mikrosomen zu niedrig. Eine Korrektur läßt sich rechnerisch durchführen, wenn die Zusammensetzung der Chloroplastenlipide ermittelt und daraus über den Chlorophyllgehalt errechnet wird, welcher Anteil des Mikrosomenlipids aus den Chloroplastenfragmenten stammt. Nach Abzug dieses Anteils ergibt sich das Lipid der «chloroplastenfreien Mikrosomen» (CFM).

* Eingegangen am 21. Januar 1975.

Material und Methoden

Spirodela oligorrhiza L. (Stamm 220176) wurde in Fernbachkolben auf 200 ml Nährlösung mit 1% Glucose⁷ während 10 bis 12 Tagen kultiviert. Frisch geernteter Lattich (*Lactuca sativa* L.) und Lauch (*Allium porrum* L.) wurden vom Markt bezogen. Das Material wurde mit der gleichen Menge eines Mediums auf einer Walzenmühle homogenisiert, das auf 1 Liter folgende Zusätze enthält: 0,05 M Tris, 0,01 M KCl, 0,01 M MgSO₄, 0,01 M EDTA, 0,01 M Mercaptoäthanol und 0,5 M Rohrzucker. Der pH-Wert wurde, um den enzymatischen Lipidabbau auf ein Minimum zu reduzieren, auf 8,0 eingestellt¹⁷. Nach Filtrieren des Homogenats durch Gaze wurde 20 min bei 10000 g zentrifugiert (Sediment = Rohchloroplasten). Der Überstand wurde nach Zusatz von CaCl₂ in einer Konzentration von 8 mM/Liter¹⁵ 60 min bei 38000 g zentrifugiert (Sediment = Rohmikrosomen). Zur weiteren Reinigung wurden die Rohchloroplasten auf einem Gradienten mit den Zusätzen des Mediums und 16 bis 45% (g/g) Rohrzucker 20 min bei 1500 g und die Rohmikrosomen auf einem gleichen Gradienten 60 min bei 90000 g zentrifugiert. Die Chloroplasten wurden mit Wasser, die Mikrosomen mit 8 mM/Liter CaCl₂ gewaschen und 30 min bei 38000 g sedimentiert. Aliquote Teile der Sedimente wurden zur Bestimmung von Chlorophyll⁷, Protein⁷, NADH-Cytochrom-c-Reduktase⁶ und zur Extraktion der Lipide verwendet⁷. Die Bestimmung der Phospholipide erfolgte nach Bartlett⁶, die der Galactolipide nach Trennung auf DC-Platten (Kieselgel G, Chloroform-Methanol-Äthylacetat-Ammoniak 2% 50:25:25:1,5⁹) nach dem Anthronverfahren¹⁰. Zur Hydrolyse der Sterinverbindungen wurde das ätherlösliche Lipid (E-Lipid) in einem Seitenarmkolben¹¹ nach Zusatz von Cholesterol als internem Standard mit einem Gemisch von Äthanol-Wasser-HCl konz. 9:2:1 (v/v) 6 h am Rückfluß erhitzt. Die freien Sterinalkohole wurden mit 5 ml Petroläther-Äther 1:1 (v/v) ausgeschüttelt, auf Kieselgel G mit Chloroform-Äthanol 100:2 (v/v) chromatographiert, mit Rhodamin B sichtbar gemacht und mit Äther eluiert. Die Proben wurden silyliert¹² und gaschromatographisch getrennt (Perkin Elmer 990, OV-101 2% auf Chromosorb W, 1/8 in. ID (Glas), 6 ft., 220°C, 55 ml N₂/min, FID). Die prozentualen Anteile der einzelnen Komponenten im CFM-Lipid wurden wie folgt berechnet: Wenn die prozentualen Anteile einer Komponente A im Chloroplastenlipid A_c und im Mikrosomenlipid A_m und ferner die Chlorophyllgehalte im Chloroplastenlipid C_c und im Mikrosomenlipid C_m betragen, ergibt sich für den Anteil der Komponente A im CFM-Lipid

$$A_{cfm} = \frac{A_m \cdot C_c - A_c \cdot C_m}{C_c - C_m} \quad (I)$$

Das Verhältnis von E-Lipid zu Protein der CFM (R_{cfm}) wurde ebenfalls aus den entsprechenden Werten der Chloroplastenfraktion (R_c) und der Mikrosomenfraktion (R_m) und aus den beiden Chlorophyllgehalten C_c und C_m berechnet nach der Beziehung

$$R_{cfm} = \frac{C_c - C_m}{\frac{C_c}{R_m} - \frac{C_m}{R_c}} \quad (II)$$

Resultate und Diskussion

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die gewonnenen Mikrosomenlipide je nach Pflanze 5,1 bis 9,4% Chlorophyll enthalten. Demgegenüber beträgt der Chlorophyllgehalt

Tabelle 1. Zusammensetzung der ätherlöslichen Lipide (E-Lipid) aus Chloroplasten (C), Mikrosomen (M) und «chloroplastenfreien Mikrosomen» (CFM)

	<i>Spirodela</i>			<i>Lactuca</i>			<i>Allium</i>		
	C	M	CFM	C	M	CFM	C	M	CFM
Chlorophyll	19,1	9,4	0	19,3	5,1	0	17,5	5,8	0
Monogalactosyldiglycerid	18,2	9,6	1,3	21,5	7,7	2,7	19,0	7,1	1,2
Digalactosyldiglycerid	12,1	10,9	9,7	17,7	5,2	0,7	15,2	1,7	0
Phospholipide	17,7	28,3	38,5	13,6	34,8	42,5	13,8	34,1	44,6
Sterinverbindungen*	1,56	6,9	12,1	1,48	10,8	14,1	0,92	4,35	6,1
E-Lipid/Protein	1,10	1,25	1,43	1,04	0,95	0,92	0,92	1,02	1,07
Sterinverbindungen*/Phospholipide			0,31			0,33			0,14
NADH-Cytochrom-c-Reduktase**	12	31	55	13	64	80	58	111	142

* Freie Sterole, Ester, Glycoside und Acyl-Glycoside ** nM-Cytochrom-c-Reduktase \times [min \times mg Protein]⁻¹

im Chloroplastenlipid 17,5 bis 19,3%, was dem Gehalt nahezu reiner Chloroplasten entspricht¹⁴. Daraus läßt sich berechnen, daß 26 bis 49% des aus der Mikrosomenfraktion gewonnenen Lipids aus Chloroplastenfragmenten, die restlichen 74 bis 51% aus den «chloroplastenfreien Mikrosomen» (CFM) und somit vorwiegend aus dem endoplasmatischen Retikulum (ER) stammen. Dafür spricht auch die für diese Strukturen berechnete hohe Aktivität der NADH-Cytochrom-c-Reduktase, eines für das ER typischen Enzyms⁸. Die Berechnung nach (I) ergibt, daß das E-Lipid dieser Strukturen 6% (*Allium*) bis 14% (*Lactuca*) Sterinverbindungen und 38 bis 45% Phospholipide enthält. Der Gehalt an Galactolipiden ist nur in *Spirodela* für Digalactolipid signifikant von Null verschieden, was bedeuten könnte, daß in diesem Fall Digalactolipid auch außerhalb der Chloroplasten vorkommt.

Der Anteil der Sterinverbindungen am Gesamtlipid ergibt somit für pflanzliche Mikrosomen ähnliche Werte wie für Mikrosomen der Säugerleber, wo ein Betrag von 8% gefunden wurde¹⁶. Das Verhältnis von Sterinverbindungen zu Phospholipiden beträgt in Pflanzen 0,14 bis 0,33, in den tierischen Strukturen je nach Subfraktion dagegen 0,07 bis 0,17¹⁶. Dies bedeutet, daß pflanzliche Mikrosomen, die aus etwa gleichen Teilen Lipiden und Proteinen aufgebaut sind, gemessen an den Phospholipiden etwa doppelt soviel Sterinverbindungen enthalten wie entsprechende tierische Strukturen.

Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß die Sterinderivate im pflanzlichen ER mengenmäßig mindestens so stark vertreten sind wie in gleichartigen Strukturen tierischer Zellen und daß sie für den Aufbau dieser Membransysteme offenbar unerlässlich sind. Während jedoch für die tierischen Zellen ein einziges Hauptsterin (Cholesterin) in ausschließlich freier und veresterter Form typisch ist, enthalten Pflanzen in der Regel mehrere Sterinalkohole, die zum Teil glykosyliert sind. In unseren Beispielen wurden durchwegs Sitosterol, Stigmasterol

und Campesterol gefunden, von denen 16% (*Spirodela*) bis 50% (*Allium*) in Glykosidform vorliegen. Nachdem gezeigt wurde, daß solche Glykoside keinen Einfluß auf die Packungsdichte von Phospholipiden und damit auf die Membranpermeabilität ausüben¹⁹, ist ihre Aufgabe in diesen Strukturen noch unklar. In weiteren Versuchen wird außerdem zu prüfen sein, ob sich die pflanzlichen Mikrosomenfraktionen in Subfraktionen mit unterschiedlicher Lipidzusammensetzung unterteilen lassen. Die Arbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Literatur

- 1 C. Grunwald, *Plant Physiol.* 45 (1970) 663.
- 2 R.D. Brandt und P. Benveniste, *Biochim. Biophys. Acta* 282 (1972) 85.
- 3 R. Dupéron, M. Brillard und P. Dupéron, *C. R. Sér. D* 274 (1972) 2321.
- 4 R. J. Kemp und E. I. Mercer, *Biochem. J.* 110 (1968) 119.
- 5 W. Eichenberger und E. C. Grob, *FEBS Letters* 11 (1970) 177.
- 6 R. P. Donaldson, N. E. Tolbert und C. Schnarrenberger, *Arch. Biochem. Biophys.* 152 (1972) 199.
- 7 E. C. Grob und W. Eichenberger, *FEBS Letters* 5 (1969) 335.
- 8 L. Ernster und L. C. Jones, *J. Cell Biol.* 15 (1962) 563.
- 9 A. Radunz, *Z. physiol. Chem.* 350 (1969) 411.
- 10 E. Heinz, *Biochim. Biophys. Acta* 144 (1968) 333.
- 11 M. Kates, *J. Lipid Res.* 5 (1964) 132.
- 12 C. C. Sweely, R. Bentley, M. Makita und W. W. Wells, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2497.
- 13 M.-A. Hartmann, M. Ferne, C. Gigot, R. Brandt und P. Benveniste, *Physiol. Vég.* 11 (1973) 209.
- 14 R. B. Park und J. Biggins, *Science* 144 (1964) 1009.
- 15 S. A. Kamath und E. Rubin, *Arch. Biochem. Biophys.* 158 (1973) 312.
- 16 H. Glaumann, *Structural and functional heterogeneity of the endoplasmic reticulum in the liver cell*, Stockholm 1971.
- 17 T. Galliard, *Biochem. J.* 121 (1971) 379.
- 18 W. Eichenberger und W. Menke, *Z. Naturforsch.* 21b (1966) 859.
- 19 C. Grunwald, *Plant Physiol.* 48 (1971) 653.

W. Eichenberger

Institut für organische Chemie der Universität Bern
CH-3012 Bern/Schweiz, Länggäßstraße 7

Ternary Complexes in Solution, XXIII¹: Comparison of the Stability of 2,2'-Bipyridyl-Cu²⁺-1,2-Diaminobenzene with some Related Mixed-Ligand Complexes*

Summary

The stability of the mixed-ligand Cu²⁺ complexes containing 2,2'-bipyridyl (Bipy) and 1,2-diaminobenzene (Dab), *o*-aminophenolate (Ap) or pyrocatecholate (Pyr) is compared by determining the constants ($I = 0.1$, NaClO₄; 25°) due to Cu(Bipy)₂ + CuL₂ ⇌ 2 Cu(Bipy)L (log X) and Cu(Bipy) + CuL ⇌ Cu(Bipy)L + Cu (Δ log K). The discriminating qualities of Cu(Bipy)²⁺ are obvious: Cu(Bipy)(Dab)²⁺, log X = 1.06, Δ log K = -1.18; Cu(Bipy)(Ap)⁺, log X = 3.14, Δ log K = -0.31; and Cu(Bipy)(Pyr), log X = 6.15, Δ log K = +0.43. This discriminating behavior of Cu²⁺-amine 1:1 complexes is observed only with tert. aromatic-heterocyclic but not with aliphatic amines.

Earlier studies of mixed-ligand Cu²⁺ complexes revealed a surprisingly high stability of those ternary complexes formed by 2,2'-bipyridyl or related tert. aromatic-heterocyclic amines and a second ligand with O as donor atoms^{2,3}. For example^{2,4}, pyrocatecholate forms a more stable complex with Cu(2,2'-bipyridyl)²⁺ than with Cu(aq)²⁺. Additionally, Cu(Bipy)²⁺ shows remarkable discriminating qualities, *i.e.* oxalate⁵ is more firmly bound than ethylenediamine², while the stability of the corresponding complex with glycinate is about intermediate². The second ligands occurring in the mentioned series, *i.e.* oxalate, glycinate and ethylenediamine, are of aliphatic nature. As the π system of the tert. aromatic-heterocyclic amine is known to be crucial for the qualities of its mixed-ligand complexes^{2,3}, it appeared appropriate to compare the stability of the mentioned complexes with those formed by Cu(Bipy)²⁺ and a similar series of ligands derived from benzene, *i.e.* pyrocatecholate (Pyr), *o*-aminophenolate (Ap), and 1,2-diaminobenzene (Dab). Of these later complexes only the stability of Cu(Bipy)(Pyr) had been determined so far^{2,4}. Now, we have studied the systems, Bipy-Cu²⁺-Ap and Bipy-Cu²⁺-Dab⁶. The acidity constants of the ligands and the stability constants of their binary Cu²⁺ complexes are given in Table 1. Table 2 contains the constants of the mixed-ligand Cu²⁺ complexes formed by 2,2'-bipyridyl and 1,2-diaminobenzene or *o*-aminophenol. For the ternary complexes the overall constant log β_{Cu(Bipy)L}^{Cu} according to equilibrium 1 was computed². The constant log K_{Cu(Bipy)L}^{Cu(Bipy)} according to equilibrium 2 was calculated from eq. 3. Of course, one may consider the reaction between CuL and 2,2'-bipyridyl, too; the corresponding equilibrium constant was calculated according to eq. 4 and is also listed in Table 2.

There are two common ways to characterize the stability of mixed-ligand complexes^{12,13}. One is according to eq. 5, where Δ log K corresponds to equilibrium 6. The other

is based on log X (eq. 7) and equilibrium 8. Generally, one would expect to observe negative values for Δ log K (eq. 5), since usually it holds that $K_{CuL}^{Cu} > K_{CuL_2}^{Cu}$ (*cf. e.g.* Table 1). To give an unambiguous statistical value for Δ log K_{Cu} is rather difficult, but recently - 0.9 was suggested¹³. To judge the conditions in a solution which contains the same or a smaller amount of ligands, compared to the concentration of the metal ion, Δ log K is preferably used, while reasoning on a solution containing excess of ligands is best based on log X. Obviously, this is the consequence of the fact that the one method relies on the 1:1 complexes (*cf.* eqs. 5 and 6) and the other on the 1:2 complexes (*cf.* eqs. 7 and 8). The statistical value¹⁴ due to X of equilibrium 8 is 4, *i.e.* log X = 0.6.

Table 1. Negative log Acidity Constants of 2,2'-Bipyridyl (Bipy), 1,2-Diaminobenzene (Dab), and *o*-Aminophenol (Ap), and log Stability Constants of Their Binary Cu²⁺ Complexes^a

	Bipy ⁹	Dab	Ap
$pK_{H_2L}^H$	- 0.2 ^b	0.6 ^c	4.74 ± 0.01
pK_{HL}^H	4.49	4.63 ± 0.01	9.87 ± 0.01
log K _{CuL} ^{Cu}	8.00	4.44 ± 0.01 ^{d, e}	8.49 ± 0.02 ^{d, f}
log K _{CuL₂} ^{CuL}	5.60	3.42 ± 0.03	7.03 ± 0.09
log β _{CuL₂} ^{Cu}	13.60	7.86	15.52

^a $I = 0.1$, NaClO₄; 25°C. The given range of error corresponds to three times the standard deviation. ^b Ref. 10. ^c Ref. 11. ^d Value from titrations with Cu²⁺ in excess. ^e Titrations with Dab in excess gave: 4.43 ± 0.01. ^f Titrations with Ap in excess gave: 8.48 ± 0.04.

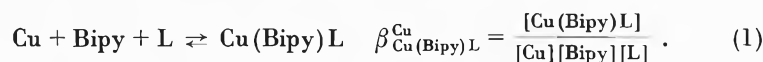
Table 2. Log Stability Constants of the Ternary 2,2'-Bipyridyl-Cu²⁺-1,2-Diaminobenzene and 2,2'-Bipyridyl-Cu²⁺-*o*-Aminophenolate Complexes^a

	Cu(Bipy)(Dab) ²⁺	Cu(Bipy)(Ap) ⁺
log β _{Cu(Bipy)L} ^{Cu}	11.26 ± 0.05	16.18 ± 0.02
log K _{Cu(Bipy)L} ^{Cu(Bipy)}	3.26	8.18
log K _{CuL(Bipy)} ^{CuL}	6.82	7.69
Δ log K	- 1.18	- 0.31
log X	1.06	3.14

^a See footnote (a) of Table 1.

A comparison of the data summarized in Figure 1 indicates that there are only slight differences in stability between the ternary complexes containing 2,2'-bipyridyl and a second ligand being either aliphatic or derived

* Received February 3, 1975.



$$\log K_{\text{Cu}(\text{Bipy})\text{L}}^{\text{Cu}(\text{Bipy})} = \log \beta_{\text{Cu}(\text{Bipy})\text{L}}^{\text{Cu}} - \log K_{\text{Cu}(\text{Bipy})}^{\text{Cu}} \quad (3)$$

$$\log K_{\text{CuL}(\text{Bipy})}^{\text{CuL}} = \log \beta_{\text{Cu}(\text{Bipy})\text{L}}^{\text{Cu}} - \log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}} \quad (4)$$

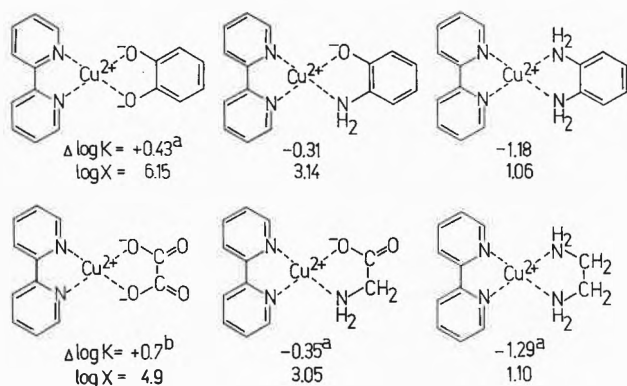


Figure 1. Discriminating qualities of Cu(2,2'-Bipyridyl)²⁺ (a = ref. 2; b = estimation taken from ref. 5)

from benzene. The importance of the π acceptor ability of the amine for the stability of the mixed-ligand complexes becomes obvious from a comparison of the data in Figure 1 with those of the ethylenediamine-Cu²⁺-oxalate system¹⁵, for which $\log X = 0.94$ and $\Delta \log K = -0.79$ (cf. 2, 3, 12, 13). However, the most important result is the confirmation of the discriminating qualities of Cu²⁺-complexes formed with tert. aromatic-heterocyclic amines, i.e. of Cu(Bipy)²⁺: The complex formed with pyrocatechol is considerably more stable than the one with 1,2-diaminobenzene; in accord herewith is the stability of Cu(Bipy)(Ap)⁺. These differences in stability are reflected, of course, in the concentration of the ternary complexes present in such mixed-ligand systems; an instructive example is shown in Figure 2. In contrast herewith, aliphatic amine-Cu²⁺ complexes, like Cu(ethylenediamine)²⁺, show no discriminating qualities^{12, 13}.

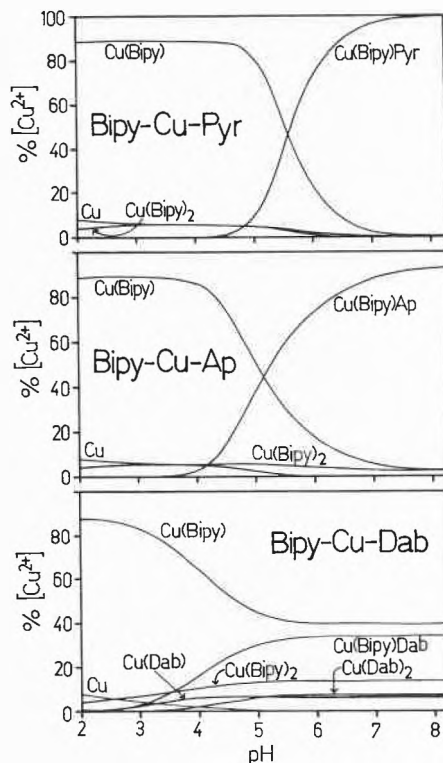
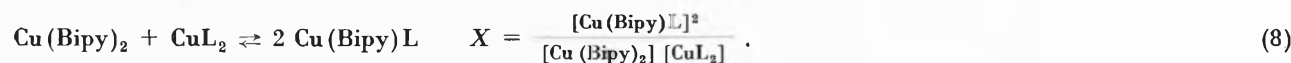


Figure 2. Variation with pH of the concentrations (given as the percentage of the total Cu²⁺ present) of the several species present in an aqueous solution (I = 0.1; 25°C) of Cu²⁺, 2,2'-bipyridyl (Bipy), and pyrocatechol (Pyr) [upper part: Cu(Pyr) reaches its maximal concentration at pH 6 with 1.2%; Cu(Pyr)₂²⁻ is less than 0.1% at pH < 8.3]³ or o-aminophenolate (Ap) [middle part: Cu(Ap)⁺ reaches its maximal concentration at pH 5.4 with 3.3%; Cu(Ap)₂ is less than 2.3% at pH < 8.3] or 1,2-diaminobenzene (Dab) (lower part). Computed with the constants of ref. 2, and Tables 1 and 2; hydrolysis was omitted in these calculations

$$\Delta \log K = \log K_{\text{Cu}(\text{Bipy})\text{L}}^{\text{Cu}(\text{Bipy})} - \log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}} = \log K_{\text{CuL}(\text{Bipy})}^{\text{Cu}} - \log K_{\text{Cu}(\text{Bipy})}^{\text{Cu}} \quad (5)$$



$$\begin{aligned} \log X &= 2 \log \beta_{\text{Cu}(\text{Bipy})\text{L}}^{\text{Cu}} - (\log \beta_{\text{Cu}(\text{Bipy})_2}^{\text{Cu}} + \log \beta_{\text{CuL}_2}^{\text{Cu}}) \\ &= (\log K_{\text{Cu}(\text{Bipy})\text{L}}^{\text{Cu}(\text{Bipy})} - \log K_{\text{CuL}_2}^{\text{CuL}}) + (\log K_{\text{CuL}(\text{Bipy})}^{\text{CuL}} - \log K_{\text{Cu}(\text{Bipy})_2}^{\text{Cu}}) \end{aligned} \quad (7)$$



The measurements and evaluations of complex stabilities were performed with the skillful technical assistance of Miss M. Nicholson and Miss R. Baumbusch. The support of this work by the "Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung" is gratefully acknowledged.

Helmut Sigel and Bernhard Priejs

Institut für Anorganische Chemie
Universität Basel, Spitalstraße 51
CH-4056 Basel (Schweiz)

Footnotes

- 1 Part XXI: Ch. F. Naumann and H. Sigel, *FEBS Letters* 47 (1974) 122.
- 2 R. Griesser and H. Sigel, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1238.
- 3 P. R. Huber, R. Griesser, and H. Sigel, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 945.
- 4 G. A. L'Heureux and A. E. Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 481.
- 5 H. Sigel, P. R. Huber, and R. F. Pasternack, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2226.
- 6 All reagents were from Fluka AG, Buchs, Switzerland. The constants were measured by potentiometric pH titrations (25°; $I = 0.1$, NaClO_4) as described². $K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$ was determined from 1:1 titrations ($[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = 8 \times 10^{-4}\text{M}$ or $1.6 \times 10^{-3}\text{M}$; volume 50 ml; 0.1 NaOH) by taking into account $K_{\text{CuL}_2}^{\text{CuL}}$. The latter

constant was calculated for the *o*-aminophenol system according to Irving and Rossotti⁷ from titrations where $[\text{Ap}] = 1.6 \times 10^{-3}\text{M}$ ($[\text{L}]:[\text{Cu}^{2+}] = 1:0.7$ to 0.4 ; volume 50 ml; 0.1N NaOH); for the 1,2-diaminobenzene system titrations with $[\text{Dab}] = 1.6 \times 10^{-2}\text{M}$ ($[\text{L}]:[\text{Cu}^{2+}] = 1:0.5$ to 0.25 ; volume 50 ml; 1N NaOH) were carried out and evaluated². The stability constant, $\beta_{\text{Cu}(\text{Bipy})\text{L}}^{\text{Cu}}$, of the ternary systems was computed² from the data obtained by alkalimetric titrations with 0.1N NaOH of solutions (50 ml) containing Cu^{2+} , 2,2'-bipyridyl and L in a ratio of 1:1:1 (each $8 \times 10^{-4}\text{M}$ or $1.6 \times 10^{-3}\text{M}$), and by considering the species H, H_2Bipy , HBipy , Bipy , $\text{Cu}(\text{Bipy})$, $\text{Cu}(\text{Bipy})_2$, H_2L , HL , L, CuL , CuL_2 , Cu and $\text{Cu}(\text{Bipy})\text{L}$. Hydrolysis was taken into account in all experiments, and all of them were carried out under N_2 to prevent oxidation (especially of Dab)⁸.

- 7 H. Irving and H. S. Rossotti, *J. Chem. Soc.* 1953, 3397.
- 8 K. Wüthrich and S. Fallab, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1440.
- 9 G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2397.
- 10 R. H. Linnell and A. Kaczmarczyk, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 1196.
- 11 K. Wüthrich and S. Fallab, *Chimia* 17 (1963) 356.
- 12 H. Sigel, Structural Aspects in Mixed-Ligand Complex Formation, in *Metal Ions in Biological Systems* (H. Sigel, Ed.), Marcel Dekker, Inc., Vol. 2, p. 63, New York 1973.
- 13 H. Sigel, *Angew. Chem.*, in press; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, in press (summer 1975).
- 14 R. DeWitt and J. I. Watters, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3810; S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 29 (1956) 805.
- 15 H. Sigel, R. Caraco, and B. Priejs, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 462.

Vortragsreferate

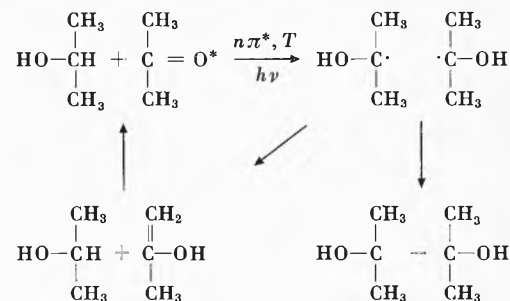
Institut de Chimie Physique, Lausanne

14. Januar 1975

Prof. Dr. H. Fischer (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich)

Magnetische Resonanz in der Photochemie

Die Methoden der magnetischen Kern- und Elektronenresonanz sind als Hilfsmittel der Aufklärung von Molekülstrukturen seit langem etabliert. Eine neue Anwendung ist ihr Einsatz zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen. In diesem Vortrag wird gezeigt, welche Informationen sich durch hochauflösende Elektronenresonanz-(ESR)- und Kernresonanz-(NMR)-Untersuchungen an photochemisch reagierenden Systemen, in denen intermediär freie Radikale als Zwischenstufen auftreten, über Mechanismus und Kinetik der Reaktionen erhalten lassen. Behandelt werden photochemische Zerfallsreaktionen, Reduktionen und Cl-Eliminationsprozesse einfacher, meist aliphatischer Ketone und Aldehyde in Lösung im Temperaturbereich $-100^\circ\text{C} < T < +60^\circ\text{C}$. ESR-Messungen während der Photoreaktion¹ liefern den Nachweis und die Identifikation der intermediär entstehenden Radikale. Aus der Radikalkonzentration bei quasistationärer Reaktion wird auf die Quantenausbeute der Radikalbildung geschlossen. Die Zeitabhängigkeit des ESR-Signals bei intermittierender Bestrahlung liefert die Kinetik der Radikalreaktionen. Es wird dargestellt, daß die Terminationsreaktion des *t*-Butylradikals in Lösung im wesentlichen diffusionskontrolliert verläuft². NMR-Spektren reagierender Systeme zeigen intermediär Emissions- oder verstärkte Absorptionslinien, die den Produkten der Reaktionen zugehören. Die Analyse dieser Effekte einer chemisch induzierten Kernpolarisation (CIDNP) gestattet Rückschlüsse auf den Mechanismus der Produktbildung, die Struktur der Radikale und die Art des Radikalbildungsprozesses. Da starke Signale auftreten, können auch kurzlebige Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Schließlich



kann untersucht werden, ob auch Eduktmoleküle bei den Prozessen zurückgebildet werden. Außer an anderen Beispielen³, wird dies für die bekannte Photoreaktion von Aceton mit 2-Propanol eingehend belegt. Sie liefert bei Zimmertemperatur als einziges stabiles Produkt das Pinakol durch Radikalkombination. Anhand von CIDNP-Ergebnissen wird gezeigt, daß die Disproportionierung zu 2-Propanol und dem Enol des Acetons ebenfalls auftritt⁴. Untersuchungen mit deuterierten Verbindungen lassen eine Dominanz der Disproportionierung erkennen. Auch an einer Reihe anderer Systeme konnte die Bildung instabiler Enole von Eduktketonen oder Aldehyden durch Disproportionierung von α -Hydroxyalkylradikalen festgestellt werden. Aus dem Abklingen der CIDNP-Effekte werden die Lebensdauern der Enole des Acetaldehyds und des Acetons bei Zimmertemperatur in Benzol zu etwa 20 sec bestimmt⁵.

- 1 H. Paul und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1575.
- 2 H. Schuh, E. J. Hamilton, H. Paul und H. Fischer, *ibid.* 57 (1974) 2011.
- 3 B. Blank, A. Henne und H. Fischer, *ibid.* 57 (1974) 920.
- 4 G. P. Laroff und H. Fischer, *ibid.* 56 (1973) 2011.
- 5 B. Blank, A. Henne, G. P. Laroff und H. Fischer, *J. Pure Appl. Chem.*, im Druck.

Autoreferat

Berner Chemische Gesellschaft

24. Januar 1975

Prof. Dr. H. Kuhn (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, 3400 Göttingen, BRD)

Modellbetrachtungen zur Evolution selbstorganisierender chemischer Systeme

Es wird ein Weg diskutiert, wie man sich die Selbstorganisation von Makromolekülen und die Evolution einfacher Systeme mit genetischem Apparat als Prozeß aus vielen aufeinanderfolgenden physikalisch-chemischen Einzelschritten erklären kann. Jeder dieser Schritte ergibt sich aus dem vorangehenden, indem man untersucht, welcher Prozeß unter geeigneten Bedingungen besonders naheliegend erscheint und dafür den Zeitbedarf quantitativ abschätzt.

Entscheidend ist die Annahme einer periodisch fluktuierenden Umgebung. Dadurch werden die Systeme zu einem laufenden Wechsel getrieben zwischen Phasen, in denen sie sich vervielfältigen, und Phasen, in denen sie Träger einer Funktion sind, die ihr Überleben sichert. Die am besten überlebenden und sich vermehrenden Formen reichern sich an und verdrängen dadurch die anderen. Zur Auslösung dieses Mechanismus, der das konzentrierte Ineinandergreifen verschiedener Reaktionsschritte erfordert, muß die periodische Fluktuation nach einem spezifischen Programm verlaufen. Man kann sich leicht vorstellen, daß ein solches Programm durch den Tag- und Nacht-Zyklus in räumlich engen Bereichen auf der präbiotischen Erde stets gegeben war, etwa durch das ganz spezielle Licht- und Schattenspiel von Objekten, die den Bereich umgaben.

Nach diesem Mechanismus findet eine gewisse Evolution innerhalb des Bereiches statt, solange, bis die Systeme dem Bereich optimal angepaßt sind. Sie bleiben dann zunächst in der entsprechenden Evolutionsstufe gefangen. Gelegentlich kann ein Replikationsfehler zufällig zu einer Form mit einer neuen Funktionsmöglichkeit führen, die bewirkt, daß das entsprechende Individuum in einem Nachbarbereich ebenfalls überleben und sich vermehren kann. In diesem neuerschlossenen Bereich fehlt die Konkurrenz durch Individuen der bisherigen Form. Der für diese geringfügig höher organisierte Form verfügbare Bereich wird ebenfalls bald besetzt, so daß eine weitere, zufällig auftretende Änderung, die einen weiteren Nachbarbereich zu erschließen gestattet, der Form wiederum wesentliche Vermehrungsvorteile bringt. Durch diesen immer wieder erfolgenden Prozeß der Befreiung aus einer überbesetzten Region durch eine zusätzliche kleine Erfindung ist eine zu immer höher organisierten Formen gerichtete Evolution gegeben.

In dem hier vorgeschlagenen Modell stellt also eine ganz spezifische, zeitlich periodische und räumlich abwechslungsreiche Umgebungsstruktur an der Erdoberfläche den Auslösemechanismus zur Selbstorganisation und den Antrieb zur stets weiterschreitenden Evolution dar. Demgegenüber tritt nach bisherigen Betrachtungen im System der Makromoleküle von selbst eine Strukturbildung auf, indem in einer im Prinzip räumlich-zeitlich strukturlosen Umgebung (im Ozean der Ursuppe) dissipative Strukturen entstehen.

Die gerichtete Evolution, die nach dem vorgeschlagenen Modell zu einer fortlaufenden Erweiterung des Lebensraumes führt, ist also unter geeigneten Umgebungsbedingungen eine Notwendigkeit. Der Zufall ist auslösendes Moment, bestimmt aber nicht die generellen Linien der Evolution.

Das Problem, herauszufinden, wie der Mechanismus entstehen konnte, der dem genetischen Apparat zugrunde liegt, führt zur spezifischen Frage nach der Lösung des Puzzle-Spiels, wie Moleküle miteinander in Beziehung treten und immer kompliziertere Funktionszusammenhänge bilden, also immer kompliziertere Gesellschaften von Molekülen entstehen konnten. Es ergibt sich also hier ein neuer Aufgabenbereich, den man molekulare Soziologie nennen kann. Die Modellbetrachtung führt zu der Vorstellung, daß in einem aus vielen Einzelschritten bestehendem Prozeß Nucleinsäuren auf Grund ihrer besonderen Faltungsstrukturen ausselektionieren, Assoziate bilden und daß spezielle Formen dieser Assoziate, die allmählich entstehen,

als Katalysatoren zur Synthese von Polypeptiden wirken. Die Polypeptide besitzen die Eigenschaft, zu Vesikeln zu aggregieren. Diese Vesikel umschließen die Nucleinsäure-Assoziate als lose Hüllen. Diese Hüllen verhindern das Auseinanderdiffundieren der Nucleinsäuren auch während der Replikationsphase, in der die Assoziate in Einzelmoleküle zerfallen sind. Die weitere Evolution dieser hüllenproduzierenden Molekülgesellschaften bringt den genetischen Code als Nebeneffekt, der dann durch die Entstehung spezifischer Enzyme zu einer grundsätzlichen Wende führt. Ebenso resultiert die Trennung von Replikations- und Proteinsyntheseapparat als Nebeneffekt, der zu einer völligen Umstrukturierung des genetischen Apparates führt.

Im Suchen nach einer lückenlosen Kausalkette von Modellschritten wird Einfachheit und physikalische Durchsichtigkeit angestrebt, aber keine in den chemischen Einzelheiten präzierte Beschreibung. Das Modell soll im Prinzip zeigen, daß die Entstehung lebender Strukturen ohne Einführung neuer allgemeiner Konzepte physikalisch verstanden werden kann und den ungefähren Rahmen für mögliche Wege der Evolution andeuten.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

29. Januar 1975

Basler Chemische Gesellschaft

30. Januar 1975

Prof. Dr. R. H. Martin (Université Libre de Bruxelles, avenue F.-D.-Roosevelt 50, B-1050 Bruxelles)

The Helicenes: Some Chemical and Chiroptical Properties

The study of the helicenes, a fascinating class of chiral molecules, has yielded important and unexpected results. A review on the present state of our knowledge in this rapidly expanding field has been published recently¹. The following progress report is a summary of two current researches, namely: a) the study of intramolecular reactions involving a carbohelicene skeleton; b) a preliminary investigation of induced asymmetric syntheses.

a) Intramolecular reactions involving the [6]helicene skeleton

In 1968, Dougherty noticed the formation of "traces of coronene" by heating [6]helicene in an evacuated sealed tube at 485° for 2 hours (loss of C₂H₄)². According to the same author, the intense peak at *m/e* = 300 observed in the mass spectrum of [6]helicene, is the coronene ion (C₂₄H₁₂⁺). This particular fragmentation is probably due to the formation of an internal Diels-Alder reaction, followed by the loss of ethylene².

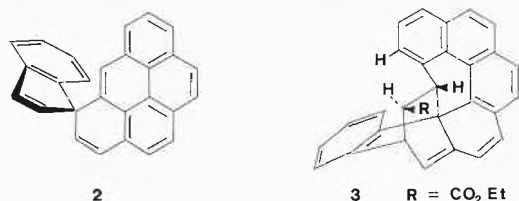
In the course of recent work we have observed the following chemical reactions involving the [6]helicene skeleton.



1

- a - CH₂OH b - CHO c - CDO
d - CHDOH e - COCH₃ f - CHOH-CH₃
g - CH=CH - CO₂Et

1. On treatment with *p*.toluene sulfonic acid, *dl*[6]-1-CH₂OH (1a) gives a rearranged hydrocarbon (loss of H₂O) whose structure (2) was determined by ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy, ²H labelling, partial hydrogenation (add. of 4H) and UV spectroscopy³. The assigned structure was confirmed by an X-ray diffraction study⁴. To our knowledge, this is the first recorded chemically induced rearrangement of a carbo-helicene skeleton. It is interesting to note that the new spiro hydrocarbon (2) is a racemic (*dl*) mixture.



2. With the view to prepare [6]helicene-1-CH=CH-CO₂Et (1g) for synthetic purposes, *dl*[6]-1-CHO was treated with the ylid of (OEt)₂P(O)CH₂CO₂Et in refluxing benzene (24 hr). The reaction gave two isomers in a ratio of 80:12. The main product (A) proved to be the intramolecular 4 + 2 cycloaddition (3). The stereochemistry was assigned by ¹H-NMR spectroscopy (³J_H and NOE experiments)⁵. The structural and stereochemical conclusions were fully confirmed by an X-ray diffraction study⁶. Our present NMR evidence suggests that the less abundant isomer (B) is the *cis* epimer of A (inverted configuration at the chiral center H-C-CO₂Et).

The ease of formation of the adduct is probably due to the following factors: a particularly favourable entropy of activation (ΔS^\ddagger), the close proximity of the reacting carbon atoms in [6]-1-CH=CH-CO₂Et (1g) and the distortion from planarity of the aromatic system.

3. The first bridged carbo-helicene (4) was prepared by acid treatment of 1-hydroxymethyl[5]helicene (internal Friedel-Crafts reaction)⁷.

Experiments designed to introduce an alkanone bridge between the overlapping terminal rings of [7]helicene, are progressing satisfactorily.



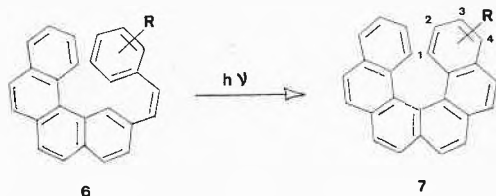
b) Induced asymmetric syntheses

1. Photochemical asymmetric syntheses of helicene skeletons, induced by circularly polarised light.

Circularly polarised light of a given chirality (right or left) has been used with success to induce asymmetric photo-syntheses in the carbo-helicene series⁸ and to determine the stereochemical course of the photocyclisation leading to 14b, 14c-dihydro [5]helicene (5)⁹. This type of asymmetric induction (chiral physical agent), has now been extended to the azahelicene series with the photosynthesis of optically active 1-aza [6]helicene ($[\alpha]_D = -4.9^\circ$ using right circularly polarised light)¹⁰.

2. Photochemical asymmetric syntheses of helicene skeletons, induced by an asymmetric carbon atom.

The possibility of achieving chemically induced asymmetric photo-syntheses of the [6]helicene skeleton (6→7) has been examined recently in our laboratory. The asymmetric induction is of the order of 28% (64:36 ratio) when the inducing chiral center [-CO₂CH(CH₃)t.Bu] is located in position 1 in the cyclised pro-



duct¹¹. In the other cases studied so far [R = 2- and 3-CO₂ methyl¹², R = 2-, 3- and 4-CO₂CH(CH₃)t.Bu, R = 2-C(CH₃)(OCH₃)t.Bu¹¹], the asymmetric inductions are in the range of 1 to 5%.

3. Non photochemical asymmetric syntheses, induced by a helicene skeleton.

a) The reduction of *dl*[6]-1-CHO (1b) with LiAlD₄ gives a 96:4 ratio (determined by ¹H-NMR) of the two (*dl*) diastereoisomers [6]-1-CHDOH (1d). The reversed ratio (4:96) is obtained by reduction of [6]-1-CDO (1c) with LiAlH₄¹³.

b) The reaction of *dl*[6]-1-CHO (1b) with CH₃MgI gives over 99% of one (PR + MS or PS + MR) *dl* secondary alcohol (1f). The same *dl* pair is obtained by reduction (LiAlH₄) of *dl*[6]-1-COCH₃ (1e). These results imply that for a given helicity (P or M), the addition to the carbonyl group must take place on opposite sides (*Re versus Si*) in the aldehyde and the methylketone; present evidences suggest that the *dl* alcohol (1f) is the PR + MS pair¹³. An X-ray diffraction study has been undertaken to settle this question unequivocally¹⁴.

Acknowledgements. The lecturer expresses his deepest gratitude to the collaborators who carried out the work he had the privilege and the pleasure to present; their names are given in the relevant references. The financial support of the «Fonds de la Recherche Fondamentale Collective» is also gratefully acknowledged.

References

- 1 R. H. Martin, *Angew. Chem.* 86 (1974) 727; *Internat. Ed.* 13 (1974) 649.
- 2 R. C. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 5788.
- 3 R. H. Martin, J. Jespers and N. Defay, accepted for publication in *Tetrahedron Letters*.
- 4 J. P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerse and O. Dideberg, private communication.
- 5 J. Jespers, N. Defay and R. H. Martin, unpublished results.
- 6 M. Van Meerse and coll., unpublished results.
- 7 Y. Cochez and R. H. Martin, unpublished results.
- 8 A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, H. Kagan and G. Tsoucaris, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 2353. H. Kagan, A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, R. H. Martin and J. P. Cosyn, *Tetrahedron Letters* 1971, 2479. W. J. Bernstein, M. Calvin and O. Buchardt, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 494.
- 9 Ch. Goedicke and H. Stegemeyer, *Chem. Physic. Letters* 17 (1972) 492.
- 10 H. Kagan and coll., unpublished results.
- 11 Y. Cochez, K. Mislow and R. H. Martin, unpublished results.
- 12 J. Jespers, V. Libert, Y. Cochez, K. Mislow and R. H. Martin, unpublished results.
- 13 J. Jespers and R. H. Martin, unpublished results.
- 14 H. J. Lindner and coll.

Autoreferat

Erratum

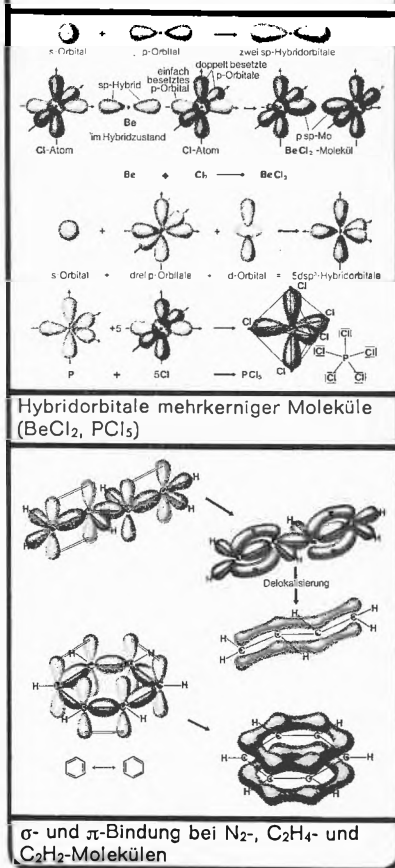
M. Rossi und E. Haselbach (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel)

Hinweise auf die Struktur von Donor-Akzeptor-Komplexen aus vergleichenden PE-, UV/VIS- und IR/FIR-spektroskopischen Untersuchungen

Die Numerierung der Komplex-Strukturen in *Chimia* 29 (1975) 22, rechts oben ist falsch. Die Nummern 3 und 4 müssen ausgetauscht werden.

Overhead-Transparente zur Chemie

Chemie
Folien



Die hier gezeigten, verkleinerten Abbildungen wurden der Serie «Orbitale-Modelle» von Walter Friedli entnommen.

Serie: Orbital-Modelle

Von Walter Friedli

10 Sätze mit zusammen 42 Folien

Fr. 380.- (MD-Nr. 8581)

Serie: Atombau und chemische Bindung

Von Dietmar Schuphan

12 Sätze mit zusammen 50 Folien in Ringordner

Fr. 445.- (MD-Nr. 8526)

Serie: Verhalten von Ionen

Von Dietmar Schuphan

7 Sätze mit zusammen 29 Folien in Ringordner

Fr. 265.- (MD-Nr. 8527)

Serie: Kernreaktionen

Von Dietmar Schuphan

9 Sätze mit zusammen 36 Folien in Ringordner

Fr. 315.- (MD-Nr. 8528)

Auslieferung für die Schweiz:

Verlag Sauerländer AG

Postfach

5001 Aarau

Diesterweg Salle

taschentext

Neuerscheinungen Medizin

K. Beyermann u.a.
**Prüfungsfragen
Chemie für Mediziner**

100 Multiple-Choice-Fragen mit einer Anleitung zur Bearbeitung

taschentext 17. VII, 99 Seiten. DM 8,80

Nach der neuen Approbationsordnung für Ärzte wird der erste Abschnitt des Medizinstudiums durch eine schriftliche Prüfung abgeschlossen, bei der nur Multiple-Choice-Fragen gestellt werden. Mit Beispielen aus dem Fach „Chemie für Mediziner“ und einer ausführlichen Anleitung dazu macht dieser Band Lernende und Lehrende mit einer neuartigen Prüfungsmethode bekannt. Die Beispiele bauen auf dem offiziellen Lernzielkatalog auf.

E. Steitz
Die Evolution des Menschen

taschentext 16. Reihe „Arbeitsbücher Biologie“ X, 225 Seiten, 104 Abb., 2 Tab., DM 19,80

In der Reihe „Arbeitsbücher Biologie“ liegt mit diesem Band eine Einführung in die verschiedenen Aspekte der Evolution des Menschen vor, bei der vor allem auf die didaktisch sorgfältige Darbietung Wert gelegt wurde. Diesem Ziel dienen auch die reichhaltige Bebilderung sowie die ausführlichen Begriffserläuterungen am Schluß des Buches.

H. Friemel/J. Brock
Grundlagen der Immunologie

taschentext 21. 171 Seiten, 72 Abb., 25 Tab., in Vorbereitung.

Es ist Ziel dieses Buches, Ärzten und Naturwissenschaftlern, Lehrern und Studenten dieser Fachdisziplinen die Grundlagen der Immunologie zu vermitteln, um sie in die Lage zu versetzen, die stürmische Entwicklung dieses Fachgebietes zu verfolgen und für Forschung, Lehre und Praxis nutzbar zu machen.

H. Christensen/G. Palmer
Lehrprogramm Enzymkinetik

taschentext 23. VII, 131 Seiten, 51 Abb., 10 Tab., DM 14,80

Hier wird der angehende Biochemiker oder Mediziner in einem „Selbsthilfekurs“ mit den wichtigsten Gesetzen der Enzymkinetik vertraut gemacht. Wer freilich in einem Lehrprogramm einen „Eselsweg“ des Kenntniserwerbs erwartet, wird sich hier getäuscht sehen. Das Programm beginnt zwar elementar und geht in jeder Phase behutsam voran, mündet aber schließlich in schwierige Fragestellungen, die nur nach intensiver Mitarbeit beantwortet werden können. Neben den Enzymreaktionen wurden auch die formal ähnlichen Transportvorgänge durch Biomembranen behandelt.

Bestellabschnitt

Hiermit bestelle ich:

- taschentext 17, DM 8,80
- taschentext 16, DM 19,80
- taschentext 21, (Auslieferung erfolgt nach Erscheinen)
- taschentext 23, DM 14,80

Bitte informieren Sie mich über die gesamte taschentext-Reihe

Bitte zur Erledigung an Ihre Fachbuchhandlung geben oder einsenden an:
Buchhandlung Chemie, D-6940 Weinheim, Postfach 1260

Name/Ort

Straße/Datum/Unterschrift


**verlag
chemie**
D-6940 Weinheim
Postfach 1260/1280


**physik
verlag**
D-6940 Weinheim
Postfach 1260/1280



Grundlagen der chemischen Technik

Bisher erschienen

Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion, von Carl Hanson

1974. 576 Seiten. Mit 196 Abbildungen. Leinen Fr. 180.– / DM 160.–.

Ein Überblick über die Entwicklung der Flüssig-Flüssig-Extraktion im letzten Jahrzehnt sowohl von der rein wissenschaftlichen Seite wie auch hinsichtlich der praktischen Anwendung. Hierbei werden chemische und verfahrenstechnische Gesichtspunkte verknüpft, und es wird gezeigt, wie diese miteinander in Beziehung stehen. Auf diese Weise soll auch versucht werden, eine Brücke über den unglückseligen Graben zu schlagen, der manchmal noch zwischen Chemiker und Verfahreningenieur besteht. Dieses Buch wird für jeden wertvoll sein, der sich mit Flüssig-Flüssig-Extraktion befaßt, gleichgültig ob er Chemiker, Metallurge, Verfahreningenieur, Hochschul- oder Industriemann ist.

Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik, von Dr. Peter Grassmann

2. Auflage. 984 Seiten. Mit 406 Abbildungen. Leinen Fr. 140.– / DM 130.–.

Hier wird erstmals versucht, den Wissensstoff von den physikalischen Grundlagen her darzustellen, um so dem Ingenieur wie dem Physiker und Chemiker einen breiten Zugang zu diesem Gebiet zu eröffnen. Dieses Buch soll das gemeinsame Fundament für die verständnisvolle Zusammenarbeit dieser drei Gruppen bilden.

Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik, von Dr.-Ing. Otto Fuchs

496 Seiten. Mit 98 Abbildungen. Leinen Fr. 45.– / DM 45.–.

Ein Buch sowohl für Techniker und Wissenschaftler, die in chemischen und verwandten Industrien tätig sind, wie für fortgeschrittene Studierende; für Ingenieure des Apparatebaus und für Hersteller von Meß- und Regelgeräten für das Laboratorium und die chemische Industrie. Die Darstellung berücksichtigt, daß Ingenieure und Physiker mit den chemischen Erscheinungen in der Regel nicht in gleichem Maß vertraut sind wie Chemiker.

Wärmeaustausch und Wärmeaustauscher, von Dr. sc. techn. ETH Romano Gregorig

2., stark erweiterte und verbesserte Auflage. 933 Seiten. Mit 357 Abbildungen. Leinen Fr. 170.– / DM 155.–.

Konstruktionssystematik – Serienproduktion – Rohrschwingungen – Fertigungsgerechte wirtschaftliche Optimierung aufgrund von Energieverlusten. Umfaßt alle Apparate, in denen auf irgendeine Art Wärme von einem Medium auf ein anderes übertragen wird. Darunter werden Kühler, Vorwärmer, Kondensatoren und Verdampfer verstanden.

Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen, von Dr.-Ing. Heinz Brauer

696 Seiten. Mit 306 Abbildungen. Leinen Fr. 140.– / DM 130.–.

Man war in der Vergangenheit vielfach der Meinung, daß man die für den Stoffaustausch maßgebenden Gesetzmäßigkeiten durch Anwendung einfacher Übertragungsregeln aus den Wärmeübergangsgesetzen erhalten könne. Diese Vorstellungen sind inzwischen überwunden. Der Stoffaustausch erfährt nach gründlicher wissenschaftlicher Vorbereitung eine eigenständige Behandlung.

Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, von Dr.-Ing. Heinz Brauer

956 Seiten. Mit 520 Abbildungen. Leinen Fr. 140.– / DM 130.–.

Mit diesem Band wird vor allem das Gebiet der mehrphasigen Strömungen erstmalig zusammenfassend bearbeitet. Die Behandlung der Bewegung von mehrphasigen Systemen unter Berücksichtigung ihrer Verteilungsform erfolgt in Zusammenhang mit der Erzeugung der Phasenverteilungen.

Planung und Errichtung chemischer Fabriken, von Dr.-Ing. Erich Mach

624 Seiten. Mit 217 Abbildungen. Leinen Fr. 140.– / DM 130.–.

Der ständig wachsende Bedarf an chemischen Produkten aller Art zwingt die chemische Industrie, immer wieder neue Fabrikationsanlagen zu errichten bzw. vorhandene zu erweitern. Hier sind die bei der Planung anzustellenden Überlegungen und die erforderlichen Voraussetzungen zum erstenmal zusammenfassend dargestellt.

Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie, von Dr. Dr.-Ing. Marcel Loncin

976 Seiten. Mit über 400 Abbildungen. Leinen Fr. 160.– / DM 150.–.

Die Grundlagen der Verfahrenstechnik hat der Verfasser mit umfassenden Kenntnissen und Erfahrungen kritisch zusammengetragen und legt dem modernen Lebensmitteltechnologen und -chemiker ein gutes Werk vor zum Studium der bei der Vorbereitung, Aufarbeitung und Herstellung von Lebensmitteln sich abspielenden vielseitigen Reaktionsvorgänge.

Erscheint im Laufe des Jahres

Das Trocknen, von Dr.-Ing. Friedrich Kneule

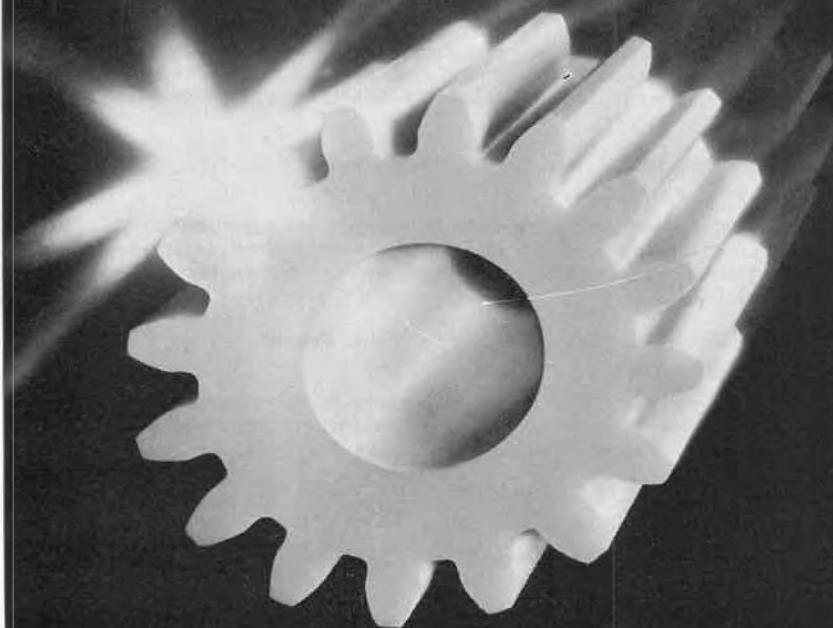
3., vollständig neu bearbeitete Auflage. Ca. 600 Seiten. Mit 535 Abbildungen. Gebunden ca. 120.–.

Erhalten blieb in dieser Auflage die allgemeine Zielsetzung, den Verfahreningenieuren, Chemikern und Physikern die Grundlagen zur rechnerischen Erfassung der Trocknungsvorgänge in Kürze, aber doch in ausreichender Vollständigkeit zu vermitteln. Durch eine knappe Darstellung sollten dem Praktiker, dem es an der Zeit zur Durchsicht des umfangreichen Schrifttums fehlt, die vorhandenen Quellen erschlossen werden. Eine wesentliche Erweiterung erfuhr das Kapitel «Gefriertrocknung». Neu aufgenommen wurden: Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten / Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit durch Beschallung / Probleme der Guttschädigung / Instanzeigenschaften des Gutes / Optimierung und Regelung von Trocknern / Geschlossene Systeme / Fragen des Umweltschutzes und der Sicherheit.

Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt am Main

Zahn der Zeit

(Es ist nicht alles Metall,
was glänzende Eigenschaften hat!)



Moderne Kunststoffe trotzen Wind und Wetter. Eisigem Frost und tropischer Hitze. Sie korrodieren nicht. Und altern nicht. Sondern bewahren ihre guten Eigenschaften – wo immer sie auch zum Einsatz gelangen – solange man sie braucht.

Die Anwendungsbereiche des Werkstoffes unserer Zeit sind praktisch unbegrenzt. Maschinenbau und Elektrotechnik, Apparatebau und Chemie, Bausektor und Nahrungsmittelindustrie. Das sind nur einige

Gebiete. Welche Vorteile bieten Ihnen Kunststoffe? Welche Art von Kunststoff löst Ihr Problem? Angst+Pfister weiss es! Unsere Kunststoff-Experten können Sie mit dem Know-how der grössten technischen Grosshandels-Unternehmung beraten.

Oder sind Ihre Probleme anderer Art? Auch dann können wir Ihnen helfen. Die Berater-Teams unserer 6 Fachabteilungen für Dichtungen, Schläuche, Antriebselemente, Antivibrationselemente, Kunststoffe und Schutzbekleidungen stehen zu Ihrer Verfügung.

Der Fachmann fragt den Fachmann:

Angst+Pfister



8052 Zürich, Thurgauerstrasse 66, Telefon 01 50 20 20
1211 Genève-Le Lignon, 52-54, Route du Bois-des-Frères, Téléphone 022 45 14 00
7000 Chur, Gürtelstrasse 27, Telefon 081 24 32 12

Praxis Technik Industrie

Aus den bescheidenen Anfängen der Schweizer Mustermesse in den Jahren des Ersten Weltkrieges ist eine Institution entstanden, die mit ihren Ausmaßen und der Fülle des Gebotenen zu ihrem Vorteil durchaus mit den großen Messen des Auslandes verglichen werden kann.

Seit Bestehen einer stattlichen Reihe von Fachmessen sind gewisse technische Gebiete, so namentlich auch die mit der Chemie verbundenen, an der großen Schau kaum mehr vertreten. Um so verdienstvoller ist es, daß die SANDOZ AG mit erheblichem Aufwand zur allgemeinen Instruktion beiträgt. Neben der spezialisierten Uhren- und Schmuckmesse spricht die Ausstellung einen sehr weitgefaßten Interessentenkreis an, und sie wird auch dieses Jahr ohne Zweifel zum großen Erfolg und trägt dazu bei, die veränderte Wirtschaftslage zu beurteilen.

Der Nachwuchsförderung soll die Wiedergabe der Vorträge der Winterversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes dienen.

Das Aprilheft der *Chimia* wird sich mit dem den Chemiker besonders interessierenden Einsatz der elektronischen Datenverarbeitung befassen.



M. Trottmann

Schweizer Mustermesse

12. bis 21. April 1975

**Mustermesse
in veränderter Umwelt**

Die 59. Schweizer Mustermesse und – mit ihr verbunden – die 3. Europäische Uhren- und Schmuckmesse, werden ihre Leistungsschau vom 12. bis 21. April 1975 vor einem veränderten Wirtschaftshorizont präsentieren. Vor einem Horizont, der zwar durch ein paar dunklere Wolken gekennzeichnet ist, aber trotzdem – im Gesamten gesehen – immer noch den Barometerstand «schön bis veränderlich» markiert. Dennoch: wenn der Himmel nicht mehr wolkenlos ist, wird der Wetterprognose größere Beachtung geschenkt. Man will sich über die Großwetterlage, d.h. über die Aussichten in naher Zukunft, besser orientieren. Die für die Wirtschaftsaussichten wesentlichen Informationen und Indizes – sei es über Verkaufstrends, über Preise oder sei es über die Gestaltung des Angebotes – vermag eine Allgemeinmesse sowohl Ausstellern wie Besuchern in hohem Masse zu bieten. Den Ausstellern gibt sie Aufschluß darüber, wie ihre Erzeugnisse gegenüber denjenigen der Konkurrenz «ankommen». Den Besuchern bietet sie Hinweise, wie sie im Zeichen beschränkter verfügbarer Mittel durch kritischeres Beurteilen und Vergleichen rationeller einkaufen können.

Aber auch der Erfüllung von Informationsbedürfnissen jenseits der reinen Absatzförderung oder Einkaufsbedürfnisse muß heute mehr Beachtung geschenkt werden. Wir denken etwa an junge Menschen, die vor dem Ende ihrer Schulbildung stehen und für die sich die Frage der praktischen Berufs- und Weiterbildung stellt. Bis vor kurzem standen ihnen – entsprechende Befähigung vorausgesetzt – beinahe alle Türen und Tore offen, die Berufe ihrer primären Neigungen, kurz ihre «Traumberufe» zu ergreifen. Dies ist heute, zumindest vorläufig, nicht mehr immer der Fall. Eine Allgemeinmesse wie die Frühjahrsmesse 1975, welche zahlreiche Wirtschaftszweige umfaßt, könnte hier sicher oft klärend wirken. Denn durch die Anregungen, die sie vermittelt, ermöglicht sie manchem, der aus diesem oder jenem Grunde seinen «Traumberuf» nicht realisieren kann, eine zusage und vor allem wirklichkeitskonforme berufliche Alternative zu finden.

Die «Wetterzeichen» der Zeit weisen, wie aus den skizzierten Beispielen wohl hervorgeht, auf die Tatsache hin, daß dem Begriff «Wirtschaften» im ursprünglichen Sinne des rationellen Einsatzes knapper Mittel wieder



vermehrt Beachtung geschenkt werden muß. Es ist deshalb ganz besonders erfreulich, daß die Chemie (SANDOZ-Pavillon) für ihre Sonderschau an der disjährigen Frühjahrsmesse das Thema «Wirtschaft» gewählt hat. Die – mit Computer ausgewerteten – Unternehmensspiele zu betriebswirtschaftlichen Fachausdrücken dürften dem breiten Publikum einen Eindruck davon vermitteln, was es an Können, Wissen und Fingerspitzengefühl braucht, um unter sich stets ändernden Bedingungen einen Betrieb zu führen und so letztlich den wirtschaftlichen Wohlstand zu sichern und zu erhalten.

Die stets zunehmende Bedeutung von Messen als Zentren der Information und Kommunikation findet ihren Ausdruck auch in Sonderveranstaltungen, die allgemeine soziale oder kulturelle Problemkreise zum Inhalt haben. In diesem Sinne stellt sich die Frühjahrsmesse 1975 in den Dienst des von den Vereinten Nationen proklamierten «Jahres der Frau». Während der ganzen Messedauer sind zahlreiche von Frauenverbänden und Einzelpersonen gestaltete Spezialausstellungen zu sehen. Außerdem findet am Mittwoch, 16. April 1975, ein «Tag der Frau» statt, dessen reichhaltiges Programm, beste-

hend aus öffentlichen Vorträgen und Diskussionen, sicher auf großes Interesse stoßen dürfte.

Heute, wo die Welt immer kleiner wird, kann ein Ereignis wie die Frühjahrsmesse weder bei nationalen noch kontinentalen Grenzen haltmachen. Sowohl die Spezialschau über den lateinamerikanischen Staat Mexiko wie auch die im bereits erwähnten Rahmen stattfindende Ausstellung «Die Frau und die Dritte Welt» und die Sonderschau über Entwicklungshilfe der Abteilung für technische Zusammenarbeit im Eidgenössischen Politischen Departement wollen manifestieren, daß wir alle im gleichen Boot bzw. auf derselben Erdkugel sitzen und es daher angesichts von knappen Ressourcen und steigenden Bedürfnissen gilt, diese Erde auch künftigen Generationen bewohnbar zu erhalten.

Unter den vielen weiteren Sonderschauen der diesjährigen Messe, die alle zu nennen den Rahmen hier sprengen würde, scheint jene über «Leben unter Wasser» noch besonders erwähnenswert, weil an ihr namentlich auch der wesentliche, in weiten Kreisen aber kaum bekannte schweizerische Beitrag zur Meeresforschung ins Bewußtsein gerufen wird.

Eine ganz besondere Bedeutung kommt schließlich in diesem Jahr der Europäischen Uhren- und Schmuckmesse zu. Die zahlreichen Anfragen aus Gebieten mit Märkten, die bisher nur wenig erschlossen waren – vornehmlich solche in Asien und Afrika –, deuten an, daß man hohe Erwartungen für den erneuten Erfolg dieser gerade auch für unser Land so wichtigen Veranstaltung hegen darf.

Alles in allem ist es wohl nicht übertrieben, zu sagen, daß die Frühjahrsmesse, die schon in «normalen» Zeiten vielen vieles bietet, in einer Epoche wirtschaftlicher Umstrukturierungen manchem zum Wegweiser in die Zukunft werden dürfte.

Dr. M. Trottmann, Vizedirektor
Pressechef der Schweizer Mustermesse

Der Sandoz-Pavillon an der Mustermesse 1975

Es ist bereits zur Tradition geworden, daß die Sandoz AG ihren MUBA-Pavillon jeweils dazu benützt, Themen von allgemeinem Interesse allgemeinverständlich abzuhandeln. Das Thema des diesjährigen Pavillons ist, zu einem Zeitpunkt, wo wirtschaftliche Meldungen ein wichtiger Bestandteil der Tagesnachrichten sind, besonders aktuell: das Thema «Betriebswirtschaft».

In vier Kurzfilmen werden dem Besucher die wichtigsten betriebswirtschaftlichen Zusammenhänge und Begriffe erklärt. Der Film «Finanzen» zeigt, warum Firmen Kapital brauchen und warum sie bares Geld benötigen. Der Film «Arbeit» weist nach, wie sehr das Unternehmen und seine Mitarbeiter, unabhängig von der jeweiligen Organisationsform, wechselseitig aufeinander angewiesen sind. Im Film «Marketing» wird gezeigt, wie viel Information ein Unternehmen sammeln und richtig einschätzen muß, um marktgerechte Preise zu erzielen. Und schließlich wird im Film «Produktion» erklärt, wie sich Herstellungskosten zusammensetzen, und warum diese möglichst tief gehalten werden müssen.

Wie in früheren Pavillons kann der Besucher nun ebenfalls aktiv werden und sich an einem Computer-Unternehmensspiel beteiligen. Er darf als Chef einer fiktiven

Firma Preise, Löhne, Mitarbeiterzahl und Ausgaben für Forschung und Werbung festlegen. Der Computer, der mit einem ausgeklügelten Programm den Markt simuliert, errechnet darauf die Folgen, welche die Spielentscheide haben, und sagt dem Besucher, wie er abgeschnitten hat. Will es der Spieler noch genauer wissen, so stehen Fachleute der Sandoz AG für zusätzliche Diskussionen zur Verfügung.

Was das Publikum auf dem Gebiet der Betriebswirtschaft erfahren hat, wird schließlich in einer Multivision ausgeweitet, die den Zusammenhang zwischen Unternehmungen der ganzen Volkswirtschaft zeigt. Die gegenseitige Abhängigkeit zwischen Unternehmen, Staat und privaten Haushalten wird am praktischen Beispiel erklärt.

Die Sandoz AG hat sich für diesen Pavillon eine Art Lernziel gesetzt: Sie hofft, daß alle Besucher sich davon Rechenschaft geben können, wie komplex betriebswirtschaftliche und wirtschaftliche Zusammenhänge sind und daß sie anhand des Unternehmer-Spiels begreifen, wie sehr unternehmerische Entscheide auch immer von äußeren Gegebenheiten, die nicht beeinflussbar sind, bestimmt werden.

Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

8. Februar 1975
in Muttenz

Im Nachfolgenden vermitteln wir unsern Lesern die Texte der drei Vorträge, die uns von den Autoren in freundlicher Weise zum Abdruck zur Verfügung gestellt wurden. Bei der Begehung der Räumlichkeiten und Laboratorien, die am Nachmittag stattfand, erhielten die Besucher einen ausgezeichneten Eindruck von der Zweckmässigkeit und da und dort auch von der Großzügigkeit der Einrichtungen.



Das Technikum beider Basel

Von P. Hauenstein *

Ich werde meine Ausführungen in drei Teile aufteilen: In einem ersten Teil stelle ich unsere neue Schule vor, in einem zweiten Abschnitt rede ich über gelöste und in einem dritten Abschnitt über ungelöste Fragen. Ich beziehe mich auf die Schule als Ganzes und nicht speziell auf die Chemieabteilung. Da wir letztere mehrmals in Publikationen vorgestellt haben, würde ich mich sonst wiederholen. Ich darf wohl annehmen, daß die meisten von Ihnen die eine oder andere Veröffentlichung über die Chemieabteilung gelesen haben.

* P. Hauenstein, Direktor des Technikums beider Basel, CH-4132 Muttenz

1. Die neue HTL

Bis 1962 mußte die Nordwestecke der Schweiz als technikunleerer Raum bezeichnet werden.

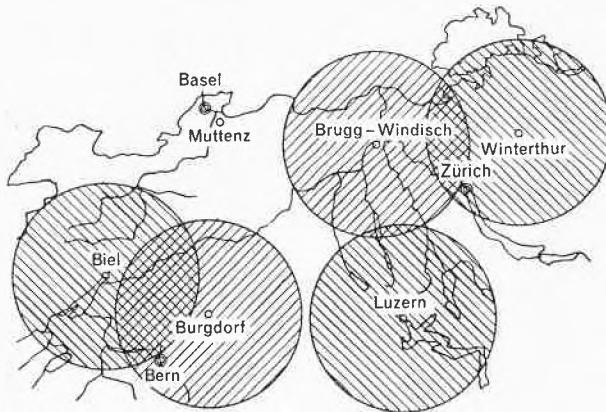


Abb.1. Technikunleerer Raum in der Nordwestecke der Schweiz (bis 1962)

Um unsere Region herum waren Höhere Technische Lehranstalten vorhanden, die von den Studenten vom Wohnort aus besucht werden konnten, nur in der Region selbst war dies nicht möglich.

Bei der Gründung der HTL stellte sich die Frage, welche Fachabteilungen zweckmäßig seien. Nach eingehenden Diskussionen entschieden sich die Behörden dazu, keine spezialisierten Ausbildungen (wie sie z. B. an den damaligen deutschen Ingenieurschulen existierten) zu eröffnen, sondern die Ausbildung in den klassischen Berufsfächern zu führen. So kam man zu den sechs Studienrichtungen gemäß Abb.2.

6 Fachabteilungen:	
Chemie	
Elektrotechnik	↔
Hochbau	
Maschinenbau	→
Tiefbau	↔
Vermessung	

Abb.2

An der Abteilung Elektrotechnik sind zwei Wahlrichtungen möglich (Starkstromtechnik und Fernmelde-technik), an der Maschinenbauabteilung drei (allgemeiner Maschinenbau, Verfahrenstechnik, Betriebstechnik). Die übrigen Abteilungen werden mit beschränkter Wahlmöglichkeit in einem einheitlichen Kurs geführt.

1963 konnte die Vermessungsabteilung in einem provisorischen Schulhaus in Basel eröffnet werden. Es folgten Planung und Erstellung der Neubauten und in verschiedenen Stufen die Eröffnung der weiteren Fachabteilungen.

Seit Herbst 1974 ist die geplante Anzahl von 24 Klassen erreicht. Die Schule zählt jetzt 35 hauptamtliche und etwa gleichviel nebenamtliche Dozenten, die etwa 500 Studenten unterrichten.

Als Eintrittsbedingung wird das Fähigkeitszeugnis eines einschlägigen Berufes sowie das Bestehen der Aufnahmeprüfung verlangt. Als Alternative nehmen wir jedes Jahr auch einige Maturanden auf, die nach 18monatiger Praxis eine Fachprüfung abzulegen haben.

Wir haben die Lehrpläne so konzipiert, daß wir in sechs Semestern von diesem Eintrittsniveau aus einen Abschluß erreichen, der ungefähr einem mittleren Bachelors-Degree der angelsächsischen Länder oder dem Abschluß einer deutschen Fachhochschule entspricht. Unsere Absolventen sind beim Diplom etwa 25jährig; sie werden etwas älter als ihre ausländischen Kollegen, besitzen aber dafür eine vertiefte praktische Ausbildung in der Form der Berufslehre, die im Ausland selten in die Laufbahn höherer Studien eingeplant wird.

Unsere HTL wird von den beiden Kantonen Baselland und Basel-Stadt zu gleichen Teilen finanziert und getragen. Die Studenten kommen zu etwa einem Drittel aus Basel-Stadt, zu einem Drittel aus Baselland und zu einem Drittel aus den übrigen Kantonen. Ausländer haben wir wenige, da die Hürde der Aufnahmeprüfung infolge ihres Praxisbezuges von Kandidaten aus andern Ländern schwerlich zu überwinden ist.

2. Gelöste Probleme

Ich könnte die Entstehung des Technikums in Einzelheiten schildern. Dies würde aber kaum auf großes Interesse stoßen. Statt dessen will ich lieber einige Probleme darlegen, mit denen unsere neue Schule fertig werden mußte. Selbstverständlich ist kein Ausbildungsproblem jemals endgültig gelöst; die Grenzen zwischen den Abschnitten zwei und drei meines Referates sind also fließend.

Laboratorien

Entsprechend den Anforderungen der heutigen Berufstätigkeit bemühen wir uns, die reine Wissensvermittlung etwas abzubauen, um dafür das selbständige Tun vermehrt zu fördern. Bei der Besichtigung der Laboratorien kann man feststellen, daß uns die Einrichtungen zur Verfügung stehen, die effiziente Laborarbeiten ermöglichen. Viele Übungen im Theoriesaal oder im Labor werden nicht einzeln, sondern in Gruppen durchgeführt. Dabei möchten wir auch die Fähigkeit der Studenten zur Teamarbeit fördern. Die abgeschlossene Berufslehre hilft uns, die Laborarbeit von allem Anfang an mit gutem Wirkungsgrad durchzuführen.

Rechenmaschinen

Der Computer ist heute nicht mehr aus der Ausbildung wegzudenken. Im Rahmen des Mathematikunterrichtes lernen die Studenten das Programmieren in «Fortran». Dazu benützen wir eine Datenendstation, die an den

Großcomputer Univac 1108 der Firma Sandoz angeschlossen ist. Daneben rechnen die Studenten der oberen Semester auf dem Analog-Computer, einige von ihnen erhalten auch eine Einführung in den Prozeßrechner (dessen Anschaffung die Großfirmen der chemischen Industrie ermöglicht haben). Im Rechenzentrum stehen Tischcomputer und einfachere Elektronenrechner zur Verfügung. Die zukünftigen Betriebsingenieure erlernen das Programmieren im Hinblick auf die numerisch gesteuerte Fertigung.

Geisteswissenschaftliche Fächer

Die Studenten sollen sich an unserer Lehranstalt nicht nur Fachwissen aneignen, sondern auch den Gesellschaftsbezug ihrer späteren Berufstätigkeit erkennen lernen. So haben wir den Unterricht grundsätzlich auf zwei Säulen abgestützt.

Der Ingenieur
als technischer Fachmann



Der Ingenieur
in der Gesellschaft



Abb. 3. Die 2 Säulen der HTL

Eine Säule verkörpert die Tätigkeit des Ingenieurs als technischer Fachmann, die andere Säule das Bezugsfeld des Ingenieurs in der Gesellschaft. Wirtschafts- und sozialwissenschaftliche Fächer ergänzen deshalb den technischen Lehrplan. In allgemeinen Lehrveranstaltungen, die jeweils für die ganze Schule organisiert werden, können Probleme aufgeworfen und besprochen werden, die über den Rahmen des Studienprogrammes hinaus gehen. So haben wir z. B. Tagungen durchgeführt über Energiefragen und Atomkraftwerke, über die Problematik der Leistungsgesellschaft, und gerade heute befassen sich einige Studenten in der Heimstätte Leuenberg mit den Problemen der Funktionstüchtigkeit unserer schweizerischen Demokratie. Hier diskutieren die Studenten der höheren Schulen unserer Region *gemeinsam* (Universität, Höhere Wirtschafts- und Verwaltungsschule, Technikum). Wir glauben, daß der Kontakt mit Studenten anderer Disziplinen in einem Alter, wo sich die Lebensauffassung des jungen Menschen noch in Entfaltung befindet, besonders wichtig ist.

Umweltschutz

Was tun wir, um der Forderung des Umweltschutzes gerecht zu werden? In die Lehrpläne haben wir mit Absicht kein Fach «Umweltschutz» eingebaut. Wir möch-

ten damit der Gefahr entweichen, dem Glanz von Schlagwörtern zu unterliegen. Hingegen bemühen wir uns, die relevanten Umweltbelange in jedem einzelnen Fach zu behandeln. In den Laboratorien stehen uns wertvolle Einrichtungen zur Verfügung: Luftwäscheranlagen, Neutralisationsbecken, Kühlturm, Motorenprüfstände, Heizkessel usw. Ich muß allerdings gestehen, daß wir die Ausbildung an diesen Anlagen noch nicht mit vollem Wirkungsgrad betreiben: Die Hardware ist zwar vorhanden, wir müssen aber die Ausbildungs-Software noch erstellen. Die Übungen müssen didaktisch optimiert werden. Dies ist schwieriger als die Ausbildung in altbekannten Disziplinen. Bei den modernen Gebieten beschreiten wir Neuland und können somit keine Vorbilder von andern Schulen übernehmen.

Integrierter Unterricht

Das Bestreben, den Unterricht vermehrt problemorientiert und ganzheitlich zu gestalten, läuft wie ein roter Faden durch unsere Unterrichtsprogramme. Während früher das enzyklopädische und lückenlose Beherrschen der einzelnen Fachdisziplinen absolute Priorität genoß, gehen wir heute teilweise von Projekten aus, die wir unter Einschluß aller in Betracht kommenden Fachdisziplinen zu lösen versuchen. Wir nennen diese Methode Projektunterricht, interdisziplinären oder integrierten Unterricht. Am weitesten fortgeschritten ist in dieser Hinsicht die Hochbauabteilung, welche die integrierte Unterrichtsmethode in einem dreijährigen Experiment ausprobiert. Die bisherigen Erfahrungen sind ermutigend. Wir können feststellen, daß die Motivation der Studenten besser ist und daß anstelle des Leistungszwanges vermehrt die Leistungsfreude tritt, ein Ziel, das jeder Lehrer jederzeit anstreben muß.

Mitsprache

Auch die vermehrte Mitsprache von Dozenten und Studenten bei der Gestaltung der Schule ist ein modernes Anliegen. Wir haben diese Mitsprache im Verlaufe der vergangenen sechs Jahre stufenweise institutionalisiert. Direktion, Dozenten und Studenten beraten gemeinsam auf den Ebenen der Schulklasse, der Fachabteilung, des Gesamttechnikums, und seit kurzem wirken auch je ein Studenten- und ein Dozentenvertreter bei Schulfragen (ausgenommen persönlichen Angelegenheiten) im Technikumsrat als Aufsichtsorgan mit.

Natürlich stellen wir auch hier fest, daß die Schaffung der notwendigen Gremien noch nicht alle Probleme löst. Mitsprache und Mitverantwortung stellen für alle Beteiligten einen Lernprozeß dar. Die bisherigen Resultate sind positiv, auch wenn wir noch nicht am Ende des Weges angelangt sind. Wir hoffen, daß unsere Bemühungen dadurch Früchte tragen, daß unsere Studenten ihre Verantwortungsfreude aus unserer Schule in ihr späteres Berufs- und Gesellschaftsleben mitnehmen und auch dort aktiv und konstruktiv tätig werden.

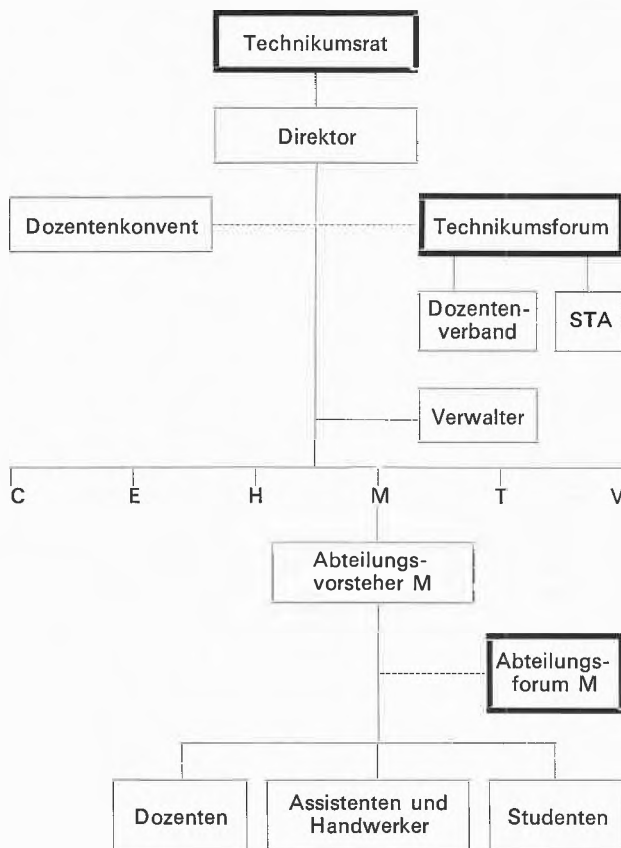


Abb. 4

3. Ungelöste Probleme

Vorerst zwei Fragen, die den Eintritt in unsere Schule betreffen.

Berufsmittelschule

Im Januar 1974 kamen die ersten BMS-Absolventen aus Basel-Stadt an unsere Aufnahmeprüfung, 1975, vor zwei Wochen, die ersten Kandidaten aus der BMS Baselland. Wir erhoffen eine bessere Vorbildung dieser Studenten im Vergleich zu den «gewöhnlichen» Lehrlingen. Die Prüfungsergebnisse waren sehr gut; von Erfahrungen zu reden, wäre hingegen verfrüht. Einige Techniker anerkennen das Abschlußzeugnis einer Berufsmittelschule als genügende Eintrittsbedingung in die HTL. Wir haben uns noch nicht zu diesem Entschluß durchringen können. Wir haben eine Übergangslösung gewählt: Die BMS-Kandidaten legen unsere Aufnahmeprüfung ab; die in den Prüfungsfächern erreichten Noten gelten gleichzeitig als Abschlußnoten der entsprechenden Fächer der BMS. Auf diese Art wird dem Kandidaten das Ablegen zweier fast gleichzeitiger Prüfungen über dieselben Kenntnisse erspart.

Die BMS ist noch nicht gesetzlich geregelt. Man wollte vorerst die Erfahrungen einer Versuchsperiode abwarten. Nun platzte in diesen Versuchsbetrieb eine Vernehmlassung des BIGA über eine Änderung der BMS-Struktur. Veranlassung war die Tatsache, daß in Zukunft alle Lehrlinge 1 ½ Tage Unterricht an der Gewerbe-

schule genießen sollen. Die Organisation der BMS ist also erneut in Frage gestellt. In dieser unsicheren Situation gedenken wir die bisherige Übergangsregelung (gemeinsam Prüfung) so lange weiterzuführen, bis die endgültige Konzeption der BMS vorliegt.

Maturanden

Auch für die Maturanden, die an unsere Schule übertreten wollen, sind nicht alle Probleme gelöst. Das Finden der Praktikumsplätze bietet Schwierigkeiten. Einzelne Betriebe zeigen kein Interesse an einer 18monatigen Ausbildung von Praktikanten, welche die Matur besitzen. Mit großem Aufwand ist es uns immerhin gelungen, die Interessenten für die Abteilungen Elektrotechnik, Maschinenbau und Vermessung unterzubringen. Erfreulich ist die Situation an der Chemieabteilung, wo die chemischen Großfirmen den Praktikanten gute Ausbildungsmöglichkeiten bieten.

Von außen wird ein vermehrter Eintritt von Maturanden in die HTL gefordert: die Universitäten sind überfüllt, es droht der Numerus clausus. Für den Ausbau der Hochschulen fehlt das Geld. Die Höheren Technischen Lehranstalten mit ihren wertvollen Laboratorien sind hingegen im allgemeinen unterbelastet. Können die sich stellenden Probleme gelöst werden?

Schließlich erwähne ich drei Probleme, die für unsere Absolventen nach ihrem Diplomabschluß eine Rolle spielen können.

Freie Berufsausübung

Im allgemeinen steht den Absolventen einer HTL die freie Berufsausübung offen. Wir kennen in unserer Region z. B. kaum Einschränkungen der freien Berufstätigkeit der Architekten, Tiefbau- oder Maschineningenieure. Ein Kanton, der vor wenigen Jahren die freie Berufsausübung der Architekt-Techniker HTL vom Ablegen einer Zusatzprüfung abhängig machen wollte, mußte sein Gesetz nach einer Entscheidung des Bundesgerichtes abändern.

Bei einer Fachabteilung, nämlich der Abteilung Vermessung, besteht die freie Berufsausübung noch nicht. Die besonders wichtigen Tätigkeiten sind den Inhabern des eidgenössischen Geometerpatentes vorbehalten, das nur über die ETH-Ausbildung erworben werden kann. In der Praxis ist es zwar so, daß die HTL-Absolventen alle einschlägigen Arbeiten ausführen; die Unterschrift muß aber von einem patentierten Geometer gegeben werden. Lösungen im Sinne einer Liberalisierung dieser engen Schranken stehen bei den zuständigen Stellen in Diskussion, werden aber wahrscheinlich noch einige Zeit bis zur Entscheidung brauchen.

Anerkennung im Ausland

Etlliche Mühe bereitet die Anerkennung unserer Absolventen im Ausland. Obwohl wir, wie eingangs erwähnt, ein Bachelors Degree verleihen, ist im Einzelfall doch oft ein großer Aufwand in Form von Bestätigungen, Lehrplanübersetzungen usw. nötig, um den wirklichen Stand des erreichten Studienabschlusses nachzuweisen.

Natürlich bringen wir für die Skepsis ausländischer Schulen und Arbeitgeber ein gewisses Verständnis auf: Auch wir Schweizer sind ausländischen Diplomen gegenüber skeptisch. Eine internationale Freizügigkeit besteht ja nicht. Zudem ist die HTL die einzige Schule der Welt, die jungen Leuten nach gradliniger Ausbildung, die oft bis zum 25. Altersjahr dauert, ein Diplom auf Bachelor-Stufe verleiht, sich aber «Technikum» nennt. Schon der Briefkopf erregt also Mißtrauen! Lösungen sind im Kommen; auch der Schweizerische Wissenschaftsrat befaßt sich neuerdings mit der nicht-universitären Schulung im tertiären Bildungsbereich.

Übertritt an die ETH

Gutqualifizierte Absolventen, die sich nach Abschluß des Technikums auch noch das ETH-Diplom erwerben wollen, können seit 1974 einen einfacheren Weg beschreiten: Nach einem Übergangsjahr, das zur Hälfte an der ETH und zur Hälfte am Technikum Winterthur bestritten

wird, ist eine Prüfung abzulegen, die ungefähr dem 2. Vordiplom entspricht. Nach Bestehen der Prüfung kann der Kandidat direkt ins 5. Semester der ETH eintreten (siehe auch Referat Professor Richarz). Leider besteht diese Übergangslösung für die Abteilungen Hochbau und Vermessung noch nicht. Auch hier sind die verantwortlichen Stellen an der Arbeit. Das Ziel ist ein möglichst nahtloser Übergang von den HTL- zu den ETH-Fächern.

Der Charakter der HTL wird durch diese neue Regelung nicht verändert: die HTL bleibt Abschlußschule. Nur wenige Kandidaten werden ihr Studium an der ETH fortsetzen. Trotzdem ist die Möglichkeit für alle wichtig, verleiht sie doch das befreiende Gefühl, nicht mehr – wie früher – in einer Einbahnstraße zu fahren, aus der kein Abweichen nach links oder rechts möglich ist.

Ich bin mir bewußt, daß ich eine ganze Palette von Problemen dargeboten habe, über die Sie eigentlich mehr hören möchten, die aber persönlichen Diskussionen vorbehalten werden müssen.



Die Beziehungen zwischen dem Technikum Muttenz und der chemischen Industrie

Von E. Bernold *

Es liegt nahe, daß sich bei der unmittelbaren Nachbarschaft des eigentlichen Schwerpunktes der chemischen Industrie der Schweiz in Basel engere Kontakte mit der Ausbildungsanstalt für einen Teil ihres zukünftigen Führungskaders angebahnt haben, die noch weiter ausgebaut werden sollen. Insbesondere ist es die Konzentration der chemischen Produktion der Firmen in ihren Werken rheintalaufwärts, die aus einer gewissen Selbstverständlichkeit heraus die Bereitschaft zu Dienstleistungen für das Technikum ergibt.

Die Planung

Die Subkommission Chemie der Planungskommission, in welcher sich für die spezifischen Belange hauptsächlich die Herren Dr. Felix und sein Nachfolger Dr. E. Schwob von der ehemaligen Firma CIBA AG eingesetzt haben, führte vorerst als Zielsetzungen für die bauliche Konzeption wie auch für die Gestaltung der Lehrpläne Erhebungen über die Ausbildungswünsche durch. Sie kam sehr bald zur Auffassung, daß auf die gewünschten Spezialausbildungen (Kunststoffchemiker, Textilchemiker usw.) im Hinblick auf die festgesetzte Ausbildungszeit von drei Jahren verzichtet werden müsse und einzig die grundsätzliche Schwergewichtsbildung auf die Verfahrenstechnik zu beschränken sei. Dieser Grundsatzentscheid wurde in zwei großen Aussprachen vom 9. Januar 1968 und 20. August 1970, an welchen sich Vertreter aller in Basel und Umgebung ansässigen Firmen beteiligten, ausdrücklich bestätigt. Auf Spezialwünsche wurde zugunsten einer vertieften Basisausbildung verzichtet, und die vorgeschlagenen Grundzüge des Lehrplans wurden allseits akzeptiert.

Mit dieser klaren und eindeutigen Konzeption ging man an die Ausarbeitung der Baupläne für die Chemieabteilung, wobei von den Ingenieurabteilungen der Chemiefirmen auch praktische Unterstützung bei der eigentlichen Projektierung des Ausbaus der Spezialanlagen gewährt wurde.

In der Formulierung der Lernziele und in der detaillierten Gestaltung der Lehrpläne nahm die Subkommission Chemie weiterhin entscheidenden Anteil. Sie arbeitete darin mit dem ersten gewählten Dozenten der Chemieabteilung, Herrn Dr. Siegfried, intensiv zusammen, um einer den heutigen Anforderungen gerecht werdenden modernen Konzeption des Unterrichts zum Durchbruch zu verhelfen. Dabei war es ein besonderes Anliegen der Herren aus der Industrie, die Lehr- und Praxisräume so auszugestalten, daß sie dem gesteckten Unterrichtsziel bestmöglichst entsprächen.

Zusammenarbeit

Aus der Verbindung zwischen den Organen des Technikums und der chemischen Industrie während der Planungs- und Bauphase ergab sich nach der Inbetrieb-

* Dr. E. Bernold, CIBA-GEIGY AG, Basel

nahme die weitere Zusammenarbeit der beiden Partner. Vorerst galt es, auf dem Sektor Unterricht beim Fehlen von Dozenten und Assistenten durch Beistellung von geeigneten Aushilfskräften auszuhelfen. Dazu waren die Firmen im Hinblick auf die von ihnen schon lange Jahre betriebene interne Ausbildung auf den verschiedensten Stufen ihrer Mitarbeiter durchaus in der Lage. Sie halfen damit dem Technikum, unliebsame Ausfälle zu überbrücken.

Unterricht und Praxis

Für den Unterricht dürfte es von großer Bedeutung sein, daß die in der näheren und weiteren Umgebung gelegenen Unternehmungen, besonders ihre Entwicklungs- und Produktionsstätten, für gezielte Exkursionen und Demonstrationen geeignete Möglichkeiten bieten, die dem verantwortlichen Dozenten die Verbindung des Unterrichts mit der Praxis ohne große Zeitverluste erlauben. Dabei ist neben ganzen Klassen vor allem auch an *ad hoc* zusammengestellte Arbeitsgruppen zu denken, welche die ihnen aufgetragenen Spezialprobleme zu bearbeiten haben. Es ist zu erwarten, daß in der Zukunft mit der steigenden Erfahrung der Dozenten von dieser Möglichkeit vermehrt Gebrauch gemacht wird.

Eine weitere, der Sparte Unterricht zuzuzählende Intensivierung der gegenseitigen Beziehungen dürfte in der Mitwirkung der Industrie bei der Themenwahl für bestimmte Aufgaben der Gruppenarbeiten liegen, sei es, daß vom Auftraggeber eine konkrete Zielsetzung, z. B. die Herstellung einer bestimmten Produktstufe als Basis für ausgedehntere Versuche bei der Bearbeitung eines Problems in einem wissenschaftlichen Labor, oder die Mitarbeit an einem definierten Prozeßschritt in einer Entwicklungsabteilung angeboten wird, was sich allerdings praktisch nahtlos in das Lehrprogramm eingliedern lassen muß. In dieser Zusammenarbeit kann zweifellos nur behutsam vorgegangen werden, da allzu große Enttäuschungen zu Rückschritten führen würden. Zudem spielt in diesen Bereich, gerade in Hinsicht auf die Situation der Basler Chemischen Industrie, die zum überwiegenden Teil Spezialitäten herstellt, das Problem der Wahrung des Fabrikationsgeheimnisses hinein. Hingegen dürften die nach eigenem Lehrprogramm im Technikum hergestellten Produkte nur gelegentlich einen Abnehmer bei der Industrie finden, da sie lediglich unter ganz speziellen Bedingungen dafür Verwendung hat. Immerhin wurde die Chemieabteilung eingeladen, ihre Produkte der Industrie jeweils anzubieten, um gegebenenfalls den Bedarf in einem Präparatmagazin abzudecken. Für den Unterricht, d. h. hauptsächlich im Versuchsraum, besteht für das Technikum eine weitere Hilfe durch die Industrie in der zeitweisen Zurverfügungstellung bestimmter Apparate oder Meßinstrumente.

Unterstützung durch die Industrie

Ferner wurde von der Basler Chemie dem Technikum ein Prozeßrechner geschenkt, der an der EDV-Zentrale

der Firma SANDOZ angeschlossen ist und den Studenten erlaubt, sich in das Gebiet der elektronisch gesteuerten Prozesse einzuarbeiten, oft als gemeinsame Aufgabe der Chemieabteilung mit anderen Abteilungen. Dies hat bereits zu Kontakten mit dem Werk Kaisten der Firma CIBA-GEIGY geführt, dessen Produktion ganz ausgesprochen auf diesem Prinzip beruht.

Durch die Industrie und das Gewerbe der Region wurde die «Stiftung zur Förderung des Technikums beider Basel (HTL)» gegründet mit dem Zwecke, die Lehranstalt in ideeller und materieller Hinsicht durch

- die Herstellung der Verbindung zwischen der Lehranstalt und den an ihr interessierten Kreisen der Öffentlichkeit und der Wirtschaft;
- Anregungen für den Lehrbetrieb und die wissenschaftliche Forschungsarbeit;
- Gewährung finanzieller Unterstützungen an die Gesamtlehranstalt und ihre einzelnen Abteilungen für Lehrmaterial und Einrichtungen, die nicht aus den ordentlichen Mitteln beschafft werden können;
- Schenkungen für den künstlerischen Schmuck der Schule

zu unterstützen.

Eine sehr bestimmte Hilfeleistung kann seitens der Industrie aufgrund ihrer langjährigen Erfahrung auf dem Gebiet der Betriebssicherheit und der Hygiene geboten werden. Diese Sparten, deren Bedeutung mit der zunehmenden Komplexität der Chemie dauernd wächst und die in allen Tätigkeitsgebieten, sei es Labor, Pilot Plant oder Betrieb, eine erste Rolle spielen, müssen gerade im Unterrichtsplan des Technikums ihre gebührende Berücksichtigung erfahren, um die Studenten auf ihren zukünftigen praktischen Einsatz entsprechend vorzubereiten. Für Instruktion und Demonstrationen können die in allen Firmen wohl vorbereiteten Organisationen (Ereignisdienste und fabrikärztliche Dienste) auf Abrede angefordert werden.

Umweltschutz

Ein weiteres bedeutendes Kapitel in der Ausbildung der angehenden Chemie-Ingenieure stellt der Umweltschutz in seinen drei Aspekten Abwasser, Abluft und Abfälle dar, die bekanntlich der chemischen Industrie besonders zu schaffen machen. Mit der vielseitigen Problematik auf allen drei Gebieten hat sie sich seit vielen Jahren auseinanderzusetzen. Heute hat der Spruch, der gerade in Muttenz seinerzeit herumgeboten wurde: «Wenn es nicht mehr stinkt, stinkt's», seine Gültigkeit zweifellos verloren. Ob die Chemie heute tatsächlich übler riecht als früher, oder ob die Nasen der Leute empfindlicher geworden sind, wage ich nicht zu entscheiden. Sicher ist nur, daß auf dem Gebiet der Lufthygiene außerordentlich viel Entwicklungsarbeit geleistet wurde und noch wird und in allen Firmen große Summen für die

Lösung der Probleme investiert worden sind, beispielsweise für das Werk Schweizerhalle der Firma CIBA-GEIGY AG in den letzten acht Jahren etwa 16,5 Millionen Franken. Diese Einrichtungen, die in allen Werken in den verschiedensten Variationen vorhanden sind, können dem Technikum neben der Chemieabteilung auch der Abteilung Maschinenbau als vielseitige Anschauungsobjekte dienen.

Auf dem Sektor Abwasseraufbereitung steht mit der ARA Rhein, einem Gemeinschaftswerk des Kantons Basel-Landschaft mit der chemischen Industrie des Raumes Schweizerhalle-Pratteln und den umliegenden Gemeinden Kaiseraugst, Augst BL und Pratteln eine Aufbereitungsanlage neuester Prägung sowohl für industrielle wie für kommunale Abwasser ab Sommer-Herbst dieses Jahres zur Verfügung.

Für die Vernichtung von Abfall-Lösungsmitteln wurde im bereits genannten Werk Schweizerhalle eine moderne Verbrennungsanlage mit Energierückgewinnung errichtet, die gleichzeitig schwierige Abgase aus der Fabrikation verbrennt. Sie übernimmt auch die brennbaren Abfall-Lösungsmittel des Technikums. Ferner arbeitet die chemische Industrie intensiv an geeigneten Verbrennungseinrichtungen für feste Abfälle, um die bisherige, heute überall auf Widerstand stoßende Beseitigung durch Deponie abzulösen. Diese neuesten technischen Entwicklungen auf dem Gebiet der Abfallvernichtung dürften für die Studenten des Technikums von großem Interesse sein.

Auf diesen drei für die Ausbildung des Chemiestudenten sehr wichtigen Unterrichtszweigen des Umweltschutzes ließe sich eine Intensivierung der Zusammenarbeit zwischen der chemischen Industrie und dem Technikum bewerkstelligen, falls der Studienplan wenigstens Vorträge und Anschauungsunterricht zuläßt.

Weitere Sparten der Zusammenarbeit

Eine bereits institutionalisierte Hilfeleistung besteht in der Zulassung der Dozenten, Assistenten und Studenten zu einer der Handbibliotheken der CIBA-GEIGY. Wohl liegen in der Bibliothek des Technikums eine größere Anzahl der Standard-Nachschlagewerke, wie Beilstein, Gmelin, Ullmann, Houben-Weyl usw., und eine Reihe chemisch-technischer Zeitschriften auf. Ferner besteht eine Abmachung mit dem Vorsteher des Instituts für Organische Chemie an der Universität Basel, wonach den Studenten des Technikums die Benützung der Bibliothek gestattet wird. Trotzdem dürfte in einen oder anderen Fall das Bedürfnis nach Konsultation von ausgesprochener Spezialliteratur entstehen, das durch die getroffene Absprache abgedeckt werden kann.

Als Hilfe bei der Identifizierung von Untersuchungsergebnissen bei wichtigen Arbeiten, wie ganz besonders beim Abschluß von Diplomarbeiten, wurde die Durchführung von Elementaranalysen in einem beschränkten Umfang zugesagt, da im Technikum Muttenz noch keine entsprechenden Einrichtungen bestehen.

Über allgemeine Hilfeleistungen anlässlich von Unfällen und Brandausbrüchen, bei denen die besonderen Kenntnisse und Erfahrungen der chemischen Industrie in speziellem Maße dienlich sind, auch wenn sie nicht spezifisch die Chemieabteilung betreffen sollten, sind zwischen den beidseitig zuständigen Organen Absprachen getroffen worden. In außerordentlichen Situationen, wenn beispielsweise kein Arzt der Gemeinde Muttenz erreichbar ist, kann für die Erste Hilfe auf die ständig besetzte Sanitätsstation des Werkes Schweizerhalle zurückgegriffen werden. Bei Transportunfähigkeit des Verunfallten sind die Technikumsorgane ermächtigt, den Einsatz des Fabrikarztes an Ort und Stelle anzufordern. Ebenso wurde die Ausbildung von Funktionären des Technikums in Erster Hilfe angeboten. Bei Brandfällen muß gemäß behördlicher Weisung die Alarmierung allerdings über den vorgeschriebenen Weg erfolgen, worauf der Kommandant der Feuerwehr Muttenz darüber entscheidet, ob und in welchem Umfang die Werkfeuerwehren der Chemiewerke in Schweizerhalle zugezogen werden sollen.

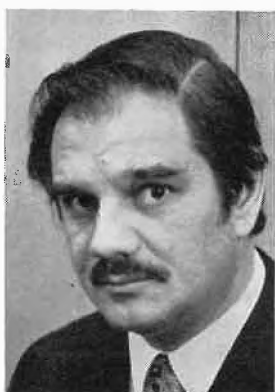
Der ausgebildete Chemiker HTL

Die wohl wichtigste Sparte in den Beziehungen der chemischen Industrie auf dem Platz Basel zum Technikum Muttenz liegt zweifellos in der Übernahme von Absolventen dieser Lehranstalt in ihre Mitarbeiterstäbe. Im vergangenen Herbst hat der erste Kurs an der Chemieabteilung das Studium mit dem Diplom abgeschlossen. Von den 21 Absolventen sind 15 in die Basler Chemische Industrie und ihre Zweigwerke übergetreten. Irgendwelche Folgerungen lassen sich aus dieser erstmaligen Diplomierung für die Zukunft kaum ableiten. Doch dürfte es in einem späteren Zeitpunkt interessant sein, den Berufsweg der diplomierten Chemiker statistisch zu analysieren, um aus dem effektiven Einsatz in der Praxis Rückschlüsse auf die Richtigkeit des Grundsatzentscheidendes bezüglich der Ausbildungskonzeption der Chemieabteilung zu ziehen. Prinzipiell dürften aber die Absolventen des Technikums Muttenz vornehmlich in der Verfahrenstechnik eingesetzt werden, wozu sie ihre Ausbildung prädestiniert.

Fest steht, daß der diplomierte Chemiker HTL mit seiner soliden Grundausbildung neben dem Hochschulabsolventen praktisch in allen Sparten der Tätigkeitsbereiche der Chemiefirmen eingesetzt werden kann. So stellt sich z.B. das Verhältnis Akademiker zum HTL-Diplomchemiker in der CIBA-GEIGY zur Zeit auf 73 zu 27%. Wenn es dank der mehr auf die Praxis ausgerichteten Ausbildung des dipl. Chemikers bevorzugte Einsatzgebiete, wie z.B. Produktion, Verfahrensentwicklung im Labor oder im Technikum, technische Beratung im Außendienst und Spezialaufgaben, wie Umweltschutz, Sicherheit, Analytik, Meß- und Apparatechnik oder Lehrtätigkeit in der Nachwuchsförderung, gibt, so sind vereinzelte doch auch in der wissenschaftlichen Forschung aller Richtungen und im eigentlichen Verkauf

tätig. Für die Befriedigung in der zukünftigen Berufsarbeit oder, wie dies heute mit dem modernen Ausdruck «Selbstverwirklichung» umschrieben wird, stehen dem HTL-Absolventen viele Wege offen; er muß sie nur zu wählen wissen. Kollegen aus der Praxis können ihm durch Referate über ihr eigenes Tätigkeitsgebiet dabei behilflich sein.

Auch der Aufstieg in die höchsten Ränge der Hierarchie in Großunternehmungen liegt für den diplomierten Chemiker durchaus im Bereich der Möglichkeiten; er hängt allein von der Eignung, der Tüchtigkeit und dem Einsatzwillen der Person ab.



Die Chemie-Ingenieur-Ausbildung an der ETH-Z

Von W. Richarz *

Bevor man sich mit der Ausbildung von Chemie-Ingenieuren befassen kann, muß man sich etwas näher mit deren *Aufgaben* in der Industrie beschäftigen.

Im Laufe der Entwicklung eines chemischen Prozesses vom Laborverfahren bis zur Produktionsanlage gibt es dann eine kritische Phase, wenn die Information über das Verfahren vom Forschungschemiker an den Apparatebauer und Konstrukteur übergeben werden soll. Von ihrer Ausbildung und ihrem Wissen her sind die beiden getrennt durch einen breiten Fluß: sie sprechen nicht die gleiche Sprache, sie verstehen einander zu wenig.

Um diese Kluft zu überbrücken, bildet man in den meisten Industrienationen Chemie-Ingenieure aus. Leute also, die sowohl das Vokabular des Chemikers wie auch dasjenige des Maschineningenieurs beherrschen. Leute, welche auch die Denkweise und das Vorgehen beim Lösen von Problemen beider Berufsgruppen kennen und somit prädestiniert sind, eine Brücke zwischen den beiden Disziplinen zu schlagen.

Daneben werden die Chemie-Ingenieure aber auch immer mehr im Betrieb eingesetzt. Als Betriebsleiter kommen ihnen die Kenntnisse der Chemie und das Verständnis für den Aufbau und die Funktion von Apparaturen, Meßgeräten und Reaktoren sehr zugute und ermöglichen es ihnen, die Verantwortung für Mensch und Gut in ihren Betrieben zu übernehmen.

* Prof. Dr. W. Richarz, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH-Z, Universitätstraße 6, 8006 Zürich

Fruchtbare Verbindung

Aus den dargelegten Ausführungen können Sie entnehmen, daß sich in der kurzen Zeit des Bestehens des Technikums bereits ein recht enger Kontakt zwischen dieser Lehranstalt und der chemischen Industrie angebahnt hat. Sie haben daraus aber auch die Möglichkeiten des weiteren Ausbaus der Beziehungen, besonders auf dem Gebiet der wichtigen Randprobleme für den Praxis-einsatz des angehenden Chemie-Ingenieurs ersehen können. Von seiten der chemischen Industrie ist vieles vorgekehrt worden, um das Technikum und insbesondere seine Chemieabteilung in ihrer anspruchsvollen Aufgabe zu unterstützen. Weitere Aspekte der Zusammenarbeit müssen noch studiert werden. Doch ist zu erwarten, daß sie vor allem auf dem Gebiet des praxisnahen Unterrichts noch erweitert werden kann.

Seit 1970 werden Chemie-Ingenieure auch an der ETH Zürich ausgebildet; an der ETH Lausanne besteht eine ähnliche Studienrichtung, über die aber hier nicht berichtet werden soll. Die ersten Jahrgänge haben inzwischen diplomiert und sind zum Teil in die Industrie übergetreten. Bald werden also jüngere Kollegen in den verschiedenen Firmen anzutreffen sein, die eine Chemie-Ingenieur-Ausbildung durchlaufen haben. Damit deren Vorgesetzte wissen, was sie von ihnen verlangen können, scheint es an der Zeit zu sein, über die Ausbildung dieser Absolventen zu informieren.

Die

Ausbildungsziele

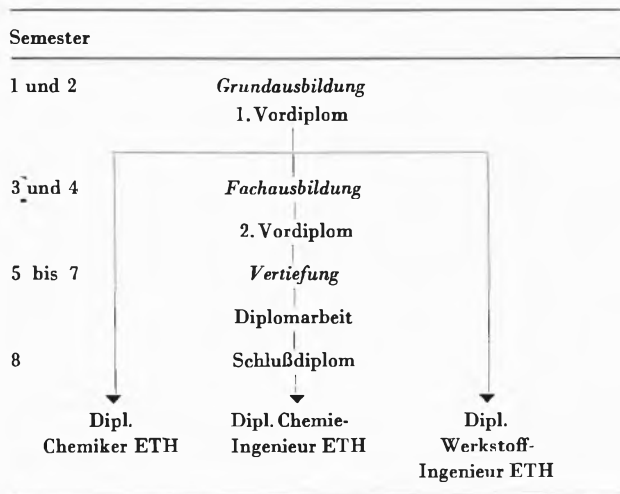
sind wie folgt formuliert worden:

1. Vertiefung in den thermodynamischen, kinetischen und mechanistischen Aspekten chemischer Reaktionen und physikalischer Vorgänge.
2. Kenntnis der Methoden für die Durchführung chemischer Reaktionen im technischen Maßstab.
3. Umfassende Übersicht über die ökonomische Planung, Spezifikation und Durchführung vollständiger industrieller chemischer Prozesse.

Es hat sich herausgestellt, daß zur Erreichung dieser Ausbildungsziele eine frühzeitige Aufteilung der Studienrichtung «Chemie» in drei Fachrichtungen geboten ist

(Abb.1). Nach einer gemeinsamen zweisemestrigen Grundausbildung, die mit dem ersten Vordiplom abschließt und vor allem die Physik, Mathematik und allgemeine Chemie (d.h. Bindungslehre, Stöchiometrie usw.) umfaßt, erfolgt die Aufteilung in drei Fachrichtungen.

Abb.1. Normalstudienplan, Abteilung für Chemie ETH-Z



In der

Fachrichtung «Chemie-Ingenieure»

(die beiden anderen, «Chemiker» und «Werkstoffingenieure physikalisch-chemischer Richtung», sind ähnlich

organisiert) erfolgt im 3. und 4. Semester die eigentliche Fachausbildung in physikalischer und organischer Chemie, Mathematik und Statistik, sowie Prinzipien des Chemie-Ingenieur-Wesens (Abb. 2).

Der Erfolg dieser Fachausbildung wird nach dem vierten Semester im zweiten Vordiplom mit den Prüfungsfächern organische und physikalische Chemie, Grundzüge des Chemie-Ingenieur-Wesens und der Verfahrenstechnik sowie Analysis und mathematische Statistik geprüft.

Das 5. bis 7. Semester ist der Vertiefung der Ausbildung gewidmet. Dem Studenten ist durch ein reichhaltiges Angebot von Wahlfächern, von denen er in den drei Semestern mindestens 14 Wochenstunden belegen muß, die Möglichkeit gegeben, seinen Neigungen nachzugeben und Hobbys zu frönen. Neben den Wahlfächern werden hauptsächlich Trennverfahren, Austauschvorgänge, Reaktionstechnik und Planung und Prozeßentwicklung behandelt.

Vor oder nach einer praktischen Diplomarbeit von 12 Wochen im 8. Semester hat der Kandidat die Schlußdiplomprüfung (teils schriftlich, teils mündlich) abzulegen; es werden folgende Fächer geprüft, wobei in einem dieser drei Fächer die Diplomarbeit auszuführen ist:

- Chemische Reaktionstechnik und technische Chemie
- Trennverfahren und Austauschvorgänge
- Planung und Prozeßentwicklung

Zudem sind Prüfungen in Meß- und Regeltechnik und in den Wahlfächern abzulegen. Im Erfolgsfall winkt als Belohnung der Titel eines Dipl.Chem. Ing. ETH.

Abb.2. Fachrichtung Chemie-Ingenieur

Semester	
1 und 2	Grundausbildung 1. Vordiplom - Mathematik - Physik - allgemeine Chemie
3 und 4	Fachausbildung 2. Vordiplom - physikalische Chemie (Thermodynamik und Kinetik) - organische Chemie (Reaktions- und Stofflehre) - Mathematik (Differentialgleichungen) - Statistik - Chemie-Ingenieur-Wesen (Phasen- und Reaktionslehre, Stoff- und Energiebilanzen) - Thermische Verfahrenstechnik
5 bis 7	Vertiefung - Thermische und Mechanische Verfahrenstechnik - Regelungs- und Meßtechnik - Technische Chemie - Austauschvorgänge - Reaktionstechnik - Planung und Prozeßentwicklung - Wahlfächer
8	Diplomarbeit Schlußdiplomprüfung Dipl. Chemie-Ingenieur ETH

Es besteht ein Beschluß des Schulrates, datiert vom 13. September 1974, der die erleichterte

Aufnahme von HTL-Absolventen

an die ETH wie folgt regelt:

HTL-Absolventen, die sowohl in der Zwischenprüfung einen Notendurchschnitt von mindestens 5,0 als auch im Mittel aus den Durchschnitten aller Prüfungsnoten von Zwischenprüfung und Diplomprüfung mindestens 5,0 erreicht haben, werden in einen zweisemestrigen Basiskurs (3. und 4. Semester) an der Abteilung IV für Chemie zugelassen. Parallel dazu haben sie einen Ergänzungskurs am Technikum Winterthur zu besuchen. Nach einer Aufnahmeprüfung, die im Prinzip dem zweiten Vordiplom entspricht (ergänzt durch einen Aufsatz), können die HTL-Absolventen dann als regulär Studierende in das 5. Semester der Fachabteilungen aufgenommen werden. Mit dem Diplom sind die Ausbildungsmöglichkeiten für Chemie-Ingenieure an der ETH-Z aber noch nicht erschöpft. Der Weg zum «Doktor der Technischen Wissenschaften» (Dr.sc.techn.) wird mit der Ausführung einer

Promotionsarbeit,

in der Regel bei einem der Dozenten des Technisch-Chemischen Laboratoriums (TCL) der ETH-Z, besprochen; das TCL ist als Trägerinstitut mit der Ausbildung der Chemie-Ingenieure betraut worden.

Abb. 3. Fachgebiete im TCL, ETH-Z

Fachgebiete:	Professoren
Chemische Verfahrenstechnik	J. R. Bourne
Grenzflächenphänomene	S. Hartland
Elektrochemische Verfahrenstechnik	N. Ibl
Makromolekulare Chemie	P. Pino P. L. Luisi J. Meißner
Reaktionstechnik	W. Richarz
Systemtechnik	D. W. T. Rippin
Farbstoff- und Textilchemie	P. Rys H. Zollinger

Eine Übersicht über die Fachgebiete im TCL (Abb. 3) gibt über die hauptsächlichsten Forschungsrichtungen seiner Dozenten und damit über Themenbereiche für Diplom- und Promotionsarbeiten Auskunft (Details Abb. 4 bis 10). Wenn das Studium nicht durch Militärdienst oder Krankheit unterbrochen wird, so kann mit einer minimalen

Studiendauer

von vier Jahren (= 8 Semester) bis zum Schlußdiplom gerechnet werden. Da die ungeraden Semester immer Wintersemester sind, kann das Studium nur im Oktober begonnen werden. Mit einem weiteren Zeitaufwand von rund drei Jahren läßt sich der «Doktorhut» erarbeiten, wobei eine Assistententätigkeit während des Doktorierens

meist einen gewissen Zeitverzug zur Folge hat. Selbstverständlich können während dieser Zeit noch Vorlesungen (auch anderer Abteilungen der ETH-Z) gehört und die Ausbildung vertieft und ergänzt werden.

Abb. 4. Chemische Verfahrenstechnik
Prof. Dr. J. R. Bourne
Prof. Dr. G. Gut

Gas/Flüssig-Reaktionen:

Gleichzeitiger Stoff- und Wärmeaustausch sowie chemische Reaktion während Absorptionsvorgängen; neue theoretische und experimentelle Methoden zur Erfassung der Sauerstoffübertragung in Fermentern

Mischvorgänge:

Entwicklung photochemischer Indikatoren zur Messung von Verweilzeitspektren in viskosen Flüssigkeiten; Mischen und schnelle zusammengesetzte chemische Reaktionen

Massenkristallisation:

Kinetik des Kristallwachstums sowie der Keimbildung; Eigenschaften von Fließbett- und Rührkesselkristallisatoren

Mikrobiologische Verfahrenstechnik:

Reaktionstechnik für Fermenter, insbesondere kinetische und regeltechnische Probleme

Heterogene Katalyse:

Aktivität, Selektivität und Vergiftung von technisch wichtigen Katalysatoren

Abb. 5. Grenzflächenphänomene
Prof. Dr. S. Hartland

Abfluß und Zusammenbruch von dünnen Flüssigkeitsfilmen:

Effekt elektrischer Doppelschichten und der Grenzflächenviskosität, Koaleszenz in nicht-Newton'schen Fluid-Flüssig-Systemen

Die Gestalt von Flüssig-Flüssig-Grenzflächen:

Kontaktwinkel und Grenzflächenspannung bei anhaftenden Tropfen, dreidimensionalen Gruppen von Tropfen

Koaleszenz in dichten Dispersionen:

Koaleszenz und Verhalten von dichten Dispersionen in horizontalen oder vertikalen Abscheidern

Grenzflächenturbulenz:

Laser-Doppler-Messungen im Mischgebiet eines turbulenten Freistrahls, dynamische Struktur der Grenzfläche und der Geschwindigkeitsfelder in ihrer Umgebung in einem Flüssig-Flüssig-System

Abb. 6. Elektrochemische Verfahrenstechnik
Prof. Dr. N. Ibl

Elektrochemische Verfahrenstechnik neuer Reaktionen:

Optimierung von Zellen und Anlagen

Stofftransport bei der Elektrolyse

Elektrolytische Abscheidung von Metallen:

Elektrokristallisation, Galvanotechnik

Organische Elektrosynthese

Kristallisationspotentiale von Salzen:
wie NaCl usw.

Abb.7. Makromolekulare Chemie

Prof. Dr. P. Pino
 Prof. Dr. P. L. Luisi
 Prof. Dr. J. Meißner

Synthese von Makromolekülen:

Stereospezifische Polymerisation, Polykondensation

Homogene Katalyse

Biopolymere (Professor Luisi):

Konformation und chemisch-physikalische Eigenschaften von synthetischen und in der Natur vorkommenden Makromolekülen

Rheologie von Polymerschmelzen (Professor Meißner):

Normalspannungsverhalten bei Scherdeformationen; Dehnungsverhalten

Abb.8. Reaktionstechnik

Prof. Dr. W. Richarz

Stationäres und nichtstationäres Verhalten von Reaktoren:

Hauptsächlich von Reaktoren für die heterogene Gaskatalyse

Aufstellen von Modellen für verschiedene Reaktortypen:

Zusammenwirken von Stoffaustausch und chemischer Reaktion, vor allem im nichtstationären Arbeitsbereich

Rückmischung hochviskoser Flüssigkeiten in bepackten Kolonnen

Reaktionstechnik der Chlorierung natürlicher Tonminerale

Abschließend darf gesagt werden, daß das Chemie-Ingenieur-Studium wegen seiner Vielseitigkeit interessant, aber nicht leicht ist. Die interdisziplinäre Ausbildung an einer Nahtstelle zwischen den zwei Richtungen Chemie und Maschineningenieurwesen (bzw. Verfahreningenieurwesen) bringt es aber mit sich, daß die Absolventen

Abb.9. Systemtechnik

Prof. Dr. D.W.T. Rippin

Allgemeine Probleme in der Entwicklung und Anwendung mathematischer Modelle für chemische Prozesse:

Statistische Entwurfsmethoden zur Modellierung chemischer Reaktionen, Entwurfsverfahren für Mehrkomponenten
 Destillationen und Kohle-Adsorptionen

Fließbildberechnungsmethoden für kontinuierliche und chargenweise operierende Mehrprodukt-Chemieanlagen

Anwendung von On-line Prozeßcomputern

Der optimale Entwurf von Chemieanlagen:

Die Auswirkung von technischen und wirtschaftlichen Ungewißheiten, Auswahl von Kriterien zur individuellen Anlage-Optimierung in Verbindung mit den Gesamtfirmenzielen.

Abb.10. Farbstoff- und Textilchemie

Prof. Dr. H. Zollinger
 Prof. Dr. P. Rys

*Synthese organischer Farbstoffe und ihrer Zwischenprodukte**Textilchemie:*

Chemismen, Verfahrenstechnik und Analytik von Textilveredelungsprogrammen (Färberei, Appretur usw.)

Mechanismen organisch-chemischer Reaktionen

Diffusion, Katalyse, technisch-chemische Prozesse

einem weiten Bereich zukünftiger Arbeitsplätze gerecht werden: in der Produkteplanung werden sie als Teamleiter eingesetzt, in den Entwicklungsabteilungen betreiben sie Pilot-Anlagen, im Betrieb sind sie als Betriebsleiter tätig, und in Apparatebauunternehmen helfen sie Anlagen entwerfen.

Wirtschaft**Die Preiserhöhungen verdecken den Rückgang des Chemie-Außenhandels per Ende 1974**

Eine oberflächliche Betrachtung der letztjährigen Chemie-Außenhandelsstatistik vermittelt nur ein verzerrtes Bild dessen, was die Entwicklung 1974 in Wirklichkeit war. Es empfiehlt sich deshalb, die verfügbaren Elemente – die allerdings bei Redaktionsschluß noch immer provisorischen Charakter haben – näher unter die Lupe zu nehmen.

Nachstehende Aufstellung gibt Aufschluß über die *Chemieeinfuhr* (Tabelle 1).

Aus der ersten Tabelle geht deutlich hervor, wie sehr sich die Wachstumsraten der einzelnen Warengruppen unterscheiden und in welchem Maße sich die Kostenexplosion im Sektor Grundstoffe auf die verschiedenen Positionen auswirkte. Dies traf namentlich für die organischen Produkte zu, deren Anteil an unserer Gesamtchemie-Einfuhr eine stets wachsende Bedeutung zukommt.

Eine genaue Betrachtung der *Exportzahlen* ergibt folgendes Bild (Tabelle 2).

Auch hier sind es die organischen Produkte, die besonders auffallen, sowohl ihrer hohen Wachstumsrate wegen wie auch, weil ihr Anteil an unserem Gesamtexport stets zunimmt. Der Hauptgrund dafür ist in der Preiserhöhung in diesem Sektor zu suchen, die ihrerseits auf die Teuerung der Rohstoffe zurückzuführen ist (+ 150% innert 18 Monaten). Es ist aber auch nicht von der Hand zu weisen, daß verschiedene Industrielle unter dem Druck der Währungsschwankungen – die eine wesentliche Verteuerung der schweizerischen Exportprodukte zur Folge haben – sich entschlossen, vermehrt Wirkstoffe zur Konfektionierung im Ausland auszuführen, was sich logischerweise nachteilig auf den Export von Fertigfabrikaten auswirkte. Wenn einerseits der relative Rückgang unserer Verkäufe in den Sektoren Farb-

Tabelle 1. Chemie-Einfuhr

	Millionen Franken	Wachstumsrate % gegenüber 1973	% Anteil an der Einfuhr		
			1973	1974	
Organische und Zwischenprodukte*	1965	58,7	31,7	36,0	+ 4,3 %
Kunststoffe	1139	39,1	20,9	20,9	
Farbstoffe	478	28,8	9,5	8,7	- 0,8 %
Anorganische Produkte*	402	35,6	7,6	7,3	- 0,3 %
Konfektionierte Medikamente	307	12,0	7,0	5,6	- 1,4 %
Agrochemische Produkte und Textilhilfsmittel	264	26,3	5,3	4,8	- 0,5 %
Aroma- und Riechstoffe, Kosmetika	201	21,3	4,2	3,7	- 0,5 %
Seifen und Waschmittel	139	36,8	2,6	2,5	- 0,1 %
Diverse Chemikalien und Rohstoffe*	556	30,2	11,2	10,1	- 1,1 %
Total	5451	39,8			

* Rohstoffe für die chemische Industrie = 53,6% der Einfuhr

Tabelle 2. Exportzahlen

	Millionen Franken	% Wachstum gegenüber 1973	% Anteil an der Chemie-Ausfuhr		
			1973	1974	
Organische Produkte und Wirkstoffe (zur Konfektionierung im Ausland)	3040	32,4	35,3	37,5	+ 2,2 %
Farbstoffe	1688	12,8	23,0	20,8	- 2,2 %
Konfektionierte Medikamente	1355	17,9	17,7	16,7	- 1,0 %
Agrochemische Produkte und Textilhilfsmittel	681	45,8	7,2	8,4	+ 1,2 %
Kunststoffe	540	33,4	6,2	6,6	+ 0,4 %
Aroma- und Riechstoffe, Kosmetika	343	4,5	5,0	4,2	- 0,8 %
Diverse Produkte	453	29,7	5,6	5,8	+ 0,2 %
Total	8100	24,8			

Tabelle 3

	Volumen	Durchschnitts- wert
<i>Importe (1973 = 100):</i>		
1. Quartal	113,4	123,1
2. Quartal	112,7	135,1
Juli	110,0	144,2
August	100,3	137,7
September	108,1	136,0
Oktober	92,9	138,0
November	92,5	129,3
Dezember	92,7	134,8
Ganzes Jahr 1974	106,0	132,6
<i>Exporte (1973 = 100):</i>		
1. Quartal	117,1	114,1
2. Quartal	121,9	110,1
Juli	124,6	109,6
August	101,1	112,6
September	100,7	114,9
Oktober	98,6	115,3
November	91,0	118,3
Dezember	95,3	109,7
Ganzes Jahr 1974	110,8	112,3

stoffe, konfektionierte Medikamente, Kosmetika, Aroma- und Riechstoffe ins Ausland zu bedauern ist, so darf doch andererseits die erfreuliche Zunahme des Exportanteils der Agrochemikalien unterstrichen werden.

Immerhin ist die Tatsache in Betracht zu ziehen, daß diese Daten rein wertmäßigen Charakter haben und daß sie also (infolge der allgemeinen Teuerung auf dem Chemikalienmarkt) ein falsches Bild der effektiven Entwicklung geben.

Die volumenmäßigen Wachstumsraten sind indessen wirklichkeitsnäher. Laut Außenhandelsindex der Oberzolldirektion sieht die Aufteilung der Gruppe «Chemikalien und verwandte Produkte» für 1974 folgendermaßen aus (Tabelle 3).

Diese Zahlen illustrieren sehr deutlich den klaffenden Riß, der Ende Juli plötzlich offenbar wurde und der sowohl die Einfuhr wie auch die Ausfuhr beeinflusste; sie erklären auch die allgemeine Ungewißheit, die zu Beginn dieses Jahres wie ein Damoklesschwert über dem bedeutenden Wirtschaftszweig schwebt, der den Namen chemische Industrie trägt.

Infochemie

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Urs Kunz, Dipl. Chemiker HTL, Birmanngasse 24, 4055 Basel
 Prof. Dr. Piero Pino, Dolderstrasse 94, 8032 Zürich
 Hans Schmid, Prof. Dr. phil., Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich
 Alois Villiger, dipl. Chem. ETH, Wissmannstrasse 6, 8057 Zürich, (ab 1. 4. 75: Schaufelbergstrasse 63, 8055 Zürich)
 Dr. Thomas Wenger, Erlenstrasse 4, 8200 Schaffhausen
 Heinz Zingg, Dipl. Chemiker HTL, Florastrasse 3, 8304 Wallisellen

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

Chronik

Ernennungen

Universität Basel. Dr. Ulrich Götz wurde zum Privatdozent für theoretische Physik ernannt.

Universität Bern. Dr. Edwin Hugentobler wurde zum Privatdozent für Experimentalphysik ernannt.

Universität Fribourg. Dr. Xavier Bagnoud erhielt einen Lehrauftrag für theoretische Physik.

Universität Lausanne. Professor Dr. Maurice Gailloud wurde zum Direktor des Institut de Physique Nucléaire ernannt. Seine Amtszeit beginnt am 1. April 1975.

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Dr. Christian Gruber, Oberassistent und Lehrbeauftragter für theoretische Physik, wurde vom Bundesrat den Titel eines Professors verliehen.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. Joachim Meißner wurde auf den 1. November 1974 als ordentlicher Professor für Chemie an das Technisch-Chemische Laboratorium gewählt. Von 1958 bis 1974 war er bei der BASF, Ludwigshafen am Rhein, tätig. An der ETH wird Professor Meißner das Gebiet der physikalischen Grundlagen der Kunststofftechnik lehren. Als Forscher wird er sich der Rheologie der Polymerschmelzen sowie dem Einfluß der Verarbeitungsbedingungen auf die Gebrauchseigenschaften der Kunststoff-Fertigteile und der Charakterisierung der Polymeren zuwenden. – Die *venia legendi* wurde auf den 1. April 1975 an folgende Herren erteilt: Dr. Hans-Beat Bürgi, Oberassistent am Laboratorium für anorganische Chemie, für das Lehrgebiet «Allgemeine und Strukturelle Chemie». Dr. Thomas Clerc, Oberassistent am Laboratorium für organische Chemie, für das Lehrgebiet «Analytische Chemie». Dr. Tae-Kyu Ha, Oberassistent am Laboratorium für physikalische Chemie, für das Lehrgebiet «Numerische Methoden der Quantenchemie».

DECHEMA-Vorstand. Dipl. Masch. Ing. ETH Albert Nußbaumer, Abteilungsdirektor Ingenieurwesen der Firma Sandoz AG, Basel, ist als einziger Ausländer in den DECHEMA-Verband mit Sitz in Frankfurt am Main berufen worden.

Rücktritt

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Mit einer Abschiedsvorlesung ist Professor Robert Mercier, Direktor des Laboratoire de Physique Expérimentale, offiziell von seinem Amt zurückgetreten.

Gestorben

Sir Robert Robinson. Im Alter von 88 Jahren ist in England der Nobelpreisträger 1947 für Chemie, Sir Robert Robinson, gestorben. Er lehrte an den Universitäten von Sydney, London und Oxford und erhielt den Nobelpreis für seine Arbeiten über pflanzliche Alkaloide und Blütenfarbstoffe. Er war außerdem Ehrendoktor der Universitäten von Paris, Neu-Delhi und Madrid.

Veranstaltungen

Inland

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 16. April 1975: Prof. Dr. J. Seelig (Biozentrum Basel), Structure and Dynamics of Membranes: NMR and ESR Studies. – 30. April 1975: Prof. Dr. I. Epelboin (CNRS Physique des Liquides et Electrochimie à l'Université de Paris), Données récentes sur la passivation (jeweils Mittwoch, 17.30 Uhr im Auditorium B 100 der ETH Lausanne).

CRE (Conversion of Refuse to Energy)
 First International Conference and Technical Exhibition
 Montreux, 3 to 5 November, 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. Parallel zu dieser Tagung findet eine Ausstellung statt, welche einen praktischen Ausgleich zum wissenschaftlichen Vortragsprogramm schafft. Spezielle Erwähnung werden die folgenden Themenkreise finden:

- Erfahrungen mit konventionellen Abfallverbrennungsanlagen (verfahrenstechnische und konstruktive Auslegung, Leistungsoptimierung, Energiegewinnung und Verteilung, Rückstandseseitigung bzw. Aufarbeitung, Abgasreinigung, Ausrüstungsfragen, Korrosionsprobleme).
- Neuere und andere Verfahren und Anlagen zur Umwandlung von Abfall in Energie, wie Pyrolyse, Recycling, biologische Verfahren.
- Spezielle Methoden für die Umwandlung bzw. Verwertung von Klärschlamm.
- Soziale Erwägungen und Umweltprobleme im Zusammenhang mit der Umwandlung von Abfall in Energie.

Auskünfte: Prof. Dr. Fritz Widmer, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, Eidgenössische Technische Hochschule, Sonneggstrasse 3, CH-8006 Zürich.

Ausland

Methoden der chemischen Kinetik und ihre Anwendungen

Seminar der österreichischen Arbeitsgruppe für chemisches Apparatewesen und Verfahrenstechnik im Verein Österreichischer Chemiker und im Österreichischen Ingenieur- und Architektenverein

25. und 26. September 1975
 Technische Hochschule Graz

Vorgesehene Übersichtsvorträge:

H. T. Spath, Statistische Methoden der Versuchsplanung, Modellbildung, Modelldiskriminierung und Parameteroptimierung
 A. Moser, Makrokinetische Modellbildung und Reaktorwahl
 O. Wolfbauer, Probleme der Abbaukinetik bei der biologischen Abwasserreinigung

Keine Teilnehmergebühr

Auskünfte: Technische Hochschule Graz, Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik, Kopernikusgasse 24

Berichte Informationen

Das Lagerzentrum Muttenz der SANDOZ AG

Als eine Pionierleistung modernster Lager- und Computertechnik darf das Lagerzentrum Muttenz (LZM) betrachtet werden. 80 verschiedene Programme, ein- und ausgegeben und gesteuert von einer elektronischen Datenverarbeitungsanlage, gewährleisten einen reibungslosen Umschlag der Waren. Täglich werden über 800 Paletten ein- und ausgeladen. Mit einer Kapazität von 48 500 Paletten ist heute das Lagerzentrum Muttenz zu über 80% belegt. Am 30. Januar 1975 wurde das LZM der Presse und der Öffentlichkeit vorgestellt.



Gesamtansicht des Lagerzentrums Muttenz von Norden

Nach zweijähriger Bauzeit konnte der Rohbau im August 1969 beendet werden. Nach abgeschlossener Montage der Lager- und Förderanlagen wurde nach Überwindung etlicher Schwierigkeiten im Dezember 1971 mit der rechnergesteuerten Einlagerung von Produkten begonnen. Aber erst dann ließen sich viele Unzulänglichkeiten, vor allem in den Steuerelementen, aber auch an den mechanischen Anlagen, feststellen. Noch längere harte Arbeit aller Beteiligten war zu leisten, bevor im Laufe von 1973 ohne Bedenken mit dem Hochfahren des Lagers begonnen werden konnte.

Das Lagerzentrum Muttenz wird zu Recht als eines der größten und modernsten Europas bezeichnet.

Schon die äußeren Abmessungen sind beeindruckend; seine Größe entspricht etwa dem Volumen von 700 Einfamilienhäusern.

Neben der nötigen Fläche für die Umfüllung, Bereitstellung und Gebindebeschriftung für Fertig-, Zwischen- und Rohprodukte sind Lagerplätze für 48 500 Paletten, entsprechend etwa 16 000 t Ware, vorhanden.

Ein Siemens-Prozeßrechner steuert den gesamten Warenumsatz. Ferngesteuert fahren alle Lagermaschinen, Transportgondeln, Ketten- und Rollenförderer sowie Palettenlifte die vom Rechner vorgegebenen Ziele an und bringen jede Palette an den für sie bestimmten Platz.

Gegenüber konventionellen Lagern ist der Betrieb in automatischen Lagern übersichtlicher. Schwere Handarbeit, für die heute das Personal kaum noch zu finden ist, konnte auf ein Minimum reduziert werden.

Trotz der recht hohen Investitionskosten hat sich gezeigt, daß die Betriebskosten des LZM ungefähr gleich hoch sind wie diejenigen von konventionellen Lagern.

Das Lager wurde 1971 in Betrieb genommen und stufenweise hochgefahren. Ende 1974 waren etwa 40 000 Paletten im Hochregallager untergebracht, das sind rund 80% der Kapazität; im Laufe dieses Jahres dürfte das Lager gefüllt werden.

Zur Zeit werden über $\frac{2}{3}$ des gesamten Farbstoffumschlages der SANDOZ im LZM bewältigt.

Die Farbenproduktion bezieht einen großen Teil ihrer palettierten Roh- und Zwischenprodukte ebenfalls aus dem LZM.

Konstruktion und Bau

Das Lagerzentrum besteht aus zwei Teilen: dem Hochregallager und Verbindungstrakt und dem Abfertigungstrakt.

Das Hochregallager umfaßt 15 Lagergänge, die mit jeweils einer Lagermaschine ausgerüstet sind. In den Stahlbetonwänden der Lagergänge sind vertikale Schienen eingelegt, an denen die Regale stützenfrei befestigt sind.

Als Brandschutz sind Feuermelde- und Sprinkler-Anlagen vorhanden. In der Dachdecke sind ferngesteuerte Oberlichtkuppeln eingebaut, die im Falle eines Brandes als Rauchabzug geöffnet werden können. Der Verbindungstrakt ist vier geschossig und enthält im ersten Stock die Ein- und Auslagerungskettenförderer und eine Gondelbahn als Bindeglied zum Abfertigungsbau. Die übrigen Stockwerke dienen als Lager für die Spedition und für Leergebinde.

Der Abfertigungstrakt besteht wie der Verbindungstrakt aus einem konventionellen Stahlbetonskelett und umfaßt Untergeschoß, Erdgeschoß und vier Obergeschosse. Mit Ausnahme der vorgefertigten Fassadenplatten wurde die gesamte Tragkonstruktion in Ortsbeton erstellt.

Die Umschlaghalle im Erdgeschoß ist stützenfrei und mit vorfabrizierten Hyperboloid-Schalen überdeckt. Im ersten Stock befindet sich ein klimatisierter Pavillon, in dem der Prozeßrechner und die Lageradministration untergebracht sind.

One-line-Prozeßrechner-Steuerung

Da das LZM kein reines Lager ist, sondern über umfangreiche Abfüll- und Zeichnungsanlagen verfügt, ist der Materialfluß für den einzelnen Mitarbeiter nicht mehr überblickbar.

Diese und folgende Gründe haben dazu geführt, für die Steuerung des LZM einen Prozeßrechner einzusetzen:

- die große Lagerkapazität,
- der enorme Umschlag,
- die vielfältigen und langen Fahrwege der Paletten.

Dem Prozeßrechner fallen zwei Hauptaufgaben zu:

- die Steuerung des Materialflusses,
- die Buchführung über die Bestände.

Es müssen folgende 28 Stationen vom Rechner bedient werden:

- 9 Wareneingabestellen, verteilt auf 4 Etagen,
- 3 Abfüllanlagen für flüssige Farbstoffe im 3. Stock,
- 10 Abfüllanlagen für feste Farbstoffe im 3. Stock,
- 2 Markierungsanlagen für verkaufsbereite Sendungen im 2. Stock,
- 2 Umfüllanlagen für Roh- und Zwischenprodukte im 1. Stock,
- 2 Markierplätze für Betriebsbelieferungen im 1. Stock.

Dem Rechner stehen zur Bewältigung dieser Aufgaben folgende Transportanlagen zur Verfügung:

- 2 Gondelbahnsysteme mit 33 Gondeln im 1. und 2. Stock,
- 15 Lagerkrane,
- 2 Doppelpalettenlifte,
- 5 Stetigförderer,
- dazu Rollenbahnen und Kettenförderer.

Der Rechner führt in seinem Speicher ein Abbild der gesamten Förderanlagen und ist damit jederzeit in der Lage, zu wissen, wo sich die Paletten im Transportsystem befinden.

Der Rechner erteilt auf den von ihm bestimmten Fahrwegen die jeweiligen Fahr- oder Haltbefehle, er ist dazu direkt (*on-line*) mit dem Prozeß verbunden.

Ist eine Palette am Lagerplatz angekommen, wird sie unverzüglich verbucht.

Bei einer Auslagerung wird zur Palette am Zielpunkt ein Text ausgegeben, der die Bearbeitungsangaben für das Lagerpersonal enthält. Der Rechner ist jederzeit in der Lage, ein genaues Inventar des Lagerzentrums anzugeben. Ebenso können Listen über den aktuellen Bearbeitungsstand der Aufträge im LZM erstellt werden.

Zur Behebung von eventuell auftretenden Störungen an den Anlagen stehen umfangreiche Hilfsprogramme zur Verfügung. Ein kompliziertes Datensicherungssystem erlaubt auch ein Wiederanlaufen des Lagers nach einem Rechnerausfall.

Die Auslagerung wird durch einen Auslagerungsbefehl ausgelöst, der entweder über Lochkarten, Magnetband oder Telefonleitung zum Prozeßrechner gelangt.

Über eine Telefonleitung ist der Prozeßrechner mit dem Rechenzentrum in Basel verbunden. Im Rechenzentrum läuft das Material-, Informations- und Kontrollsystem Amikos, welches dem Prozeßrechner Auslagerungsbefehle übermittelt. Vom Prozeßrechner werden an Amikos Einlagerungsmeldungen und Auslagerungsquittungen übermittelt.

Betrieb

Das Hochraumlager hat ein Fassungsvermögen von 48 500 Paletten (Typ III). Die Förderanlagen sind so ausgelegt, daß je 200 Paletten pro Stunde ein- und ausgelagert werden können.

Auch ein computergesteuertes Lager kommt nicht ohne menschliche Arbeitskraft aus. Mit dem Bereitstellen der Ware zur Einlagerung und dem Umfüllen und Markieren der zum Versand gelangenden Waren sind 75 Mitarbeiter und mit dem Verlad der speditionsbereiten Packungen weitere 15 Mitarbeiter beschäftigt. In der Lageradministration arbeiten 5 Mitarbeiter. Mit der Bedienung des Rechners und der Wartung sämtlicher Anlagen sind zur Zeit 20 Mitarbeiter (Operator, Elektroniker und Handwerker) betraut.

1973 wurden total 138 784 Paletten umgeschlagen.

1974 waren es bereits 197 113 Paletten.

Die anfänglichen Schwierigkeiten nach der Inbetriebnahme sind dank dem enormen Einsatz aller Beteiligten heute praktisch behoben. Das Lagerzentrum in Muttenz steht daher voll den Bedürfnissen des Farbdepartementes zur Verfügung und ermöglicht eine zweckmäßige Lagerung und einen speditiven Umschlag von Farbstoffen sowie Roh- und Zwischenprodukten.

SANDOZ Gazette

Neues Elementarteilchen entdeckt

Wissenschaftler des Stanford-Linearbeschleunigerlaboratoriums in Palo Alto und im Brookhaven National Laboratory haben unabhängig voneinander bei energiereichen Protonenstoßprozessen Beobachtungen gemacht, die den bisherigen Theorien widersprechen. Die Versuche galten zunächst der Frage, warum bei diesen Stoßprozessen ein unerwartet hoher Anteil an leichten Teilchen entstand. Dieser Anteil hatte sich als ziemlich konstant erwiesen. Gleichzeitig wurde ein neuartiges Elementarteilchen beobachtet, das bei einer relativ großen Masse, mehr als der dreifachen der Protonenmasse, auch eine um den Faktor 10^5 längere Lebensdauer als andere schwere Teilchen aufweist. Nach Ansicht der Wissenschaftler deutet diese Kombination auf ein neues Stabilitätsprinzip hin, das vorläufig noch ungeklärt ist. Die Versuche sollen auch mit dem CERN-Protonensynchrotron nachvollzogen werden (aus *atomwirtschaft-atomtechnik* 1/1975; der *Courrier du CERN* 12/1974 enthält einen ausführlichen Artikel zu diesem Thema). SVA

Totalsynthese von menschlichem Insulin

Einem Forschungsteam der CIBA-GEIGY in Basel ist es nach langjähriger Arbeit gelungen, mit neuen Methoden erstmals die chemisch gezielte Synthese von Human-Insulin zu realisieren. Die Mitglieder dieser Gruppe, P. Sieber, B. Kammer, A. Hartmann, A. Jöhl, B. Riniker und W. Rittel, haben ihre Ergebnisse soeben in der Zeitschrift *Helvetica Chimica Acta* veröffentlicht.

Schon in den Jahren 1963 bis 1966 war es Forschergruppen in China, Deutschland und den USA gelungen, synthetische Präparate mit Insulin-Wirkung herzustellen. Allerdings handelte es sich dabei um sehr unreine oder nur in ganz geringen Mengen anfallende Produkte. Daher wurden die Anstrengungen zur Ausarbeitung einer echten Totalsynthese weitergeführt. Unter einer echten Totalsynthese ist ein Prozeß zu verstehen, bei dem alle Reaktionsschritte gezielt ablaufen. Das lebenswichtige Hormon Insulin wird von der Bauchspeicheldrüse (Pancreas) produziert. Es steuert die richtige Verteilung der Nährstoffe, die vom Verdauungstrakt in den Blutkreislauf gelangen. Wird zu wenig oder gar kein Insulin produziert, so kommt es zur Zuckerkrankheit (Diabetes mellitus), einem Leiden, von dem weltweit eine große Bevölkerungszahl betroffen ist. Vielen dieser Patienten muß täglich das aus tierischen Bauchspeicheldrüsen gewonnene Insulin zugeführt werden. Angesichts der Häufigkeit und Schwere der Zuckerkrankheit kommt der seit Jahren angestrebten synthetischen Herstellung von Human-Insulin große Bedeutung zu.

Das Basler Forschungsteam hat nun einen ersten, wesentlichen Schritt getan. In weiteren Schritten muß geprüft werden, ob – ausgehend von der jetzigen Synthese – ein Verfahren entwickelt werden kann, das die Herstellung auch im industriellen Maßstab ermöglicht. Bis zur Erreichung dieses Ziels werden aber mehrere Jahre vergehen.

CIBA-GEIGY AG

John-Eggert-Preis-Stiftung

Ausschreibung des Preises 1976

Prof. Dr. John Eggert, ehemaliger Vorstand des Photographischen Instituts der ETH-Z, hat anlässlich seines 80. Geburtstages einen Preis gestiftet, der in gewissen Zeitabständen zur Ausrichtung kommt. Es sollen Arbeiten aus dem Gebiet der «Bildwissenschaft» im weitesten Sinne, d.h. Bilderzeugung durch Optik, Elektronik, herkömmlicher und unkonventioneller Photographie, vorgelegt werden. Die Einladung geht an junge Wissenschaftler aus dem erwähnten Fachgebiet (Erstlingsarbeiten).

Es werden persönliche Anträge wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt. Die Anträge, mit vollständigen Literaturzitaten, sowie – wenn möglich – die veröffentlichten, jedenfalls aber die unveröffentlichten Arbeiten, in zweifacher Ausführung, sollen bis spätestens am

15. Oktober 1975

dem Mitglied des Stiftungsrates Prof. Dr. W.F. Berg, Photographisches Institut der ETH-Z, eingereicht werden.

Der Preis 1976 besteht aus einem Barbetrag von 5000 Franken und einer Urkunde. Er wird anlässlich eines Vortrages des Preisträgers an einem Kolloquium im Photographischen Institut der ETH-Z verliehen.

Auskünfte erteilt der Präsident der Stiftung: Dr. Max Lüthi, Alpenstraße 20, CH-3400 Burgdorf.

Prix Roussel 1976

En raison de l'importance toujours croissante des stéroïdes en thérapeutique, le regretté Président J.C. Roussel, qui dirigea le Groupe français bien connu pour son activité pharmaceutique, a créé en 1969 un Prix international destiné à stimuler des nouvelles recherches dans ce domaine.

Ce Prix est attribué tous les deux ans à un chimiste ou un bio-chimiste dont le travail aura été retenu par un Jury international formé de personnalités scientifiques éminentes.

Le prochain Prix Roussel, d'un montant de \$ 10 000, qui sera décerné en juin 1976, est réservé aux travaux publiés dans le domaine des stéroïdes et des composés analogues, avant le 31 décembre 1975.

Les candidats au Prix Roussel peuvent être de toute nationalité et travailler dans tout type de laboratoire. Ils devront être présentés par une personnalité de haut niveau scientifique, soutenue par deux autres parrains.

Les candidatures doivent être adressées avant le 1^{er} mars 1976 au Secrétaire du Jury, Professeur J. Mathieu, Centre de Recherches, Roussel-Uclaf, F-93230 Romainville. Tous renseignements complémentaires seront fournis par ce dernier.

Bücher

Adsorption and Adsorbents, No. 1

Editor: D.N. Strazhesko. VII + 237 Seiten. Israel Program for Scientific Translations. John Wiley, New York/Toronto 1974. Gebunden £ 9.35.

Der erste Band der Reihe «Adsorption and Adsorbents» präsentiert in einer Übersetzung aus dem Russischen von A. Barouch Arbeiten über Sorptionsmechanismus, Synthese, Ionenaustausch- und Sorptionseigenschaften verschiedener Sorbentien, wie Aktivkohlen, Silicagel, Aluminiumoxide, Zeolithe, gemischte, modifizierte, bestrahlte und spezifische Sorbentien. Diese Arbeiten stammen aus dem L.V.-Pisarzhevskii-Institut für physikalische Chemie, dem Institut für Kolloidchemie und Wasserchemie und dem Gasinstitut, alle der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften angehörend, aus dem Technologischen Institut für Leichtindustrie Kiew und aus den Universitäten von Kiew und Uzhgorod. – Das Buch zerfällt in fünf Kapitel: Ionenaustausch- und Sorptionseigenschaften von Aktivkohle – Herstellungsmethoden, Struktur und sorptive Eigenschaften von Silicagelen, Aluminiumoxiden und Zeolithen – Herstellung modifizierter und bestrahlter Silicagel und Studium ihrer chemischen und sorptiven Eigenschaften – Adsorption an heteropolaren anorganischen Stoffen (z.B. Adsorption von Wasser an Kristallen von Silberiodid und Natriumchlorid) – Studium von Chemisorption und Stofftransport während des Adsorptionsprozesses. – Es ist äußerst begrüßenswert, daß in diesem Band eine kleinere Auswahl moderner russischer Arbeiten aus dem Gebiet der Sorption vorliegt, da diese im allgemeinen für Interessenten in unserer Gegend eher schwer zugänglich sind, und es ist zu hoffen, daß die Reihe in diesem Sinne fortgesetzt wird.

H. Arm

Handbuch der gefährlichen Güter

Bearbeitet und gestaltet im Auftrag der Wasserschutzpolizeidirektion Baden/Württemberg von G. Hommel. 2. Lieferung, 322 Seiten. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Loseblattform für Plastikordner DM 78,-.

Die Bemühungen um eine fortschreitend erweiterte Sicherheit beim externen und internen Lagern und Transport gefährlicher Güter werden ständig vermehrt. In den letzten Jahren sind eine Reihe von Kommissionen wie CEFIC (Conseil EU des Fédérations de l'Industrie Chimique, unter Mitarbeit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft), ADR, IMCO beauftragt worden, entsprechende Merkblätter herauszugeben (über Zusammenstellung von Organisationen in den USA siehe *Chem. Engng.* 80 [1973] 15, 72–3, 78–80, 82–94; Zusammenfassung aller Sicherheitsprobleme siehe *Lehrbuch der Chemischen Technologie*, Band 1, Ciba-Geigy, Roche, Sandoz, 1973). – Bevor ein Merkblatt herausgegeben werden kann, müssen oft spezielle neu auftauchende Sicherheitsfragen von mehreren Fachleuten aus verschiedenen Sparten abgeklärt werden. Da dies jeweils längere Zeit beansprucht, sind bisher nur relativ wenige Blätter im Auftrag der genannten Kommission gedruckt worden. Ein besonderes Problem verursachen die fast täglich neu auf dem Markt erscheinenden Roh-, Zwischen- und Endprodukte. Sie alle genügend rasch zu erfassen, ist kaum möglich: «Der Zug läuft ständig davon». Zu diesen Schwierigkeiten kommen noch folgende problematische Fakten: 1. Wieviel soll der Transportierende und wieviel der Unfallbekämpfende von gefährlichen Gütern verstehen, und welche Maßnahmen sollen vorgängig in Kursen (z.B. bereits übliche Lkw-Chauffeur-Kurse) eingeübt werden? 2. Sollen gefährliche Güter einzeln behandelt oder in Gruppen gleichartigen Verhaltens bzw. gleichartiger Unfallbekämpfungsmethoden zusammengestellt werden? Für den Laien wären Gruppenbildungen einfacher, für Beratungsstellen Einzelblatt besser. 3. Sollen ständig besetzte Zentralen aufgestellt werden, von denen aus bestqualifizierte Fachleute aller zugehörigen Richtungen Weisungen vermitteln könnten, ähnlich den Informationsstellen für Vergiftungen? Um den Aufwand der Staaten klein zu halten, wären in EU möglichst große Regionen zu wählen. Dem Transportierenden müßte dann nur eine Kurzbeschreibung bzw. ein

passendes Signet und die Telefonnummer der Zentralstelle auf den Weg gegeben werden. Wo Fracht und Frachtbrief nicht zusammen fahren (z.B. SBB), sollte eine Neuregelung organisiert werden. Von einer internationalen Festlegung der erwähnten Probleme hängt weitgehend ab, welche Art von Information über gefährliche Güter die vorteilhafteste sein wird. – Das relativ kleine Team von Hommel kann schneller arbeiten als die großen Kommissionen. Ihm gelang es daher, in der 1. Lieferung 212 und in der vorliegenden 2. weitere 201 Blätter mit recht vielen spezifischen Daten über gefährliche Güter herauszugeben. Da jedes Gut einzeln behandelt wird, ergeben sich zwangsläufig sehr viele Wiederholungen, speziell der Verhaltens- und Bekämpfungsmethoden bei Unfällen. Dafür kann sich jede Bekämpfungsstelle anhand eines Blattes über ein gefährliches Gut schnellstens orientieren. Bei der Methode des kleinen Teams schleichen sich leichter Fehler ein (z.B. Nr. 232 Be: Glucinium mit γ /Nr. 221 u.a.: Hinweise auf Konzentrationsmessungen im Anhang, jedoch dort keine Angaben/Inkonsequenz beim gelben Teil des Gefahrendiamanten, also bei Reaktionsgefahr «Neuformulierung von Hommel» Nr. 342 Buthyllithium Zahl 2, Nr. 238 Butylperacetat Zahl 4/Namengebung Nr. 412 Nonanole nicht eindeutig, Angabe ‚Gemisch‘ wäre besser/Telefonnummer des Zürcher Vergiftungs-Unfallzentrums nicht nachgeführt/Dichte von Al falsch). Nr. 214 Acetylen löst sich nicht vollständig in Wasser. Ferner sollte dort erwähnt werden, wie dieses Gas üblicherweise in Druckflaschen gehandelt wird und daß bei Selbstzersetzungen ein Druckanstieg auf das 12- bis 13fache auftritt. – Nicht einverstanden ist der Rezensent mit der empfohlenen Verhaltensweise bei der Gefahr einer Zersetzung des Acetylens. In solchen Fällen darf nicht mehr an Druckflaschen hantiert werden. Personen sollen vielmehr die Flucht ergreifen und absperren, kein Heldentum. Ein ‚Heldentum‘ läßt sich höchstens dann verantworten, wenn eine gefährliche Ladung zuallererst aus einem dicht besiedelten Gebiet herausgefahren werden soll. Erstaunlich sind die vielen Namen, bis 51, unter denen dasselbe gefährliche Gut transportiert wird. Hier wäre eine Vereinheitlichung dringend nötig. Auffallend ist ferner, daß 58% der aufgeführten gefährlichen Güter noch keine MAK-Zahl aufweisen. Nicht zur Thematik gehören Angaben über nicht zu verwendende Werkstoffe (z.B. Nr. 215). Erwünscht wären dagegen vermehrt Hinweise, durch was für Rohrleitungen in welche Gefäße notfalls ein Gut umgefüllt werden kann. Auch die vielen Ausführungen über Löslichkeiten in anderen Medien als Wasser, über Einwirkungen von Säuren und Basen dürften einem Transportierenden wenig nützen, da er sein Gut kaum je z.B. mit Säure behandeln dürfte. Beim Diphenyl (Nr. 241) wird hingewiesen, daß sich dieses Produkt leicht statisch aufladen läßt. Dies läßt eventuell die irrige Meinung aufkommen, andere Güter verhalten sich nicht analog. Dabei laden sich unter Umständen alle nicht wäßrigen und alle nicht Elektrolyten enthaltenden wäßrigen Lösungen, ferner strömende Gase (sogar CO_2 !) und speziell Pulver auf. Hinweise auf Verwendung der behandelten gefährlichen Güter (z.B. Nr. 246, 247 als Kampfstoffe) sind deplaziert. Ausdrücke wie typischer (Nr. 410) oder charakteristischer (Nr. 412) Geruch dürften einem Transportierenden keine Hilfe sein. Beim Maleinsäureanhydrid (Nr. 285) werden sogar Angaben über Behälterreinigung gemacht. Das müßte ebenfalls konsequent bei allen Gütern eingefügt oder generell unterlassen werden. Wenn Mitteilungen, dann nur mit welchen Stoffen, keinesfalls, mit welchen nicht. Beim Kalium (Nr. 304) wäre der Hinweis angebracht, daß lange gelagerte Ware an der Oberfläche Peroxid bildet, das beim Abscheeren (Unfall) eine detonative Zersetzung verursachen kann. – Insgesamt bringen auch die Tabellen der 2. Lieferung viele wertvolle Angaben über gefährliche Güter. Das Werk wird ergänzt durch ein neues Gesamtverzeichnis der Stoffnamen, durch einen Anhang, in dem Prüfröhrchen zur Messung gesundheitsschädlicher Konzentration in Luft aufgeführt werden, und durch einen erweiterten Anhang über Vergiftungszentren in EU. Endlich liegt ein neues Verzeichnis der Krankenhäuser für schwere Verbrennungen, den Raum BRD und CH umfassend, bei.

E. Schneiter

Structure and Bonding

Herausgegeben von *J.D. Dunitz, P. Hemmerich, R.H. Holm, J.A. Ibers, C.K. Jørgensen, J.B. Neilands, D. Reinen* und *R.J.P. Williams*. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Band 18: *Large Molecules*, IV + 216 Seiten, Leinen DM 68,-.

Der vorliegende Band 18 der Serie *Structure and Bonding* enthält vier Beiträge, von denen sich zwei vor allem an Biologen und Biochemiker und die zwei übrigen in erster Linie an anorganische und physikalische Chemiker richten. Damit, und auch mit dem in jedem einzelnen der vier Arbeiten enthaltenen Material, wird der interdisziplinäre Charakter der Reihe auch in diesem neuen Band beibehalten. J.H. Fuhrhop, der Autor des ersten Artikels, gibt eine Übersicht über die Redoxreaktionen von Metalloporphyrinen in biologischen Systemen. G. Blauer beschreibt die Anwendung von Studien der optischen Aktivität in konjugierten Proteinen, vor allem Metalloproteinen, zur Ermittlung der molekularen Strukturen. Ein Artikel von T.J.R. Weakly befaßt sich mit Heteropolymolybdaten und Heteropolywolframaten, wobei das Schwergewicht auf der Beschreibung der aus röntgenographischen und spektroskopischen Untersuchungen ermittelten molekularen Strukturen liegt. Der vierte Aufsatz, von A. Novak, beschreibt die Korrelationen zwischen spektroskopischen und kristallographischen Daten über Wasserstoffbindungen in Festkörpern. Jeder der vier Beiträge enthält einerseits eine allgemeine Einführung in das zu behandelnde Spezialgebiet, andererseits eine umfangreiche Bibliographie der einschlägigen Originalarbeiten. Damit dürfte das vorliegende Volumen sowohl für denjenigen, der sich allgemein über die behandelten Fachgebiete orientieren möchte, als auch als Nachschlagewerk für den Spezialisten von beträchtlichem Interesse sein.

K. Wüthrich

Chemical Separations and Measurements

Par *D.G. Peters, J.M. Hayes* et *G.M. Hieftje*. XXII + 749 pages, 232 illustrations. Edité par W.B. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1974. Relié £ 7.55.

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants en chimie et à ceux qu'intéressent des données générales sur les séparations chimiques ainsi que les méthodes modernes de l'analyse chimique. En effet, il apporte au lecteur un aperçu de certaines techniques analytiques et de leurs bases théoriques fondamentales. – Après une introduction sur l'interprétation des résultats (statistique), les chapitres se succèdent comme suit: équilibre chimique en solution aqueuse (introduction à la thermodynamique), réactions acido-basiques (solvants aqueux et non aqueux), titrages complexométriques; formation et dissolution de précipités (gravimétrie, titrimétrie); réactions d'oxydo-réduction; potentiométrie (directe avec électrodes sélectives, titrages potentiométriques); électrogravimétrie et coulométrie; polarographie et titrages ampérométriques; les séparations chimiques (équilibre de phase et extraction, techniques chromatographiques diverses); méthodes optométriques d'analyse (spectroscopie UV et VI moléculaire et élémentaire, spectrométrie IR et Raman); suivent des tables de constantes thermodynamiques. – Le texte est clair et les figures bien présentées. Chaque chapitre se termine par une série de problèmes et exercices dont les réponses sont données à la fin de l'ouvrage. – La plupart des techniques décrites sont illustrées par quelques exemples pratiques de dosage quantitatif empruntés indifféremment à la chimie minérale ou organique. Sous forme de tables, il est donné parfois des limites de détection (méthodes optiques); il est toutefois nécessaire que le débutant sache que celles-ci ne sont souvent que théoriques ou valables lorsqu'il est possible de travailler avec des solutions pures, ce qui n'est pas toujours le cas (les auteurs en font indirectement mention au chapitre «Traitement des résultats»). – Le non spécialiste trouvera donc dans ce traité l'essentiel des connaissances fondamentales et techniques indispensables à une bonne compréhension de la chimie analytique moderne.

W. Hürdi

The Interpretation and Use of Rate Data: The Rate Concept

By *S.W. Churchill*. XXVII + 510 pages. McGraw-Hill Book Co. GmbH, Düsseldorf 1974. Gebunden DM 58,50.

Von einem kompetenten Autor wurde hier der Versuch unternommen, die in der chemischen Reaktions- und Verfahrenstechnik auftretenden Vorgänge nach einem einheitlichen Gesichtspunkt zu behandeln: Das «rate concept» stellt die Geschwindigkeit von Stoff- und Wärmeaustausch neben derjenigen der chemischen Reaktion in den Mittelpunkt. Anhand einer großen Zahl von ausführlichen Beispielen wird dieses Vorgehen erläutert. – Nach einer Einführung in das Konzept werden diskontinuierliche und kontinuierliche Operationen und Prozesse beschrieben und analysiert. Der Herleitung der differentiellen Geschwindigkeitsgleichungen aus experimentellen Daten folgt ein Abschnitt über die Korrelation solcher Meßwerte. In Anwendung der für verschiedene Fälle integrierten Geschwindigkeitsgleichung werden dann die Grundsätze der Prozeßberechnung aufgeführt. – An über 300 Übungsaufgaben kann der Leser das Gelernte praktisch anwenden, wobei ihm zur Kontrolle wenigstens die Schlußresultate von großem Nutzen wären. Schade ist auch, daß zum größten Teil englische Maßeinheiten verwendet werden.

W. Richarz

Chemistry and the Environment

Von *D.O. Johnston, J.T. Netterville, J.L. Wood* and *M.M. Jones*. XII + 452 Seiten. Verlag Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1973. Gebunden £ 4.65.

Der Titel täuscht: Wer das Buch aufschlägt, um sich über geochemische Kreisläufe, Chemie des Bodens, der Gewässer, der Luft, über Umwelt-«Verschmutzung», über Abwasserreinigung und derartiges mehr zu informieren, wird wenig oder nichts finden. Man ist versucht, das Buch enttäuscht wegzulegen. Nach einigen Seiten wird die Lektüre aber interessant: Es handelt sich zwar «bloß» um eine Einführung in die Chemie, die aber schlechthin glänzend verfaßt ist. Der Reihe nach werden allgemeine, organische und Biochemie vorgeführt. Auf dieser Basis lassen sich dann chemische Aspekte der Lebensmittel, der Arzneimittel und vieler Gebrauchsgegenstände (einschließlich Kosmetik!) diskutieren. Der Schluß des Buches wird dann dem Titel gerecht und enthält überdies ein hübsches Kapitel über Kosmochemie. Wesentliche Ergebnisse werden oft zusammen mit ihren Entdeckern vorgeführt: nicht bloß mit Fußnotentechnik, vielmehr um zu zeigen, wie Familie und Labor in verschlungener Weise zusammenwirken. Ein ideales Buch also für – sagen wir – einen Chemiker, der seine «unwissende» Gattin in die Geheimnisse seines Berufes einführen möchte. Er selbst wird – wir wetten es – bei diesem Privatissimum eine ganze Menge lernen.

P.W. Schindler

Introduction to Modern Liquid Chromatography

Von *L.R. Snyder* und *J.J. Kirkland*. XVI + 534 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1974. Gebunden £ 9.00.

Um die moderne Flüssigkeitschromatographie oder Hochdrucksäulenchromatographie möglichst erfolgreich anwenden zu können, muß der Praktiker in der Lage sein, die richtige Technik, die günstigsten Trennbedingungen und eine zweckentsprechende apparative Ausrüstung zu wählen. Zu diesem Zweck benötigt er Kenntnisse der wichtigsten theoretischen Grundlagen und der experimentellen Praxis. Das vorliegende Werk vermittelt diese Kenntnisse wohl-abgewogen und didaktisch sehr geschickt. – Zuerst werden die theoretischen Grundlagen in leichtverständlicher Form in einem Umfang behandelt, der für das Verständnis der Methode und für eine sinnvolle Anpassung des chromatographischen Systems an das Trennproblem unbedingt nötig ist. Weitere Kapitel behandeln apparative Ausrüstung, Detektoren und Trennsäulen. Anschließend werden die wichtigsten Methoden, wie Flüssig-flüssig-Verteilungschromatographie, Flüssig-fest-Adsorptionschromatographie, Ionenaustausch- und Gelchromatographie, eingehend besprochen und ihre Eignung für bestimmte Trennprobleme diskutiert. – Unter den gegenwärtig erhältlichen Lehrbüchern über moderne Flüssigkeitschromatographie nimmt das vorliegende Werk sicher den ersten Platz ein. Es vermittelt in einfacher, klarer und präziser Form dem Anfänger auf diesem Gebiet und dem Studenten eine gut fundierte Grundlage für eigene Arbeiten, und auch der Fachmann wird darin viele wertvolle Anregungen finden.

H. Arm

Weitere eingegangene Bücher

Klinische Biochemie. Von C.H.Gray. 2., unveränderte Auflage. X + 229 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1974. Flexibles Taschenbuch DM 9,80

Einführung in die Allgemeine Chemie. Von P.Paetzola. X + 187 Seiten. RoRoRo Vieweg Verlag, Braunschweig. Broschiert

Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 11. Von A. Streitwieser jr. und R.W.Taft. VI + 440 Seiten. John Wiley and Sons Ltd., Chichester 1974. Gebunden £ 13.25

Practical Inorganic Chemistry. Von G. Pass und H. Sutcliffe. XVI + 233 Seiten. Verlag Chapman and Hall, London 1974. Gebunden £ 2.60

Advances in Radiation Chemistry, Vol. 4. Edited by M. Burton and J.L.Magee. VIII + 399 Seiten. Verlag John Wiley and Sons, New York/London/Sydney/Toronto 1974. Gebunden £ 16.50

Molecular Collision Theory. Von M.S.Child. V + 297 Seiten. Academic Press, London 1974. Gebunden \$ 22.00

Elementarphysik – griffbereit. Von N.I.Koschkin und M.G.Schirkewitsch. XVI + 232 Seiten. Verlag Vieweg und Sohn, Braunschweig 1974. Gebunden DM 19,80

Applied Physical Chemistry. Von C.Heald und A.C.K.Smith. XV + 381 Seiten. Verlag Macmillan, London 1974. Broschiert £ 4.95

La Liaison chimique. Von P.Laszlo. Leçon de Chimie I. VIII + 188 Seiten. Verlag Hermann, Paris. Gebunden

Les Etats de la Matière. Von P.Laszlo. Leçons de Chimie II. IX + 179 Seiten. Verlag Hermann, Paris. Gebunden

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band 31. Herausgegeben von W.Herz, H.Grisebach und G.W.Kirby. Begründet von L.Zechmeister. IX + 693 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1974. Gebunden DM 231,-

Problems in Physical Chemistry. Von A.Wood. VIII + 101 Seiten. Clarendon Press/Oxford University Press 1974. Broschiert £ 1.95

Foundations of Quantum Dynamics. Von S.M.Blinder. V + 221 Seiten. Verlag Academic Press Inc., London 1974. Gebunden £ 6.50

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H.Grünwald, O.Smrekar, G.Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 2, 87. Jahrgang, Zweites Januar-Heft 1975: Die isomerisierende Polymerisation von Lactamen, H.K.Reimschuessel. – Die Wolff-Umlagerung von α -Diazocarbonyl-Verbindungen, H.Meier und K.P.Zeller.

Nr. 3, 87. Jahrgang, Erstes Februar-Heft 1975: Was wissen wir heute über die Kernspaltung? D.C.Aumann. – Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroorganismen, D.Kleiner. – Zur Geochemie stabiler Isotope, J.Hoefs.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D.Moegling und K.Steffes, 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 1, 47. Jahrgang, Januar 1975: Überlegung zur Struktur apparatebauender Betriebe, F.W.Schumann. – Der relative Gasgehalt von Blasenschichten, W.Gestrich und W.Rhäse. – Steuerungssysteme selbstreinigender Separatoren, H.Hemfort jr. – Teilchengrößenanalyse, B.Koglin, K.Leschonski und W.Alex. – *Synapse*: Zur Problematik der Optimierung von Kugelmühlen, B.Hörner und F.Patat. – Konstruktion und Betrieb eines Rotationstropfenenerzeugers, K.Wörlein. – Vergleich der Betriebsformen Gleich- und Gegenstrom für Absorption, begleitet von einer chemischen Reaktion in einer Füllkörperkolonne, A.Hude und F.Moser. – Berechnung der Verteilung von Bestrahlungsstärke und Absorption in einem diffus von außen beleuchteten zylindrischen Photoreaktor, H.Märkl und D.Vortmeyer. – Rußfreies und geräuscharmes Abfackeln kohlenwasserstoffhaltiger Abgase, R.Becker, K.Heß und A.Stoeckel. – Berechnung der Flüssig/Flüssig-Gleichgewichte eines Extraktionsverfahrens mit der NRTL-Beziehung, U.Block, B.Hegner und D.Wolf.

Nr. 2, 47. Jahrgang, Januar 1975: Gesichtspunkte für die zukünftige Entwicklung von Erzeugung, Transport und Handhabung von Energie, W.Häfele. – Energieumwandlung durch chemische Verfahren, L.Riekert. – Forschungsrichtungen bei Batterien und Brennstoffzellen im Hinblick auf die zukünftige Energieversorgung, H.Binder und G.Sandstedt. – Methanol: Syntheserohstoff und Energieträger? M.Schwarzmann. – *Synapse*: Equivalent binary mixture for multi-

component distillation, H.A.Mostafa. – Chinon-Redoxsysteme in elektrochemischen Zeitschaltzellen, H.Binder, R.Knödler, A.Köhling und G.Sandstedt. – Einfluß der Luft auf den chemischen Abbau einer Weich-PVC-Isolierung in elektrischen Glimmentladungen, H. von Harpe, E.-A.Hemmer und R.Proske. – Untersuchung an einem Brenner mit drallfreier Rezirkulationsströmung, M.Grosche und G.Woelk. – Heat transfer to an Ellis model fluid flowing between parallel plates, K.Meenakshi Sundaram and G.Nath. – Der Wärmeübergang im Kratzkühler bei teilweiser Phasenänderung, H.Weißer.

Chemie-Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: Dr. Sieghard Neufeldt, Dipl. Chem., Verleger und Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hühlig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 1, 4. Jahrgang, Januar 1975: Kompressionskälteanlagen für die chemische Verfahrenstechnik, J.Petrmichl. – Platten- und Spiralwärmeaustauscher, Einsatz, Aufbau und Dimensionierung, W.Steinhilper, P.Amend und K.Borrmann. – Korrosionsbeständige Werkstoffe für überkritische Verdampfer, R.Rasch. – Klimafaktoren in der Verfahrenstechnik, H.Weiß. – Atom-Absorptions-Spektrophotometer nach neuer Konzeption, H.-D. Schulze.

Chemiker Zeitung. Chemie, Technische Chemie, Chemiewirtschaft. Redaktion: Dr. rer. nat. Heinz Möllinger und Dr. rer. nat. Sieghard Neufeldt. Verleger und Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hühlig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 1, 99. Jahrgang, Januar 1975: Nomenklatur, Verbindungstypen und Chemie der Carborane, W.Stumpf. – Plastische Kristalle, II. Molekulare Rotation im festen Zustand, D.Schmid. – Glycid, Herstellung und Eigenschaften, W.M.Weigert, A.Kleemann und G.Schreyer. – Derzeitiger Stand der Anwendungen von Organozinnverbindungen, G.J.M. van der Kerk.

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, 62. Jahrgang, Januar 1975: Gezeiten, P.Brosche. – Solving Chemical Problems with Pattern Recognition, B.R.Kowalski and C.F.Bender. – Die biologische Bedeutung tierischer Gifte, G.Habermehl. – Die Natur der Bacteriocine, H.Brandis. – Hausstaub-Allergie als Modell der unspezifischen Überempfindlichkeit, L.Berrens.

Forschung Wissenschaft

Bestimmung reaktionstechnischer Parameter industrieller Prozesse*

Von H. Hofmann

Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg, 8520 Erlangen, BRD

I Die Definition der Aufgabe

Reaktionstechnische Untersuchungen industrieller Prozesse sollen den planenden und anlagenbetreibenden Chemie-Ingenieur in die Lage versetzen, die Leistung eines chemischen Reaktors sicher vorzuberechnen und optimale Betriebsbedingungen auszuwählen. Derartige Untersuchungen sind gerade in der heutigen Situation der chemischen Industrie, die sich treffend durch Stichworte wie große Einstranganlagen, kurze Abschreibungszeiten und weltweite Konkurrenz kennzeichnen läßt, von besonderer Bedeutung.

Während frühere Untersuchungen zur Prozeßkinetik für diese Problemstellung oft nur von begrenztem Nutzen waren, weil im Bestreben, den wahren Mechanismus einer chemischen Reaktion aufzufinden, oft idealisierte Versuchsbedingungen gewählt wurden, hat sich mit einem besseren Verständnis für das Vorgehen beim Erstellen eines reaktionstechnischen Modells die Situation heute deutlich gewandelt, wenn auch in der Industrie immer noch eine gewisse Zurückhaltung bei der Diskussion derartiger Fragen zu spüren ist, weil sie einen wesentlichen Teil des sogenannten Know-hows für ein Verfahren ausmachen.

Das Problem der Erstellung eines reaktionstechnischen Modells für einen industriellen Prozeß kann man ganz allgemein folgendermaßen definieren (vgl. Abb. 1):

- a) eine Funktion f bzw. g für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit r bzw. des Umsatzgrades U (als zeitliches Integral der Geschwindigkeit) von dem Vektor x der unabhängigen Variablen (Molenbruch der Reaktanden, Temperatur, Katalysatorkonzentration usw.) und dem Vektor k der Parameterwerte gefunden werden, was als sogenannte Modellauswahl bezeichnet wird;
- b) der Parametervektor k (bestehend aus Geschwindigkeitskonstanten, Transportkonstanten, Gleichgewichtskonstanten usw.) in der gewählten Funktion f bzw. g quantitativ festgelegt werden, was mit dem Stichwort Parameterpräzisierung gekennzeichnet werden kann, und
- c) die Signifikanz der im Modell vorhandenen Variablen getestet werden, um mit der geringstmöglichen Zahl an Variablen (und damit auch Parametern) den Prozeß hinreichend genau zu beschreiben. Diesen Schritt kann man auch als Modellvereinfachung bezeichnen.

Alle drei Schritte können sowohl simultan als auch sequentiell erfolgen.

Dieser Beitrag soll sich nur mit der Strategie zur Parameterpräzisierung befassen und am praktischen Beispiel der Methanoloxidation nach dem Luftüberschußverfahren, dem sogenannten Montecatini-Verfahren, die Vorgehensweise im speziellen Fall eingehender erläutern.

II Die allgemeine Strategie

Für die Bestimmung reaktionstechnischer Parameter aus experimentellen Ergebnissen findet man praktisch bereits in jedem Lehrbuch der physikalischen Chemie Hinweise auf die anzuwendende Auswertetechnik. Eine der häufigsten Empfehlungen ist, die Meßdaten entsprechend einer geeigneten Umformung des Modellgesetzes linear aufzutragen und aus Achsenabschnitt und Steigung der erhaltenen Geraden die gesuchten Parameter zu bestimmen, wie dies in Abb. 2 links und Mitte für die sogenannte Differentialmethode und rechts für die Integralmethode dargestellt ist. Bei der praktischen Anwendung solcher Empfehlungen stößt man dann allerdings häufig auf Schwierigkeiten, z.B. bei der exakten zahlenmäßigen Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit r durch Differenzieren integraler Meßdaten oder bei der exakten Festlegung der Steigung in solchen linearen Darstellungen bei streuenden (weil naturgemäß fehlerbehafteten) Meßergebnissen. Wenn man daher –

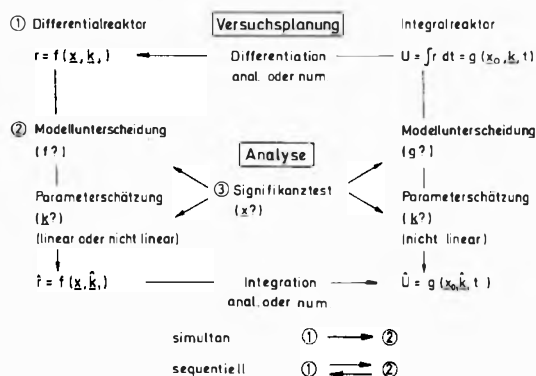


Abb. 1. Versuchsplanung, Modellunterscheidung und Parameterschätzung in der chemischen Reaktionstechnik

Ausgehend von Versuchsergebnissen über den unter bestimmten Bedingungen erzielbaren Bruttoumsatz der betreffenden chemischen Reaktion muß:

* Nach einem Vortrag in der Chemischen Gesellschaft Zürich am 24. April 1974.

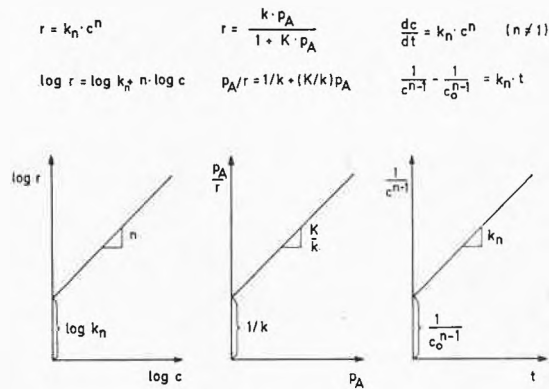


Abb. 2. Lineare Darstellungen zur Bestimmung reaktionstechnischer Parameter

wie dies für die oben skizzierte Aufgabe unerlässlich ist – möglichst genaue Parameterwerte anstrebt, sollte man derartige graphische Verfahren trotz ihrer Anschaulichkeit verlassen und sich der numerischen Methoden der linearen bzw. nichtlinearen Regression einschließlich der statistischen Beurteilung der Regressionsergebnisse bedienen, zumal die allgemeine Verfügbarkeit größerer Digitalrechner ihre Anwendung heute wesentlich erleichtert¹. Sie haben den Vorteil, nicht auf die zwei Dimensionen der Zeichenebene beschränkt zu sein, und ermöglichen so auch die simultane Bestimmung von $m > 2$ Parameterwerten des Vektors k .

Weil aber Unzulänglichkeiten bei der Planung von Versuchen auch durch die beste Auswertungstechnik nicht mehr kompensiert werden können, während umgekehrt selbst eine einfache Analyse sinnvoll geplanter Experimente signifikante Ergebnisse liefert, kommt darüber hinaus den Methoden zur Planung von Versuchen mit dem Ziel maximaler Information bei minimalem Aufwand mindestens ebenso große Bedeutung zu¹. Bei Anwendung solcher Planungs- und Auswertetechniken liegt der begrenzende Schritt bezüglich der Genauigkeit bei der Bestimmung reaktionstechnischer Parameter eindeutig im Bereich der Meßtechnik, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, und bei der Auswahl geeigneter Versuchsanordnungen zur Gewinnung experimenteller Daten, über die im folgenden Abschnitt kurz referiert werden soll.

III Die Versuchsanordnungen zur Gewinnung experimenteller Daten

Im Prinzip kann die Kinetik experimenteller Prozesse sowohl im Labormaßstab als auch in einer halbtechnischen Versuchsanlage oder gar in einer großtechnischen Anlage studiert werden. Im Labormaßstab lassen sich aber – abgesehen vom geringeren materiellen Aufwand, z. B. durch die Verwendung eines sogenannten Differentialreaktors – die Versuchsbedingungen so wählen, daß chemische Phänomene und Transportphänomene, die bei der industriellen Realisierung eines Verfahrens gleichermaßen bedeutsam sind, isoliert studiert werden können.

Als Differentialreaktor bezeichnet man einen Reaktor, in dem der Umsatz so gering ist, daß die Beziehung für die Stoffänderungsgeschwindigkeit (im Fall volumenkonstanter Reaktionen)

$$\frac{dc_i}{dt} \approx \frac{c_{i0} - c_i}{\tau}$$

akzeptiert werden kann. Dazu muß entweder durch ein relativ kleines Reaktorvolumen oder durch einen genügend hohen Durchsatz die Verweilzeit τ und damit auch die Differenz zwischen Eintrittskonzentration c_{i0} und Austrittskonzentration c_i eines Reaktanden so klein gehalten werden, daß die Approximation zulässig ist. Die Absolutwerte hängen dabei natürlich von der Geschwindigkeit der Reaktion und der Meßgenauigkeit ab. Dieser Reaktortyp hat den Vorteil, daß er sich durch ein System algebraischer Gleichungen beschreiben läßt, was die Auswertung der Meßergebnisse erleichtert (Abb. 3). Dies ist der Grund, weshalb er in einer früheren Periode der Reaktionstechnik (vor etwa zehn bis zwanzig Jahren) so besonders favorisiert wurde. Doch bringt der Differentialreaktor gleichzeitig Dosierprobleme und analytische Probleme mit sich, insbesondere wenn es um die für die Praxis bedeutungsvolle Bestimmung kleiner Mengen unerwünschter Nebenprodukte geht, weil bei den relativ kleinen Durchsätzen und niedrigen Umsätzen eine hohe Meßgenauigkeit nötig ist, um hinreichende Präzision zu erreichen.

Die meßtechnischen Nachteile des Differentialreaktors können zumindest zum Teil durch den Übergang auf einen sogenannten gradientenlosen Reaktor, z. B. einen Kreislaufreaktor, vermieden werden, bei dem die Auswertung der Meßergebnisse und die Trennung der Teilphänomene ähnlich einfach wie beim Differentialreaktor ist. Hier wird ein im Vergleich zum Zulauf F großer Materialstrom R vom Reaktorausgang zum Reaktoreingang zurückgeführt ($R/F \geq 100$). Dadurch wird die Konzentrationsdifferenz $x_{1i} - x_i$ zwischen dem eigentlichen Reaktorein- und -ausgang klein, obwohl die Konzentrationsdifferenz zwischen Zulauf und Ablauf $x_{0i} - x_i$ groß ist. Für eine Reaktion ohne Molzahländerung gilt dann



Differentialreaktor	Gradientenloser Reaktor	Integralreaktor
$\frac{1}{\tau}(c_0 - c) = r(c, T)$ $= r(c_0, T_0)$	$\frac{1}{\tau}(c_0 - c) = r(c, T)$ $\neq r(c_0, T_0)$	$\frac{1}{\tau}(c_0 - c) \neq r(c, T)$ $\neq r(c_0, T_0)$

Bestimmung der kinetischen Parameter aus einem

System algebraischer Gleichungen	System algebraischer Gleichungen	System von Differentialgleichungen
----------------------------------	----------------------------------	------------------------------------

Abb. 3. Laborreaktoren für reaktionstechnische Messungen (Namen, Definitionsgleichungen und Auswertungsgleichungen zur Parameterschätzung)

$$\frac{dc_i}{dt} \approx \frac{(F+R)(x_{i1} - x_i)}{V} = \frac{F(x_{i0} - x_i)}{V} = \frac{c_{i0} - c_i}{\tau}$$

Doch bleibt auch hier, besonders für die in der industriellen Technik weitverbreiteten heterogen katalytischen Oberflächenreaktionen ein beträchtlicher Versuchsaufwand, besonders wenn ein größerer Bereich experimenteller Bedingungen überstrichen werden muß.

Experimentell am problemlosesten, weil einfach aufzubauen und mit wenig Aufwand zu betreiben, ist der sogenannte Integralreaktor. Seine Abgrenzung gegenüber den beiden anderen Reaktortypen wird durch die in der zweiten Zeile der Abb.3 angeschriebenen Definitionsgleichungen klar, wobei es für die praktische Unterscheidung der einzelnen Reaktortypen darauf ankommt, wo meßtechnisch die Grenze zwischen «ungefähr gleich» und «ungleich» zu ziehen ist. Als Nachteil eines Integralreaktors erweist sich aber bei einer detaillierten Auswertung der Meßergebnisse, daß seine Bilanzgleichungen Differentialgleichungen und keine algebraischen Gleichungen sind und daß der gemessene Gesamtumsatz durch ein in der Regel komplexes Zusammenspiel von Transportphänomenen und chemischer Reaktion zustande kommt.

Hier haben nun die Möglichkeiten, die schnelle Digitalrechner im Zusammenhang mit der Entwicklung effektiver Integrations- und Optimerroutinen bieten, eine neue Situation geschaffen, die für die Parameterbestimmung das Bild deutlich zugunsten des Integralreaktors verschieben und die Notwendigkeit einer experimentellen Trennung der einzelnen Grundphänomene weniger dringlich machen. Gelingt es gar, einen solchen Integralreaktor hinreichend adiabatisch zu betreiben, so wird, wegen der dann vorliegenden strengen Kopplung zwischen Material- und Energiebilanz, auch die Auswertung der Meßergebnisse nicht allzu schwierig.

IV Die Planung von Experimenten zur präzisen Parameterbestimmung

Setzt man voraus, daß es bereits gelungen sei, ein hinreichend zutreffendes mathematisches Modell des betreffenden Prozesses zu entwickeln (Schritt a in der obigen Aufzählung), so müssen als nächster Schritt Versuche geplant werden, mit denen eine möglichst präzise Bestimmung der Parameterschätzwerte möglich ist. Die allgemeine Vorgehensweise dazu ist, ausgehend von einem Anfangssatz von Meßwerten nach den Methoden der linearen bzw. nichtlinearen Regression, Anfangsschätzwerte für die Parameter zu ermitteln und durch Maximierung bestimmter Planungskriterien simultan oder sequentiell weitere Versuche unter neuen Bedingungen festzulegen, durchzuführen und auszuwerten, so daß mit möglichst geringem Aufwand die geforderte Genauigkeit in den Parametern erreicht ist. Auch bei dieser von Box und Mitarbeitern entwickelten Strategie² bedient man sich vorteilhaft wieder eines Rechenautomaten.

Der den Planungskriterien zur präzisen Parameterbestimmung zugrunde liegende Gedanke ist es, Versuchsbedingungen zu finden, mit denen sich der für eine bestimmte statistische Sicherheit α definierbare gemeinsame Vertrauensbereich aller m Parameter des Modells soweit als möglich einengen läßt. Da man für die in den Parametern (Stoßfaktor, Aktivierungsenergie, Reaktionsordnung) meist nichtlinearen reaktionstechnischen Modelle nur mit unvermeidbar hohem Aufwand konturgetreue gemeinsame Vertrauensbereiche berechnen kann, begnügt man sich in der Regel mit den angenäherten Vertrauensbereichen³:

$$(\mathbf{k} - \hat{\mathbf{k}})^T [\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}] (\mathbf{k} - \hat{\mathbf{k}}) = m \cdot s^2 \cdot F_\alpha(m, \nu),$$

wie sie sich durch eine Linearisierung des Modells um die Parameterschätzwerte errechnen lassen. Die Minimierung derartiger Vertrauensbereiche ist identisch mit der Maximierung einer Determinante gebildet aus der $n \times m$ -Matrix F der Ableitungen des Modells nach den einzelnen Parametern und ihrer Transponierten. Dabei muß unterschieden werden, ob nur sogenannte Einfachantworten oder Mehrfachantworten ausgewertet werden sollen und ob alle Parameter oder nur Teile des Parametervektors \mathbf{k} präzisiert werden müssen (vgl. Abb.4).

Box and Lucas (1959). alle Parameter, Einfachantwort

$$\Delta = \text{Max}_{\mathbf{x}} \left| \mathbf{x}^T \mathbf{x} \right| \quad \text{resp.} \quad \text{Max}_{\mathbf{x}} \left| \mathbf{x} \right| \quad \text{if } n=p$$

Draper and Hunter (1966). alle Parameter, Mehrfachantwort

$$\Delta_r = \text{Max}_{\mathbf{x}} \left| \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \sigma^{-ij} x^{(i)} x^{(j)} \right|$$

Hunter, Hill and Henson (1969) Teil des Parametersatzes, Einfachantwort

$$\Delta_s = \text{Max}_{\mathbf{x}} \left| \begin{matrix} Y_{11} & Y_{12} \\ Y_{21} & Y_{22} \end{matrix} \right|^{-1} \quad \text{where } \left[\mathbf{x}^T \mathbf{x} \right] = \begin{bmatrix} Y_{11} & Y_{12} \\ Y_{21} & Y_{22} \end{bmatrix}$$

Abb.4. Planungskriterien für die Parameterpräzisierung

In der Literatur lassen sich zahlreiche Modifikationen dieser Planungskriterien finden, z.B. für den Fall, daß Vorabinformationen erhältlich sind, daß die Zahl der Versuche n gleich der Zahl der Parameter m oder $n > m$ ist, daß die Varianz-Kovarianz-Matrix nicht konstant, aber eine bekannte Funktion der Variablen ist, daß Wiederholversuche ausgeführt werden oder kostenoptimale Versuche durchgeführt werden sollen⁴. Entscheidend ist, daß die Auswertung von Mehrfachantworten (also z.B. des Temperaturverlaufs und der Konzentrationsverläufe mehrerer Reaktanden) auch in sehr komplexen Situationen die effektivste Methode der Parameterpräzisierung ist. Die Maximierung der Determinante Δ selbst erfolgt zweckmäßig mit Hilfe geeigneter Optimierstrategien⁵ unter Einbeziehung eventuell vorhandener Nebenbedingungen (Grenzen), die sich aus den physikalischen Bedingungen ergeben, denen die Para-

meter genügen müssen. Da aber die Wirksamkeit solcher Optimierstrategien entscheidend von den Startwerten abhängt, kommt bereits der Festlegung der ersten Versuchsbedingungen besondere Bedeutung zu. Ganz allgemein läßt sich beobachten, daß die so festgelegten Versuchsbedingungen in der Regel auf oder nahe bei den Grenzen des erlaubten Variablenbereiches liegen.

V Die Bestimmung von Parameterwerten aus integralen Labordaten durch nichtlineare Regression

In der Regel wird die Bestimmung, von Parameterwerten aus integralen Labordaten durch nichtlineare Regression auf die Minimierung einer Quadratsumme der Abweichungen zwischen gemessenen und auf Grund des Reaktormodells berechneten Werten der Systemantworten zurückgeführt. Da aber bei den erwünschten Mehrfachantworten Qualität und Quantität der einzelnen Informationen unterschiedlich sein können, ist es zweckmäßig, eine Gewichtung der einzelnen Quadratsummen einzuführen, womit sich schließlich folgende Zielfunktion für die Regression ergibt¹:

$$S(k) = \sum_k \sum_j \sum_i w_j (x_{kji} - b_{kji})^2 \rightarrow \min.$$

Dabei zählt der Index k die verschiedenen Versuche einer Versuchsreihe, j zählt die verschiedenen Antworten des Systems und i die einzelnen Antworten der j -ten Art. x_{kji} sind die auf Grund des Modells berechneten Werte und b_{kji} die entsprechenden Meßwerte. Die Gewichtungsfaktoren w_j werden bei Kenntnis der Varianz der Meßwerte in der Regel in Analogie zur Theorie linearer Regressionen proportional $1/\sigma^2$ gewählt und bei ungleicher Zahl der Meßwerte in den einzelnen Antworten zusätzlich umgekehrt proportional i .

Zur Berechnung der x_{kji} müssen beim Integralreaktor die Differentialgleichungen des Reaktormodells integriert werden, was wegen der Nichtlinearität entweder mit einer geeigneten numerischen Methode in einer einzigen Integration oder – ausgehend von dem linearisierten Differentialgleichungssystem – iterativ durch eine Folge von Integrationen linearer Systeme möglich ist (vgl. Abb. 5). In beiden Fällen kann *a priori* nicht angegeben

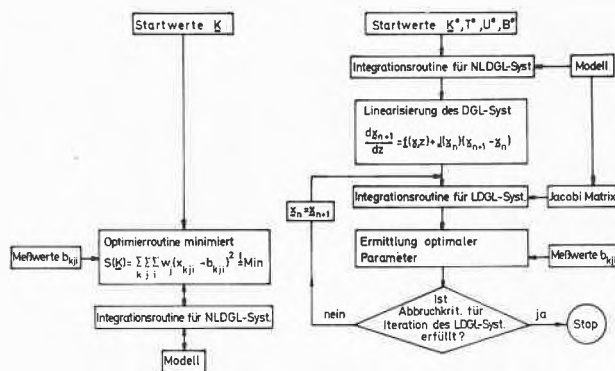


Abb. 5. Alternativstrategien zur Parameterpräzisierung in Differentialgleichungssystemen

werden, welche der Methoden am effektivsten ist, obwohl wegen der im Zuge der Quadratsummenminimierung häufig notwendig werdenden Integrationen dies von entscheidender Bedeutung bezüglich der Rechenzeit sein kann.

Für die Minimierung der Zielfunktion selbst kommen prinzipiell sowohl Suchverfahren und Gradientenmethoden in Frage als auch quadratische Näherungen. Besonders geeignet und daher heute fast ausschließlich in Gebrauch sind jedoch solche Methoden, welche die quadratische Form der Zielfunktion S für eine effektive Optimierstrategie ausnutzen. Diese modifizierten Gauß-Newton-Methoden sind als Marquardt-, Spiral- und Peckham-Methode bekanntgeworden, wobei sich die von Jones entwickelte Spiralmethode hier als besonders effektiv erwiesen hat⁹. Die Schwierigkeiten, die sich ergeben, wenn die Matrix $F^T F$ der Ableitung der Quadratsumme S nach den einzelnen Parametern singular oder fast singular wird, lassen sich durch geeignete Transformationen bzw. Skalierung der Variablen bzw. eine Reparametrisierung des Modells zumindest teilweise beheben¹.

VI Die Gesamtstrategie zur Bestimmung reaktionstechnischer Parameter industrieller Prozesse

Faßt man die obigen Gesichtspunkte zusammen, so läßt sich folgende Idealstrategie zur Bestimmung reaktionstechnischer Parameter industrieller Prozesse aufstellen für den Fall, daß das mathematische Modell bereits bekannt ist:

- Ausgehend von z.B. faktoriell geplanten Vorversuchen oder anderweitig erreichbaren Informationen ermittelt man erste Parameterschätzwerte für den Vektor k .
- Zur Präzisierung der Parameter werden mit Hilfe des für die spezielle Aufgabenstellung zutreffenden Planungskriteriums zusätzliche Experimente in der zweckmäßigsten Versuchsanlage geplant.
- Bessere Parameterwerte werden mit Hilfe der Methoden der nichtlinearen Regression berechnet.
- Schritt b und c werden so lange fortgesetzt, bis die gewünschte Genauigkeit der Parameter erreicht ist, wobei der jeweils für zusätzliche Versuche erforderliche Aufwand mit der für die spätere Verwendung der Ergebnisse bei der Planung bzw. Optimierung des Prozesses hinreichenden Genauigkeit abzuwägen ist.

So besehen stellt sich die Modellierung eines industriellen Prozesses als ein ständiger Informationsaustausch zwischen Versuchsanlage und Rechner dar, der eventuell sogar eine Kopplung beider Einheiten zu einem Closed-loop-on-line-Betrieb vorteilhaft erscheinen läßt.

VII Die Methanoxidation als spezielles Beispiel

Die zumindest teilweise Anwendung dieser Strategie sei am Beispiel der Methanoxidation nach dem Montecatini-Verfahren⁶ kurz geschildert (Abb. 6). Wir hatten

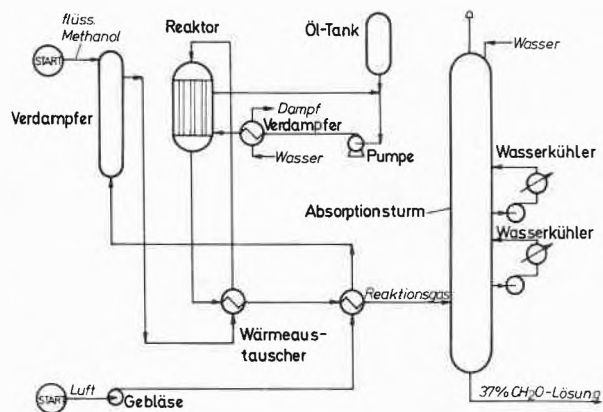
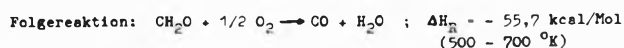
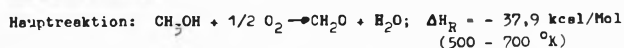


Abb. 6. Prinzipielles Verfahrensschema zum Montecatini-Formaldehydverfahren

uns hier die Aufgabe gestellt, die Leistungsfähigkeit verschiedener Katalysatoren auf Grund ihrer kinetischen Parameter zu beurteilen, um gezielt durch physikalische und chemische Modifizierung des Fe-Mo-Katalysatorsystems eine optimale Selektivität zu erreichen. Die Reaktion verläuft im Temperaturbereich von 500 bis 700 °K nach dem in der Literatur allgemein akzeptierten Schema (Abb. 7)

Reaktionsschem:



Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen:

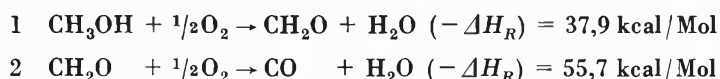
Hauptreaktion:

$$R_1 = \frac{x_S^{0,75}}{[1 + x_S^{0,5}]^{0,5}} \cdot p^{0,75} \cdot 2,4 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{4425}{T_S}\right) \quad [Nl/h \cdot g]$$

Folgereaktion:

$$R_2 = (x_O - Y) \cdot P \cdot 2,42 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{8025}{T_S}\right) \quad [Nl/h \cdot g]$$

Abb. 7. Kinetisches Modell für die Methanoloxidation



Als Versuchsreaktor haben wir im Sinne der eingangs gemachten Ausführungen einen Integralreaktor gewählt. Abb. 8 zeigt den Versuchsaufbau mit einem Luftthermostaten, Abb. 9 zeigt die Anlage schematisch. Die Konzentrationsbestimmungen am Eingang und Ausgang des Reaktors erfolgten gaschromatographisch bzw. durch

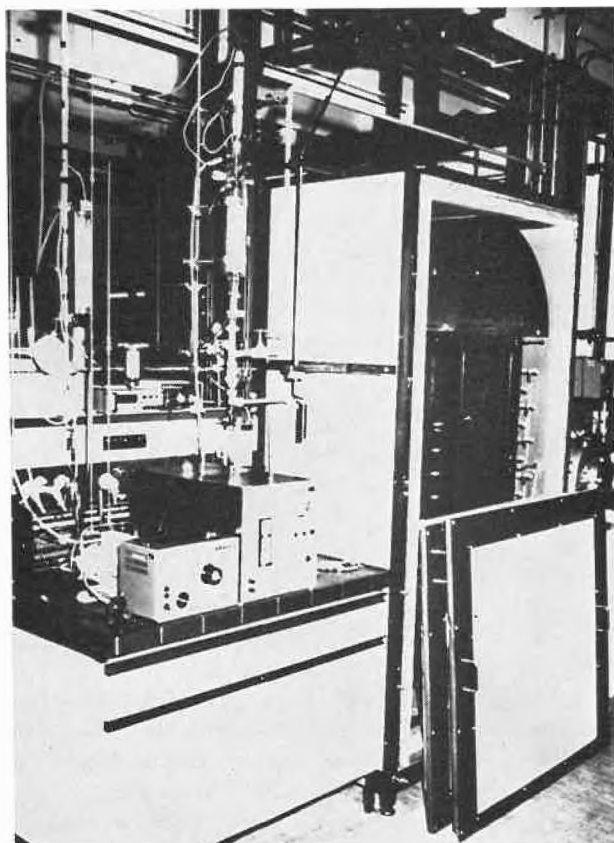


Abb. 8. Versuchsanlage im Labormaßstab

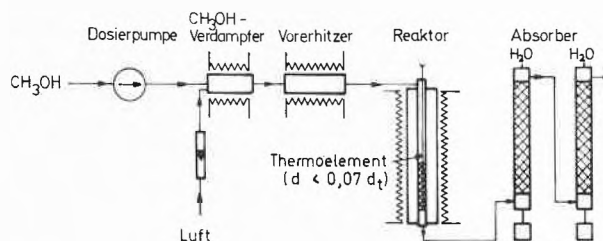


Abb. 9. Prinzipskizze der Versuchsanlage

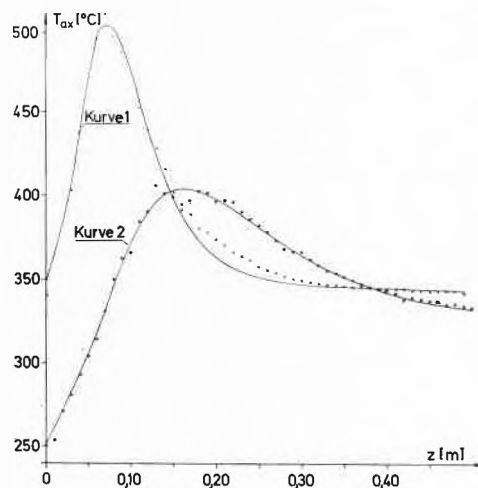


Abb. 10 Typische Meßergebnisse (axialer Temperaturverlauf)

Titration; der axiale Temperaturverlauf im Reaktor wurde mit einem extrem dünnen Thermoelement (Typ Thermocoax) gemessen. Typische Werte für den Temperaturverlauf in zwei verschiedenen Versuchen zeigt Abb. 10. Durch die starke Exothermie der Reaktion ist es nicht möglich, den Integralreaktor isotherm zu betreiben. Als kinetisches Modell wurde in diesem Stadium der Untersuchungen dasjenige einer Folgereaktion gewählt mit X für den Molenbruch des CH₃OH und Y dem Molenbruch an CO. Unter Einbeziehung der Porendiffusion ergeben sich damit die mechanistischen Modellgleichungen:

$$r_{CH_2O} = \frac{\bar{X}_s^{0,75}}{(1 + \bar{X}_s^{0,5})^{0,5}} \cdot P^{0,75} \cdot k_{01} \exp(-E_1/RT_s),$$

$$r_{CO} = (\bar{X}_0 - \bar{Y}) \cdot P \cdot k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT_s).$$

Für die gewählten Reaktordimensionen (L = 42 cm, d_t = 1,9 cm Dmr) erwies sich ein pseudoeindimensionales, heterogenes Pfropfenströmungsmodell, bei welchem der radiale Temperaturgradient durch ein parabolisches Profil mit Hilfe der Cryder-Foss-Beziehung⁷ in Form einer Gesamtwärmeaustauschzahl berücksichtigt ist, zur Beschreibung als ausreichend. Neben der CH₃OH-, der CO-Bilanz und der Energiebilanz waren noch die Beziehungen für die Temperatur und Konzentrationsdifferenz zwischen Katalysator und strömendem Reaktionsgemisch zu berücksichtigen, so daß das Reaktormodell aus drei Differentialgleichungen und zwei (eigentlich drei) algebraischen Gleichungen bestand (vgl. Abb. 11).

$$w_0 \cdot \frac{d\bar{X}}{dz} = -\rho_c \cdot r_{CH_2O}(\bar{T}_s, \bar{X}_s) \quad \bar{X} - \bar{X}_s = \frac{\rho_c}{k \cdot a} \cdot r_{CH_2O}$$

$$w_0 \cdot \frac{d\bar{Y}}{dz} = \rho_c \cdot r_{CO}(\bar{T}_s, \bar{Y}_s) \quad \bar{Y} - \bar{Y}_s = 0$$

$$\rho_c \cdot c_p \cdot w_0 \cdot \frac{dT}{dz} = \rho_c [(-\Delta H_1) r_{CH_2O} + (-\Delta H_2) r_{CO}] - U \frac{A}{V_R} (T - T_K) \quad \bar{T}_s - \bar{T} = \frac{\rho_c}{h \cdot a} [(-\Delta H_1) r_{CH_2O} + (-\Delta H_2) r_{CO}]$$

$$(1 + U \frac{A}{V_R} \frac{d^2}{32 \cdot \lambda_{eff}})$$

Abb. 11. Reaktormodell für die Methanoloxidation im Labor-Integralreaktor

Da im Experiment die Temperatur in der Achse des Reaktors gemessen wurde, mußte schließlich noch die Beziehung

$$\bar{T}_{ax} = \bar{T} + \frac{(-\Delta H_1) r_{CH_2O} + (-\Delta H_2) r_{CO}}{32 \lambda_{eff}} d_2^2 \cdot \rho_c$$

benutzt werden, um in der Zielfunktion

$$S(k) = \sum_i w_i (T_{ax, i_{ber}} - T_{ax, i_{gem}})^2 + w_2 (U_{CH_3OH_{ber}} - U_{CH_3OH_{gem}})^2 + w_3 (B_{CH_2O_{ber}} - B_{CH_2O_{gem}})^2 + w_4 (B_{CO_{ber}} - B_{CO_{gem}})^2$$

die entsprechende Temperatur zur Regression verfügbar zu haben. Als Optimiervariable wurden neben den vier reaktionskinetischen Parametern k₀₁ und E₁ bzw. k₀₂ und E₂ auch die mittlere Wärmeübergangszahl zur Wand h_w und die effektive Wärmeleitzahl der Schüttung λ_{eff} zugelassen, während wegen ihres geringen Einflusses auf die Ergebnisse im Bereich der untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten für den Wärmeaustauschkoeffizienten zwischen Katalysator und strömendem Reaktionsgemisch ein fester Wert h = 100 [kcal/m², h, grd] und ebenso für den Stoffaustauschkoeffizienten ein Wert k = 70 000 [Nl/m², h] benutzt wurde.

Als Startpunkt für die ersten Parameterbestimmungen wurden dabei reaktionskinetische Daten für einen anderen in der Literatur beschriebenen Fe-Mo-Oxidkatalysator bzw. für λ_{eff} und h_w berechnete Werte aus entsprechenden Kenngrößengleichungen benutzt.

Weiterhin wurde durch Skalierung der Temperaturen mit dem Faktor 10⁻⁴ X, Y und T in den gleichen Zahlenbereich gebracht, was sich günstig auf die automatische Schrittweisenregulierung der benutzten Integrationsroutine nach Runge-Kutta-Merson⁸ auswirkte.

Als Gewichtungsfaktoren in der Zielfunktion S wurden auf Grund orientierender Voruntersuchungen w₁ = 1, w₂ = 10, w₃ = 10 und w₄ = 20 gewählt, entsprechend dem Übergewicht in der Zahl der Temperaturmeßwerte (30 bis 60 Meßpunkte längs der Achse pro einem Umsatzversuch) und der besonderen Bedeutung der genügend genauen Erfassung der Folgereaktion.

Als Optimieroutine zur Minimierung der Zielfunktion erwies sich das Nelder-Mead-Verfahren⁵ das keinerlei Voraussetzungen bezüglich der Responsfläche macht, besonders effektiv. Auch die Peckham-Methode hat gleiche Eigenschaften.

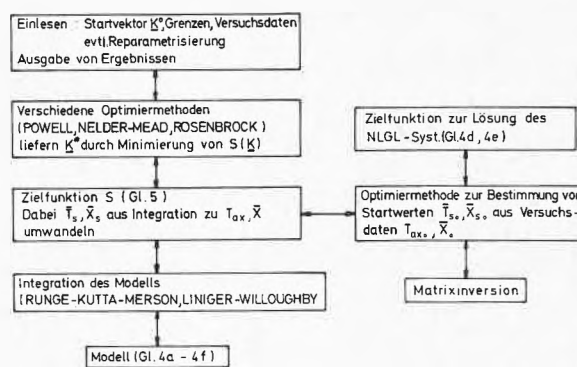


Abb. 12. Ablaufschema zur Parameterbestimmung durch nichtlineare Regression

Anstelle einer Genauigkeitsschranke bei den Minimierungen der Zielfunktion wurde schließlich eine maximale Rechenzeit von 10 Minuten auf der benutzten Anlage CDC 3300 vorgegeben.

Der Rechenablauf für die Parameterbestimmung ist in der Abb. 12 noch einmal etwas detaillierter dargestellt.

Anfangstemp. $T_{\text{ex},0}$ (°C)	260	260	300	300	320	340	Mittelwert
k_{O_2}	23185.	19940.	22892.	23270.	26036.	25443.	23961.
E_2 (J)	13776.	13190.	13752.	13640.	13926.	13914.	13700.
k_{O_1}	$5.049 \cdot 10^7$	$5.237 \cdot 10^7$	$4.985 \cdot 10^7$	$5.059 \cdot 10^7$	$4.820 \cdot 10^7$	$4.891 \cdot 10^7$	$5.007 \cdot 10^7$
E_1 (J)	17756.	18170.	18540.	18626.	18916.	19382.	18565.
h_w	138.7	142.6	144.6	143.9	145.0	144.0	143.1
λ_{eff}	0.698	0.666	0.678	0.696	0.706	0.695	0.690

Abb. 13. Parameterwerte für Katalysator A

Anfangstemp. $T_{\text{ex},0}$ (°C)	290	300	311	319	331	Mittelwert
k_{O_2}	30158.	26353.	21655.	28824.	30332.	27964.
E_2 (J)	13894.	13888.	13854.	14080.	14396.	14022.
k_{O_1}	$5.041 \cdot 10^7$	$5.046 \cdot 10^7$	$4.900 \cdot 10^7$	$4.365 \cdot 10^7$	$5.035 \cdot 10^7$	$4.877 \cdot 10^7$
E_1 (J)	18368.	18660.	18828.	18932.	19348.	18827.
h_w	144.7	139.4	123.5	142.5	135.1	136.6
λ_{eff}	0.751	0.697	0.736	0.679	0.655	0.704

Abb. 14. Parameterwerte für Katalysator B

In den Tabellen der nächsten Abb. 13/14 sind die Ergebnisse der simultanen Optimierung der sechs Parameter für zwei typische Versuchsserien – geplant nach obigen Kriterien – mit unterschiedlichen Katalysatorpräparationen (A und B) zusammengestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß es auch bei komplexen Prozeßmodellen bei geeigneter Planung der Versuche, entsprechenden Versuchsapparaten und hinreichend effektiven Rechenroutinen möglich ist, sechs bis acht Parameterwerte simultan bei vertretbarem Aufwand mit hinreichender Präzision zu bestimmen. Im speziellen Fall wäre es bei dem in der Technik benutzten Röhrenbündelreaktor sogar möglich gewesen, auf dem genau gleichen Weg Daten eines technischen Reaktors direkt

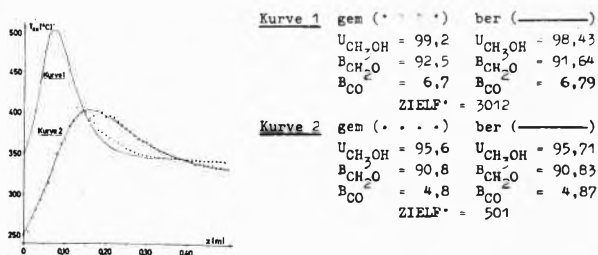


Abb. 15. Nachrechnung der Meßergebnisse mit den ermittelten Parameterwerten

zur Ermittlung der kinetischen Parameter zu benutzen, was für die Untersuchung zahlreicher anderer Prozesse von besonderer Bedeutung ist. – Wie gut sich die Meßergebnisse mit dem Modell und den ermittelten Parameterwerten wiedergeben lassen, zeigt Abb. 15 für zwei typische Versuche.

Anfangstemp. $T_{\text{ex},0}$ (°C)	311	331	340
$k_{O_2} \pm t \cdot s$	$2.17 \cdot 10^4 \pm 5.01 \cdot 10^4$	$3.03 \cdot 10^4 \pm 4.49 \cdot 10^4$	$2.54 \cdot 10^4 \pm 5.36 \cdot 10^4$
$E_2 \pm t \cdot s$	$6.93 \cdot 10^3 \pm 1.32 \cdot 10^3$	$7.20 \cdot 10^3 \pm 0.92 \cdot 10^3$	$6.96 \cdot 10^3 \pm 1.14 \cdot 10^3$
$k_{O_1} \pm t \cdot s$	$4.90 \cdot 10^7 \pm 2.50 \cdot 10^7$	$5.04 \cdot 10^7 \pm 2.61 \cdot 10^7$	$4.89 \cdot 10^7 \pm 2.65 \cdot 10^7$
$E_1 \pm t \cdot s$	$9.41 \cdot 10^3 \pm 0.30 \cdot 10^3$	$9.68 \cdot 10^3 \pm 0.33 \cdot 10^3$	$9.69 \cdot 10^3 \pm 0.34 \cdot 10^3$
$h_w \pm t \cdot s$	$1.24 \cdot 10^2 \pm 0.03 \cdot 10^2$	$1.33 \cdot 10^2 \pm 0.03 \cdot 10^2$	$1.44 \cdot 10^2 \pm 0.03 \cdot 10^2$
$\lambda_{\text{eff}} \pm t \cdot s$	$7.36 \cdot 10^{-1} \pm 2.09 \cdot 10^{-1}$	$6.55 \cdot 10^{-1} \pm 1.32 \cdot 10^{-1}$	$6.95 \cdot 10^{-1} \pm 1.96 \cdot 10^{-1}$

Abb. 16. Charakteristische Vertrauensbereiche optimaler Parameterwerte

Daß allerdings noch weitere Untersuchungen nötig sind, ergibt sich bei einer genaueren statistischen Beurteilung der erhaltenen Parameterwerte, wie dies für einen der Katalysatoren in Abb. 16 erfolgt ist. So ist z.B. der Häufigkeitsfaktor der Folgereaktion in der ersten Zeile der Abbildung statistisch nicht signifikant, weil der (linearisierte) Vertrauensbereich auch den Wert Null einschließt. Dies kann allerdings auch nicht besonders verwundern, da zu seiner Bestimmung lediglich die CO-Endkonzentration als Information benutzt wurde, von der bisher noch nicht einmal sichergestellt ist, ob sie nur auf dem Wege der Formaldehydverbrennung entstanden ist oder nicht auch durch Oxidation von Methanol in einer bisher im Reaktionsschema noch nicht vorgesehenen Parallelreaktion. Hierzu müssen weitere Versuche mit einer höheren Informationsdichte gerade bezüglich dieses Problems vorgenommen werden, wozu wir nun auch in neuen Versuchsreihen die axiale (später sogar die radiale) Konzentrationsverteilung mit messen.

Literatur

- 1 G. Emig, U. Hoffmann und H. Hofmann, *Handbuch zum Dechema-Seminar «Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle»*, Teil I und II, Erlangen 1974.
- 2 M. J. Box, *Techometrics* 12 (1970) 569.
- 3 J. R. Kitrell, *Adv. Chem. Engng.* 8 (1970).
- 4 H. Hofmann, *Adv. Chem. Ser.* 109 (1972) 519.
- 5 U. Hoffmann und H. Hofmann, *Einführung in die Optimierung*, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- 6 G. Emig, H. Hofmann und H. Friedrich, *Proceedings of the 5th European Symposium on Chemical Reactor Engineering, Amsterdam, Mai 1972*, B 5–23.
- 7 J. E. Crider und A. S. Foss, *Amer. Inst. Chem. Engng. J.* 11 (1965) 1012.
- 8 L. Lapidus und L. H. Seinfeld, *Numerical Solution of Ordinary Differential Equations*, Academic Press, New York 1971.
- 9 A. Jones, *Comp. J.* 13 (1970) 301–8.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigstenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Ein Verfahren zur Bestimmung von elektrochemisch-kinetischen Parametern an der rotierenden Scheibenelektrode*

Summary

A simple equation has been proposed for the calculation of the first order rate constant of electrode reactions proceeding at the rotating disc. The expression discussed was applied to determine the kinetic parameters of the system Cu (II)/Cu (I) in 2M LiCl at a Pt electrode.

Die rotierende Scheibenelektrode wurde mehrfach mit Erfolg zur Untersuchung der Kinetik von Durchtrittsreaktionen verwendet. Die kinetischen Parameter einer quasireversiblen Elektrodenreaktion erster Ordnung gemäß



können mit Hilfe der von Randles¹ sowie Jahn und Vielstich² entwickelten Methoden experimentell ermittelt werden. Es ist jedoch in den erwähnten Methoden erforderlich, daß die beiden Komponenten des Redoxsystems gleichzeitig in bestimmten Konzentrationen in der Versuchslösung vorliegen. Im Falle der Instabilität einer der Formen ist diese Bedingung schwierig zu erfüllen. In den letzten Jahren haben Kuta und Yeager^{3,4} ein Verfahren zur Bestimmung von Durchtrittsparametern auf Grund der mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode aufgetragenen kathodischen Stufen vorgeschlagen und angewandt. Die genannten Autoren erhielten für die Standardgeschwindigkeitskonstante k_s folgenden Ausdruck

$$k_s = 0,62 \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (D_{\text{Ox}})^{2(1-\alpha)/3} (D_{\text{R}})^{2\alpha/3} \left(\frac{i'}{i_{\text{gr}} - 2i'} \right); \quad (2)$$

dabei bedeuten: ν = kinematische Viskosität, ω = Winkelgeschwindigkeit, D_{Ox} und D_{R} = Diffusionskoeffizienten von Ox und Red, α = kathodischer Durchtrittsfaktor, i_{gr} = kathodischer Grenzstrom. Mit i' wird hierbei die Stromstärke gekennzeichnet, die dem Halbstenpotential $E'_{1/2}$ der hypothetischen reversiblen Stufe entspricht.

Beim Untersuchen von Mechanismen der Durchtrittsreaktionen ist häufig die Kenntnis der Potentialabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten des kathodischen bzw. anodischen Teilschritts notwendig. Jordan und Javick⁵ haben eine Beziehung zur Ermittlung von

k_{fh} abgeleitet, die in folgender Form geschrieben werden kann:

$$\frac{0,62 D_{\text{Ox}}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}}{k_{fh}} = \frac{i_{\text{gr}} - i}{i} - \left(\frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{R}}} \right)^{2/3} \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_f^0) \right]; \quad (3)$$

i = kathodische Stromstärke beim Elektrodenpotential E , E_f^0 = Formalredoxpotential; n , F , R und T haben ihre übliche Bedeutung.

In der vorliegenden Mitteilung wird die obige Gleichung modifiziert und vereinfacht. Für eine völlig reversible kathodische Stufe gilt

$$E = E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{\text{gr}} - i_r}{i_r} \quad (4)$$

mit

$$E'_{1/2} = E_f^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{\text{R}}}{D_{\text{Ox}}} \right)^{2/3}. \quad (5)$$

Unter Verwendung von (4) und (5) ergibt sich aus (3)

$$\frac{0,62 D_{\text{Ox}}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}}{k_{fh}} = \frac{i_{\text{gr}} - i}{i} - \frac{i_{\text{gr}} - i_r}{i_r} = \frac{i_{\text{gr}}}{i} - \frac{i_{\text{gr}}}{i_r}. \quad (6)$$

Mit Hilfe des nach Lewitsch⁶ gegebenen Ausdrucks für den Grenzstrom

$$|i_{\text{gr}}| = 0,62 n F A C_{\text{Ox}} D_{\text{Ox}}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (7)$$

(A = Elektrodenoberfläche, C_{Ox} = Konzentration von Ox im Inneren der Lösung) erhält man aus (6) die endgültige Formel zur Bestimmung der kathodischen Geschwindigkeitskonstanten

$$\frac{|i_{\text{gr}}|}{n F A C_{\text{Ox}} k_{fh}} = \frac{i_{\text{gr}} - i}{i} - \frac{i_{\text{gr}} - i_r}{i_r}. \quad (8)$$

Bei genügend hohen kathodischen Überspannungen gilt $i_r = i_{\text{gr}}$, und (8) vereinfacht sich zu

$$k_{fh} = \frac{|i_{\text{gr}}|}{n F A C_{\text{Ox}}} \cdot \frac{i}{i_{\text{gr}} - i}. \quad (9)$$

* Eingegangen am 1. November 1974.

Die abgeleiteten Beziehungen (8) und (9) haben den Vorteil, daß bei deren Anwendung die Kenntnis von Diffusionskoeffizienten sowie der Viskosität überflüssig ist. Völlig analoge Ausdrücke können für anodische Vorgänge geschrieben werden.

Der zweite Term auf der rechten Seite von (8) läßt sich einfach durch die sogenannte logarithmische Analyse des ansteigenden Teils der Stromspannungskurve ermitteln. Eine derartige Methode wurde von Koryta⁷ zur Bestimmung der polarographischen $E_{1/2}^r$ -Potentiale vorgeschlagen und herangezogen. Stellt man eine quasireversible kathodische Stufe in den Koordinaten $\log(i_{gr} - i)/i$ gegen E dar, so ergibt sich eine Kurve, die bei positiveren Potentialen in eine der Gl. (4) gehorchende Gerade übergehen sollte. Da für $E \rightarrow +\infty, i \rightarrow i_r$ gilt, entspricht die in diesem Potentialbereich gelegte Asymptote mit der Neigung von $2,3 RT/nF$ einem völlig diffusionsbedingten Prozeß.

Um einen breiten Potentialbereich zu gewinnen, wo die untersuchte Stufe als reversibel gedeutet werden kann, soll die Geschwindigkeit des Stofftransportes nach Möglichkeit verringert werden. Umgekehrt muß im Interesse genügender Präzision der Methode gefordert werden, daß die Differenz zwischen $(i_{gr} - i)/i$ und $(i_{gr} - i_r)/i_r$ im negativen Potentialbereich beträchtlich ist. Dafür ist eine große Geschwindigkeit des Stofftransportes notwendig.

Diese zwei Bedingungen sind bei einer gegebenen Geschwindigkeitskonstante k_s gleichzeitig schwierig zu erfüllen. Die Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode ermöglicht es jedoch, die Geschwindigkeit des Stofftransportes durch Wahl der Umdrehungszahl in breiten Grenzen zu verändern. Auf diese Weise kann man den Reversibilitätsgrad stark beeinflussen und vorteilhafte Bedingungen des Versuches gewährleisten. Daher scheint es uns empfehlenswert, die Stromspannungskurven bei zwei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten aufzutragen, d. h.

1. bei $\omega \rightarrow 0$ läßt sich meistens ein genügender Reversibilitätsgrad erreichen, und der Term $(i_{gr} - i_r)/i_r$ kann ausgewertet werden;
2. bei $\omega \rightarrow \infty$ können die übrigen Terme von (8) ermittelt werden.

Falls der Elektrodenvorgang auch bei niedrigen Winkelgeschwindigkeiten völlig irreversibel ist, kann die annähernde Formel (9) zur Bestimmung von k_{fh} bei großen Überspannungen herangezogen werden.

In der letzten Zeit haben wir Untersuchungen der Kinetik und des Mechanismus am Cu(II)/Cu(I)-Redoxsystem in chloridhaltigen Lösungen mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode aus Platin (2% Ir) vorgenommen, wobei das hier vorgeschlagene Verfahren zur Auswertung der Meßergebnisse verwendet wurde. Die Messung der Ströme erfolgte unter potentiostatischen Bedingungen bei einer Temperatur von $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Alle

Potentialangaben beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten der Scheibenelektrode betragen 60 und 7 pro Sekunde. Bei der letztgenannten Umdrehungszahl wurde die Messung der Ströme ausschließlich zur Auswertung von $(i_{gr} - i_r)/i_r$ herangezogen.

Aus einer Vielzahl durchgeführter Versuche sei als Beispiel die Messung zur Kinetik des kathodischen Vorgangs $\text{Cu(II)} + e \rightarrow \text{Cu(I)}$ in der Lösung folgender Zusammensetzung

2 mM CuCl₂, 10 mM HCl, 1,99 M LiCl

gezeigt.

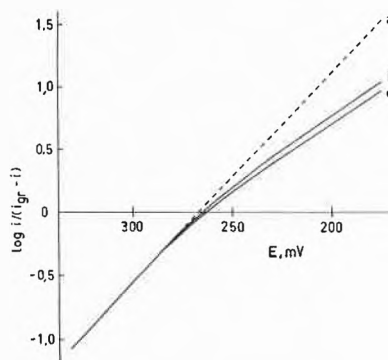


Abb.1. Logarithmische Analyse der Stromspannungskurven von Cu(II)-Reduktion in 2M LiCl an einer Platinelektrode. (a) Kurve nach (4); (b) und (c) Meßkurven bei 7 und 60 U/s

Dabei ergaben sich gut ausgebildete quasireversible Stufen, deren logarithmische Analyse in Abb.1 aufgetragen ist. Die kathodischen Geschwindigkeitskonstanten k_{fh} berechnen sich nach (8) mit den Daten: $n = 1, A = 0,196 \text{ cm}^2, C_{ox} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}, i_{gr} = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ A}$ (bei $\omega = 3,77 \cdot 10^2 \text{ rad s}^{-1}$) und $i_{gr} = 1,10 \cdot 10^{-4} \text{ A}$ (bei $\omega = 44 \text{ rad s}^{-1}$). Die erhaltenen Resultate sind in Abb.2 in

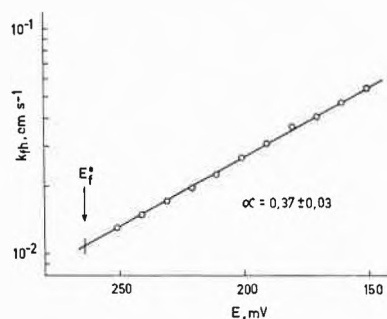


Abb.2. Potentialabhängigkeit der kathodischen Geschwindigkeitskonstanten des Cu(II)/Cu(I)-Redoxsystems in 2M LiCl am Platin

den Koordinaten $\log k_{fh}$ gegen E dargestellt und ergeben eine Gerade, die eine Bestimmung der wichtigsten kinetischen Parameter, d. h. k_s und α , erlaubt. Durch Extrapolation auf das Potential $E_f^0 = 264 \text{ mV}$ wird die

Standard-Geschwindigkeitskonstante zu $k_s = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ermittelt. Aus dem Anstieg der Geraden erhält man einen Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,37 \pm 0,03$.

Der ermittelte Wert von k_s liegt verhältnismäßig nahe der oberen Grenze für die Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode zur Bestimmung von Geschwindigkeiten, die nach Galus und Adams⁸ $k_s = 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ beträgt. Dies beeinflusst offensichtlich die Genauigkeit bei der Auswertung der Meßergebnisse. Im vorliegenden Falle kann die Fehlergrenze bei der Bestimmung von k_s auf etwa $\pm 15\%$ abgeschätzt werden.

Jan Malyszko

Institut für Chemie, Pädagogische Hochschule
08-110 Siedlce, Polen

Literatur

- 1 J. E. B. Randles, *Can. J. Chem.* 37 (1959) 238.
- 2 D. Jahn und W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 849.
- 3 J. Kuta und E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 31 (1971) 119.
- 4 J. Kuta, *Chem. Listy* 67 (1963) 159.
- 5 J. Jordan und R. A. Javick, *Electrochim. Acta* 6 (1962) 23.
- 6 W. G. Lewitsch, *Acta Physicochim. SSSR* 17 (1942) 257.
- 7 J. Koryta, *Electrochim. Acta* 6 (1962) 67.
- 8 Z. Galus und R. N. Adams, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 853.

Bemerkungen zur Synthese von 2-Nitrotoluol-6-sulfonsäure und 2-Aminotoluol-6-sulfonsäure*

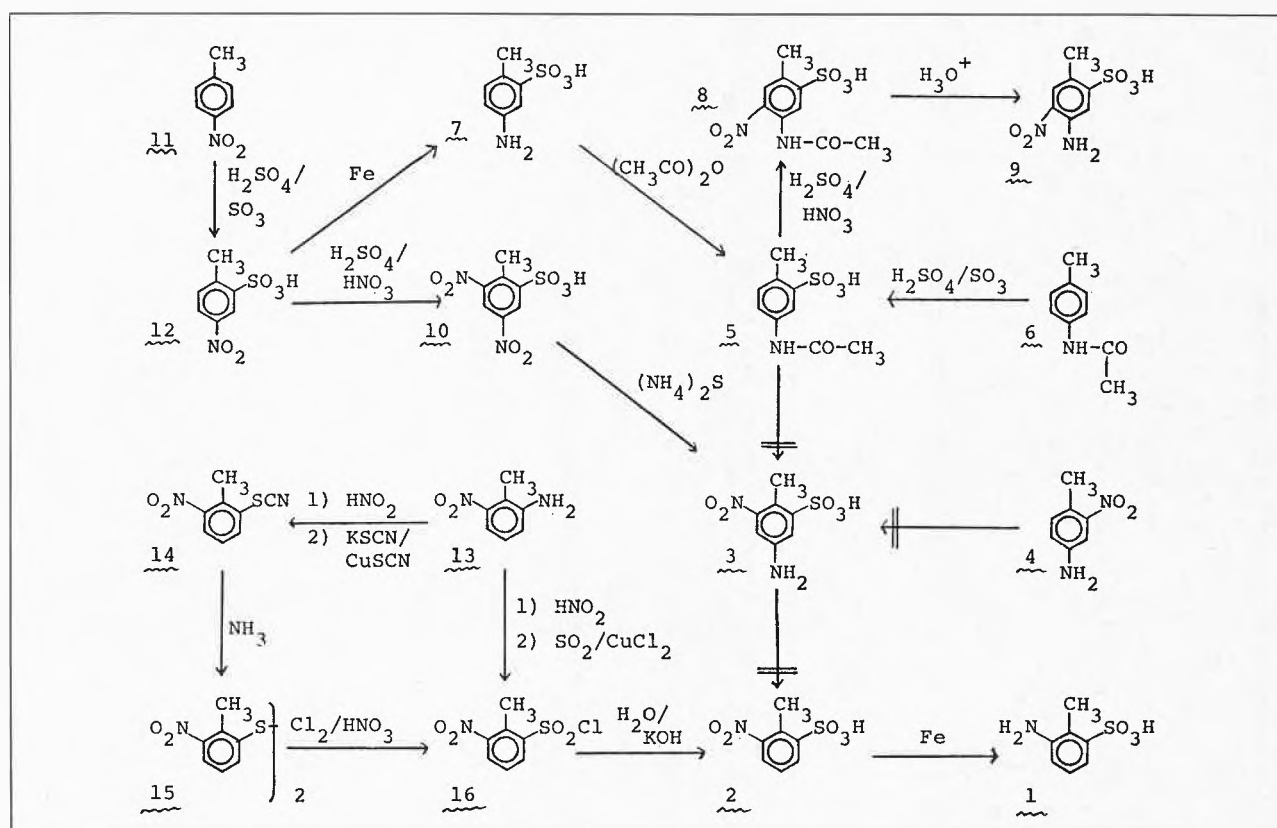
Summary

2-Aminotoluene-6-sulfonic-acid (**1**) was prepared by the reduction of 2-nitrotoluene-6-sulfonic-acid (**2**). The precursor of 2, 2-nitrotoluene-6-sulfonylchloride (**16**), was synthesized from 2-amino-6-nitro-toluene (**13**) directly, by diazotization followed by reaction with $\text{SO}_2/\text{CuCl}_2$ and, indirectly, via diazotization and substitution to 2-nitro-6-thiocyanatoluene (**14**), followed successively by reductive dimerization to the disulfide **15** and oxidative chlorination.

Für eine größere Untersuchung mußten präparative Mengen von 2-Aminotoluol-6-sulfonsäure (**1**) bereitgestellt werden. In der Literatur wird die Darstellung von

1 durch Reduktion¹ von 2-Nitrotoluol-6-sulfonsäure (**2**) beschrieben und für die Synthese von **2** die Reduktion des Diazoniumsalzes von 4-Amino-2-nitrotoluol-6-sulfonsäure (**3**) angegeben^{1, 2, 3}. Bezüglich der im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuche war es daher wichtig, zunächst die Säure **3** einwandfrei darzustellen.

Erste Versuche, **3** durch Sulfonierung von 4-Amino-2-nitrotoluol (**4**) darzustellen³, schlugen fehl; ein dünn-schichtchromatographisch einheitliches Produkt konnte nicht isoliert werden. Daraufhin wurde beabsichtigt, **3**



* Eingegangen am 31. Januar 1975.

durch Nitrierung von 4-Acetylaminotoluol-2-sulfonsäure (5) zu 4-Acetyl-amino-2-nitrotoluol-6-sulfonsäure und anschließender Hydrolyse zu synthetisieren. Die Verbindung 5 war sowohl durch Sulfonierung von 4-Acetylaminotoluol (6)^{4,5} wie auch durch Acetylierung von 4-Aminotoluol-2-sulfonsäure (7)⁶ einfach darstellbar. Die nachfolgende Nitrierung ergab jedoch nicht Substitution in 6-Stellung von 5, sondern 4-Acetyl-amino-5-nitrotoluol-2-sulfonsäure (8) und die anschließende Hydrolyse 4-Amino-5-nitrotoluol-2-sulfonsäure (9). Der Eintritt der Nitrogruppe in 5-Stellung von 5 konnte insbesondere durch das Kernresonanzspektrum der beiden als Singulett auftretenden und daher in *para*-Stellung zueinander stehenden aromatischen Wasserstoffsubstituenten von 8 oder 9 nachgewiesen werden. Schließlich wurde versucht, 3 durch die in der Literatur beschriebene selektive Reduktion³ der in 4-Stellung von 2,4-Dinitrotoluol-6-sulfonsäure (10) befindlichen Nitrogruppe zu erhalten, doch konnte das erwähnte Vorgehen zunächst nicht reproduziert werden. Zur bequemeren Isolierung und zur Verbesserung der Ausbeuten wurde bei der Synthese von 10 durch Sulfonierung von 4-Nitrotoluol (11) zu 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (12)^{7,9} und der anschließenden Nitrierung^{3,8} vorerst die anfallenden Säuren 12 und 10 als Natrium- oder Kaliumsalze isoliert. Diese Salze ergaben dann beim Versuch einer Reduktion mit Ammoniumsulfid oder Natriumpolysulfid kein im Dünnschichtchromatogramm einheitlich laufendes Produkt. Wurde jedoch die freie Säure 12 nitriert und dann 10 ebenfalls als freie Säure isoliert, so verlief die Reduktion in Äthanol mittels wässriger Ammoniumsulfid-Lösung zu 3 einwandfrei.

Nicht bestätigt werden konnte jedoch die eingangs besprochene Reduktion des Diazoniumsalzes von 3 zur angestrebten Verbindung 2. Sowohl nach Verwendung von unterphosphoriger Säure¹⁰ oder Natriumformiat¹¹ als Reduktionsmittel wie auch nach der Reduktion in siedendem Äthanol³ konnten keine einheitlichen Produkte isoliert werden.

Um dennoch zur Säure 1 zu gelangen, wurde 2-Amino-6-nitrotoluol (13) über dessen Diazoniumsalz in 2-Nitro-6-thiocyanatotoluol (14) übergeführt¹², welches dann zu Bis-(3-nitro-*o*-tolyl)-disulfid (15) umgewandelt wurde¹³. In Analogie zu ähnlichen Präparationen¹⁴ wurde nun aus 15 durch Oxidation mittels Salpetersäure und Chlor 2-Nitro-toluol-6-sulfonylchlorid (16) hergestellt. Noch besser konnte 16 jedoch direkt aus dem Diazoniumchlorid von 13 durch Reaktion mit Schwefeldioxid in Eisessig nach Meerwein¹⁵ synthetisiert werden. Nach Hydrolyse von 16 zur Säure 2 und abschließender Béchamp-Reduktion lag dann die angestrebte Verbindung 1 in einheitlicher Qualität vor.

4-Acetyl-amino-5-nitrotoluol-2-sulfonsäure (8): Die 0,1 Mol (25,1 g) reiner 4-Acetylaminotoluol-2-sulfonsäure [5; NMR-Spektrum in (CD₃)₂SO: 9,86 δ (s, 1 H), 7,95 δ (d, J = 2,5 Hz, 1 H), 7,60 δ (dd, J = 8 Hz und 2,5 Hz, 1 H), 7,06 δ (d, J = 8 Hz, 1 H), 2,49 δ (s, 3 H), 2,02 δ

(s, 3 H)] entsprechende Menge des rohen, durch Sulfonieren von 4-Acetylaminotoluol (6)⁵ oder durch Acetylieren von 4-Aminotoluol-2-sulfonsäure (7)⁴ erhaltenen Natriumsalzes von 5 wird bei 0 bis 10° in 200 ml Schwefelsäure gelöst. Innert 30 Minuten werden nun 8 ml Salpetersäure 62% so eingetropft, daß die Temperatur 10° nicht übersteigt. Nach 2 Stunden Rühren bei 0 bis 10° kann im Dünnschichtchromatogramm einer neutralisierten Probe (Fließmittel, Volumenteile: 12,5 Aceton, 12,5 Essigsäureäthylester, 2 Ammoniak 25% und 7,5 Wasser) kein 5 mehr festgestellt werden. Die Reaktionslösung wird auf Eis ausgeladen und das Produkt durch Zugabe von Natriumchlorid gefällt. Aus dem stark salzhaltigen Rohprodukt kann analysenreines Material als Natriumsalz und Dihydrat durch mehrmalige Umkristallisation im wässrigem Äthanol 50% erhalten werden.

NMR-Spektrum in (CD₃)₂SO: 10,24 δ (s, 1 H), 7,97 δ (s, 1 H), 7,74 δ (s, 1 H), 2,57 δ (s, 3 H), 2,04 δ (s, 3 H).

4-Amino-5-nitrotoluol-2-sulfonsäure (9): Ein durch obiges Vorgehen dargestelltes Quantum roher, feuchter 4-Acetyl-amino-5-nitrotoluol-2-sulfonsäure (8) wird in eine Lösung von 100 ml Salzsäure 30% und 300 ml Wasser eingetragen und die entstandene Lösung 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit nimmt der Nitritverbrauch bei der Titration entnommener aliquoter Proben nicht mehr zu. Durch Kühlen auf 5 bis 10° kristallisiert das Produkt aus. Man erhält so 12,8 g 9 mit einem Nitrittiter von 97%, was einer Ausbeute von 53% bezüglich der bei der Nitrierung eingesetzten 4-Acetylaminotoluol-2-sulfonsäure (5) entspricht. Die Reinigung einer Probe kann durch zweimalige Umkristallisation in wässrigem Äthanol 20% erfolgen. NMR-Spektrum in D₂O: 7,82 δ (s, 1 H), 7,47 δ (s, 1 H), 4,82 δ (s, 3 H), 2,47 δ (s, 3 H).

2,4-Dinitrotoluol-6-sulfonsäure (10) wird gemäß Literaturangaben³ aus 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure^{7,9} [12; NMR-Spektrum in D₂O: 8,66 δ (d, J = 2,5 Hz, 1 H), 8,23 δ (dd, J = 8 Hz und 2,5 Hz, 1 H), 7,55 δ (d, J = 8 Hz, 1 H), 2,72 δ (s, 3 H)] durch Nitrierung hergestellt. Das als freie Säure isolierte Material wird mit Chloroform nochmals angerührt, dann erneut der Filtration unterworfen, auf der Nutsche mit Chloroform gewaschen und ohne Trocknung für die nachfolgende selektive Reduktion eingesetzt. Für eine Charakterisierung von 10 wird nach der Nitrierung auf Kaliumchlorid-Lösung 25% ausgeladen. Analysenreines Material kann nun durch Umkristallisation des so erhaltenen Kaliumsalzes von 10 in Wasser erhalten werden.

NMR-Spektrum in (CD₃)₂SO: 8,84 δ (d, J = 2,5 Hz, 1 H), 8,70 δ (d, J = 2,5 Hz, 1 H), 2,75 δ (s, 3 H).

4-Amino-2-nitrotoluol-6-sulfonsäure (3) wird aus 2,4-Dinitrotoluol-6-sulfonsäure (10) durch selektive Reduktion mit Ammoniumsulfid in Äthanol gemäß Literatur³ synthetisiert. Die Reaktion kann mittels Proben dünn-schichtchromatographisch (Fließmittel, Volumenteile: 12,5 Aceton, 12,5 Essigsäureäthylester und 2,5 Ammoniak 25%) verfolgt werden.

NMR-Spektrum in D₂O + NaOD: 7,79 δ (d, J = 2,5 Hz, 1 H), 7,37 δ (d, J = 2,5 Hz, 1 H), 4,97 δ (s, 3 H), 2,75 δ (s, 3 H).

2-Nitro-6-thiocyanatotoluol (14) kann mittels bekannter Sandmeyerartiger Synthese¹² aus 2-Amino-6-nitrotoluol [13; NMR-Spektrum in CDCl₃: 7,30 bis 6,75 δ (m, 3 H), 3,82 δ (s, 2 H), 2,24 δ (s, 3 H)] mit einer Ausbeute von 65% erhalten werden (Smp.: 54 bis 57°). Reines Material mit einem Schmelzpunkt von 58° (Lit.¹²: 58,5 bis 59°) wird durch Umkristallisation in Äthanol erhalten.

NMR-Spektrum in CDCl₃: 8,00 δ (dd, J = 8 Hz und 2,5 Hz, 2 H), 7,54 δ (t, J = 8 Hz, 1 H), 2,71 δ (s, 3 H).

Bis-(3-nitro-*o*-tolyl)-disulfid (15) wird durch Einleiten von Ammoniakgas in eine Suspension von 2-Nitro-6-thiocyanatotoluol (14) in Äthanol nach bekannter Methode¹³ mit einer Ausbeute von 73% (Smp.: 119°) erhalten. Umkristallisation in Essigsäure ergibt reines Material mit einem Schmelzpunkt von 121° (Lit.¹³: 121°).

NMR-Spektrum in CDCl₃: 7,88 bis 7,63 δ (m, 4 H), 7,32 δ (t, J = 7,5 Hz, 2 H), 2,61 δ (s, 6 H).

2-Nitrotoluol-6-sulfonylchlorid (16) aus Bis-(3-nitro-o-tolyl)-disulfid (15): Zu einer Suspension von 80 g 15 in 480 ml Salzsäure 38% werden 40 ml Salpetersäure 98% getropft. Nun wird Chlorgas in das Reaktionsgemisch eingeleitet, was bewirkt, daß die Temperatur innerhalb 2 Stunden von 25 auf 35° ansteigt und die Suspension ölig wird. Man erwärmt für 30 Minuten auf 60 bis 70°, dann noch 10 Minuten auf 90° und stellt nun die Chlorzufuhr ab. Durch Kühlen auf 5° erhält man 118 g feuchtes, rohes Produkt mit einem Schmelzpunkt von 43°. Durch zweimalige Umkristallisation in Tetrachlorkohlenstoff wird reines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 50° erhalten. NMR-Spektrum in CDCl_3 : 8,37 δ (dd, $J = 8$ Hz und 1,5 Hz, 1 H), 8,10 δ (dd, $J = 8$ Hz und 1,5 Hz, 1 H), 7,64 δ (t, $J = 8$ Hz, 1 H), 2,92 δ (s, 3 H).

2-Nitrotoluol-6-sulfonylchlorid (16) aus 2-Amino-6-nitrotoluol (13): 38 g 13 und 18,75 g Natriumnitrit werden zusammen mit 17 ml Wasser angeteigt und in eine auf 0 bis 5° gekühlte Lösung von 135 ml Salzsäure 38% in 50 ml Wasser eingetragen. Die dabei anfallende Diazoniumsalzlösung wird geklärt. Eine Lösung von 9 g Kupfer-II-chlorid in 10 ml Wasser wird nun zu 200 ml mit Schwefeldioxid gesättigter Essigsäure gegeben und dazu die geklärte Diazoniumsalz-Lösung getropft. Starke Stickstoffentwicklung wird beobachtet. Nach zwei Stunden wird auf 5° gekühlt, das anfallende Rohprodukt isoliert und mit Eiswasser gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum bei 35° liegen 53,2 g (90%) Rohprodukt mit einem Schmelzpunkt von 46° vor.

2-Nitrotoluol-6-sulfonsäure (2; Kaliumsalz): 212 g rohes 2-Nitrotoluol-6-sulfonylchlorid (16) werden zu einer Lösung von 200 g Kaliumhydroxid in 1400 ml Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch für 5 Minuten auf 95° erwärmt. Nun wird geklärt, das Filtrat mit Salzsäure 30% auf pH 3 gestellt und auf 0 bis 5° gekühlt. Nach Isolierung des dabei anfallenden Produktes und Trocknung im Vakuum bei 100° liegen 225 g (98%) Rohprodukt vor. Umkristallisation in wenig Wasser führt zu analysenreinem Material. NMR-Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: 8,16 δ (dd, $J = 8$ Hz und 1,5 Hz, 1 H), 7,84 δ (dd, $J = 8$ Hz und 1,5 Hz, 1 H), 7,44 δ (t, $J = 8$ Hz, 1 H), 2,63 δ (s, 3 H).

2-Aminotoluol-6-sulfonsäure (1): Béchamp-Reduktion von 2-Nitrotoluol-6-sulfonsäure (2, Kaliumsalz) in wässrigem Milieu ergibt mit einer Ausbeute von 90% das angestrebte Produkt (Nitrittitert 93,5%). Umkristallisation in Wasser führt zu analysenreinem Material. NMR-Spektrum in $\text{D}_2\text{O} + \text{NaOD}$: 7,45 δ (dd, $J = 2,5$ Hz und 7,5 Hz, 1 H), 7,20 δ (t, $J = 7,5$ Hz, 1 H), 7,00 δ (dd, $J = 2,5$ Hz und 7,5 Hz, 1 H), 4,82 δ (s, 3 H), 2,44 δ (s, 3 H). Diäthylammoniumsalz¹⁶: Smp. 165°.

Elementaranalysen: Die Analysen der hier beschriebenen Verbindungen stimmen innerhalb der normalen Fehlergrenzen mit den Bruttoformeln überein.

Mein Dank gebührt Herrn Dr. Hans-Rudolf von Tobel für wertvolle Anregung und Unterstützung sowie den Herren Jakob Hartmann und Markus Binkert für die tatkräftige Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

Alfred Courtin

Farben-Forschung der SANDOZ AG
Basel, Schweiz

Literatur

- 1 F. A. Pagel, *Liebigs Ann. Chem.* 176 (1875) 304.
- 2 E. Weckwarth, *Liebigs Ann. Chem.* 172 (1874) 202.
- 3 N. W. Hirwe und M. R. Jambhekar, *J. Indian Chem. Soc.* 11 (1934) 239.
- 4 A. Kaufmann, *Chem. Ber.* 42 (1909) 3481.
- 5 T. Zincke und H. Rollhäuser, *Chem. Ber.* 45 (1912) 1495.
- 6 *BIOS Final Report 1153*, 174.
- 7 *BIOS Final Report 1440*, 1122.
- 8 H. Schwanert, *Liebigs Ann. Chem.* 186 (1877) 342.
- 9 F. Beilstein und A. Kuhlberg, *Liebigs Ann. Chem.* 155 (1870) 1. F. Jenssen, *Liebigs Ann. Chem.* 172 (1874) 230. A. T. Neale, *Liebigs Ann. Chem.* 203 (1880) 73. Brit. P. 1164752 (1969). S. van Dorssen und A. F. Holleman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 29 (1910) 368.
- 10 a) N. Kornblum, *Org. Synth. Coll.* 3 (1955) 295. b) L. F. Fieser und M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York 1967, S. 489. c) Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart 1965, X/3, 131.
- 11 Vgl. 10c, X/3, 137.
- 12 L. Gattermann und W. Hausknecht, *Chem. Ber.* 23 (1890) 738. K. Pilgram und F. Korte, *Tetrahedron* 20 (1964) 177. FP 1321726 (1962).
- 13 K. Pilgram, D. D. Phillips und F. Korte, *J. org. Chem.* 29 (1964) 1844. K. Brand und H. W. Leyerzapf, *Chem. Ber.* 70 (1937) 288.
- 14 H. E. Fierz, E. Schlittler und H. Waldmann, *Helv. Chim. Acta* 12 (1928) 663. L. Scabo, *Bull. Soc. Chim. France* 1953, 771.
- 15 H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch und O. Steinfert, *Chem. Ber.* 90 (1957) 841.
- 16 S. Morita und M. Sugahara, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 72 (1951) 621, *Chem. Abstr.* 46 (1952) 6039 h. A. Courtin und K. Brenneisen, *Chimia* 26 (1972) 307.

Resolution of (\pm)- α -(3-benzoylphenyl)-propionic acid (Ketoprofen) and diastereomeric interaction of its enantiomers with some biological systems*

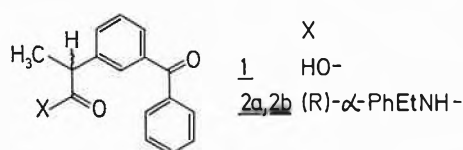
Summary

The (+)-enantiomer of α -(3-benzoylphenyl)-propionic acid obtained from the racemate via diastereomeric amide formation with R-(+)- α -phenylethylamine, showed a positive Cotton-effect (CD) at 223 nm (which indicated S-absolute configuration), and it interacted more strongly with human serum albumin as well as with biotransformation enzymes than (-)-enantiomer.

Recent reports on the activity of racemic (\pm)- α -(3-benzoylphenyl)-propionic acid (1) against inflammatory and degenerative arthritis¹⁻³ prompted us to investigate some chiroptical and biological properties of its enantiomers. It is now firmly established that enantiomers with (S)-configuration of chiral derivatives of α -phenyl-propionic acid, as well as those of some other α -heteroaryl-

* Received February 12, 1975.

propionic acids, possess predominant, if not exclusive anti-inflammatory activity^{4,5}. Therefore a resolution of (\pm)-**1** was undertaken by preparing the diastereomeric amides (**2a**, **2b**) with (\pm)-(R)- α -phenylethylamine and separating these products by column chromatography on silica (ether-methylenechloride-light petroleum 2 : 2 : 6 as the mobile phase). The "faster" diastereomer (**2a**) was an oily, noncrystallizable substance, $[\alpha]_D^{23} + 17,4^\circ$ ($c = 2,47$ in CH_2Cl_2); the "slower" one, $[\alpha]_D^{23} - 6,8$ ($c = 2,47$ in CH_2Cl_2), crystallized from ether-cyclohexane; mp. 116 to 118°C. Nonhydrolytic cleavage of diastereomeric amides was performed according to Haas and Prelog⁶ via the N-nitrosoderivatives, which were thermally rearranged into enantiomeric (+)-**1** and (-)-**1**. The (+)-enantiomer, obtained from **2a**, had $[\alpha]_D^{23} + 57,1^\circ$ ($c = 0,76$ in CH_2Cl_2), while the (-)-enantiomer, obtained from **2b**, had $[\alpha]_D^{23} - 57,4^\circ$ ($c = 0,88$ in CH_2Cl_2).



Correlation of CD-curves of (+)-**1** and (-)-**1** with those of some α -phenyl-propionic acids of known configura-

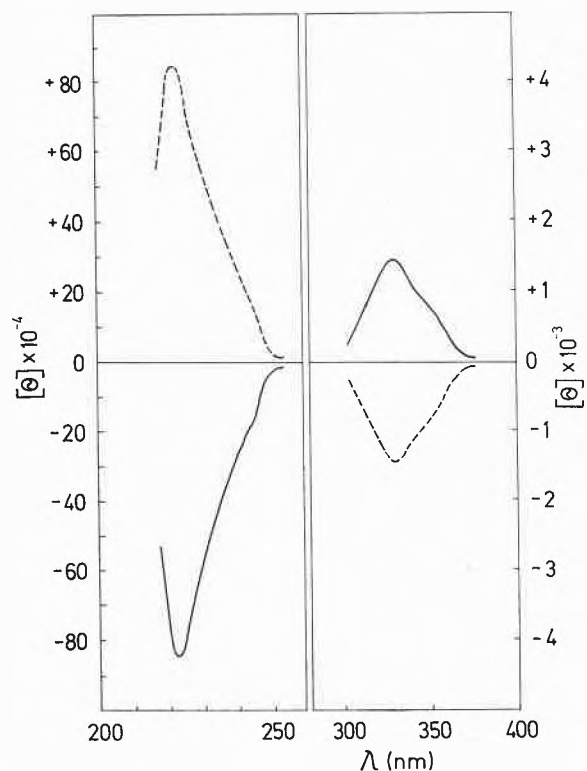


Fig. 1. CD spectra of (+)- α -(3-benzoylphenyl)-propionic acid, (+)-**1** (-----), and (-)- α -(3-benzoylphenyl)-propionic acid, (-)-**1** (—), in ethanol

tion^{7,8} suggests the (S)-configuration for the (+)-enantiomer on the basis of positive Cotton-effect at 223 nm.

Diastereomeric interactions of (+)-**1**, (-)-**1**, and **1**-racemate ($2,18 \cdot 10^{-4}$ and $2,18 \cdot 10^{-5}$ M concentration of each were used) with human serum albumin (HSA; $1,45 \cdot 10^{-5}$ M) at pH 7,4, generates two positive bands between 258 to 280 nm and 290 to 300 nm, respectively, as well as a negative band between 300 and 380 nm. The extent of ellipticity decreases in the order (+)-form > racemate > (-)-form, indicating a stronger interaction of the (+)-form. The CD-measurements of enantiomeric compounds in phosphate buffers pH 5,0 and 7,4, without presence of HSA, using the same concentrations showed no intrinsic Cotton-effect. In the presence of HSA at pH 5,0 both enantiomers showed only one positive band of very low intensity at 250 to 260 nm. For enantiomers of Fenoprofen, an anti-inflammatory agent possessing a structure similar to Ketoprofen, it was reported⁹ that no difference in the induced spectra of HSA was observed.

The experiments concerning *in vitro* biotransformation, carried out with (+)- and (-)-form and racemate revealed different pathways for enantiomeric compounds. One of the isomeric phenols, resulting by biotransformation of (+)-**1**, seems to be produced by biological oxygenation. This assumption is based on our earlier findings con-

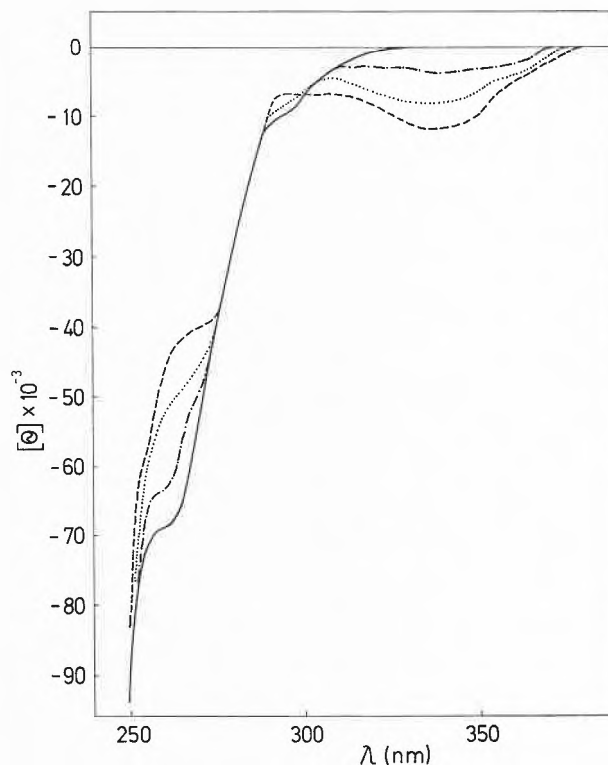


Fig. 2. CD spectra of enantiomers and racemate of α -(3-benzoylphenyl)-propionic acid (**1**; $2,18 \cdot 10^{-6}$ M), in the presence of HSA ($1,45 \cdot 10^{-5}$ M). (-----) (+)-**1** + HSA, (-----) (-)-**1** + HSA, (.....) (\pm)-**1** + HSA, (—) HSA

cerning the stereospecific oxygenation of some other aromatic compounds^{10,11}. A structure determination of this metabolite is presently carried out.

Experimental

Racemic (\pm)- α -(3-benzoylphenyl)-propionic acid was prepared by different routes. These procedures will be published elsewhere. Diastereomers **2a**, **2b** were separated and enantiomers (+)-**1** and (-)-**1** were purified over a column of silica gel ("Merck" 0,05 to 0,02 nm; fractions were automatically collected using an LKB 7000 UltraRa fraction collector and monitored by TLC using an UV-254 nm lamp. Chiroptical measurements were performed on a JASCO J-20 spectropolarimeter (Japan Spectroscopic Co., Tokyo) at ambient temperature. The spectra of enantiomeric compounds were recorded between 400 and 210 nm for $1 \cdot 10^{-3}$ and $1 \cdot 10^{-5}$ M solutions in 96% ethanol. When HSA binding was examined, spectra were recorded between 400 and 250 nm for $2,18 \cdot 10^{-4}$, $\cdot 10^{-5}$, $\cdot 10^{-6}$ M solutions of ligand in 0,067 M phosphate buffers, pH 5,0 and 7,4. The total HSA concentrations were the same in all experiments: $1,45 \cdot 10^{-5}$ M. Measurements were made in 10-nm cells, and results are expressed as molar ellipticities, Θ (in $\text{deg} \cdot \text{cm} \cdot \text{dmol}^{-1}$), calculated with reference to the concentration of HSA using a molecular weight of 96 000. Biotransformation of (+)-**1**, (-)-**1** and racemate were performed *in vitro* using 9000 g supernatant from rat liver taken from control and phenobarbital-treated males. The substrate concentration in the incubation mixture was $3,5 \cdot 10^{-3}$ M. Other technical details were the same as those recently reported by Rendić et al.¹⁰

S. Rendić, V. Šunjić, F. Kajfež*, N. Blažević and T. Alebić-Kolbah

CRC, Compagnia di Ricerca Chimica, 6830 Chiasso, Switzerland, and
Institute of Organic Chemistry and Biochemistry,
University of Zagreb, Zagreb, Yugoslavia

* Author in Switzerland to whom correspondence may be addressed.

References

- 1 L. Julou, J. C. Guyonnet, R. Ducrot, C. Garret, M. C. Bardone, G. Maignan and J. Pasquet, *J. Pharmacol. (Paris)* 2 (1971) 259.
- 2 A. N. Gyory, M. Block, H. C. Burry and R. Grahame, *Brit. Med. J.* 4 (1972) 398.
- 3 J. A. Anderson, P. Lee, J. Webb and W. W. Buchanan, *Curr. Med. Res. Opin.* 2 (1974) 189.
- 4 T. Y. Shen, *Angew. Chem.* 84 (1972) 519.
- 5 A. P. Stoll and R. Süess, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2487.
- 6 G. Haas and V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1202.
- 7 G. Barth, W. Voelter, H. S. Mosher, E. Bunnenberg and C. Djerrassi, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 875.
- 8 H. I. Bernstein and F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 1324.
- 9 J. H. Perrin, *J. Pharm. Pharmac.* 25 (1973) 208.
- 10 S. Rendić, V. Šunjić, F. Kajfež, L. Klasinc and P. Mildner, *Chimia* 29 (1974) 232.
- 11 S. Rendić, V. Šunjić, L. Klasinc, F. Kajfež, V. Kramer and P. Mildner, *Biomed. Mass Spectrom.*, submitted for publication.

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

15. Januar 1975

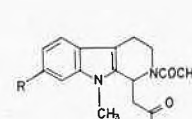
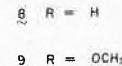
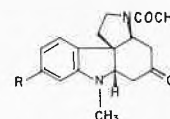
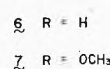
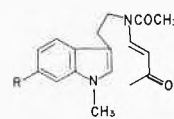
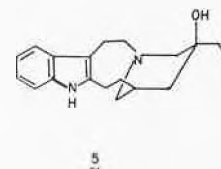
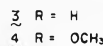
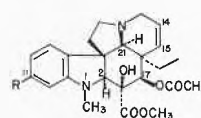
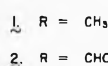
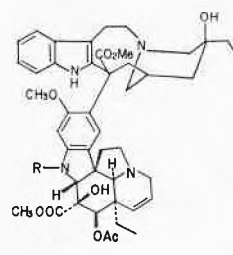
George H. Büchi (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA)

Synthesis of naturally occurring indole derivative

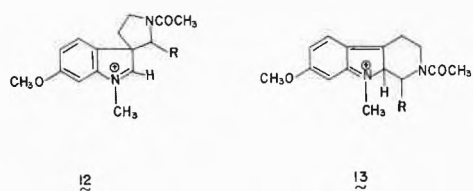
The clinically useful antileukemic agents Vinblastine (**1**) and Vincristine (**2**) are constituents of *Catharanthus roseus*. Their separation from sixty companion alkaloids is difficult, particularly on a technical scale and the dried plant contains only 0.00025% of Vincristine. The two alkaloids, thus, are ideal targets for total synthesis and progress towards this goal is outlined in this summary.

Hydrolytic cleavage of vinblastine (**1**) in the presence of reducing agents gives vindoline (**4**) and velbanamine (**5**) [N. Neuss, M. Gorman, W. Hargrove, N. J. Cone, K. Biemann, G. Büchi, and R. E. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 1440; J. W. Moncrief and W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 322] and in analogy to the synthesis of voacamine [G. Büchi, R. E. Manning, and S. A. Monti, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 4631 and other cases more closely related to vinblastine (**1**) [M. Gorman and J. Sweeney, *Tetrahedron Letters* 1964, 3105; J. P. Kutney, J. Beck, F. Bylsma, and W. J. Cretney, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 4504] it seemed reasonable to attempt the synthesis of vinblastine (**1**) by condensing vindoline (**4**) with an oxidized derivative 18-carbomethoxyvelbanamine (**31**).

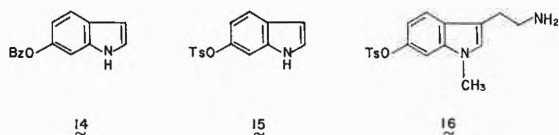
It was planned to synthesize vindoline (**4**) along lines developed in the synthesis of vindorosine (**3**), its desmethoxy derivate [G. Büchi, K. E. Matsumoto, and H. Nishimura, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 3299]. One of the key steps in that synthesis is the boron fluoride catalyzed cyclization of the unsaturated ketone **6** which yields 38% of the desired tetracyclic intermediate **8** and 20% of the useless tricyclic ketone **10** which we were unable to isomerize to **8**. Analogous



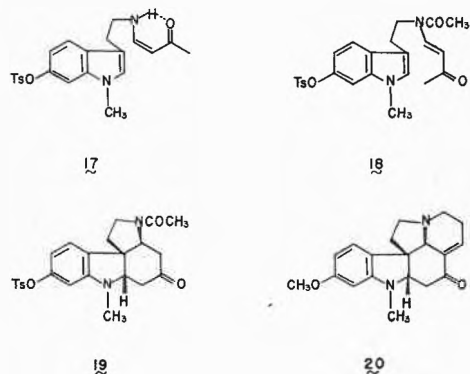
cyclization of the methoxy derivate **7** however gave only 9% of **9** and mostly isomer **11**. The electron donating methoxy group seems to facilitate the Wagner-Meerwein rearrangement of the initially formed spiroindolenine **12** to the isomer **13** [see also R. Iyer, A. H. Jackson, and P. V. R. Shannon, *Chem. Comm.* 1972, 461] and if indeed correct an electron withdrawing substituent should facilitate cyclization to a



tetracyclic intermediate. Such an intermediate containing an acid stable protecting group was prepared as follows: Catalytic debenzoylation of 6-benzyloxyindole (**14**) (compliments of Drs. W. Leimgruber and P. Wehrli, Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J.) followed by tosylation gave 6-tosyloxyindole (**15**). Mannich condensation followed by treatment with sodium cyanide yielded the nitrile. Transformation to the tryptamine **16** was accomplished by methylation with methyl iodide in the presence of sodium hydride followed by catalytic reduction over platinum in ethanol. Acetylation of the vinylogous amide **17** prepared from the amine **16** and β -chloro methyl vinyl

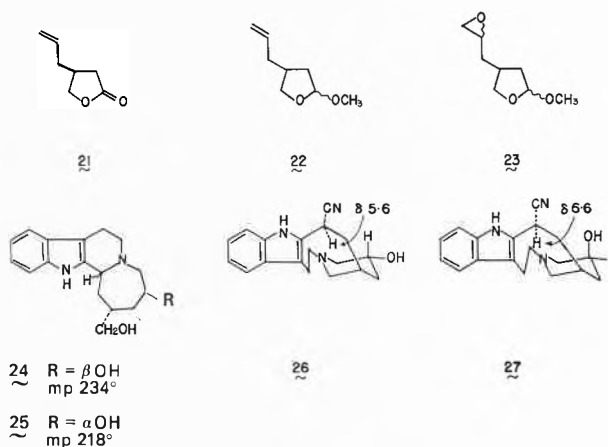


ketone with acetyl chloride and sodium hydride furnished the acetamide **18** which was isomerized by boron fluoride to the tetracyclic ketone **19** in 69% yield. Further elaboration to the pentacyclic ketone **20** was accomplished by two different sequences: (a) acid hydrolysis, condensation with acrolein, base hydrolysis and methyla-

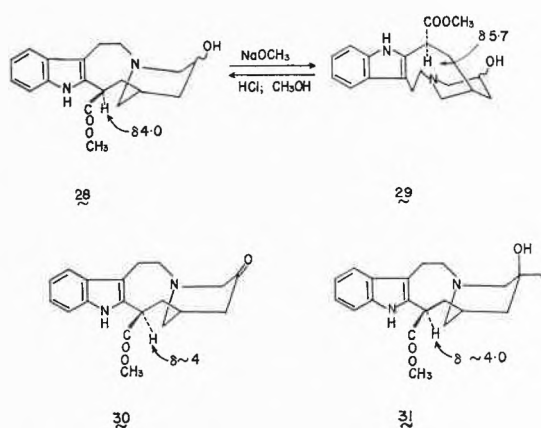


tion with methyl iodide and (b) base hydrolysis, methylation with iodide, acid hydrolysis followed by condensation with acrolein. Methods developed for the synthesis of vindorosine (**3**) will be used to complete the synthesis of vindoline (**4**).

Starting material for the construction of the tetracyclic indole intermediate **31** is the lactone **21** prepared according to H. Felkin by carboxylation of a magnesium salt obtained by adding allyl magnesium bromide to allyl alcohol. Reduction with diisobutylaluminum hydride followed by methanolysis gave the acetal **22**. The corresponding epoxide **23** when combined with tryptamine in boiling methanol and the resulting crude product exposed to acetic acid afforded a mixture of crystalline diols **24** and **25**. Tosylation of the former followed by treatment with sodium cyanide in dimethyl formamide at 150°



yielded the axial alcohol **27** while the latter gave the equatorial alcohol **26**. Conversion to the β -methyl ester **28** was accomplished with methanolic hydrochloric acid. Exposure to sodium methoxide in methanol resulted in essentially complete epimerization of these to the more stable α -esters **29**. Clearly, the salts and the free bases have different conformations and the configurations were assigned with the aid of nmr spectroscopy (see Kutney et al.).



The secondary alcohols **28/29** were oxidized to the corresponding two ketones with N-chlorosuccinimide dimethylsulfide in toluene containing trifluoroacetic acid. Addition of ethyl lithium at -90° to the β -ester **30** gave β -carbomethoxyvelbanamine **31** whose configuration followed from hydrolysis to velbanamine (**5**). Analogous condensation with α -ester for yet unknown reasons yielded α -carbomethoxy epivelbanamine transformed to epi-velbanamine [M. Narisada, F. Watanabe, and W. Nagata, *Tetrahedron Letters* 1971, 3681] on hydrolysis.

Studies on the oxidative condensation of β -carbomethoxyvelbanamine (**31**) with vindoline (**4**) are under way.

It is a great pleasure to acknowledge my gratitude to my coworkers involved in this work: Drs. K. E. Matsumoto and H. Nishimura synthesized vindorosine; Dr. M. T. Cox studied the cyclization in the 6-methoxy series; Drs. J. Belletire and G. Trammel carried out exploratory work on vindoline; Dr. T. Ohnuma was solely responsible for the 6-tosyloxy route to vindoline, and finally Dr. R. Jacobson, ably assisted by Mr. M. Lee accomplished the synthesis of carbomethoxyvelbanamine. This research was supported generously by the National Institutes of Health and the Hoffmann-La Roche Foundation.

P. S. Structure and conformation of the hydroxynitrile **27** have now been confirmed by X-ray analysis [J. Clardy and N. C. Eickman, Iowa State University, private communication, February 10, 1975].

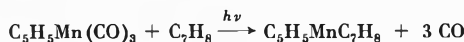
5. Februar 1975

Professor P. L. Pauson (University of Strathclyde, Department of Pure and Applied Chemistry, Glasgow, U. K.)

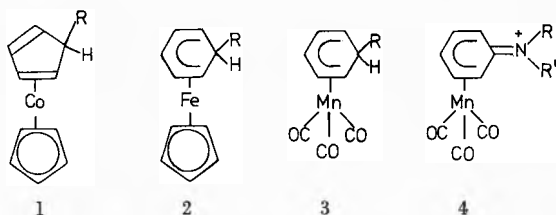
Reactivity and Synthetic Utilization of Some Organo-Transition Metal Compounds

The first part of the lecture dealt with arene, triene and diene complexes of first row transition metals which exemplify how the reactivity of the organic ligand can be modified by the metallic group. In the later part of the lecture some synthetic applications of acetylene cobalt carbonyl complexes were described.

Typically, cycloheptatriene yields a chromium tricarbonyl complex $C_7H_8Cr(CO)_3$ which, like the free triene, reacts with Ph_3C^+ salts to give the tropylium complex $[C_7H_7Cr(CO)_3]^+$. Since complete electron shells are maintained in the most stable complexes, metals to the right of Cr in the periodic table require ligands with fewer electrons; hence the corresponding Mn and Fe complexes (obtained from the respective carbonyls with cycloheptadiene) are the dienyl complex $C_7H_8Mn(CO)_3$ and the diene complex $C_7H_{10}Fe(CO)_3$ which are convertible to cationic complexes: the cycloheptatrienemanganese complex $[C_7H_8Mn(CO)_3]^+$ and the dienyl iron complex $[C_7H_8Fe(CO)_3]^+$. Alternatively we may compare complexes with different counterligands—e.g. the $Cr(CO)_3$ with the MnC_5H_5 series in which the cycloheptatriene complex may be obtained photochemically:



and converted to a tropylium complex $[C_7H_8MnC_7H_7]^+$ by Ph_3C^+ .¹ Complex hydrides convert the cationic back to the neutral complexes and use of other nucleophiles reveals the stereospecificity: Addition occurs faster and hence in most cases exclusively from the *exo*-side.² When firmly bound groups (e.g. alkyl, aryl) are thus added, trityl salts no longer react, since the hydride abstraction is also stereospecific. Although N-bromosuccinimide effects H-abstraction from the *endo* side in some related complexes,³ both this and other halogen containing-reagents, which probably act by homolytic mechanisms, can cause carbon-carbon bond cleavage. Thus compounds of the cyclopentadienecyclopentadienylcobalt series (1; R = Me or Ph) and of the cyclohexadienylcyclopentadienyliron series (2, R = Me, Ph, $CH=CH_2$ or $C\equiv CH$) yield chiefly the unsubstituted cations $[(C_5H_5)_2Co]^+$ and $[(C_6H_6)Fe(C_5H_5)]^+$ respectively.



Iodine proved more selective in removing *endo*-H from these complexes with little or no cleavage of the substituent R. However an alternative route to the substituted cations is sometimes available *via* thermal H-migration: e.g. the phenyl-substituted cobalt complex (1, R = Ph) isomerises to a product which is very readily oxidised to phenylcobalticenium salts.

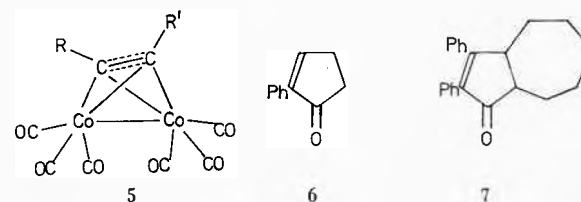
Similar H-migration in the cycloheptatriene-chromium series, while superficially resembling the sigmatropic 1,5-shift occurring in the free ligand, is in fact restricted to the *endo* proton and accelerated by the presence of the metal. It is not known whether it is still a concerted process, but in any case the metal must exert a profound influence on the mechanism.⁴

Study of nucleophilic additions to arene complexes e.g. formation of compounds (2) from $[(C_6H_5)Fe(C_5H_5)]^+$ or the related manganese complexes (3) from tricarbonylarene-manganese salts $[(ArH)Mn(CO)_3]^+$ provides the opportunity to examine directive effects. These prove similar in the two series and are much weaker than the familiar effects on electrophilic substitution of the free arenes. Inductive

effects appear to have relatively greater importance in the complexes. Thus, as previously reported in the iron series,⁵ the preferred addition leading to compounds (3, X = Cl) from the cationic chlorobenzene complex is *o*-> *m*-> *p*- whereas the ratio of *o*- : *m*-attack is approx. 1 : 2 when X = OMe and 1 : 20 when X = NMe₂.⁶ Stable adducts (2 or 3) are only obtained with strong nucleophiles which add irreversibly but when X = Cl, weaker nucleophiles give substitution products and the chloroarene manganese compounds $[(ArCl)Mn(CO)_3]^+$ show a further sharp increase in reactivity⁶ compared to the iron derivatives $[(ArCl)Fe(C_5H_5)]^+$.⁷

The amino complexes $[(ArNRR')Mn(CO)_3]^+$ obtained by such substitution are shown to have considerable resonance contributions from the immonium form (4) which results in a strong C=N stretching frequency in the infrared and temperature variations in the n.m.r. spectra due to hindered rotation about this bond.

The ability of metal carbonyls to cause condensation reactions of acetylenes leads to varied possibilities for utilisation in synthesis. Some previously reported examples based on the acetylene-cobalt carbonyls were reviewed⁸ and it was reported that conditions are



now available for reaction with simple alkenes leading to cyclopentenones so that e.g. the phenylacetylene complex (5; R = Ph, R' = H) reacts with ethylene giving the cyclopentenone (6) while the tolane complex (5; R = R' = Ph) reacts smoothly with cycloheptene to give an octahydroazulenone (7) previously synthesised by a multistage process.

References

- 1 P. L. Pauson and J. A. Segal, *J. Organometal. Chem.* 63 (1973) C 13.
- 2 See K. E. Hine, B. F. G. Johnson and J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1975, 81 and references therein.
- 3 A. Efraty and P. M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 3744.
- 4 M. I. Foreman, G. R. Knox, P. L. Pauson, K. H. Todd and W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1972, 1141.
- 5 I. U. Khand, P. L. Pauson and W. E. Watts, *J. Chem. Soc. (C)* 1968, 2261, 1969, 116, 2024.
- 6 P. L. Pauson and J. A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton*, in press.
- 7 A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, and I. N. Bolesova, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 175 (1967) 606.
- 8 I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson and W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1973, 977; I. U. Khand and P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1974, 379.

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

6. Februar 1975

Dr. P. Heinzer (Direktor des Wissenschaftlichen Forschungsinstituts AG, Binzstraße 18, 8045 Zürich)

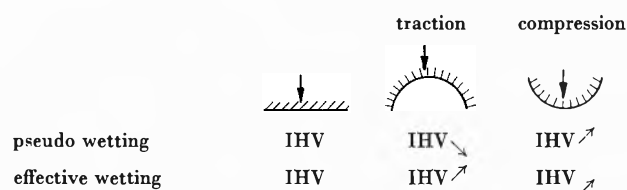
Determination of Pigment-Vehicle Interaction in a ZnO-Binder Layer

1. Introduction

Our present study, which deals with binder layers, is based on a novel technique measuring the infinitesimal hardness behaviour: IHV (Infinitesimales Härteverhalten). This method permits to derive from hardness measurements the interaction between pigments and binder and gives an insight into the physical structure of the pigmented layer.

2. IHV Measurement Technique

In order to determine the micro-hardness, any apparatus equipped for micro-penetration hardness tests can be used. The penetration y of a pyramid P is measured as a function of load F and time t . The values indicated in this study have been measured on a Wallace Indentation Tester. Full details concerning this measuring technique developed by Dr. K. M. Oesterle can be found in his original papers^{1, 2}. In order to study the pigment/binder interaction phenomena on a single sample, the measurements have been extended to layers under traction or compression. The sample base plate is bent to provoke a concave or convex curvature giving rise to the wanted stress in the hinder layer. Depending upon the wetting we will have the following evolution of the IHV values in the three different states:



3. EP Properties Evaluation

The evaluation of the EP properties has been performed on an ECE Dyntest 90. In the present study we will mainly deal with the following values:

U_D (V): Surface potential measured 10 sec after the end of a 10 sec corona charge;

Table 1



Sample	Type of drying	$U_{D/G}$	$t^{1/2}$	IHV			Wetting
						$\Delta\%$	
1.1	slow	22.1	9.5	210	130	- 38	strongly pseudo
1.2	fast			250	150	- 40	strongly pseudo
2.1	slow	20.1	7.5	380	210	- 45	strongly pseudo
2.2	fast			600	550	- 8	weakly pseudo
3.1	slow	20.0	14.0	170	90	- 47	strongly pseudo
3.2	fast			145	185	+ 28	effective

Table 2




Sample	Concentration palmitic acid	$U_{D/G}$	$t^{1/2}$	IHV			Wetting
						$\Delta\%$	
4	0.05 %	16	4	290	140	- 52	strongly pseudo
5	0.1 %	18	3.5	170	155	- 9	weakly pseudo
6	1.0 %	15	2.5	180	170	- 5	weakly pseudo

Table 3

Sample	Base	$U_{D/G}$	$t^{1/2}$	IHV			Wetting
						$\Delta\%$	
7.1	Alu Paper	20.9	5.5	135	85	- 54	strongly pseudo
7.2	Paper	15.7	6.0				
8.1	Alu Paper	20.4	6.0	170	90	- 47	strongly pseudo
8.2	Paper	14.6	6.0				
9.1	Alu Paper	11.5	2.0	82	90	+ 10	effective
9.2	Paper	11.2	2.5				

$t^{1/2}$ (s): illumination time to drop the surface potential from U_D to $U_{D/2}$;
 G (g): coating weight per m^2 ;
 $U_{D/G}$ ($\frac{V}{g/m^2}$): specific charge acceptance.

4. Preparation of Samples

In our work we used Durham 2035 ZnO. As for the resins, they are EP type resins from Monsanto, Cray Valley, Du Pont, De Soto, Meyhall. The phase ratio of pigment to binder was 8 : 1.

The EP lacquers have been prepared with a laboratory sandmill and coated with a Mayer bar.

5. Results

5.1. Influence of Drying Speed

After coating the EP layers have been dried either slowly at ambient air or fast with a hot air blower and subsequently put into an oven to complete the drying.

These values clearly demonstrate the influence of the drying on the pigment-binder bond.

5.2. Influence of a Wetting Agent on the Pigment-Binder Bond

To a standard lacquer we have added different quantities of palmitic acid. Table 2 indicates the results for three different concentrations of the wetting agent.

From the above table it can be noticed that the bond between pigment and binder changes strongly, i.e. from a strong pseudo wetting to very weak pseudo wetting.

5.3. Influence of the Conductive Base Material on the EP Properties of the Binder Layer

The type of bond between pigment and binder has a strong influence on the action of external factors such as liquid diffusion or gas adsorption into the layer. EP lacquers have been coated on amine base paper and on aluminium paper laminate.

In the first two cases—samples 7 and 8—the strong pseudo wetting of the pigment by the binder leads to large variation of the specific charge acceptance with respect to the carrier material. In the third case—samples 9—the specific charge acceptance is the same for paper and aluminium.

6. Conclusions

We have described a technique for determining from infinitesimal hardness behaviour the interaction of the pigment with the binder. The given examples show how the drying technique or a wetting agent may modify the internal structure of an EP binder layer; furthermore, we have demonstrated the influence of the base material on the EP properties of a binder layer, depending on the latter's internal structure.

Work proceeds in our laboratory to apply this technique to other factors having an impact on the properties of electrophotographic layers.

Acknowledgement

The author wishes to thank Dr. K.M.Oesterle for his participation in the measurements and his valuable discussions, and Dr. R.Müller for conducting the experimental work.

References

- 1 K.M.Oesterle, Infinitesimalhärte (IH) und Tiefen Härte (TH), *Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Techn.* 1966, 334.
- 2 K.M.Oesterle, R.Signer und M.Lüscher, Behaviour and structure of solid paint films and plastics, *XIth Congress FATIPEC*, 1972.

Basler Chemische Gesellschaft

13. Februar 1975

Dr. A.McKillop (University of East Anglia, School of Chemical Sciences, University Plain, Norwich, England)

A Review of the Applications of Phase-Transfer Catalysis to Organic Synthesis

Reaction between two substances in different phases of a mixture is often inhibited simply because the two reagents cannot get in contact with each other. Treatment of an alkyl halide with aqueous sodium cyanide, for example, gives no alkyl cyanide. Traditionally, this problem has been solved by the use of an appropriate mutual solvent such as DMF, DMSO, HMPA, NMP, etc.; there are, however, disadvantages in the use of such dipolar aprotic solvents, especially on an industrial scale. Thus, they are expensive, difficult to recover, and may give rise to complicated side reactions at elevated temperatures. Phase-transfer catalysis provides an alternative, and in many ways more attractive solution to the problem of heterogeneity.¹ Reaction is effected by the use of catalytic amounts of an agent which can transfer one of the reactants across the interface into the other phase, where reaction occurs. Quaternary ammonium salts (Q^+X^-) and complexing crown ethers are excellent agents for this purpose. Experimentally, the reactions are very simple: the reactants and a catalytic amount of quaternary ammonium salt or crown ether are added to a two-phase system such as methylene chloride-water, and the resulting mixture stirred or shaken at room temperature. The course of reaction can readily be followed by tlc or glc monitoring of the organic layer; the product is isolated simply by separation and evaporation of the methylene chloride layer.

Phase-transfer catalysis has been used to effect a wide range of synthetic transformations, and the yields of products are generally ex-

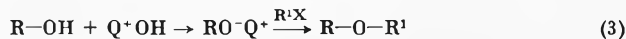
cellent. Thus, S_N2 -type reactions are straightforward (eq.1), and alkylation of substrates

$X = Cl, Br, OTs$; $Y^- = CN, Cl, Br, I, RCOO, NO_2, HO, NCO$, etc. containing acidic C-H bonds proceeds smoothly (eq.2).

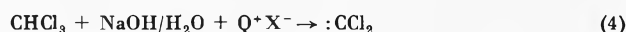


$R-H = \beta$ -dicarbonyl compounds; nitriles, ketones, esters, etc. $R^1X =$ alkyl halides, tosylates, sulphates; activated aryl halides.

Similarly, alcohols, phenols and carboxylic acids can rapidly be converted into ethers and esters (eq.3).



Treatment of chloroform with aqueous sodium hydroxide in the presence of a quaternary ammonium salt is an excellent procedure for the generation of high concentrations of dichlorocarbene (eq.4)



reaction of which with olefins gives high yields of dichlorocyclopropane derivatives. Dichlorocarbene thus generated can also be used for the conversion of alcohols into alkyl chlorides, primary amides to nitriles, and primary amines to isonitriles. Other carbenes can be prepared in an analogous fashion.

The permanganate anion can be solubilised in benzene by use of phase-transfer catalysis, and the resulting system ("purple benzene") used for the conversion of olefins into 1,2-diols and the oxidation of primary alcohols and terminal olefins to carboxylic acids. The benzoin condensation can be carried out in water, and a variety of hydrolytic, elimination and addition reactions can be effectively catalysed by the use of quaternary ammonium compounds.

Among the other major synthetic applications of phase-transfer catalysis are the preparation of methylene chloride solutions of diborane, the generation of sulphur and phosphorus ylids, and diazo-group transfer reactions.

Phase-transfer catalysis therefore constitutes a simple and effective means whereby many reactions which formerly necessitated the use of anhydrous and/or dipolar aprotic solvents together with bases such as alkoxides, hydrides, amides or carbanions can now be carried out at least as efficiently using aqueous sodium hydroxide as the basic medium.

- 1 For comprehensive reviews see: (a) A.Brändström, *Preparative Ion Pair Extraction*, Apotekarsocieteten/Hassle Lakemedel, 1974; (b) J.Dockx, *Synthesis* 1973, 441; (c) E.V.Dehmlow, *Angew. Chem.* 86 (1974) 187.

Summarized by the author

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne

26. Februar 1975

Dr. Hans-Friedrich Eicke (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel)

Structure and Properties of Surfactant Associates in Apolar Solvents due to the Hydrophile-Lipophile Balance

The general conception of the hydrophile-lipophile balance (HLB) stems from surface chemistry or interface science, respectively, and is usually applied qualitatively as a classificatory scheme to the large class of surface active molecules: It expresses the relative degrees of hydrophilic and lipophilic character possessed by the hydrophilic and lipophilic parts of a surfactant molecule¹. These molecules are generally termed "amphiphilic" according to their groups which differ greatly with respect to their solubility properties.

Two aspects of the HLB could be considered: 1. a phenomenological, i.e. the characteristic association patterns (chain-, sequential-, multiple-selfassociation which may be split up in micellar and non-micellar pattern) and 2. a quantitative, i.e. an exact relation between the HLB and the structure of the surfactant molecules. This

would be of particular practical interest in order to predict desired properties of surfactant molecules (c.f. emulsification, detergency, flotation etc.).

In spite of the considerable efforts towards a quantitative description of definite HLB-values purely empirical relationships between certain structural characteristics and the HLB appear still more reliable. Therefore, the presentation will be restricted to the phenomenological aspect of the HLB, particularly to micellar patterns of the association behaviour of surfactant molecules. It is remarkable that amphiphilic molecules which have the tendency to exhibit all states from monomeric to liquid crystalline phases (lyotropic liquid crystals) are those in which the hydrophilic and lipophilic parts are strong and rather equally matched, as e.g. AOT (sodium-di-2-ethylhexylsulfosuccinate). This compound is particularly well suited for the investigation of micellar behaviour in apolar media.

The considerable sensitivity of this micellar pattern to small changes of the HLB is demonstrated in the case of tripropylmethylbenzenesulfonate (TPMBS) by replacing the sodium by the potassium ion. The Na-TPMBS yields a sharp molecular weight distribution ("monodispersity") of the micelles of considerable association number ($N_w \approx 200$) while with the potassium salt multimers are obtained with a concentration dependent equilibrium².

Micelles are the subject of considerable scientific and technical interest and many of their properties are quite well understood. Nevertheless, there exists still no universally accepted definition of the term "micelle": Some workers would include aggregates based on a bilayer structure (vesicles) within this definition. The term is understood here (excluding vesicles) to designate any soluble aggregate, spontaneously and reversibly formed from amphiphilic molecules or ions³. The stable form of such an aggregate is generally determined by thermodynamic factors.

Three aspects with respect to micelles in apolar environment have to be discussed: 1. formation, 2. stability, and 3. solubilizing power.

Considering the formation of micelles it has become customary to distinguish two approximations, namely the "multiple equilibrium model" and the "pseudo-phase model". The first model considers a set of step-wise equilibria or a set of overall equilibria, respectively, depending on the way one conceives of the association process. The formation of multimers of narrow molecular weight distribution ("micelles") requires some special type of variation of the equilibrium constant K with the number of associating monomers. The variation of K with the association number thus determines the association patterns of the products. The second model is applied to typical micelle forming systems (e.g. AOT) exhibiting a high degree of association which show no evidence of micelle formation until the CMC (= critical micelle concentration) is reached. This is the result of the high cooperativity of association in the initial growth of micelles ("All or nothing" process). The significance of the CMC is of central importance in the discussion of micelle formation. In ideal micellar systems the CMC corresponds to a phase separation point⁴.

If the pseudo-phase model is applicable one consequence of this model would be to look for "nuclei", i.e. pre-micellar aggregates which were thought necessary for the micellization process⁵. These subunits (= nuclei) were actually found with the help of various experimental methods (dielectric-, X-ray-, conductivity-measurements). Thus the free energy change $\Delta G(n) = \Delta H(n) - T\Delta S(n)$ for the process: monomer \rightarrow micelle (which is now imagined to be a phase change) is considered as a function of the aggregating monomers n . Enthalpic and entropic contributions are responsible for the formation and stability of the aggregate. The entropic part determined as a difference of two mixing processes (monomers and micelles with solvent molecules, respectively) is calculated according to a model of Hildebrand⁶. The enthalpic contribution needs more detailed examination of the Coulombic and the dispersion interactions. This has been done with the help of geometrical model corresponding as closely to the shape and structure of micelles in apolar media as is reasonable in view of the still existing lack of more detailed information on these associates⁷. Combining both contributions to obtain $\Delta G(n)$ the model confirms quite satisfactorily the experimental observations, namely

1. micelle size, 2. the only slight variation of the micelle size with the solvent, and 3. the considerable temperature stability. It should be pointed out that the model is in no way restricted to a special cylindrical or spherical model; the essential feature is that the dispersion interaction is proportional to the volume, i.e. to n , whereas the Coulombic interaction is proportional to a higher power of n . Thus, for example, it appears that the interactions could not stabilize long narrow cylindrical aggregates.

This is confirmed by recent kinetic measurements⁸ which show that during the micellization process a conformational change occurs between two pre-micellar states. This finding is interpreted in view of the fact that a linear arrangement of subunits cannot lead to a stable aggregate.

Finally, the solubilization of ions and polar liquids by micelles in apolar solvents is a particular interesting property and meets active interest under different aspects. From an energetic point of view based on electrostatic considerations, it is to be expected that highly polar systems should be taken up by the polar core of the micelle which simultaneously is stabilized by this process. This is experimentally verified by observing a shift of the CMC to lower initial concentrations. It should be pointed out, however, that a plot of the CMC-shift with the polar solubilize is non-monotonic, i.e. it goes through a maximum while the well known colligative phenomena with which this process has been compared is monotonic with respect to the added component. These observations are interpreted theoretically⁹ and predict a limited amount of polar solubilize (e.g. 50 mol H₂O per mol AOT in isooctane¹⁰).

The solubilization of an ion (proton) leads to a considerable shift of the CMC (approximately two orders of magnitude, AOT/C₆H₆), thus giving rise to a non-additive increase in the conductivity by about four orders of magnitude ("antistatic additives")¹¹.

The solubilization of a polar liquid (e.g. water) leads to a distinction between free and bound water¹² and moreover to a suitable model for the catalytic activity of enzymes simulated by the polar micro-environment of the micellar core. The latter is demonstrated by the pronounced micellar catalysis of the mutarotation of 2,3,4,6-tetra-methyl- α -D-glucose by dodecylammoniumpropionate micelles in cyclohexane compared with the mutarotation in an aqueous non-micellar solution¹³.

- 1 I. J. Lin, J. P. Friend and Y. Zimmels, *J. Colloid Interf. Sci.* 45 (1973) 375.
- 2 H. Reerink, *J. Colloid Sci.* 20 (1965) 217.
- 3 Ch. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, Wiley, New York 1973.
- 4 E. Hutchinsson, A. Inaba and L. G. Bailly, *Z. Physik. Chem. NF* 5 (1955) 344.
- 5 H.-F. Eicke and H. Christen, *J. Colloid Interf. Sci.* 48 (1974) 281.
- 6 J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz and R. L. Scott, *Regular and Related Solutions*, van Nostrand/Reinhold, New York 1974.
- 7 H.-F. Eicke and H. Christen, *J. Colloid Interf. Sci.* 46 (1974) 417.
- 8 H.-F. Eicke, R. F. W. Hopmann and H. Christen, *J. Physic. Chem. Faraday Transactions I* (1975), in press.
- 9 H.-F. Eicke, *J. Colloid Interf. Sci.* 1975, in press.
- 10 F. M. Menger, J. A. Donohue and R. T. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 286.
- 11 H.-F. Eicke and V. Arnold, *J. Colloid Interf. Sci.* 46 (1974) 101.
- 12 H.-F. Eicke and J. C. W. Shepherd, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1951.
- 13 E. J. Fendler, S. A. Chang, J. H. Fendler, R. T. Medary, O. A. El Seoud and V. A. Woods, in *Reaction Kinetics in Micelles* (E. Cordes, Edit.), Plenum Press, New York 1973.

Summarized by the author

Erratum

Dans l'article de E. Charollais et E. Steiner, *Chimia* 29 (1975) 28-9, lire p. 29 les 4^e, 5^e et 6^e lignes comme notes hors-texte se rapportant 1, au titre; 2, à la note 2 du texte.

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 title 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* 28 (1974) 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.

Es ist nicht möglich, im Rahmen unseres Heftes einen weitgehenden Überblick über die
elektronische Datenverarbeitung

zu vermitteln. Mit der Rezession dürften Fehleinsätze von Computern seltener werden. Immer wieder wird man weitgehende Vorstudien machen, oder sich an durchexerzierte Beispiele halten müssen. Ohne Zweifel gibt es bei experimentell-wissenschaftlichen Arbeiten, als Beispiel, heute viele Probleme, deren Erfassung und Auswertung ganz einfach auf ein Computersystem angewiesen sind. In diesen und anderen Sparten wird durch den Einsatz dieser Systeme eine weitgehende Rationalisierung erreicht. Dort kommen wir von rein wissenschaftlichen Anwendungen zum Einsatz auf betrieblichem und kommerziellem Gebiet. In die angedeuteten Sparten vermitteln die nachfolgenden fünf Arbeiten einen Einblick.

Die Artikel des Maiheftes der *Chimia* werden aus dem Gebiet der Instrumentalanalytik stammen.



Two-Dimensional Spectroscopy

Von R. R. Ernst *

Zusammenfassung

Es wird ein Überblick gegeben über Möglichkeiten zwei- und mehrdimensionaler Spektroskopie. Einige spezifische Beispiele aus der magnetischen Kernresonanz werden behandelt, so Doppelresonanzmethoden, Pulspar-Fourier-Spektroskopie, Relaxationszeitmessung und Zeugmatographie, eine Methode zur Abbildung makroskopischer biologischer Objekte. Die Mehrzahl dieser Experimente ist entscheidend auf den Einsatz von Digitalrechnern im On-line-Betrieb angewiesen.

Abstract

A survey is given of possibilities to obtain two- or multidimensional spectra. Some typical examples from the field of nuclear magnetic resonance are briefly described, particularly double resonance methods, pulse pair Fourier spectroscopy, relaxation time measurements and zeugmatography, a method to image biological objects. Most of these techniques heavily rely on the utilization of on-line digital computers.

Digital computers have become an indispensable tool for the chemical spectroscopist. Computers are used nowadays for both, for the automation of measurement tech-

niques and for the data processing. Several new techniques could not have been realized at all without access to on-line computers. Good examples are the Fourier methods which are extensively used in nuclear magnetic resonance¹ and in infrared spectroscopy² for sensitivity enhancement and for the study of dynamic phenomena. This paper is devoted to some novel techniques which depend in an even stronger manner on digital computers. The methods will be collected under the term "two-dimensional spectroscopy" as throughout the resulting data require a two- or multidimensional representation. The aims of the various techniques, on the other hand, are rather diverging.

The general task of conventional "one-dimensional" spectroscopy, as is well known, is the characterization of molecular systems by means of their frequency-dependent absorption or dispersion properties. The principle of spectroscopy boils down to the measurement of the frequency response function $H(f)$ or of its absolute square in a limited spectral range which is given by the particular spectroscopy in question. Several possibilities exist for the direct or indirect measurement of $H(f)$.³

* Prof. Dr. Richard R. Ernst
 Laboratorium für physikalische Chemie
 Eidgenössische Technische Hochschule
 Universitätstraße 22, CH-8006 Zürich

In the direct spectroscopic techniques, the response to a sine wave is measured with $H(f)$ being the complex frequency-dependent amplitude factor of the response:

$$\begin{array}{c} e^{i2\pi ft} \rightarrow \boxed{\Phi} \rightarrow H(f)e^{i2\pi ft} \\ \Phi \{e^{i2\pi ft}\} = H(f)e^{i2\pi ft}. \end{array}$$

Pulse-Fourier spectroscopy,¹ on the other hand, determines the response to a delta impulse

$$\Phi \{ \delta(t) \} = h(t)$$

and computes the frequency response $M(f)$ by means of a numerical Fourier transformation,

$$H(f) = \mathcal{F} \{ h(t) \}.$$

Finally, in stochastic resonance⁴ and in optical Fourier spectroscopy, the system is excited by white noise $x(t)$. The impulse response $h(t)$ can then be obtained by cross correlating the coloured output noise $y(t)$ with the input noise,

$$h(t) = \overline{x(\tau)y(\tau+t)}.$$

For all these schemes, a linear system has been presupposed or the inherently nonlinear system must be perturbed very weakly only to permit a linear approximation. For the measurement of the nonlinear properties, more sophisticated techniques have to be used. Very often, the nonlinear properties give a considerably deeper insight into the structure of the investigated system. They permit, for example, the tracing out of the energy level diagram and the measurement of the relaxation times which contain information about molecular motion.

One particular possibility for the measurement of nonlinear properties is multidimensional spectroscopy. The term "multidimensional spectroscopy" is used here to denote a spectroscopic technique which produces a frequency response function which explicitly depends on at least one additional variable which may but must not be an additional frequency variable, e.g., $H(f_1, f_2)$, $H(f, t)$, ... All the examples shown in this paper will be restricted to the two-dimensional case, for rather obvious reasons. The common feature of all these methods is an extraordinarily large amount of data which may be represented by an $N \times M$ matrix where N is the number of sample values of one frequency response signal and M is the number of measured frequency response signals for various values of the second variable. In most cases, an elaborate data processing is required to obtain the desired data representation. In the following sections, some typical cases taken from high resolution nuclear magnetic resonance will be treated.

1. Systematic double resonance

In double resonance, the system is modified by a strong perturbation with the frequency f_2 . At the same time,

the frequency response of the modified systems is measured with a weak second perturbation with the frequency f_1 . Thus, a two-dimensional spectrum $H(f_1, f_2)$ is obtained here in a straight forward manner. The specific effects of double resonance, like Overhauser-effects, tickling effects and decoupling effects are wellknown and will not be discussed here.⁵

An example of a two-dimensional tickling spectrum is given in Fig.1. It shows the CH_2 doublet of 1,1,2-trichloroethane while irradiating the CH triplet with an intermediate rf field strength. This is one of the few cases where a two-dimensional spectrum can be obtained without any sophisticated digital means. But even here, a digital computer may be very convenient for the control of this tedious and time-consuming experiment.

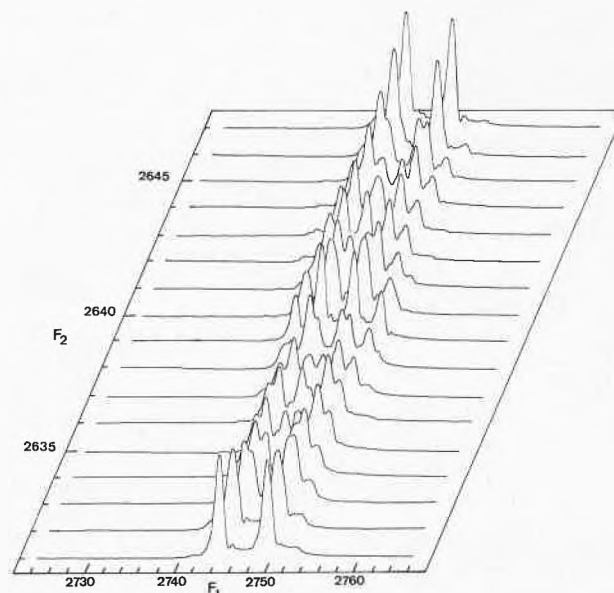


Fig.1. Tickling experiment on 1,1,2-trichloroethane at 60 MHz proton magnetic resonance. The CH_2 doublet is observed with the frequency f_1 while the CH triplet is irradiated at the frequency f_2 with an intermediate rf field strength

A possibility for the reduction of the measurement time is offered by Fourier double resonance.⁶ The system is perturbed by a discrete frequency f_2 . For observation, a delta impulse is applied and the impulse response signal $h(t_1, f_2)$ is measured. A Fourier transformation with respect to t_1 produces again a two-dimensional spectrum:

$$H(f_1, f_2) = \mathcal{F}_{t_1} \{ h(t_1, f_2) \}.$$

With this technique, a reduction of the measurement time by factors of 100 to 1000 is feasible.

2. Pulse pair Fourier spectroscopy

Fourier double resonance can further be modified such that two time variables t_1 and t_2 appear in the measured quantity. This leads to pulse pair Fourier spectroscopy, a method initially proposed by Jeener.⁷ Here, the response of the spin system to a pair of 90° pulses with

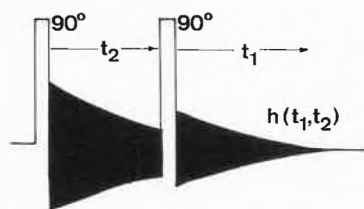


Fig. 2
Pulse pair Fourier spectroscopy.
The impulse response $h(t_1, t_2)$ following a pair of 90° rf pulses with separation t_2 is observed

separation t_2 is measured as schematically shown in Fig. 2. This experiment is repeated for several pulse separations t_2 and produces a two-dimensional impulse response signal $h(t_1, t_2)$, which, after a two-dimensional Fourier transformation, gives a two-dimensional spectrum

$$H(f_1, f_2) = \mathcal{F}_{t_1, t_2} \{h(t_1, t_2)\}.$$

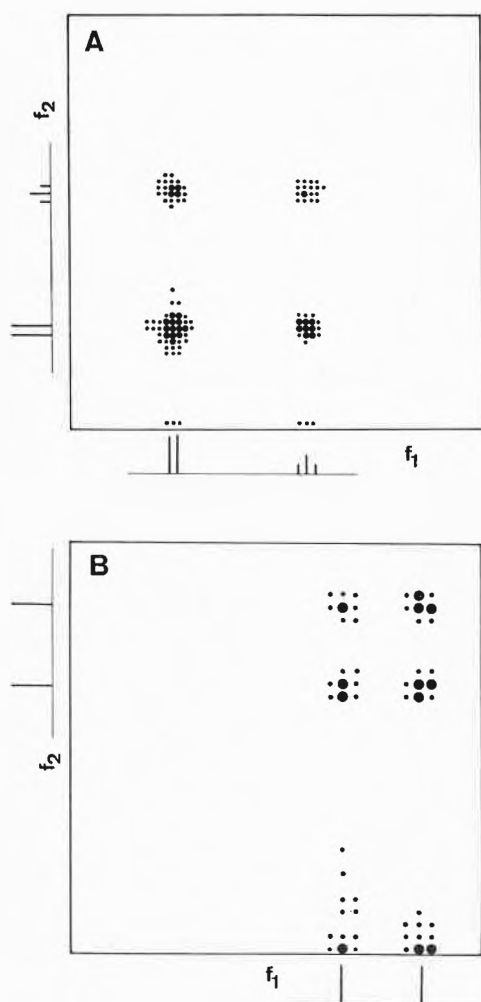


Fig. 3. Pulse pair Fourier experiment on 1,1,2-trichloroethane

A) Low resolution survey spectrum. The absolute value $H(f_1, f_2)$ is plotted as a function of f_1 and f_2 . A 64×64 matrix is used to represent the two-dimensional spectrum

B) Blow-up of the lower left corner of A. It shows the CH_2 doublet. A 32×32 matrix is used to represent this partial spectrum

This transformation requires a powerful computer system with a large memory, particularly if high resolution in both dimensions is required. A desirable resolution may demand the processing of 1000×1000 data values.

Figure 3 shows two two-dimensional spectra of 1,1,2-trichloroethane. Such a spectrum contains information similar to a tickling experiment and permits the assignment of resonance transitions in the energy level diagram. Moreover, it permits to determine the longitudinal and transverse relaxation times. The information is represented here in a particularly clean and obvious form. Due to the limited available core memory, the data matrix for Fig. 3 had to be restricted to 64×64 data values. Therefore, the fine structure has been lost in the survey spectrum Fig. 3a. Figure 3b shows an enlarged portion of Fig. 3a. Here, the fine structure is clearly visible. Partial spectra of this kind can be obtained by means of suitable two-dimensional filtering techniques. This figure should be compared with the slow passage double resonance spectrum given in Fig. 1. Figure 1 corresponds to one of the off-diagonal regions in Fig. 3a. In a pulse pair Fourier experiment with higher resolution, just six resonance peaks would be obtained in the particular off-diagonal region. Pulse pair Fourier spectroscopy is still in an early experimental state but significant progress is expected in the next few years.

3. Relaxation time measurements in complex spin systems

A modification of pulse pair Fourier spectroscopy is used nowadays in a routine manner for the measurement of spin lattice relaxation times, particularly in carbon-13 NMR.⁸ With a first 180° pulse, the entire magnetization is inverted. A second 90° pulse, delayed by the time t_2 , permits to determine the state of the system at that time by measuring the impulse response as a function of t_1 . In this case, the Fourier transform is computed with respect to t_1 , only. The resulting two-dimensional spectrum,

$$H(f_1, t_2) = \mathcal{F}_{t_1} \{h(t_1, t_2)\},$$

visualizes the recovery of each individual resonance line as a function of the time elapsed since the perturbing 180° pulse. In this case as well, the computer is used heavily for process control and for data processing.

4. Zeugmatography

There is no doubt that potentially the most interesting technique in this context is an ingenious procedure to construct two- or even three-dimensional images of macroscopic objects by means of NMR. This method has great interest for the application in biology and medicine to measure the hydrogen distribution in living organisms with a completely destruction-free method. With a slight modification of the basic technique, it is also possible to detect and localize cancer in a living body. This later

possibility relies on the significant change of relaxation times from healthy to cancerous tissue.⁹

This technique, called zeugmatography and originally proposed by Lauterbur,¹⁰ relies on the spacial dispersion of the resonance frequencies by means of an inhomogeneous magnetic field in a macroscopic sample.

In Lauterbur's original scheme, several spectra of the same object are recorded each with a linear magnetic field gradient applied along a different direction. This is visualized in Fig. 4. Each spectrum corresponds to a projection of the three-dimensional spin density onto the direction along which the gradient has been applied. Based on a sufficient set of such projections, it is possible to approximately reconstruct the two- or three-dimensional spin density of the object. For the reconstruction, a number of suitable image reconstruction techniques are available.¹¹

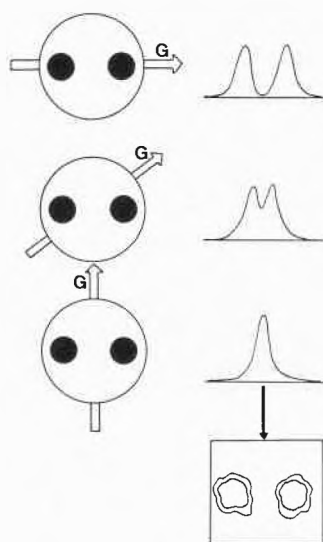


Fig. 4
Slow passage zeugmatography. Based on a set of spectra recorded with a linear magnetic field gradient applied along various directions, it is possible to reconstruct an image of the investigated sample

A Fourier method with the same objective has recently been developed by Kumar, Welte and Ernst.¹² Here, the impulse response signal is measured under the influence of a sequence of pulsed magnetic field gradients along two or three orthogonal directions. For a two-dimensional zeugmatogram, a linear field gradient g_x is applied during the time t_x following the initial 90° pulse. During a second time interval, the signal is measured as a function of t_z in the presence of a linear field gradient applied along the z -axis (Fig. 5). The resulting signal $s(t_x, t_z)$ is subjected to a two-dimensional Fourier transformation

$$S(f_x, f_z) = \mathcal{F}_{t_x, t_z} \{s(t_x, t_z)\}.$$

It is easily possible to show that by a renormalization of the axis,

$$S(f_x, f_z) = S(\eta_x x, \eta_z z)$$

with $\eta_k = -\gamma g_k / 2\pi$, a two-dimensional representation of the spin density can be generated. An example of a

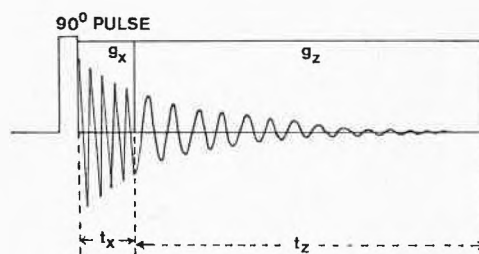


Fig. 5. Fourier zeugmatography. During the decay of an impulse response signal, a sequence of pulsed magnetic field gradients is applied. The two-dimensional impulse response $s(t_x, t_z)$ produces upon Fourier transformation an image of the investigated sample

simple object is shown in Fig. 6. The method can easily be generalized to the three-dimensional case.

A third technique, the so called sensitive point method, has been described by Hinshaw.¹³ By means of a suitable modulation technique, it is possible to single out the resonance contribution of a particular volume element. Without any data processing, it is then possible to map the spin density point by point. The method is easy to use but rather time-consuming.

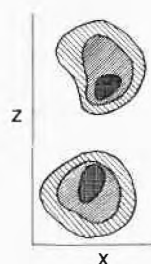


Fig. 6. Example of a Fourier zeugmatogram of two capillary tubes oriented parallel to the y -axis and filled with water

Recently, an additional technique has been proposed by Mansfield.¹⁴ Here, the spatial selectivity is obtained by means of a selective saturation experiment.

It is obvious that these techniques permit many interesting applications, particularly in living objects. A prerequisite is the availability of sufficiently large and homogeneous magnetic fields. In this direction, a lot of interesting research and development work has still to be done before this method can be utilized to the advantage of mankind. It seems possible that it will become ultimately a competitive method to the Röntgen techniques and to ultrasound holography.

This paper has described a rather limited selection of possible techniques to obtain two-dimensional spectra. Similar possibilities are feasible in other branches of spectroscopy as well. It is very likely that many more techniques of this kind will be proposed and developed in the course of the next few years.

Acknowledgments

The author would like to express his gratitude to the members of the NMR group of the Laboratorium für physikalische Chemie (W. Aue, E. Bartholdi, T. Baumann, Dr. A. Kumar, L. Müller, S. Schäublin, D. Welte and A. Wokaun) for continuous support and advice. The described work has partially been supported by the Swiss National Science Foundation.

References

- 1 R. R. Ernst and W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instr.* 37 (1966) 93.
- 2 e.g. R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, 1972.
- 3 R. R. Ernst, *Chimia* 26 (1972) 53.
- 4 R. R. Ernst, *J. Magn. Resonance* 3 (1970) 10; R. Kaiser, *J. Magn. Resonance* 3 (1970) 28.
- 5 e.g. R. A. Hoffman and S. Forsen, *Progr. NMR Spectr.* 1 (1966) 15.
- 6 R. Freeman, *J. Chem. Physics* 53 (1970) 457; F. Günther, *Ann. Physik* 7.27 (1971) 396; R. R. Ernst, W. P. Aue, E. Bartholdi, A. Höhener and S. Schäublin, *Pure and Appl. Chem.* 37 (1974) 47.
- 7 J. Jeener, *Ampère International Summer School II*, Basko Polje, 1971, unpublished.
- 8 R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein and D. E. Phelps, *J. Chem. Physics* 48 (1968) 3831. T. C. Farrar and E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press (1971); G. C. Levy and G. L. Nelson, *Carbon-13 Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, 1972.
- 9 R. Damadian, *Science* 171 (1971) 1151; I. D. Weisman, L. H. Bennett, L. R. Maxwell, M. W. Woods and D. Burk, *Science* 178 (1972) 1288.
- 10 P. C. Lauterbur, *Nature* 242 (1973) 190.
- 11 R. M. Mersereau and A. V. Oppenheim, *Proceedings of the IEEE* 62 (1974) 1319.
- 12 A. Kumar, D. Welti and R. R. Ernst, *Naturwiss.* 62 (1975) 34; A. Kumar, D. Welti and R. R. Ernst, *J. Magn. Resonance* 1975, in press.
- 13 W. Hinshaw, *Physic. Lett.* 48 A (1974) 87.
- 14 A. N. Garroway, P. K. Grannell and P. Mansfield, *J. Physic. Chem., Solid State Physics* 7 (1974) L457.

Computer-kontrolliertes Flußsystem zum Studium rascher Gasreaktionen



Von A. Bauder*

Für die spektroskopische Untersuchung der Reaktion von Äthylen mit Ozon benötigten wir einen stabilen Fluß der Edukte und der Reaktionsmischung durch eine lange Absorptionszelle. Während der Messung des Mikrowellenspektrums muß ein Druck im Bereich von 0,01 bis 0,1 Torr eingehalten werden, um unerwünschte Verbreiterungen der Absorptionslinien zu vermeiden. Bei vorgegebenem Leitwert bestimmt die Druckdifferenz zwischen Ein- und Auslaß die Residenzzeit der Reaktionsmischung in der Absorptionszelle. Die manuelle Einstellung vorgeschriebener Daten für den Fluß ist wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung schwierig und zeitraubend. Überdies bedingt die Konstanz des Flusses während Stunden eine dauernde Überwachung und Nachregulierung. Ein computer-kontrolliertes Flußsystem bietet den Vorteil einer raschen und genauen Einstellung und hoher Langzeitkonstanz des Flusses, ohne den Experimentator damit zu belasten.

Für diese Aufgabe eignet sich ein Kleincomputer mit geeignetem Interface gut. Nach einigen Modifikationen konnte das Flußsystem an das Interface angeschlossen

werden. So wurden die beiden Einlaßventile für die Edukte und das Auslaßventil je mit einem Stepmotor ausgerüstet (siehe Abb. 1). Unmittelbar nach den Einlaßventilen und vor dem Auslaßventil wurden die Druckmeßzellen angeordnet. Nach der Druckmessung gelangten die beiden Edukte über je eine kurze Kapillare in die Absorptionszelle, um eine Verfälschung der Druckmessung der Edukte durch Rückdiffusion zu verhindern. Äthylen lag gasförmig bei einem Druck von einigen Torr vor, während Ozon zur Verhinderung der Selbstzersetzung in flüssiger Form bei tiefer Temperatur aufbewahrt wurde.

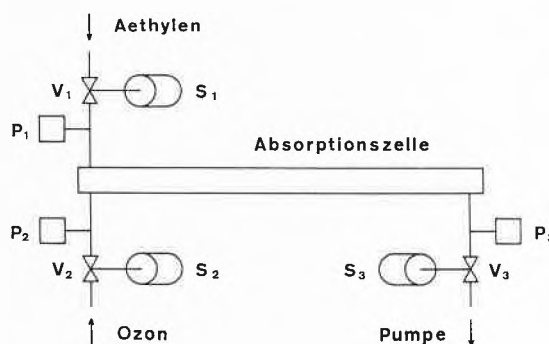


Abb. 1. Schema des Flußsystems (P_1 , P_2 , P_3 Druckmeßinstrumente; V_1 , V_2 , V_3 Ventile; S_1 , S_2 , S_3 Stepmotoren)

Die drei Druckmeßinstrumente wurden zyklisch abgefragt und über einen Multiplexer mit dem Eingang eines Digitalvoltmeters verbunden, das vom Computer gesteuert wurde. Zwischen den Messungen wurden die notwendigen Korrekturen der Ventilstellungen errechnet und die Stepmotoren vom Interface angesteuert. Die Einstellung des gewünschten Flusses erfolgte auch bei großen Änderungen ohne großes Überschwingen, obwohl mit erheblichen Nichtlinearitäten in diesem System zu rechnen war.

* Prof. Dr. Alfred Bauder
Laboratorium für physikalische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8006 Zürich



A Computer-Controlled Ultraviolet-Visible Spectrophotometer

By U. P. Wild*

The use of small computers as the cardinal element of a spectrometer leads to a new generation of scientific instruments. Great flexibility is introduced through software control. By addressing a set of hardware components under program control the experimenter can easily adapt the operation of the instrument to his specific needs. In this note we describe a computer-controlled ultraviolet-visible spectrophotometer—more details are given in Ref. ¹ and ²—which uses a PDP 8/I computer for collecting optical absorption data in the range 50 000 to 10 000 cm^{-1} . The instrument can be used either as a standard UV-spectrophotometer or, in combination with an intense excitation source, for recording the absorption spectra of light induced metastable species having lifetimes of more than 10 ns³. A data treatment package on a large computer enables one to unify, into a single plot (of molar absorption coefficient *versus* wavenumber), measurements performed with different concentrations and cell lengths and in different spectral regions. A peakfinder routine determines the position of the absorption bands and the corresponding oscillator strengths.

A schematic diagram of the optical system is shown in Fig. 1. Light from the spectroscopic light source *AL* passes the monochromator *MO*₁ and is split by the mirror *BS*₁ in two beams of equal intensity. The spherical mirrors *MR*₁–*MR*₄ image the exit slit of *MO*₁ onto the entrance slit of *MO*₂. A chopper *CH* modulates the sample and reference beams at 3.6 and 2.8 kHz. Two phase sensitive detectors *PSD*_S and *PSD*_R, locked to the sample and reference frequency, respectively, deliver output signals which are proportional to the light intensities in the sample and reference beam. Analog-to-digital conversions of the output signals are performed at a rate of 5 kHz with 12 bit precision. The signal-to-noise ratio is improved by signal averaging. The monochromators *MO*₁ and *MO*₂ are driven in synchronism by the step motors *WD*₁ and *WD*₂. The monochromator *MO*₁ is generally operated at small spectral slit width and determines the wavelength resolution. In experiments

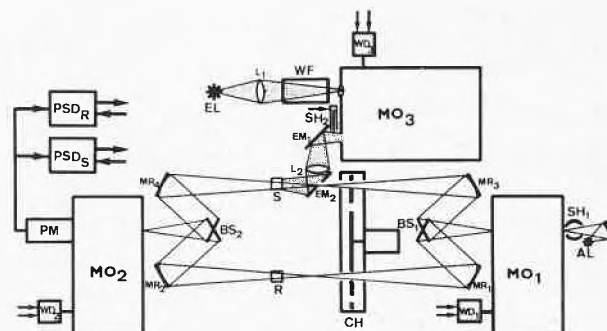


Fig. 1. Schematic diagram of the optical system. The stepmotors *WD*₁–*WD*₃ and the shutters *SH*₁ and *SH*₂ operate under computer control. A digital feedback loop sets the supply voltage which determines the gain of the photomultiplier *PM* to an optimum value (taken from Ref. ³)

where the sample *S* is illuminated with monochromatic light from the excitation part—which consists of a 1600 W Xenon lamp *EL*, a water filter *WF* to remove the infrared radiation, and a monochromator *MO*₃—the monochromator *MO*₂ protects the light detector *PM* from stray light.

To illustrate the performance, we give, in Fig. 2, curves of the molar absorption coefficients of pyrene in iso-octane at room temperature, both, in a linear and a logarithmic ordinate scale. These curves were obtained by pooling the results of 17 transmittance spectra employing concentrations ranging from 10^{-6} to 3×10^{-2} $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. An estimate of the precision of the calculated molar absorption curves is displayed in a small diagram above the main curve.

Several routines for measuring the absorption spectra of light-produced metastable species have been programmed. Fig. 3 shows the change in optical density $\Delta D(\tilde{\nu})$ which occurs when isoquinoline is irradiated at 32 000 cm^{-1} in a rigid 3-methylpentane glass at 77 K. This change is given by

$$\Delta D(\tilde{\nu}) = \{\epsilon_T(\tilde{\nu}) - \epsilon_S(\tilde{\nu})\} \cdot C_T \cdot l,$$

where $\epsilon_T(\tilde{\nu})$ and $\epsilon_S(\tilde{\nu})$ represent the absorption coefficients of the lowest triplet and of the singlet ground state, C_T the triplet concentration, and l the cell length. Strong

* Prof. Dr. Urs P. Wild
Laboratorium für physikalische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule
Universitätstraße 22, CH-8006 Zürich

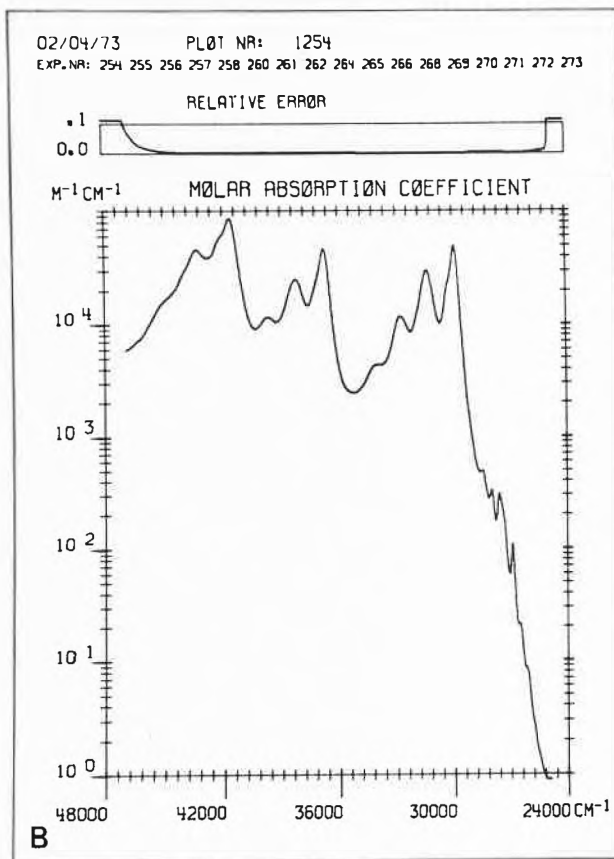
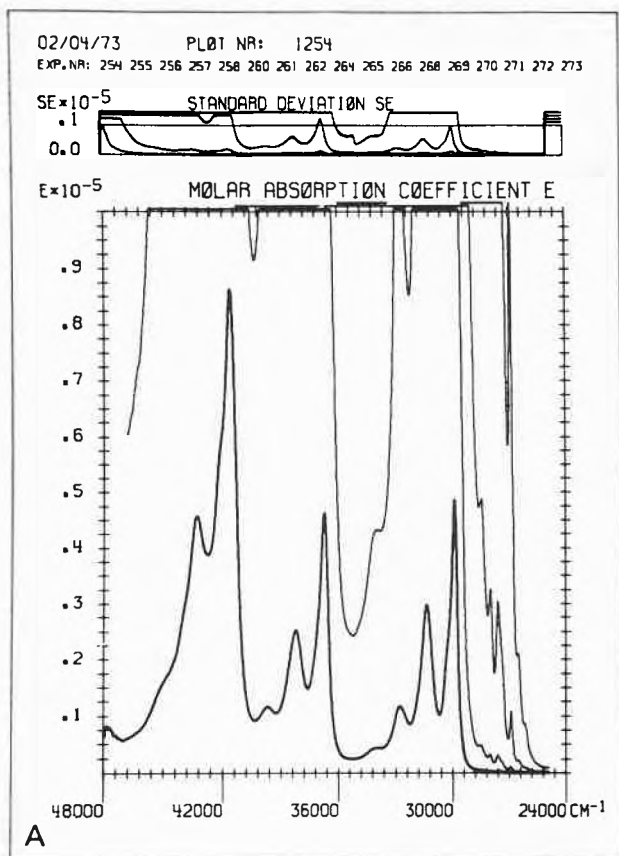


Fig. 2. Molar absorption coefficients of pyrene in iso-octane at room temperature: A, linear ordinate scale. The thin curves are scaled by a factor of 10, 100, and 1000. The standard deviations of the main and

the three scaled curves are given in a small diagram above the main plot. - B, logarithmic ordinate scale (taken from Ref. 2)

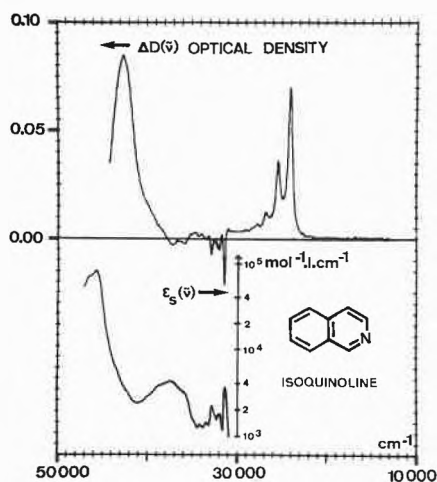


Fig. 3. Change in optical density $\Delta D(\nu)$, $2.55 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ isoquinoline in a 3-methylpentane glass at 77 K. Cell length $l = 2 \text{ cm}$. Excitation at 32000 cm^{-1} . Stationary triplet concentration $C_T \approx 3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (taken from Ref. 4)

triplet-triplet bands are observed from 20000 to 30000 cm^{-1} and at 43000 cm^{-1} . The region from 31000 to 36000 cm^{-1} indicates depletion of the singlet ground state population; the corresponding singlet spectrum is given in the lower left corner. Further applications of this instrument are reported in Ref. 5 and 6.

References

- 1 Urs B. Ranalder, Herbert Känzig, and Urs P. Wild, *Appl. Spectrosc.* 28 (1974) 45.
- 2 Herbert Känzig, Regula Lorenz, and Urs P. Wild, *Appl. Spectrosc.* 28 (1974) 52.
- 3 Urs B. Ranalder, Herbert Känzig, and Urs P. Wild, *J. Photochem.* 4 (1975) 97.
- 4 Ursula T. Kreibich and Urs P. Wild, *J. Mol. Spectrosc.* 47 (1973) 189.
- 5 U. P. Wild, H. Känzig, and U. B. Ranalder, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2724.
- 6 Urs P. Wild, *Chimia* 28 (1974) 125.



Kosten und Nutzen des Computer-Einsatzes im Laboratorium

Von P. Büttner*

Was für den Computer im Labor spricht

In der Regel hält der Computer aus folgenden Gründen Einzug im Laboratorium:

- Es sollen mehr Versuche oder Analysen mit weniger Personal und weniger Instrumenten bei gleichem oder kleinerem Zeitaufwand durchgeführt werden.
- Pro Experiment ergeben sich mehr Berechnungen und/oder Auswertungen.
- Die Fehlermöglichkeiten sollen verringert werden.
- Die Reproduzierbarkeit soll erhöht werden.
- Der Arbeitsablauf bedarf der Beschleunigung.
- Die Auswertungen müssen qualitativ verbessert werden.
- Das moderne Instrumentarium erzeugt stets wachsende Datenmengen, die weiterzuverarbeiten sind.
- Monotone administrative Arbeiten (Reporting, Befundredaktion usw.) könnten eliminiert werden.
- Labordaten sollen gespeichert und schnell wiederaufgefunden werden.

Die Reihenfolge in dieser Aufzählung besagt natürlich nichts über die Bedeutung der einzelnen Faktoren. Bei einem bestimmten Automationsprojekt können sie einzeln oder gesamthaft in Betracht fallen. Die Planungsphasen zeigt Abb. 1.



Abb. 1 Planungs-Phasen eines Laborautomations-Projektes

* P. Büttner, dipl. Physiker
IBM Schweiz
General-Guisan-Quai 26, 8002 Zürich

Da besonders zur heutigen Zeit Investitionsbudgets beschränkt sind, ist besondere Sorgfalt in der Gegenüberstellung von voraussehbaren Kosten zu erreichbarbarem Nutzen am Platz. Die nachfolgenden Betrachtungen gelten zwei Systemvarianten¹:

1. Anschluß mehrerer Instrumente eines oder verschiedener Typen an einen Rechner.
2. Anschluß von Instrumenten mit integriertem Rechner an einen Computer («hierarchisches System»²).

Kosten

Hardware-Kosten

Unter Hardware-Kosten wollen wir lediglich diejenigen Kosten verstehen, die mit den der Automation dienenden Maschinen verbunden sind, nicht aber die Grundkosten für Lokalitäten usw. Letztere fallen ja gänzlich oder teilweise auch beim nicht-automatisierten Betrieb an; daß sie sich durch Automation unter Umständen verringern lassen, werden wir später noch sehen.

Hardware ist somit der Rechner selbst, samt den dazugehörenden

- Peripheriegeräten, wie z.B. Massenspeicher, Bildschirme, Drucker, Karten-/Lochstreifenleser, Tastaturen, Datenfernübertragungseinrichtungen, und der
- Prozeßperipherie (analoge und/oder digitale Ein-/Ausgabe, spezielle "loop adapters", usw.).

Hardware sind ferner die von der Umgebung des Systems beeinflussten Einrichtungen, wie

- Verkabelung zu den Instrumenten,
- Kontrolleinrichtungen bei den Instrumenten,
- Zusatzgeräte, wie Vorverstärker, Impedanzwandler u. dgl.

Zu diesen Kosten wird auch der Aufwand für das Systems Engineering gezählt³, d.h. Leistungen für

- Entwurf des Systems,
- Erprobung des Systems,
- Vorbereitung des Installationsortes (Bodenbeschaffenheit, Klimatisierung, Stromversorgung),
- die eigentliche Installation des Systems.

Je nach Lieferant werden die Systems-Engineering-Kosten entweder separat verrechnet oder in den Preis des Rechners von vorneherein eingeschlossen.

Ganz allgemein gilt, daß sich Hardware-Kosten recht genau kalkulieren lassen.

Software-Kosten

Nicht ganz so leicht kalkulierbar sind die Software-Kosten eines Laborautomationssystems. Auch wenn die Umgebung in den einzelnen Laboratorien von Fall zu Fall Ähnlichkeiten aufweist, ist sie doch nie ganz die gleiche. Das bedingt Modifikationen und/oder Ergänzungen der vom Hersteller angebotenen Programmierung, sei es, um diese der vorhandenen Instrumentierung anzupassen, oder sei es, daß sie sich mit bereits vorhandenen Instrumentenrechnern (dedicated computers) vertragen müssen. Auch die Bedürfnisse bezüglich Auswertung sind immer wieder andere, je nachdem, ob es sich etwa um ein Forschungs- oder ein Produktionslabor handelt. So ist es nicht verwunderlich, daß die sogenannte Anwendungs-Software einen separaten Kostenfaktor darstellt. Vom Hersteller nicht berechnet wird hingegen die Betriebs-Software, also Kontroll- und Dienstprogramme, Sprachübersetzer u. dgl.

In den Bereich Anwendungs-Software fallen Standard-Programme für Datenerfassung, Datenspeicherung, Datenauswertung, Datenverwaltung, die meist vom Hersteller gekauft werden können. Es fallen darunter aber auch sämtliche neuen Programmteile, die für die Anpassung von Standard-Programmen an die besonderen Bedürfnisse geschrieben werden, ferner solche, die als Erweiterung zu gelten haben. Was man dafür aufzuwenden hat, setzt sich aus folgenden Preiskomponenten zusammen:

- Personalkosten für Analytiker und Programmierer,
- Maschinenzeit für Tests,
- Compiler-Kosten (falls der Compiler ein Lizenzprogramm des Herstellers ist).

Vor allem die Personalkosten variieren, in Abhängigkeit vom Zeitaufwand, in sehr weiten Grenzen und sind manchmal nur schwer abzuschätzen. Daher müssen die Aufgaben, die das Automationssystem erfüllen soll, in einem Pflichtenheft von Anfang an möglichst genau beschrieben werden. Um der Gefahr «unmöglicher» Forderungen zu entgehen, ist frühzeitiges Einvernehmen mit den Spezialisten für Laborautomation des Herstellers angebracht. Auch wenn es etwas länger dauert – die sorgfältige Redaktion des Pflichtenhefts lohnt sich immer!

Gute Kenntnis der Randbedingungen, wie

- vorhandene Anwendungs-Software,
- Eignung und Kenntnisse der Mitarbeiter,
- Anzahl und Umfang der benötigten neuen Programmteile,
- Eignung einer Programmiersprache,

- Verknüpfungsmöglichkeiten vorhandener Programmteile,
- Arbeitsteilung zwischen Anwender und Hersteller,
- Bezug (ja oder nein?) eines spezialisierten Software-Hauses,

ist für die Abschätzung der Software-Kosten notwendig.

Kosten für Bedienung und Unterhalt

Sobald das Laborautomationssystem einmal eingeführt ist, entstehen Bedienungs- und Unterhaltskosten. Meist kann man auf eine besondere Bedienungsperson (Operateur) verzichten und die einfachen Arbeiten des Systemstarts, des Papierwechsels oder dergleichen den Laboranten übertragen. Die Wartung hingegen ist besonders ausgebildeten Technikern zu überlassen, wofür es klare vertragliche Abmachungen mit dem Hersteller gibt. Der Aufwand wird entweder pauschal oder pro Störfall verrechnet.

In der Gesamtrechnung nicht vergessen werden dürfen die Kosten für allfällige Versicherung, für Klimatisierung und für Verbrauchsmaterial, also Papier, Farbbänder usw.

Verschiedene Kosten

Der Vollständigkeit halber seien hier auch noch die Ausbildungskosten aufgeführt, die ein Laborautomationssystem mit sich bringen kann. Generell läßt sich darüber nur so viel sagen, daß sie je nach Aufgabe und Person stark variieren und einen Aufwand von wenigen Stunden einerseits (Bedienungspersonal) bis zu mehreren Wochen andererseits (Systemprogrammierer) bedingen können. Auch die Weiterbildung des Personals ist in diesem Zusammenhang nicht zu vernachlässigen.

Nutzen

Und endlich: der Nutzen!

Damit ist die «Haben»-Seite der Buchhaltung eröffnet (Abb.2). An erster Stelle figuriert die Produktivitätserhöhung durch Labor-Automation, d.h. die Erhöhung der Anzahl analysierter Proben mit gleichem oder sogar kleinerem Einsatz von Personal und Instrumenten⁴. Vorwiegend wird das erreicht durch bessere Instrumentenausnutzung, indem manuelle Auswertung und Protokollierung dahinfallen. Unmittelbar nach Schluß des Instrumentenlaufs ist der Rechner bereit für den nächsten «Run»; Warte- oder Stillstandszeiten gibt es kaum.

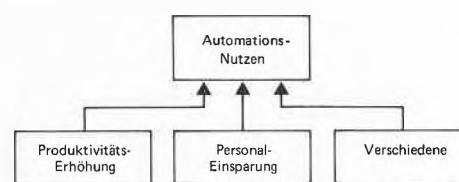


Abb. 2 Nutzen der Laborautomation

Dadurch, daß das Instrument, das mit einem Rechner verbunden ist, meist unbeaufsichtigt bleiben kann, ist die Möglichkeit zu überlappenden manuellen Verrichtungen gegeben. Dies ist beim konventionellen Laborbetrieb schwierig, wie folgende zwei Beispiele zeigen:

- Bei einem konventionellen Breitband-NMR-Spektrometer müssen an gewissen Stellen eines Magnetfeld-Sweeps Feld-Eichmarken angebracht werden, wenn eine hohe Genauigkeit der Feldbestimmung erwünscht ist.
- Bei der Gaschromatographie muß die Abschwächung (Attenuation) während des Runs umgeschaltet und die Stelle auf dem Schreiber genau bezeichnet werden.

Das mit dem Rechner automatisierte Labor kann das Personal von der dauernden Überwachung entlasten. Eine graphische Darstellung der Verhältnisse (vgl. Abb. 3) spricht für sich selbst.

Eine weitere Produktivitätssteigerung, die selten beziffert wird, ergibt sich aus der lückenlosen Überwachung der Instrumente durch den Computer. Dadurch können Alterungserscheinungen (z. B. GC-Säulen) frühzeitig erkannt und Instrumentenausfälle abgewendet werden. Zugleich erhält man Planungsunterlagen für die vorbeugende Wartung, ohne daß irgendwelche zusätzlichen Personalaufwendungen nötig wären.

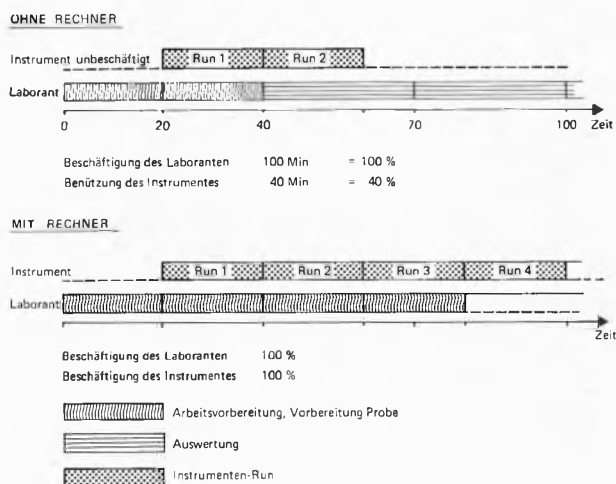


Abb. 3 Erhöhung Produktivität

Sind auch Personaleinsparungen gefragt?

Ein besonderes Kapitel bilden die sogenannten Personaleinsparungen, die oft zu Mißverständnissen führen. Letztlich geht es ja nicht um die Beseitigung von Arbeitsplätzen, sondern um die Vermeidung von Engpässen. Was geschieht, wenn sich die unbehandelten Proben am Eingang zum Labor stauen? Man greift zur Stichprobenmethode, mit allen Nachteilen, die sich bezüglich Genauigkeit und Statistik daraus ergeben. Anders im Fall der Automation: Nunmehr lassen sich z. B. verschiedene Produktionslose, aber auch Gewässer und anderes mehr

mit den vorhandenen personellen und materiellen Mitteln nahezu lückenlos überwachen. Denken wir an das Gebiet der Heilmittelherstellung oder ähnlich heikle Aufgaben, so leuchtet ein, daß der Computer vielfach die einzig mögliche Alternative darstellt. Ein letzter Gesichtspunkt betrifft Routineaufgaben, etwa Vermessung von Flächen. Ist es wirklich zumutbar, qualifiziertes Labor-Personal damit noch länger zu beschäftigen? Die Automation im Labor ist also keineswegs ein sozialer Unsicherheitsfaktor; sie wertet Arbeitsplätze vielmehr auf und ermöglicht vernünftige Resultate in vernünftiger Frist.

Ein kleines Zahlenbeispiel möge die Personalsituation in zeitlicher Hinsicht erläutern; es ist einem technisch eher einfachen Automationssystem entnommen.

Ohne Rechner

Auswertung	10 min/Run
Protokollierung	5
Befundredaktion inkl. Vergleich mit früheren Resultaten	10
Ablage	5
Instrumentenüberwachung (Attenuator usw.)	5
Total	35 min/Run

Mit Rechner (einfaches Automationssystem)

Kontrolle Resultat (Plausibilität)	5 min/Run
Befundredaktion	10
Ablage	5
Total	20 min/Run

Einsparung	15 min/Run
bei 32 Runs/Tag	480 min/Tag
d. h. Einsparung total	8 Std./Tag

Die Praxis wird womöglich Rationalisierungseffekte zeitigen, die über dieses Zahlenbeispiel noch hinausgehen, indem sich die Befunde maschinell auch mit früheren Resultaten vergleichen lassen, mit anderen Analysemethoden verbunden werden können und schließlich automatisch in maschinenlesbarer Form auf Magnetband gespeichert sind – alles ohne jeden manuellen Eingriff.

Die gewonnene Arbeitszeit ist sinnvollerweise zu verwenden für

- die Entwicklung neuer Methoden,
- die Optimierung bestehender Methoden,
- die Vorbereitung der Proben,
- die Interpretation von Versuchsergebnissen,

mit dem Gesamtergebnis, daß die Qualität der Laborarbeit steigt.

Unwägbare Vorteile

In jedem Automationsprojekt kommt der Punkt, da vom nicht meßbaren Zusatznutzen gesprochen wird. Auch im Fall der Labor-Automation ist das Phänomen nicht un-

bekannt. Eine Reihe möglichst sachlicher Stichworte mag hier genügen. Wir erkennen:

- Subjektive Fehlerquellen werden ausgeschaltet durch Vereinheitlichung der Datenerfassung und Datenauswertung.
- Die Qualität der Auswertungen ist gleichbleibend gewährleistet. Der Computer kennt keinen «Montagmorgen».
- Die Genauigkeit der Auswertungen wird erhöht, die Möglichkeiten der Instrumente werden voll ausgeschöpft.
- Fehlerquellen technischer Natur werden rasch erkannt, analysiert und angezeigt.
- Die Verwaltungsarbeit des Labors (z.B. Probenannahme, -identifikation, Befundredaktion), etwas besonders Unbeliebtes, wird dem Personal weitgehend abgenommen.
- Statistiken werden ohne ins Gewicht fallende Aufwendungen gleichsam nebenher erzeugt oder erweitert. Das dient der Wissenschaft, aber auch der Unternehmensführung, z.B. der Früherkennung unerwünschter Trends in der Fabrikation.

Aber noch ist die Liste der «Zusatznutzen»-Effekte nicht vollständig. Einige weitere Erscheinungen:

- Resultate mehrerer Analysenmethoden an der gleichen Probe können ohne Mühe automatisch auf einem Auswertungsbogen zusammengezogen werden, wie Abb. 4 schematisch zeigt.

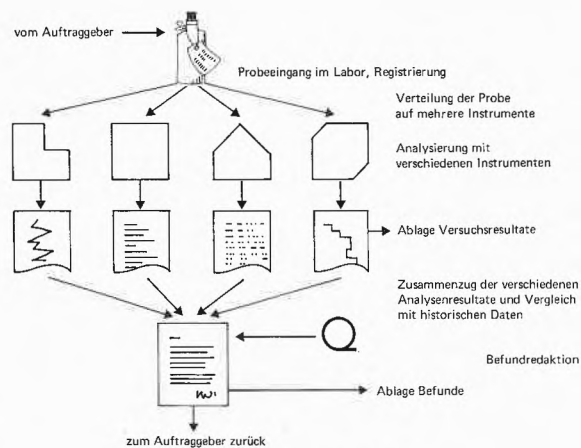


Abb. 4 Administrative Aufgaben im Laboratorium

- Sind die Ergebnisse einmal im System gespeichert, so können sie leicht in ein Produktionsplanungs-, Produktionssteuerungs- oder Management-Informationssystem eingespielt werden.
- Der vorhandene Rechner steht für Aufgaben jenseits der eigentlichen Labor-Automation zur Verfügung, etwa für Programmentwicklung, für Spektrensimulation, für File-Search u. dgl.
- In vielen Fällen ist eine Verminderung der pro Instrument benötigten Laborbodenfläche möglich. Zu denken wäre an kompaktere Aufstellung der Instrumente und Eliminierung von Beobachtungsplätzen.
- Die Beschleunigung des Probendurchlaufs ermöglicht besseren Service gegenüber dem Kunden, im Spitallabor auch raschere Signalisierung von Ausnahmezuständen.
- Durch bessere Ausnutzung kann die Anschaffung zusätzlicher Instrumente hinausgeschoben oder sogar vermieden werden.
- Verschärfte gesetzliche Bestimmungen (vornehmlich im Heilmittelsektor) und damit gesteigerter Arbeitsaufwand können aufgefangen werden.

Sind die Zweifler überzeugt?

Nach dem Gesagten besteht wohl kein Zweifel mehr, daß sich die Automation mittels Rechnern im Laboratorium lohnt – vorausgesetzt, sie ist richtig konzipiert, nüchtern kalkuliert, vom Hersteller ehrlich offeriert und vom Anwender sinnvoll interpretiert. Ungenügend berücksichtigte Randbedingungen können den Gesamtnutzen – im Vergleich zum Aufwand – in Frage stellen. Umgekehrt aber überwiegen die Vorteile bei weitem, wenn das nötige Einfühlungsvermögen bei allen Partnern vorhanden ist und wenn langfristig geplant wird.

Literatur

- 1 P. Büttner, Computer im Laboratorium: Probleme und Lösungen, *Chimia* 28 (1974) 139–45 (Separata durch den Verfasser).
- 2 P. Büttner und A. Chaoui, Hierarchische Computersysteme, *Techn. Rdsch.* 43 (1972) (Separata durch die Verfasser).
- 3 W. D. Williams, Costing Computer Control, *Control Engng.* 1974 (Nov.) 48–50.
- 4 H. Cole, System/7 in a hierarchical laboratory automation system, *IBM Syst. J.* 13 (1974) 4, 307–24.

Führungsdaten für ein mittelgroßes Chemieunternehmen



Von B. A. Göbel*

Die Reichhold Chemie AG in Hausen bei Brugg stellt mit etwa 160 Mitarbeitern verschiedene chemische Produkte wie Weichmacher, Kunstharze, Dispersionen, Polyesterharze und Kernsandbinder her.

Die seit 1938 als chemische Fabrik existierende Firma installierte im Juli 1971 einen Philips Office-Computer P 353 mit Lochkartenleser und Lochkartenstanzer. Der Magnetkonten-Computer hat einen Kernspeicher von 1000 Worten zu 16 Stellen zu 4 bit. Hauptarbeitsgebiete des Computers sind Fakturierung, Finanzbuchhaltung, Lohn, Nachkalkulation und Statistik.

Der Chefbuchhalter der Firma Reichhold Chemie AG gibt heute die Fakten an, die *a priori* zur Anschaffung des Office-Computers geführt haben:

1. Die vorhandenen Verkaufsstatistiken reichten in ihrer Aussagefähigkeit nicht aus, um als Führungsdaten zu dienen (eine Verkaufssteuerung über die Verkaufsstatistik war ohne den Computer nur mit großem manuellen Arbeitsaufwand möglich).
2. Die Lagerbuchhaltung wurde manuell abgewickelt. Dies war sehr arbeitsaufwendig und langsam.
3. Bei den investitionsintensiven Produktionsanlagen der chemischen Industrie ist eine möglichst genaue Nachkalkulation von größter Bedeutung. Die vorher praktizierte manuelle Nachkalkulation erwies sich langfristig als zu arbeitsaufwendig.

Ziel der Umstellung auf den Philips Office-Computer war es also, kurzfristig diese beiden Punkte zu verbessern und graduell alle Arbeitsbereiche der Buchhaltung in das Computersystem zu integrieren.

Fakturierung

Die Fakturierung ist eine Magnetkontenapplikation, bei der auf Grund von Bestellformularen die Daten direkt über die Tastatur in den Philips Office-Computer ein-

* Bernd A. Göbel
Leiter Computer Marketing und Public Relations
Philips AG Electrológica
CH-8027 Zürich

gegeben werden. Die Bedienungskraft steckt zunächst auf der rechten Seite das Debitoren-Magnetkonto ein, während im linken Einzugsschacht des Computers das Rechnungsformular bedruckt wird. Nachdem die Debitoren-Magnetkontokarte automatisch wieder ausgegeben worden ist, wird das Artikelkonto eingezogen, der Artikel wird ausgetragen und die Fakturazeile geschrieben.

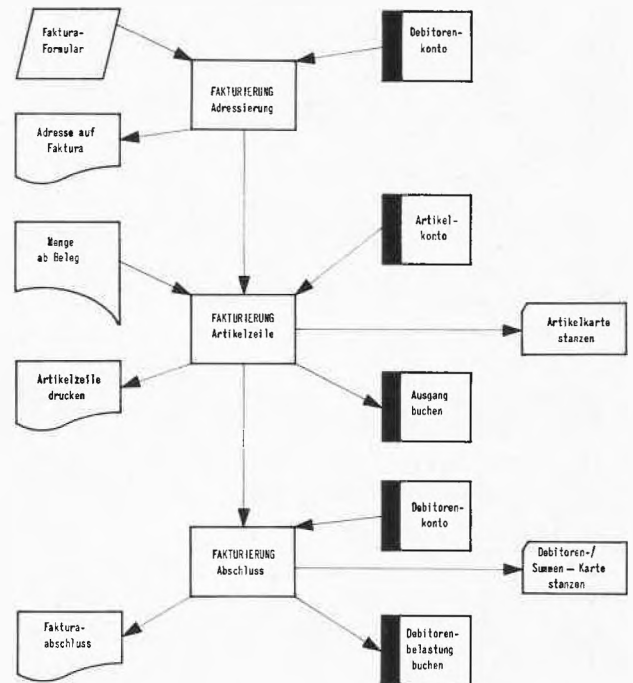


Abb.1. Ablauf der Fakturierung

Gleichzeitig wird für jede Zeile der Faktura (meistens ein Artikel) eine Lochkarte für die spätere Statistikauswertung erstellt. Anschließend wird das Debitorenkonto wieder eingeführt, mit dem Betrag der Rechnung belastet und die gesamte Rechnung mit dem Abschluß ausgedruckt. Auch vom Rechnungsabschluß, dem Total der Faktura, wird eine Lochkarte für die Kundenstatistik erstellt. Dieser integrierte Arbeitsablauf stellt eine äußerst zweckmäßige Verarbeitung von nur einmal erfaßten Daten dar. Es wird nicht nur fakturiert, sondern auch eine Belastung des Debitoren- und Artikelkontos vorgenommen. Gleichzeitig werden die entsprechenden Lochkarten für die automatische, spätere Auswertung der Statistiken erstellt. Dieses Beispiel zeigt deutlich, daß es mit Anlagen der Mittleren Datentechnik möglich ist, das Problem der Datenerfassung im chemischen Betrieb mit relativ geringem Arbeitsaufwand zu lösen.

Kundenstatistik

Vierteljährlich werden in einer Kundenstatistik die Lieferungen an die rund 2500 Kunden nach Wert und Menge mit den entsprechenden Zahlen des Vorjahres verglichen. Die Quartalsergebnisse werden kumuliert und die Ab-

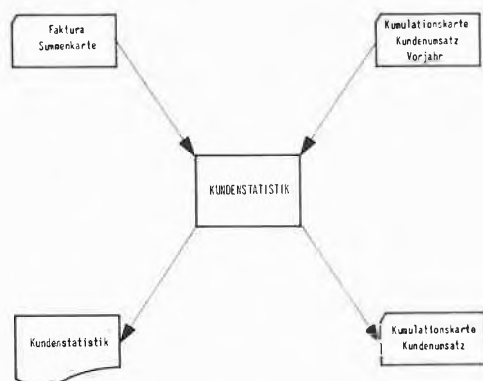


Abb. 2. Ablauf der Kundenstatistik

weichung gegenüber dem Vorjahr in Kilogramm (Menge) und in Franken (Wert) ausgedrückt. Die zur Erstellung der Statistik erforderlichen Daten werden während der Fakturierung gewonnen. Insgesamt sind für diese Statistik drei unterschiedliche Lochkarten erforderlich:

1. Die Faktura-Summenkarte, die neben Kundennummer und Adresse auch den Umsatz enthält.
2. Die Quartalskarte mit den Werten des Vorjahres.
3. Die Quartalskarte mit den Werten des laufenden Jahres.

Die Auswertung und Verarbeitung dieser Lochkarten erfolgt sehr schnell. Der Lochkartenleser, dem die Karten zugeführt werden, liest etwa 300 Karten pro Minute. Die Aufnahme von 100 Kunden in die Statistik benötigt folglich etwa eine Minute. Bei der Verkaufsstatistik ist weiter zu beachten, daß ein unteres Limit gesetzt werden kann. Der Ausdruck beschränkt sich dann auf Werte, die oberhalb dieses angegebenen Limits liegen. Außerdem wird bei jedem Kunden der prozentuale Anteil am Gesamtumsatz errechnet.

Artikelstatistik

Neben einer detaillierten Kundenstatistik, aus der das Management wertvolle Informationen über die Kundenstruktur und die eigene Verkaufsorganisation gewinnen kann, ist auch die Artikelstatistik als ausgesprochenes Führungsinstrument anzusehen. Eine sinnvoll, präzise und aktuell erstellte Artikelstatistik erleichtert den für eine erfolgreiche Produktpolitik erforderlichen Entscheidungsprozeß. Sie sagt aus, welche Produkte ihren Umsatzhöhepunkt bereits überschritten haben, welche eine degressive oder eine progressive Tendenz aufweisen. Das Sortiment der Firma Reichhold Chemie AG umfaßt rund 1000 Artikel. In der vom Philips Office-Computer erstellten Statistik sind sie in Gruppen, Untergruppen und Einzelartikel aufgegliedert. Die monatlich kumulativ erstellte Statistik wird automatisch ausgedruckt. Sie gibt den Umsatz jedes einzelnen Produktes wertmäßig und mengenmäßig (in Franken und Kilogramm) an. Ausgedruckt wird der kumulative Wert für das laufende Jahr, die Abweichung von der Vergleichsperiode des Vorjahres und der Bruttogewinn für jedes einzelne Pro-

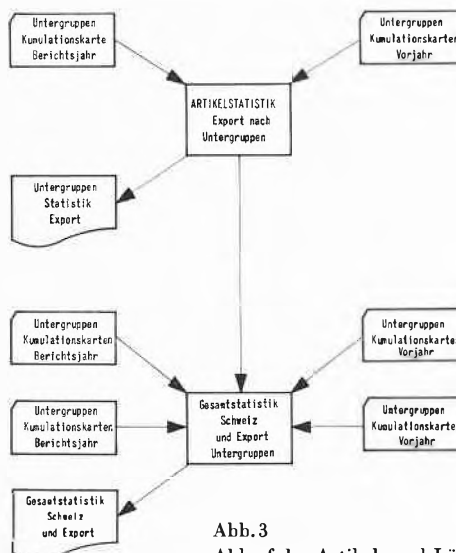


Abb. 3. Ablauf der Artikel- und Länderstatistik

dukt in Prozent und Franken. Außerdem wird der prozentuale Anteil des Umsatzes für jedes Produkt innerhalb einer Gruppe bzw. Untergruppe ermittelt. Bei der Ermittlung des Bruttogewinns sind die Produktionsgemeinkosten mit berücksichtigt, während die Verkaufs- und Verwaltungsgemeinkosten nicht mit in die Berechnung einbezogen werden.

Länderstatistik

Bei einem Exportanteil von rund 50% des Gesamtumsatzes kommt der ständigen Überwachung der Vertriebs-Aktivitäten in den einzelnen Ländern eine große Bedeutung zu. Der Philips Office-Computer bedient sich bei der Erstellung der Länderstatistik, die nach Ländern und Produktgruppen gegliedert ist, der bei der Fakturierung anfallenden Daten, die auf Lochkarten vorliegen. Anschließend wird das Programm eingelesen, die Lochkarten eingelegt, und der Computer druckt vollautomatisch die Länderstatistik. Für die rund 30 Exportländer werden, wie bei der Artikelstatistik, Wert und Menge der einzelnen Untergruppen kumulativ angegeben und mit der Vergleichsperiode des Vorjahres verglichen. Da die Statistik monatlich erstellt wird, können Veränderungen auf den Exportmärkten sehr schnell festgestellt werden.

Nachkalkulation

Um ein Produkt herzustellen, wird in der Produktion durchschnittlich ein Arbeitstag benötigt. Nach Abschluß des Herstellungsvorganges erhält die Buchhaltung von der Fabrik folgende Werte für die Nachkalkulation:

1. Die Menge der benötigten Rohstoffe für die Produktion eines Artikels.
2. Die Menge des produzierten Endproduktes.
3. Die effektive Fabrikationszeit des Herstellungsvorganges.

Auf Grund verschiedener Zuschlagssätze, die die Kosten pro Stunde an der jeweiligen Produktionsanlage aus-

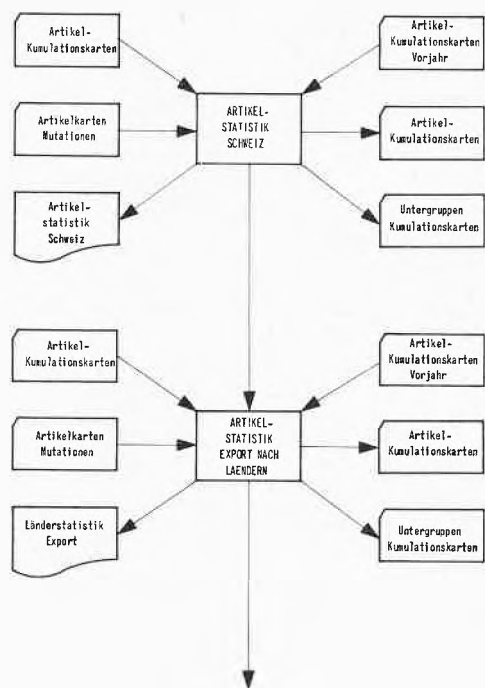


Abb. 3 a. Ablauf der Artikel- und Länderstatistik

weisen und in umfangreichen Tabellen vorliegen, und aus den von der Produktion erstellten Unterlagen werden die Produktionskosten vom Computer errechnet. Rohstoffkosten zuzüglich Fabrikationskosten ergeben die Produktionskosten. Das Formular für die Nachkalkulation wird während der normalen Lagerbuchhaltung (wie eine Faktura) automatisch ausgedruckt. In einem Arbeitsgang erfolgt also die Kontrolle der Lagerbuchhaltung und die Nachkalkulation. Bei der Lagerbuchhaltung wird eine Differenzierung in ein Roh- und Fertigproduktlager vorgenommen. Abschließend werden die kalkulierten Produktionskosten mit den Vergleichswerten des Vormonats vom Philips Office-Computer verglichen und ausgedruckt. Als Vergleichseinheit dient der Preis für 100 kg.

Gehälter

Bei den monatlich zu erstellenden Lohn- und Gehaltsabrechnungen besteht für jeden Mitarbeiter ein Magnetkonto. Die variablen Daten werden über die Tastatur

eingetragen. Der Computer druckt dann die Banküberweisungsliste automatisch auf einem Endlosformular aus. Auch die Gehalts- bzw. Lohnabrechnung für den einzelnen Mitarbeiter schreibt der Philips Office-Computer im gleichen Arbeitsgang. Bei den etwa 160 Mitarbeitern resultierte aus der Einführung der Lohn- und Gehaltsabrechnung per Computer eine große Zeiterparnis des Buchhaltungspersonals.

Finanzbuchhaltung

Die Finanzbuchhaltung, die sich von anderen Betrieben nur unwesentlich unterscheidet, wird ebenfalls mit dem Philips Office-Computer bearbeitet. Sie ist in

- Hauptbuch
- Kreditoren und
- Anlagebuchhaltung

aufgegliedert. Es wird mit 50 Kostenstellen gearbeitet.

Lagerbuchhaltung

Sobald der festgelegte Mindestbestand eines Artikels im Lager erreicht ist, wird in einer täglich zu absolvierenden Computer-Routine automatisch die Meldung auf eine Lochkarte abgestanzt. Anschließend werden die Lochkarten wieder eingelesen, und auf einer Liste wird der Einkaufsabteilung mitgeteilt, welche Produkte die festgelegten Mindeststückzahlen erreicht oder unterschritten haben.

Zusammenfassung

Im Sommer dieses Jahres wird der Philips Office-Computer vier Jahre im Einsatz sein. Heute kann festgestellt werden, daß der Computereinsatz die in ihn gesetzten Ziele vollauf erfüllt hat. Daß eine integrierte Lösung dieser Größenordnung mit einem Computer der Mittleren Datentechnik und auf Magnetkonten- und Lochkartenbasis so effizient gelöst werden konnte, ist wesentlich auf die gute Zusammenarbeit des Computerherstellers mit der Firma Reichhold Chemie AG zurückzuführen. Der Einsatz des Philips Office-Computers wurde sorgfältig geplant und in sinnvollen Schritten durchgeführt. Computer der Mittleren Datentechnik stellen in vielen Anwendungsbereichen eben tatsächlich den goldenen Mittelweg dar.

Wirtschaft

Die schweizerische chemische Industrie und ihre Beziehungen zur Dritten Welt

Der universelle Charakter dieses Industriezweiges bringt es mit sich, daß die Schweizer Chemie auch Kontakte zur Dritten Welt unterhält und demzufolge mit den spezifischen Problemen dieser Staaten konfrontiert wird. Das größte unserer Basler Chemieunternehmen, CIBA-GEIGY, fand es denn auch am Platze, ihre Stellungnahme zu dieser besonders gelagerten Politik zu umschreiben: das in diesem Zusammenhang veröffentlichte

Dokument scheint uns von allgemeinem Interesse zu sein, behandelt und beantwortet es doch die wesentlichsten Fragen auf unmißverständliche Weise:

Unternehmensgrundsatz

In unseren Unternehmensgrundsätzen erklären wir uns bereit, im Rahmen unserer weltweiten Tätigkeit «die besonderen Verhältnisse der Entwicklungsländer zu be-

rücksichtigen und in diesen auch größere Risiken in Kauf zu nehmen».

Diesen Grundsatz wollen wir unter Beachtung folgender Prinzipien verwirklichen:

1. Wir wollen auch in Zukunft als erwünschter Partner aktiv an der Erschließung des wirtschaftlichen Potentials der Entwicklungsländer mitwirken.

Den Anforderungen, die aus dieser Partnerschaft erwachsen, werden wir gerecht

– durch Erbringen entwicklungsrelevanter Leistungen im Rahmen unserer normalen Geschäftstätigkeit. Dabei streben wir ein ausgewogenes Nutzen/Kosten-Verhältnis zwischen den betreffenden Ländern und CIBA-GEIGY an;

– durch Erbringen von Entwicklungshilfeleistungen, die nicht im Zusammenhang mit unserer Geschäftstätigkeit stehen.

2. Beide Arten von Leistungen können im Prinzip in allen Ländern der Dritten Welt erbracht werden, doch werden unter Berücksichtigung

– der politischen und ökonomischen Entwicklungsmöglichkeiten der einzelnen Kontinente und Länder,
– des Zeithorizontes der angestrebten Maßnahmen und
– divisionaler Aspekte,

Schwerpunkte gesetzt.

Entwicklungsrelevante Leistungen

1. Im Rahmen unserer normalen Geschäftstätigkeit können wir auf Grund der spezifischen Struktur des CIBA-GEIGY-Konzerns je nach den konkreten Gegebenheiten im Landwirtschafts-, Gesundheits- und Industriesektor entwicklungsrelevante Leistungen erbringen durch:

– Erhöhung der Produktivität der Landwirtschaft und damit Verbesserung der Ernährungslage.

Damit leisten wir auch einen Beitrag zur Verbesserung der Devisenlage, da diese Länder weniger landwirtschaftliche Produkte importieren müssen oder solche Produkte sogar exportieren können.

– Förderung von Programmen zur Geburtenkontrolle, soweit dies von den Regierungen der einzelnen Länder gewünscht wird, und allenfalls Mitwirkung bei derartigen Projekten.

– Maßnahmen zur Verbesserung von Gesundheit und Hygiene und damit Erhöhung der Arbeitsproduktivität durch Förderung und Unterstützung von Programmen zur Bekämpfung von Krankheiten wie Malaria, Bilharziose, Tuberkulose usw.

– Entwicklung von Produkten, die den besonderen Bedürfnissen der Entwicklungsländer entsprechen.

– Mitwirkung bei der Industrialisierung der Entwicklungsländer, wobei das zu vermittelnde und zur Anwendung gelangende Know-how den Bedingungen der Entwicklungsländer angepaßt sein soll.

– Intensivierung der Ausbildungsaktivitäten und Vermittlung von relevantem technischem und administrativem Know-how.

2. Bei der Strukturierung unserer Konzernorganisation in der Dritten Welt wird den unterschiedlichen Gegebenheiten in den einzelnen Ländern Rechnung getragen. In diesem Zusammenhang ist insbesondere jeweils abzuklären, ob der Markt mit einer eigenen Konzerngesellschaft, einem technischen Beratungsbüro oder einem oder mehreren Agenten zu bearbeiten ist. Hier kann divisional verschieden vorgegangen werden.

Bei der Bedrohung unseres Eigentums sind von Fall zu Fall die sich uns anbietenden Möglichkeiten zur Weiterführung des Geschäfts zu prüfen.

3. Wir wollen uns durch kurzfristige Rückschläge nicht entmutigen lassen, sondern das Geschäft mit den Entwicklungsländern fördern, damit wir langfristig am Marktpotential dieser Länder teilhaben können. Daraus resultiert, daß wir eine gesunde, auf lange Sicht ausgerichtete Ertragsgestaltung anstreben.

Entwicklungshilfe

Über diese Beiträge im Rahmen unserer Geschäftstätigkeit hinaus leisten wir davon unabhängig Entwicklungshilfe durch Bereitstellung von Mitteln aus unserem Gewinn. Diese Hilfe soll in erster Linie den ärmsten Ländern der Dritten Welt, d. h. den Ländern ohne eigene Rohstoffe, zugute kommen. Des weiteren delegieren wir Fachleute in die Organe der technischen Zusammenarbeit des Bundes und von internationalen Organisationen.

Infochemie

Kernenergie-Streiflichter

Atomwirtschaft

Zum Bau von «schwimmenden» Kernkraftwerken auf künstlichen Plattformen gründeten im Juli 1972 die Firmen Tenneco und Westinghouse gemeinsam das Unternehmen «Offshore Power Systems» (OPS). Zunehmende Knappheit von möglichen Festlandstandorten und heftige Opposition gegen viele davon schienen

dem neuen Unternehmen eine rosige Zukunft zu sichern. Vor Bauaufnahme für die Fabrikationsanlagen in Jacksonville, Fla., rechnete man mit 8 bis 12 Aufträgen, von denen schlußendlich jedoch nur vier Bestellungen durch die Public Service Electric & Gas Co. (New Jersey) getätigt wurden. Finanzknappheit der Elektrizitätsgesellschaft zwang nun Ende 1974 auch diese verbliebenen vier Orders für 5 bis 7 Jahre auf die Wartebank. Dieser

Entscheid zwang die OPS, ihren Mitarbeiterbestand von 700 auf 280 Personen zu verringern und die Erstellung ihrer Produktionsanlagen in Jacksonville vorerst einzufrieren. Kürzlich nun entschied sich Tenneco, aus der OPS auszuschneiden. Trotz ihrem alles andere denn rosigen Geschäftsergebnis für 1974 hat sich Westinghouse offenbar zur schwierigen Aufgabe entschieden, die OPS nicht aufzugeben und wenigstens vorerst das ganze Unternehmen allein weiterzutragen.

Kernkraftwerke

In England ist nun ein erster Schritt auf dem langen Wege zur Realisierung des britischen Mini-SGHWR-Programmes (Steam Generated Heavy Water Reactor) von 4000 MW getan, in dem die Regierung jetzt die Standorte offiziell bekanntgegeben hat. Vier SGHWR-Einheiten von je 600 MW sollen für das Central Electricity Generating Board (CEGB) in Sizewell (Suffolk) gebaut werden und zwei weitere 660-MW-Blöcke für das South of Scotland Electricity Board (SSEB) bei Torness im südöstlichen Schottland. Noch gibt es aber keine Anzeichen dafür, daß die beiden Elektrizitätsbehörden diese Aufträge demnächst plazieren werden. Die mangelnden Fortschritte bezüglich der Erarbeitung von hauptsächlich Auslegungsschwerpunkten der SGHWRs sollen anlässlich einer von Energieminister Eric Varley für Frühjahr 1975 vorgesehenen Gipfelkonferenz der nuklearen Führungspersönlichkeiten den erforderlichen Auftrieb erhalten.

Inzwischen erlitt das unglückliche Bauprogramm der Fortgeschrittenen Gasgekühlten Reaktoren (AGR) einen weiteren Rückschlag. Verursacht durch Vibrationsprobleme an Gasflußreglern mußten die Inbetriebnahmearbeiten am Kernkraftwerk Hinkley Point B unterbrochen werden. Dies führt zu einer weiteren Verzögerung, nachdem diese Anlage im nächsten Winter, mit drei Jahren Verspätung auf die ursprüngliche Marschtabelle, als erstes von 10 AGR-Kraftwerken den kommerziellen Betrieb hätte aufnehmen sollen.

Einem ehrgeizigen Nuklearprogramm das die Erstellung von 25 zusätzlichen Kernkraftwerken bis Ende 1984 vorsieht, hat die spanische Regierung zugestimmt. Gegenwärtig bereits im Bau stehen sieben Einheiten und drei Anlagen sind im Betrieb. Mit den 25 zusätzlichen Blöcken würde Spanien 1984 über eine installierte nukleare Kapazität von 33 000 MW verfügen, womit 1985 24 % des spanischen Energiebedarfes gedeckt werden sollen. Baubewilligungen für 5 Kernkraftwerke von zusammen 7900 MW sollen im Laufe des Monats März 1975, die restlichen während den Jahren 1976/77 erteilt werden.

Kernbrennstoffe

Weltweite Diskussionen und Hoffnungen auf eine bedeutende Senkung der gegenwärtigen Kernbrennstoffkosten weckten Berichte über die erstmalige erfolgreiche Trennung von Uranisotopen durch Laserstrahlen. Diese

erfolgt durch Anregung von ausgesuchten Atomen und Molekülen mit Laserstrahlung und anschließende magnetische oder chemische Abtrennung der angeregten Isotopen. Gegenwärtig findet die Uranisotopentrennung nach dem Laserverfahren weltweit größte Aufmerksamkeit. In den USA, in der UdSSR, in Frankreich, Großbritannien, in der BRD und in Israel wird intensiv an diesem Verfahren gearbeitet. Obwohl die Aussichten für eine großtechnische Laseranreicherung gegenwärtig noch kaum abzuschätzen sind, könnte dieser Prozeß auf die Anreicherungskosten und somit auf den gesamten nuklearen Brennstoffzyklus beträchtliche Auswirkungen haben. Der Energiebedarf für die Urananreicherung würde sich anscheinend gegenüber demjenigen gegenwärtiger Diffusionsanlagen um den Faktor 25 senken, bedeutende Senkungen der Investitionskosten für Anreicherungsanlagen wären möglich und das vorhandene Uran ließe sich um mindestens eine Zehnerpotenz weiter anreichern, als dies Diffusions- und Zentrifugenanlagen nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten zulassen.

Japan hat beschlossen, die Extraktion von Uran aus dem Meerwasser voranzutreiben. Nachdem das japanische Central Research Institute of Electric Power Industry Gesteuerungskosten von US-\$ 50 bis 60 je lb extraktiertes Uran beim Geldwert von 1970 errechnet hatte, wurden zwei entsprechende Projekte in die Programme der Energieagentur des Handels- und Industrieministeriums (MITI) aufgenommen. Für beide dieser Verfahren, von denen noch keine genaueren technischen Angaben vorliegen, ist bis 1980 der praktische Betrieb einer Modellanlage vorgesehen. Die kommerzielle Produktion soll mit beiden Anlagen 1990 aufgenommen werden. Geplant ist für dann die Gewinnung von ungefähr 3400 Tonnen U_3O_8 , was etwa 15 % des für 1990 erwarteten japanischen Bedarfes decken könnte.

Fusion

Ein erster Schritt zu einem experimentellen Fusionsreaktor wurde in den USA getan. Das gemeinsame Forschungsinstitut der amerikanischen Elektrizitätswirtschaft EPRI (Electric Power Research Institute) wird ein Projekt der General Atomic im Werte von \$ 1 Million finanzieren, welches die Auslegung eines ersten experimentellen Fusionsleistungsreaktors vorsieht. Ein solcher Reaktor wäre die Vorstufe zu einer Demonstrationsanlage, wie sie Optimisten für das Jahr 2000 erwarten. Mit dieser Auslegungsstudie wird ein Schritt von der Laborforschung in Richtung auf die eventuelle praktische Realisierung der Kernfusion getan. Ebenfalls bei General Atomics wird mit Unterstützung der ERDA (Energy Research & Development Administration) die Forschungseinrichtung Doublet 111 (Kosten 26 Millionen US-\$) gebaut. Von dieser Anlage wird angenommen, daß sie die wissenschaftliche Durchführbarkeit der kontrollierten Kernfusion demonstrieren wird.

Andreas C. Mey

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Dr. Martin Brügger, Zelgweg 5, 3047 Bremgarten
 Heinz Schmid, cand. chem. TW, Dietlistraße 26, 9000 St. Gallen
 Dr. Bernhard Zimmerli, Birenweg 80, 3322 Mattstetten

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

Chronik

Professor Dr. Charles Gränacher 80 Jahre

Daß das Niveau der technischen und wissenschaftlichen Chemie in unserem Lande den weltweit anerkannten hohen Stand erreichen konnte, verdanken wir speziell in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts einer Reihe hervorragender Männer, die in Hochschule und Industrie diesen Standard begründet haben. Zu diesen Persönlichkeiten gehören, um nur einige zu nennen, so bekannte Namen wie Werner, Karrer, Ruzicka, Reichstein, Willstätter, Wieland, Staudinger, Engi, Stoll, Miescher, Isler und auch Charles Gränacher, der am 14. April 1975 das 80. Lebensjahr erreicht. Unser Jubilar hat an beiden Stellen, der Hochschule und der Industrie maßgebliche Impulse zu grundlegenden Arbeiten gegeben und diese zum Teil in einer großen Zahl eigener Publikationen niedergelegt. Auf diese Arbeiten und auf die berufliche Karriere innerhalb der CIBA wurde in dieser Zeitschrift anlässlich des 70. Geburtstages ausführlich eingegangen*. Es soll demnach lediglich darauf hingewiesen werden, daß die speziellen Verdienste sicherlich auf der einen Seite in der Einführung der mikroanalytischen Methode in der Schweiz zu suchen sind und in der Monographie über die Konstitutionsaufklärung der Proteine, die 1929 im *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden* von Abderhalden erschienen ist, andererseits in der Motivation, experimentelle Arbeiten durchzuführen, die industriell eine große Bedeutung ergaben. Hier sei speziell neben den bekannten Arbeiten über Textilhilfsmittel auf die auf ihn zurückführende Aufnahme der neuen Arbeitsrichtung Schädlingsbekämpfung mit Insektiziden und Fungiziden hingewiesen, die zu Produkten führte, die heute noch kommerzielles Interesse finden.

Neben seinem bekannten industriellen Werdegang war Charles Gränacher Mitglied verschiedener Kommissionen: Atomkommission in Bern, Delegierter der Schweiz in der Eurochemie in Mol (Belgien), Präsident des Industrieausschusses des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung Würenlingen, Präsident der Basler Stiftung zur Förderung von Entwicklungsländern (Ifakara) und weiterhin Präsident des Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie für Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie. Neben all diesen vielfältigen Verpflichtungen war jedoch stets die experimentelle Chemie als eine echte Kunst ein spezielles Anliegen des Jubilars.

Ein Rückblick über ein erfülltes Leben, der nur auf die beruflichen und wissenschaftlichen Erfolge eines Jubilars eingeht, wäre speziell in unserem Falle gänzlich unvollständig, da hohe menschliche Qualitäten und anderweitige vielfältige Interessen unserem Jubilar eigen sind. Er hatte stets ein ausgezeichnetes enges Verhältnis mit seinen Mitarbeitern, die er in menschlicher und beruflicher Weise förderte. Seine lebenswerten außerberuflichen Interessen, insbesondere seine Freude an Blumen und sein enger Kontakt mit Familie und persönlichen Freunden, runden das Bild seiner Persönlichkeit ab.

H. Batzer

* Siehe *Chimia* April 1965.

Ehrungen

Otto-Naegeli-Preis 1975. Der mit 100 000 Franken dotierte Otto-Naegeli-Preis ist Prof. Dr. Max M. Burger, ordentlicher Professor für Biochemie an der Universität Basel und Vorsitzender des Biozentrums Basel, zugesprochen worden. Als einer der ersten Forscher hat Professor Burger die Bedeutung der Zusammenhänge zwischen dem Geschehen im Zellinnern und an der Oberfläche erkannt und Methoden erarbeitet, die erlauben, kleinste Veränderungen in der Oberflächenstruktur zu verfolgen. Die Resultate daraus sind auch für die Krebsforschung von größtem Interesse. Der Otto-Naegeli-Preis wurde zum 14. Male verliehen und stellt die bedeutendste schweizerische Auszeichnung auf dem Gebiet der medizinischen Forschung dar.

Prof. Dr. Leopold Ruzicka, langjähriger Inhaber des Lehrstuhls für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wurde mit dem «Orden von der jugoslawischen Fahne mit goldener Krone» ausgezeichnet. Diese Ehrung wurde ihm in Anerkennung seiner Verdienste um das Ansehen Jugoslawiens im Ausland zuteil.

Ernennungen

Universität Basel. Dr. Christoph Elschenbroich wurde zum Privatdozenten für Chemie ernannt.

Universität Bern. Dr. Hans Koblet, PD für Biochemie an der medizinischen Fakultät wurde zum nebenamtlichen außerordentlichen Professor für Biochemie, speziell Molekularbiologie, ernannt. – Mitwirkung ab 1. April 1975 wurde Prof. Dr. Ernst Steinegger, Ordinarius für Pharmakognosie, vom Regierungsrat als Nachfolger von Prof. Dr. H. Mühlemann zum Direktor des Pharmazeutischen Instituts gewählt. – Prof. Dr. Marcel Solvia, bisher Titularprofessor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wurde zum Ordinarius für galenische Pharmazie ernannt.

Universität de Genève. Assistenz-Professor Jacques Deshusses wurde als außerordentlicher Professor an das Département de Biochimie gewählt.

Université de Lausanne. Prof. Dr. Andr. Girardet hat die Nachfolge von Prof. Dr. Jean-Claude Etter als Direktor des Pharmazeutischen Instituts angetreten.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Die *venia legendi* wurde auf den 1. April 1975 an folgende Herren erteilt: Dr. Hans Walter für das Lehrgebiet Mittelenergie- und Kernphysik, Dr. Ursula Lee-mann für das Lehrgebiet Zytochemie.

Neuer Präsident der Kantonschemiker. Der Verband der Kantons- und Stadtchemiker hat in seiner Sitzung vom Dezember 1974 Dr. H. R. Strauß, Kantonschemiker des Kantons Basel-Stadt, zum Nachfolger von Prof. Dr. E. Baumgartner, Kantonschemiker des Kantons Bern, gewählt.

Rücktritt

Am 31. März 1975 ist Prof. Dr. Kurt Huber, Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Bern, in den Ruhestand getreten. Seine berufliche Tätigkeit wurde anlässlich seines 60. Geburtstages in der *Chimia* gewürdigt (21 [1967] 433).

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 24. April 1975: Prof. Dr. V. Boekelheide (University of Oregon, Eugene, USA), Layered Cyclophanes and Bridged Annulenes. – Prof. Dr. E. F. Cladin (University of Kent,

Canterbury, England), Fast Proton-transfer Reactions in Aprotic Solvents (jeweils um 16.45 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 18. April 1975: Jahresversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Symposium über Bioorganische Chemie (Kursaal Bern). – 2. Mai 1975: Prof. Dr. E. Baumgartner (Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern), Wie gesund sind unsere Lebensmittel? Aktuelle Probleme aus der Lebensmittelkontrolle. – 14. Mai 1975: Prof. Dr. Barry M. Trost (Department of Chemistry, The University of Wisconsin, Madison, USA), Innovation in Organic Synthesis, New Synthetic Methods and Synthetic Problems and their Solutions (mit Ausnahme der Jahresversammlung jeweils um 17.15 Uhr im mittleren Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie, Freiestraße 3).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 29. April 1975: Professeur A. Merbach (Institut de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne), Structure et dynamique moléculaire d'adduits d'halogénures métalliques. – 13. Mai 1975: Professeur F. Stäckli (Institut de chimie physique de l'Université Neuchâtel), Physikalische Adsorption aus der Gasphase; experimentelle und theoretische Betrachtung (jeweils um 17.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg).

4^e Programme post-grade de Génie de l'environnement

Janvier-Décembre 1976

organisé avec le concours de l'Organisation mondiale de la Santé, L'Office fédéral de la Protection de l'environnement, Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux.

Renseignements: Professeur Yves Maystre, Directeur de l'Institut du Génie de l'environnement EPFL, 3, avenue Chandieu, 1006 Lausanne.

Intercolor 76 – eine neue Fachmesse in Basel

In enger Zusammenarbeit zwischen der Genossenschaft Schweizer Mustermesse und der englischen Messeorganisatorin Mack-Brooks Exhibitions Ltd. sind die Vorbereitungen für eine neue Fachmesse, die im September 1976 in Basel erstmals stattfinden soll, aufgenommen worden. Die Messe hat die Technologie der Farbstoffe zum Inhalt, nämlich die industrielle Farbgebung für die verschiedensten Anwendungen wie die Herstellung von Farben und Lacken, Kunststoffen und Gummi, Klebstoffen, Druckfarben für Papier, Textilien und andere Materialien. Das Ausstellungsgut wird sowohl die Werkstoffe als auch die Maschinen, Ausrüstungen und Verfahren umfassen. Die Messe soll von Fachtagungen begleitet sein. MUBA

Ausland

Englisch-deutsche Gemeinschaftstagung «Hochtemperatur-Verfahrenstechnik»

Harrogate (England), 16. bis 18. Juni 1975

Veranstalter: Institution of Chemical Engineers (I. Chem. E.), London VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemie-Ingenieur-Wesen (GVC), Düsseldorf

Folgende Gebiete werden schwerpunktmäßig angesprochen:

- Höchsttemperaturverfahren
- Verbrennung und Pyrolyse
- Gas-/Feststoff-Reaktionen und -Reaktoren
- Chemische Verfahren einschließlich Energieumwandlung
- Geschmolzene Metalle und Schlacken
- Abfallverbrennung

Als Haupt- und Übersichtsvorträge seien aufgeführt:

- Hochtemperatur-Verfahrenstechnik
- Werkstoffe für chemische Reaktionen im Bereich hoher Temperaturen

- Der Gebrauch von Kernenergiewärme in der Verfahrenstechnik
- Verdampfung

Auskunft: Geschäftsstelle der VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemie-Ingenieur-Wesen, 4000 Düsseldorf 1, Graf-Recke-Straße 84, Postfach 1139.

Berichte Informationen

Chemiker wollen öfter gehört werden

Unzufrieden mit Behörden und Gesetzgebern sind die chemischen Gesellschaften in Europa, weil sie in Angelegenheiten, die chemische Zusammenhänge, die Chemieausbildung und den Chemikerberuf betreffen, nicht genügend um ihren sachkundigen Rat gefragt werden. Fünfundzwanzig chemische Gesellschaften aus neunzehn europäischen Ländern haben jetzt namens der etwa 150 000 Chemiker, die sie vertreten, die Regierungen dringend aufgefordert, «die chemischen Gesellschaften bei allen vorgesehenen und laufenden Gesetzgebungsverfahren hinzuzuziehen, die mit der Chemie oder dem Chemikerberuf zu tun haben». Gesprächspartner in der Bundesrepublik ist die Gesellschaft Deutscher Chemiker, in der Schweiz das Schweizerische Komitee für Chemie.

Mit diesem Appell soll vermieden werden, daß Leistungsstand und Konkurrenzfähigkeit der chemischen Wissenschaft und Industrie, die eine der wesentlichen Voraussetzungen für den hohen Lebensstandard in Europa bilden, durch nicht sachkundige Planungen und Verordnungen gefährdet werden. G D Ch

Die Möglichkeiten der Sonnenenergie

Der Bau von Sonnenenergiewerken auf der Erdoberfläche ist heute keineswegs utopisch. Voraussetzung ist das Vorhandensein großer, flacher, freier und billiger Landgebiete und möglichst günstiger Sonnenscheinverhältnisse, schreibt E. Bolay, wissenschaftlicher Berater der Elektro-Watt Ingenieurunternehmung AG, im *bulletin* der Schweizerischen Kreditanstalt.

Für den 1. Januar 1974 wurden die bekannten Weltreserven an Mineralöl auf 85 000 Millionen Tonnen geschätzt, was knapp der während sechs Stunden von der Sonne auf die Erde ausgestrahlten Energie entspricht. Was geschieht mit dieser enormen Energiemenge? Zuerst werden 30% der eingestrahlten Energie durch die Luftpartikeln der Atmosphäre in den Weltraum zurückreflektiert. An der Erdoberfläche bleibt etwa 1 kW/m² Strahlungsintensität übrig. Die in Wärme umgewandelte Energie muß als degradierte und zum großen Teil nicht mehr verwertbare Energie betrachtet werden. Ein Teil der im hydrologischen Zyklus umgewandelten Energie wird in den Wasserenergiewerken in Form von elektrischer Energie verwendet. Die Photosynthese, die das Leben auf der Erde ermöglicht hat, absorbiert nur 1/5000 der Sonnenenergie. Ein Teil davon kann in Form von Brennholz verwertet und als erneuerungsfähige Energie betrachtet werden. Der Rest wird in Form von fossilem Brennstoff gespeichert.

Die Wirtschaftlichkeit von Sonnenenergiewerken

An der Erdoberfläche steht theoretisch 1 kW/m² zur Verfügung. Dieser Wert schwankt je nach Sonnenscheindauer und klimatischen Verhältnissen erheblich. Für das schweizerische Mittelland ist als Mittelwert mit nur noch 13% dieser Leistung zu rechnen, also 130 W/m². Wird der Wirkungsgrad der Kollektor- und Umsetzungseinrichtungen mit 20% und die Bodenausnutzung mit 75% angenommen, so können nur noch 1,95% bzw. 19,5 W/m² effektiv gewonnen werden. Ein Sonnenenergiewerk von 1000 MW (1 Megawatt = 1 Million Watt) würde somit eine Fläche von 52 km² (Zürichsee ohne Obersee) beanspruchen. Die Kosten für die Erstellung solcher Sonnenenergiewerke schwanken auch stark je nach Standort und gewählter Technik. Die Erzeugungskosten pro kWh, ohne Transport, dürften drei- bis zehnmal höher sein als bei einem modernen Atomenergiewerk. Die Realisierungsmöglichkeiten von Sonnenenergiewerken außerhalb der Atmosphäre mittels einer geostationären Raumflugstation werden

in letzter Zeit ebenfalls geprüft. Es sind theoretisch 1,4 kWh pro m², die zur Verfügung stehen; zudem fallen die durch Sonnenscheindauer und Klima bedingten hohen Verluste weg. Die mehrmalige Umsetzung der Energie sowie ihr Transport von der Satellitenstation zur Erde verursachen einen zusätzlichen Verlust. Der Stand der Forschung und Entwicklung erlaubt noch keine genauen Angaben über den Gesamtwirkungsgrad solcher Anlagen. Dieser würde jedoch kaum über demjenigen einer Bodenempfangsstation liegen. Dagegen dürften, bedingt durch die riesigen Bau- und Unterhaltungskosten, die Erzeugungskosten pro kWh mindestens tausendmal höher sein als die heutigen, so daß eine Verwirklichung derartiger Anlagen zur Zeit kaum in Frage kommt. R. F.

Neues amerikanisches Eiweißkonzentrat für Mensch und Tier

Seitdem die Menschen Ackerbau betreiben, ernähren sie sich zu einem wesentlichen Teil von Körnerfrüchten. Diese enthalten indessen nur 7 bis 12 % pflanzliches Eiweiß. Merkwürdigerweise wurde in aller Welt eine weit reichere Eiweißquelle übersehen: grüne Blätter, die je nach ihrer Art und ihrem Zustand zwischen 20 bis 30 % Eiweiß im Trockenstoff enthalten. Durch ihren Anbau und die Verarbeitung nach einem von Wissenschaftlern des amerikanischen Bundesministeriums für Landwirtschaft entwickelten Verfahren bieten sich reiche Nährstoffquellen für Mensch und Tier in Form von hochwertigem Eiweiß. Gleichzeitig verhindert ihr Anbau die Bodenerosion. Um Eiweiß aus grünen Blättern zu gewinnen, stellt die Luzerne eine ideale Pflanze dar. Für ihr eigenes Verfahren Wachstum bindet sie Stickstoff und kann mehrmals im Jahr geerntet werden. Nur alle paar Jahre ist eine neue Aussaat erforderlich.

Bisher wurde die Luzerne getrocknet und zu einem Futtermehl verarbeitet. Im Gegensatz dazu benutzen die amerikanischen Wissenschaftler ein nasses Verfahren, Pro-Xan II genannt, das es gestattet, viele wertvolle Stoffe der Luzerne auszuscheiden und bestmöglich zu verwerten. Im wesentlichen besteht das Verfahren darin, daß frische, zerkleinerte Luzerne ein aus Walzen bestehendes Quetschwerk passiert, wodurch große Mengen Saft gewonnen werden. Daraus kann man zwei pulverförmige Erzeugnisse erhalten, nämlich ein grünes Karotin-Xanthophyll-Konzentrat, das sich als Geflügelfutter eignet, und ein weißes Eiweißkonzentrat für menschliche Ernährung. Das Eiweißkonzentrat enthält Aminosäuren in einem ausgeglichenen Verhältnis. Es eignet sich als Zusatz zu Mehlen und vielen Lebensmitteln.

Im Gegensatz dazu gehen beim Verfüttern von Luzerne an Rinder oder andere Haustiere 80 bis 90 % pflanzliches Eiweiß verloren, während das hier beschriebene Verfahren gestattet, ein Drittel des Eiweißgehaltes der Luzerne in faserfreier Form zu erhalten. Das übrige Eiweiß kann man zu Luzernemehl verarbeiten. Allerdings ist das Verfahren technisch noch nicht ganz ausgereift. So soll versucht werden, den Anteil des extrahierten Proteins zu steigern, Verunreinigungen zu beseitigen und den Beigeschmack des Konzentrats zu unterdrücken. Es ist zu hoffen, daß diese neue Quelle für pflanzliches Eiweiß einen Beitrag zur menschlichen Nahrung liefern kann. Bi.

Experimentiereinrichtung für die Wasserstoff-Fusion

Das Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching bei München, erteilte Brown Boveri den Auftrag zur Konstruktion und Herstellung von 18 Hauptfeldspulen für das Tokamak-Experiment ASDEX.

16 dieser D-förmigen Spulen mit Abmessungen von je etwa 4 × 2,8 × 0,2 m werden sternförmig so angeordnet, daß sie bei Erregung ein ringförmiges Magnetfeld hervorrufen, in welchem das zur Fusion notwendige Plasma erzeugt und komprimiert werden kann. Jede Spule besteht aus einer 5 t schweren, mit Epoxidharz imprägnierten Doppelabteilung aus einem bandförmigen Kupfer-Hohlprofil, welche in ein spezielles Gehäuse, Gewicht 5,5 t, aus amagnetischem rostfreiem Stahl montiert wird.

Mit dieser Experimentiereinrichtung will man dem Ziel der kontrollierten Wasserstoff-Fusion ein großes Stück näher kommen. Von

dieser Art der Energieerzeugung erwarten sich die Wissenschaftler die Lösung der Energieprobleme des nächsten Jahrhunderts. BBC

Englisches Elektroauto mit großem Aktionsradius

In vielen Ländern sind die Personen- und Lieferwagen mit elektrischem Antrieb, die es vor dem Ersten Weltkrieg gegeben hat, längst verschwunden. Sie konnten sich dagegen in England nicht nur behaupten, sondern vor allem als Lieferfahrzeuge von Molkereien, Brauereien und anderen Lebensmittelbetrieben behaupten, so daß es heute im Vereinigten Königreich mehr Elektroautos als in irgendeinem anderen Land gibt.

Um die Einfuhr ausländischer Treibstoffe einzuschränken, setzt sich der Electricity Council, eine britische Behörde, nachhaltig für die Erzeugung und die zweckmäßige Verwendung elektrischer Energie ein und fordert auch einschlägige Forschungsaufgaben. Dazu gehört auch die Entwicklung leistungsfähigerer Sammlerbatterien. Darüber berichtet der soeben veröffentlichte Jahresbericht. Er behandelt einen neuen Typ einer Natrium-Schwefel-Batterie als Energiequelle von Elektrofahrzeugen für den Personen- und Güterverkehr. Daraus erfährt man, daß der Electricity Council zusammen mit einem führenden Batteriehersteller eine Forschungsgesellschaft gegründet hat. Ihre Aufgabe ist es, die bereits begonnene Entwicklungsarbeit zu vollenden und die neuen Sammlerbatterien herzustellen oder dafür Lizenzen zu vergeben.

Die Schwierigkeit, mit elektrisch betriebenen Straßenfahrzeugen einen ausreichend großen Aktionsradius zu erzielen, hat ihre Verbreitung behindert, soweit sie mit Bleiakumulatoren ausgerüstet sind; denn gewöhnlich lag die Grenze bei etwas über 60 km je Ladung, während sie eine Stundengeschwindigkeit von wenig mehr als 60 km erreichten. Mit der neuen Natrium-Schwefel-Batterie beträgt der Aktionsradius dagegen etwas über 100 km. Außer diesen Batterietyp erprobt der Electricity Council auch Zink-Luft- und Lithium-Chlorzellen, doch weisen die Natrium-Schwefel-Batterien die höchste Energiedichte auf und sind verhältnismäßig billig. Bi

Batelle-Prognose für Kunststoffabfälle

Um eine Vorstellung von der Zunahme der Erzeugnisse aus Kunststoff in den kommenden Jahren und dem sich hieraus ergebenden Abfall aus solchem Material zu erhalten, hat das Batelle-Institut in Columbus, Ohio, 26255 Dollar zur Verfügung gestellt. Damit sollen alle geeigneten Verfahren der Beseitigung untersucht werden, darunter Deponieren, Verbrennen, Wiederaufbereiten und Pyrolyse. Die Studie soll indessen nur Kunststoffabfälle berücksichtigen, die bei einer städtischen Müllabfuhr anfallen.

Befriedigende Lösungen für die damit zusammenhängenden Probleme wurden bis jetzt noch nicht gefunden, zumal auch die Gefahr der Umweltverschmutzung zu berücksichtigen ist.

Mit am vorteilhaftesten erscheint das Verbrennen von Kunststoffabfällen zusammen mit anderem Hausratmüll. Heute werden in den Vereinigten Staaten etwa 9 % des anfallenden Haushaltsmülls der Städte verbrannt. Fachleute erwarten indessen, daß dieser Anteil bis zum Jahr 2000 auf etwa 30 % ansteigt. Der Anteil von Kunststoffabfällen beträgt gegenwärtig etwa 2,6 % des gesamten städtischen Haushaltsmülls in fester Form. Bis zur Jahrhundertwende kann damit gerechnet werden, daß dieser Anteil auf 10 bis 15 % ansteigt.

Anstatt Kunststoffabfälle zu verbrennen, ist es vorteilhafter, sie durch Pyrolyse zu beseitigen, weil dabei ein brennbares Gas entsteht, das man als Brennstoff oder zur Herstellung neuer Kunststoffe oder von Erzeugnissen aus Kohlenwasserstoffen benutzen kann.

Ein Wiederaufbereiten (Recycling) kommt aus technischen Gründen kaum in Frage, weil man zu diesem Zweck die Abfälle sortieren müßte, was mit unüberwindlichen Schwierigkeiten und hohen Kosten verbunden wäre.

Nach Angabe des Batelle-Institutes haben Kunststoffabfälle einen Heizwert, der zwischen 2270 und 4030 kcal je englische Gewichtspfund liegt. Vergleichsweise hat Kohle einen Heizwert von 2520 bis 3280 kcal. Bi

Bücher

Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds

Von *F.R. Dollish, W.G. Fatley* und *F.F. Bentley*. XIV + 443 Seiten. Wiley, New York/London 1974. Gebunden £ 12.60.

Die Raman-Spektroskopie war in den Jahren nach der Entdeckung des Raman-Effektes (1928) ein populäres Forschungsthema. Der instrumentelle Durchbruch der Infrarotspektroskopie (ab etwa 1950) hat sie dann für die Strukturanalytik organischer Verbindungen in den Hintergrund gedrängt. Mit der Einführung der Laser-Anregung (etwa 1965) ist sie gegenüber der Infrarotspektroskopie zum mindesten technisch wieder konkurrenzfähig geworden. Ihrem breiten Einsatz in der Praxis steht allerdings der Mangel an systematisch geordneten und kommentierten Referenzdaten entgegen. Diese Lücke wird durch das vorliegende Buch zu einem guten Teil ausgefüllt. Es gibt eine vollständige Übersicht über die Raman-Frequenzen der wichtigsten organischen Verbindungsklassen, größtenteils mit Zuordnungen und Kommentaren. Daß vorwiegend eher einfache Verbindungen aufgeführt sind, darf nicht den Verfassern angelastet werden; bei einer noch nicht seit längerer Zeit routinemäßig eingesetzten Methode ist dies nicht anders zu erwarten. Diese Datensammlung scheint hervorragend geeignet, die Basis für weitere Verallgemeinerungen auf dem Gebiet der Korrelation zwischen Raman-Frequenzen und Struktur organischer Verbindungen zu bilden. Dieses Buch dürfte eigentlich in keinem analytischen Labor fehlen, in dem die Raman-Spektroskopie organischer Verbindungen für die Strukturanalytik eingesetzt wird. J. T. Clerc

Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse

Von *H. Krischner*. VI + 170 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1974. Kunststoff DM 24,80.

Das Buch wendet sich an Studierende der Naturwissenschaften im zweiten Studienabschnitt und vermittelt eine leichtverständliche Einführung in die röntgenographische Untersuchung kristalliner Substanzen mittels der Pulvermethode. Zu Beginn werden die Röntgenstrahlen vorgestellt. Ihre Erzeugung und verschiedene für die Anwendung wichtige Eigenschaften werden eingehend besprochen. Anschließend folgt eine Darstellung der gebräuchlichen Pulveraufnahmeverfahren, die durch wertvolle Hinweise zum experimentellen Arbeiten bereichert ist. An ausgewählten Beispielen wird dann die Auswertung der Pulveraufnahme erläutert. Die Identifizierung unbekannter kristalliner Substanzen, die quantitative Phasenanalyse, die Bestimmung des Kristallisationszustandes und die Berechnung der Gitterkonstanten für hochsymmetrische Kristallsysteme erfahren eingehende Behandlung. Hierauf folgt ein kurzer Überblick über das Einkristallverfahren und die Kristallstrukturanalyse. Dieser Teil ist meiner Meinung nach nicht gründlich genug gestaltet, um dem Leser ein echtes Verständnis der anspruchsvolleren Röntgenmethoden zu vermitteln. Anstelle wäre eine weitere Ausführung der Pulvermethode wünschenswert. So ist die Tabelle der Flächenhäufigkeitsfaktoren für Pulveraufnahmen unvollständig. Der Fall des systematischen Aufeinandertreffens nichtäquivalenter Reflexe in den hochsymmetrischen Kristallsystemen wird nicht erwähnt. Es zeigt sich auch hier, daß ein tieferes Eindringen in die Kristallstrukturanalyse ohne gründliche Erarbeitung der Kristallgeometrie, insbesondere der Kristallsymmetrie, problematisch wird. P. Engel

Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk. Band 14: Eisen-Organische Verbindungen. Teil A: Ferrocen. 1. Hauptredaktor: *A. Slawisch*. VI, VI + 395 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 516,-.

Der vorliegende Gmelin-Band stellt ein bemerkenswertes Kuriosum dar, indem auf etwa 400 Seiten im Prinzip eine einzige Verbindung,

nämlich Ferrocen, behandelt wird. Das erste Kapitel bringt eine kurze Übersicht über historische Entwicklung, Nomenklatur und Analytik. Im zweiten Kapitel sind zunächst die verschiedenen Bildungsreaktionen von Ferrocen zusammengestellt, gefolgt von einer sehr ausführlichen und detaillierten Präsentation der physikalischen und strukturellen Eigenschaften. Dem chemischen Verhalten der Titelverbindung sind rund 100 Seiten gewidmet, wobei unter anderem folgende Stichworte zu finden sind: Basizität; Komplexbildung; Oxydation zu Ferrocenium; Alkylierung, Arylierung, Acylierung, Metallierung am Ring; Reaktionen mit Halogenen. Bildung, physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten des Ferrocenium-Ions und von Ferrocenium-Salzen sowie Komplexe von Ferrocen sind Gegenstand des dritten Kapitels. Nach einer kurzen allgemeinen Übersicht über Ferrocenderivate (4. Kapitel) werden im letzten Kapitel die einkernigen Ferrocenderivate besprochen. Für jede der behandelten Substituentenklasse werden die Abschnitte Bildung, physikalische Eigenschaften, chemisches Verhalten, Katalyse und Verwendung behandelt. An Ferrocenderivaten sind nur die Spezies $C_5H_5FeC_5H_4-R$ berücksichtigt, bei denen R C, H und/oder Halogene enthält. Ferrocene mit weiteren Substituenten und mehrkernige Moleküle sollen in noch zu erscheinenden Bänden besprochen werden. Mit dieser Ankündigung von mehreren zukünftigen Bänden läßt sich der Umfang des den Sandwich-Verbindungen gewidmeten Gmelin-Handbuches erahnen. Die Aktualität des Ferrocen-Bandes wird dadurch illustriert, daß teilweise Originalliteratur von 1974 verarbeitet ist. A. Ludi

Korrosion und Korrosionsschutz

Von *H. Orth*. X + 257 Seiten. Verlag Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1974. Kartoniert DM 36,-.

Das vorliegende Werk umfaßt neben einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Metallkorrosion die wichtigsten der in der Praxis auftretenden Korrosionsarten, wobei neben den klassischen Zerstörungerscheinungen in wäßrigen Angriffsmedien auch die komplexeren Beanspruchungen wie Spannungs- und Ermüdungskorrosion berücksichtigt werden. Das Verhalten von Metallen bei höheren Temperaturen wird ebenfalls gestreift. Das größte Kapitel dieses Buches ist jedoch den heute in der Praxis gebräuchlichen Korrosionsschutzmethoden gewidmet. In Anbetracht der außerordentlich großen Zahl von Schutzmöglichkeiten geht der Autor nur kurz auf die einzelnen Verfahren ein. Dasselbe gilt grundsätzlich auch für den Abschnitt «Korrosion und Alterung von Kunststoffen», ein Gebiet, welches nur selten im Rahmen eines solchen Werkes behandelt wird, aber für den Praktiker von großer Bedeutung ist. Das vorliegende Buch vermittelt somit eine allgemeine Übersicht über das Gebiet der Korrosion und des Korrosionsschutzes, für einen vertiefteren Einblick in die einzelnen Teilgebiete muß die entsprechende Fachliteratur beigezogen werden. H. Böhni

Dechema-Werkstofftabellen

Chemische Beständigkeit der Werkstoffe. 3. Bearbeitung, 1. Ergänzungslieferung. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von *D. Behrens*. Verlag Chemie, Weinheim 1974. 38 lose Blätter, gelocht für Ordner.

Die *Dechema-Werkstofftabellen*, dritte Bearbeitung, besteht aus dem Grundwerk, welches abgeschlossen ist und über 1600 lose Blätter umfaßt, sowie aus Ergänzungsbüchern, die in zwangloser Folge erscheinen sollen (vgl. *Chimia* 26 [1972] 458). Die vorliegende erste Ergänzungslieferung behandelt auf 14 Blättern die Beständigkeit anorganischer und organischer Werkstoffe gegen hochreines Wasser. Weitere 24 Blätter befassen sich mit Perchloräthylen, Pyridin, Quecksilber, Schwefelchloriden und -oxychloriden, Schwefelkohlenstoff und Zinnchloriden als Angriffsmittel. - Zum Aufbau dieses Tabellenwerks sei daran erinnert, daß es in einem ersten Teil das

Verhalten alphabetisch angeführter Angriffsmittel gegenüber einer festen Auswahl von 100 Werkstoffen beschreibt. In einem zweiten Teil werden diese Werkstoffe in ihren Eigenschaften und Anwendungsbereichen charakterisiert. In Übersichtstabellen wird durch Nummern auf ausführliche Anmerkungen hingewiesen, welche ihrerseits mit Literaturhinweisen und Quellenangaben versehen sind. Zu erwähnen ist, daß ein größerer Teil dieser Angaben aus Firmenprospekten stammt und daß leider die angeführte Literatur meist zehn und mehr Jahre alt ist. – Die *Dechema-Werkstofftabellen* eignen sich als Nachschlagewerk für Hinweise auf besonders geeignete oder ungeeignete Werkstoffe zur Lösung von Problemen der Verfahrenstechnik. Sie dürfen nicht als Rezeptbuch aufgefaßt werden, und das Zurückgreifen auf die angegebene und neuere Literatur ist sicher ein Gebot der Vorsicht. F. Aebi

Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. *Sauerstoff*, Anhangband: Water Desalting, von A. A. Delyannis und E. A. Delyannis. Hauptredaktor: W. Lippert. VIII + 339 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 520,-.

Im Zusammenhang mit dem Element Sauerstoff wurde der Wasserentsalzung ein eigener Anhangband gewidmet. Nach einer Einführung in das Wasserproblem mit einem kurzen geschichtlichen Rückblick über frühere Vorschläge zur Entsalzung werden die einzelnen Verfahren besprochen. Den meisten Platz beanspruchen natürlich die Destillationsverfahren, die mit verschiedenen Verdampfertypen bis zu sehr hohen Kapazitäten eingesetzt werden können. Von den Prozessen, die auf einer Entfernung der gelösten Salze beruhen, werden in erster Linie der Ionenaustausch und die Elektrodialyse technisch ausgenutzt. Da in diesen Fällen die Wirtschaftlichkeit mit der Zunahme des Salzgehaltes rasch sinkt, dürfte die Reinigung von Brackwasser das Hauptanwendungsgebiet für Ionenaustausch bzw. Elektrodialyse bleiben. Wegen des geringen Energieverbrauches wäre die umgekehrte Osmose sehr attraktiv; es ist aber schwierig, ein druckbeständiges, semipermeables Material zu finden, daher konnte sich dieses Verfahren großtechnisch noch nicht durchsetzen. Kleinere Anlagen, die nach der Gefriermethode arbeiten, wurden bereits entwickelt, während andere Verfahren wie Flüssig-flüssig-Extraktion und Hydratbildung noch in Laborversuchen getestet werden. – Derzeit werden bereits täglich $2 \cdot 10^6$ m³ Süßwasser aus Meer- und Brackwasser gewonnen, andererseits verbraucht jeder Mensch bei guter Lebensqualität insgesamt 9,5 m³ Süßwasser pro Tag, wenn man das für Ackerbau und Viehzucht nötige Wasser mitrechnet. Ein Vergleich dieser Zahlen unterstreicht die Aktualität der vorliegenden englisch geschriebenen Bibliographie. Der Kuriosität halber sei nicht verschwiegen, daß es den Autoren einmal gelungen ist, den Leser nicht nur zu informieren, sondern auch zu amüsieren. Auf Seite 150 findet sich der Satz: "Both CaCO₃ and Mg(OH)₂ have negative solubilities." Gemeint damit ist natürlich, daß die Löslichkeit von CaCO₃ und Mg(OH)₂ mit steigender Temperatur sinkt.

H. Gamsjäger

NMR-Basic Principles and Progress / Grundlagen und Fortschritte

Von C. Richard und P. Granger. Herausgegeben von P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld. Vol. 8: Chemically Induced Dynamic Nuclear and Electron Polarizations-CIDNP and CIDEP. II + 127 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 58,-.

In dieser neuen Monographie über chemisch-induzierte dynamische Kern- und Elektronen-Polarisation liegt der Schwerpunkt nicht auf der experimentellen Seite, sondern eindeutig bei der Behandlung der Theorien, welchen die Hälfte des Buches gewidmet ist. Dies ist zu begrüßen, da bereits zahlreiche Übersichtsartikel existieren, welche sich ausgiebig mit den Anwendungen beschäftigen. Das theoretische Kapitel behandelt das Radikal-Paar-Modell, seine kinetische Formulierung, Berechnungen der CIDNP-Effekte (CKO-Theorie), Einflüsse der Magnetfeldstärke, Dichte-Matrix-Formulierung (CCKO-Theorie) und Relaxationseffekte. In einem weiteren Kapitel werden die Theorien für den CIDEP-Effekt diskutiert. – Unter den Anwendungen

finden sich die wohlbekanntesten Fälle, aber auch solche aus der ¹³C-, ¹⁵N-, ¹⁹F- und ³¹P-Resonanz sowie ein interessanter Abschnitt über die Bestimmung magnetischer Eigenschaften von Radikalen. – Das Buch wendet sich vornehmlich an den NMR-Spektroskopiker. Es enthält eine ausführliche Bibliographie (217 Titel bis 1973), in welcher man jedoch Beiträge der beiden Buchautoren zu diesem Gebiet vermißt. Ein altes, bewährtes Prinzip, Spezialmonographien nur von aktiv auf dem betreffenden Gebiet tätigen Experten schreiben zu lassen, scheint hier durchbrochen zu sein. W. v. Philipsborn

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie

4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Band 8: Antimon und Antimon-Verbindungen bis Brot und andere Backwaren. Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann und H. Ley. XV + 730 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Gebunden Fr. 431.30.

Die vorliegende Neuauflage ist als 25-bändiges Werk konzipiert. Band 1 bis 6 beinhalten Themen aus dem Gebiet der Verfahrenstechnik (Grundoperationen und Reaktionstechnik), Verfahrensentwicklung und Regeltechnik sowie physikalisch-chemische Analysenverfahren, Umwelt-, Arbeitsschutz und Patentrecht. – Band 1 bis 3 sowie Band 7 sind bereits erschienen. Mit dem letzteren wird der systematische, alphabetisch geordnete Hauptteil des Gesamtwerkes eröffnet. – Auch der vorliegende Band 8 zeichnet sich durch eine straff gehaltene, konsequent und übersichtlich durchgeführte Gliederung des heterogenen Stoffes aus. Als beispielhaft sei in diesem Zusammenhang das Kapitel «Azofarbstoffe» erwähnt. Der entsprechende Band der 3. Auflage erschien 1953. Veränderte Rohstofflage, Zwang zur Rationalisierung, Erfordernisse des Umweltschutzes, neue oder verbesserte Produkte und Arbeitstechniken haben die Entwicklung rasch vorwärts getrieben. Entsprechend hat man in der vorliegenden Auflage Ballast abgeworfen, neue und andere Akzente gesetzt, so zum Beispiel den Umwelt-, Sicherheits- und Lagerungsproblemen vermehrt Rechnung getragen. Beschränkung und Verwesentlichung der Stoffinhalte führen dazu, daß bestimmte Themen nicht mehr unter einem separaten Stichwort aufgeführt, sondern andern Begriffen zu- bzw. untergeordnet werden. Wiederum andere Themen sind so umfangreich geworden, daß sich eine Neugliederung unter spezialisierte Begriffe und bearbeitet durch verschiedene Spezialisten geradezu aufdrängt. Im vorliegenden Band gilt dies unter anderen für die Stichworte Arzneimittel sowie Bor- und Borverbindungen, welche eine Neugliederung erfahren. Themen wie Atombau und Bindung (chemische) sucht man vergeblich, was in einem derartig konzipierten Werk verantwortet werden kann. Andererseits findet der Leser die Bearbeitung neuartiger Themen aus Arbeitsgebieten, welche in den zwei vergangenen Jahrzehnten an Bedeutung gewonnen haben. Als Beispiel seien die Antioxidantien erwähnt, die heute in zahlreichen Industrien eingesetzt werden. Entsprechend wird dieses Thema auf 26 Seiten – mit übersichtlich angeordneten Tabellen über chemische Bezeichnung, Strukturformel, Handelsname, Hersteller und Verwendung von Antioxidantien – abgehandelt. Unter einem neuen Stichwort «Biotechnologie» (30 Seiten) werden allgemeine Gesichtspunkte über Zellen, Zellteile, Vorkommen und Züchtung von Mikroorganismen, Stoffwechsel und Technologie der Bioprozesse besprochen. Technisch wichtige Verfahren zur Herstellung und Anwendung spezieller Produkte findet der Leser unter entsprechenden Stichworten wie Antibiotica, Äthanol, Bier usw. – Allgemein – mit Ausnahme im Kapitel über Bromverbindungen – muß die sparsame Berücksichtigung von Arbeitsvorschriften bedauert werden. Für vermehrte Hinweise und Dokumentation hinsichtlich der modernen Analytik technischer Produkte dürfte der Praktiker dankbar sein. – Die Literaturangaben zeichnen sich im allgemeinen durch eine Beschränkung auf Quellen aus den vergangenen zwei Jahrzehnten bis und mit 1972/73 aus. Ältere Quellen berücksichtigen allenfalls entscheidende historische Daten (Geburtsjahr einer Reaktion), Patente, Standardwerke wie Handbücher und Monographien. In gepflegter Aufmachung präsentiert sich das Werk dem Praktiker, dem es nützliche Dienste leisten wird. H. Kühne

Handbuch der Spurenanalyse

Die Anreicherung und Bestimmung von Spurenelementen unter Anwendung chemischer, physikalischer und mikrobiologischer Verfahren. In zwei Teilen. 2., völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Von O.G.Koch und G.A.Koch-Dedic. XXIV, XIII + 1597 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 498,-.

Es ist den Autoren des *Handbuches der Spurenanalyse* sehr zu danken, daß sie sich der Mühe einer Überarbeitung der Neuauflage unterzogen haben. Welche Arbeitsleistung erforderlich ist, um einen derartigen Text zu aktualisieren, geht schon daraus hervor, daß 2000 neue Literaturstellen ausgewertet werden mußten. An der in der ersten Auflage bewährten Gliederung wurde festgehalten (siehe auch Rezension: *Chimia* 19 [1965] 444). Die Darstellung der Theorie wurde jeweils auf das unbedingt Nötige beschränkt. Als wichtigste spurenanalytische Methode wird offenbar nach wie vor die Absorptionsspektrophotometrie eingesetzt, daneben gewinnt aber auch die Atomabsorptionsspektrophotometrie allgemeine Bedeutung. Dem wurde durch die Angabe von AAS-Arbeitsvorschriften für viele wichtige Elemente Rechnung getragen. Die im allgemeinen Teil beschriebene Arbeitstechnik wurde sorgfältig überarbeitet und ebenso wie die im speziellen Teil abgehandelte Vorbereitung und Anreicherung des Probenmaterials auf den neuesten Stand gebracht. Das Aufsuchen der Originalliteraturstellen wird durch ein ausführliches Autorenregister und dadurch erleichtert, daß auf jeder Seite vermerkt ist, wo sich das zugehörige Literaturverzeichnis befindet. Das in der ersten Auflage erreichte Niveau dieses Handbuches wurde durchwegs gehalten oder sogar erhöht, so daß es dem für ein solches Werk naturgemäß großen Interessentenkreis uneingeschränkt empfohlen werden kann. H. Gamsjäger

Optical Activity of Proteins and Other Macromolecules

2nd Edition. Von B.Jirgensons. Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics. IX + 199 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 59,80.

B.Jirgensons hatte 1969 eine erste Ausgabe der hier vorliegenden Monographie publiziert und damals als Erster die Anwendung der sich rasch entwickelnden optischen Rotation-Dispersion (ORD) auf Strukturfragen der Proteine zusammengefaßt. Das Buch stellte deshalb während mehrerer Jahre das Standardwerk dar für alle jene, welche auf diesem Gebiet experimentell tätig waren. In der Zwischenzeit wurde jedoch die Methode ganz wesentlich ausgebaut, und es stehen heute eine Reihe von Geräten zur Verfügung, welche erlauben, im Bereich von 190 bis 220 nm zu messen. Im weitern gibt es heute ebenso raffinierte Geräte zur Messung des Zirkulärdichroismus (CD), und eine große Anzahl von Mitteilungen über Strukturermittlung von Proteinen unter Anwendung der optischen Aktivität sind allein in den letzten zwei Jahren erschienen. – Jirgensons hat es nun verstanden, in der 2. Auflage die stürmische Entwicklung auf diesem Gebiet einzufangen und einen sehr ausgewogenen Überblick über den heutigen Stand dieser Methode zu geben. Das Werk ist gegenüber der Erstauflage mindestens um die Hälfte erweitert worden und bringt eine Vielzahl von neuen Beispielen. Wichtig erscheint mir, daß der Autor nun auch sehr weitgehend die CD-Technik und deren Anwendung in das Buch aufgenommen hat. – Die Monographie bleibt nach wie vor das Buch für den Spezialisten, der sich selber mit der Methode befaßt, während sich der Proteinchemiker, der sich lediglich über Möglichkeiten und Grenzen der ORD- und CD-Spektroskopie orientieren will, sehr leicht in der breit angelegten Materie verliert. P. Zahler

Orbitale organischer Moleküle

Von W.L.Jorgensen und L.Salem. X + 294 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Broschiert DM 32,-.

Vom Titel dieses Buches und den über zweihundert Seiten Orbitale wird man als moderner Chemiker – und wer hält sich nicht dafür – unwillkürlich angezogen. Beim näheren Hinsehen bemerkt man allerdings, daß die Erwartungen, die man anfangs gehegt hat, enttäuscht

werden. So wie es bisher in Lehrbüchern, die etwas auf sich hielten, am Anfang ein Kapitel gab, in dem Atomorbitale und möglicherweise Molekülorbitale dargestellt und beschrieben wurden, ohne bei der nachfolgenden Diskussion der Eigenschaften und der Reaktivität der chemischen Verbindungen wieder aufzutauchen, so werden hier Molekülorbitale von Strukturen, Seite für Seite vom Computer gezeichnet, festgehalten. Die ausgedruckten Energiewerte der aufgeführten Verbindungen sind nicht miteinander vergleichbar, da sie teilweise nach verschiedenen Verfahren berechnet werden. Ob und wie gut Abstände und Winkel mit experimentellen Daten übereinstimmen, erfährt der Leser nicht; statt dessen wird er auf die knappe Literaturzusammenstellung verwiesen. – Das einleitende Kapitel, in dem die Bildung der MO's aus den immer wiederkehrenden CH-, CH₂- bzw. CH₃-Gruppenorbitalen behandelt wird, ist an und für sich als Schlüssel zum Verständnis der 200 Seiten Orbitale gedacht. Da aber unter anderem nicht von Anfang an zwischen positiver und negativer Kombination der Gruppenorbitale und bindenden bzw. antibindenden Molekül-Orbitalen unterschieden wird, lokale Gruppenorbitale als lokalisierte Orbitale bezeichnet werden und der Zusammenhang mit einer lokalisierten Zweizentrenbindung nicht diskutiert wird, kommt die nützliche Information dieses Kapitels beim uneingeweihten Leser so leicht nicht an. Was bleibt, sind 200 Seiten Orbitale. – Von den MO-Büchern aus dem Verlag Chemie sind zwei zu Recht als wichtige Meilensteine auf dem quantenmechanischen Weg der Chemie zu bezeichnen. Dieses Buch gehört leider nicht dazu; schade. R. Keese

Chemische Betriebstechnik

Von W.Wittenberger. 3., völlig neu bearbeitete Auflage von *Maschinen und Apparaten im Chemiebetrieb*. XIV + 419 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1974. Gebunden DM 75,-.

Das Buch ist – wie der Autor im Vorwort ausdrücklich betont – kein Lehrbuch der Verfahrenstechnik. Es befaßt sich also nicht mit den mathematisch-physikalischen Grundlagen der Apparaturen und Arbeitsvorgänge, sondern beschreibt deren Aufbau und Wirkungsweise. Es will dem Neuling im Chemiebetrieb einen Überblick über die apparativen Möglichkeiten der Durchführung chemisch-technischer Verfahren vermitteln. – Neben den einzelnen Arbeitsgängen mit den dazugehörigen Apparaturen, wie Fördern, Zerkleinern, Mischen, Heizen und Kühlen, Lösen, Destillieren, Filtrieren und Trocknen, werden auch einzelne Maschinenteile, aus denen ein Apparat aufgebaut ist, beschrieben. Daher enthält das Buch auch Wichtiges über Maschinenelemente, wie Rohrleitungen, Schmiervorrichtungen, Isolierungen, Dichtungen, Absperrorgane, Meßgeräte usw. Etwas zu kurz kommen die Reaktionsapparate (lediglich 9 Seiten), und es wäre zu begrüßen, wenn dieser Abschnitt bei einer Neuauflage ausgebaut würde. Die 470 Abbildungen tragen wesentlich dazu bei, daß der Text leicht verständlich wird. Das Buch dürfte für den Betriebstechniker ein willkommenes Nachschlagewerk sein und kann einem aufgeschlossenen Chemikanten als nützliches Lehrbuch bestens empfohlen werden. G. Gut

Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. Ergänzungswerk. *Borverbindungen*, Teil 2. Redaktoren: Margot Becke-Goehring, Karl-Christian Buschbeck. VIII, X + 288 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 452,-.

Der Band «Borverbindungen» 2 enthält den ersten Teil der Beschreibung der Carborane. Es sind dies die Heteroborane mit Kohlenstoff als Heteroatom, wobei man nur dann von Carboranen oder kurz Carboranen spricht, wenn Boratome im Netzwerk eines Borans durch Kohlenstoff ersetzt werden. Tritt dagegen ein Kohlenstoffatom z. B. eines Alkylrestes an die Stelle eines kovalent gebundenen Wasserstoffatoms, so erhält man ein substituiertes Boran, aber kein Carboran. Der behandelte Stoff ist in folgende Kapitel unterteilt: 1. Nomenklatur und Verbindungstypen, 2. Kleine indo-Carborane, 3. Mittlere indo-Carborane, 4. arachno-Carborane, 5. Kleine closocarborane, 6. Mittlere closocarborane, 7. Ionische Carborane mit

einem oder zwei Kohlenstoffatomen im Gerüst, 8. NMR-Spektren (zu Kapitel 2 bis 7). Es werden jeweils die Struktur, die Spektren, die Bildung und das chemische Verhalten der einzelnen Verbindungen beschrieben. Insgesamt 183 Figuren, von denen viele aus den Originalarbeiten stammen, vermitteln einen guten Einblick in die strukturelle Mannigfaltigkeit der Carboran-Verbindungen. – Wenn man bedenkt, daß die Erforschung der Carborane erst vor etwa 15 Jahren in vollem Umfang einsetzte, so ist es eigentlich erstaunlich, daß dieser Verbindungsklasse bereits mindestens zwei Gmelinbände gewidmet werden müssen. Zweifellos wurden durch die neueren theoretischen Anschauungen über die chemische Bindung in Elektronenmangelverbindungen präparative Fortschritte auf dem Gebiet der Bororganoverbindungen erzielt. In technologischer Hinsicht läßt sich das große Interesse an Borwasserstoffverbindungen z.T. durch die Suche nach energiereichen Raketentreibstoffen erklären. Andererseits können thermisch stabile Carboran-Reste in Hochpolymere eingebaut werden, was zu sehr stabilen Produkten führt. H. Gamsjäger

Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds, Vol. 3
A Specialist Periodical Report (Senior Reporter: P. Day). IX + 433 Seiten. The Chemical Society, Burlington House, London 1974. Gebunden £ 14.00.

The some 2100 papers reviewed have almost entirely been published in 1972. Compared with Volume 2, the descriptions of photo-electron spectra have more than doubled, to 180 pages plus an appendix of 17 pages replacing the previous chapter on molecular calculations. The treatment of chemical shifts and relaxation effects in solids has become far more sophisticated in 1972, and the review is done by Hamnett and Orchard with much critical sense. The most interesting discussion involves the *d*-shells and valence orbitals, having an interface with the photo-electron spectra of gaseous molecules. 28 pages are devoted to natural and to magnetic optical activity, and 65 pages to magnetic susceptibility, mainly to collective effects in solids. This chapter ends with a concise compilation of specific references to hundreds of compounds, as is also true for the 124 pages about electronic spectra (which is no longer the major part of the volume). This chapter concentrates on vibrational structure and other fine details in spectra of strongly cooled solids, though electron transfer (between atoms with partly filled shells, or between reducing ligands and an oxidizing central atom) attracts increasing attention. Few, but interesting, remarks are made about lanthanide and uranium compounds. In spite of the rapidly increasing price, this particular Specialist Report is highly needed both by inorganic and by theoretical chemists. C. K. Jørgensen

Reactive Intermediates in Organic Chemistry

Von N. S. Isaacs. XIV + 550 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1974. Gebunden £ 12.–.

This is a well-printed book of some 550 pages divided into ten chapters which deal with the chemistry of the major organic intermediates. Apart from covering carbonium ions, carbanions, radicals and ephemeral species such as carbenes and benzynes, two chapters are devoted to tetrahedral intermediates derived from carbonyl and similar groups and to those intermediates encountered in oxidation. It is a pleasure to report that this is a well-organized book which is easy to read and which in its intellectual content represents a good upper middle level. It is a book which could be read with considerable advantage by serious students of chemistry and research practitioners. There are a few blemishes however. The text is not as adventurous or as up-to-date as it might be and there are no individual references to the examples cited in the text, which could be a pity especially as some of the topics are worth following up in the original literature. – The printing of chemical formulae always poses a problem. Here a reasonably good job has been done, however there are a few awkward looking diagrams (see page 214), but happily these are few. In short, this is a book to buy, although the price of 2.4 pence per page might be considered a shade too high. C. W. Jefford

The Chemistry of the Quinonoid Compounds

Part 1 and Part 2. Herausgegeben von S. Patai. The Chemistry of Functional Groups. XIV, XIV + 1274 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1974. Set von 2 Bänden, gebunden £13.00 pro Band. Wir hatten bereits gegen ein dutzendmal die Gelegenheit über ein Sammelwerk von Saul Patai zu referieren. Jedesmal sind Beiträge der besten Experten des jeweiligen Gebietes vorhanden. Jedesmal kann man den Einzelbeiträgen vom Standpunkt des mit dem Werk Konfrontierten fast ausschließlich die besten Noten erteilen, und doch sind diese Werke unbekannt und weitgehend unbeachtet geblieben. Woran liegt das? Die Arbeiten von Studenten und Industriechemikern sind weitgehend auf synthetische Probleme ausgerichtet. Ihre Nachschlagewerke sind die für diese Arbeitsrichtungen bewährten. Ganz selten wird sich einer erinnern: «da hat doch der Patai auch etwas zusammenstellen lassen», und er wird es bestenfalls nur tun, wenn die Analogieverfahren zu den in Beilstein, Abstracts, Houben-Weyl; Theilheimer, Organic Synthesis gefundenen Methoden versagt haben. Es werden doch üblicherweise nicht funktionelle Gruppen, sondern neue Stoffe mit funktionellen Gruppen gesucht. So fristen diese dicken Werke (Quinonoid Compounds hat in zwei Bänden 1275 Seiten) ein stilles Dasein auf den Schäften vieler Bibliotheken, als Erstklafbeerdigung für viele hoch interessante Beiträge – aber, was eine gute Bibliothek ist, muß sich die Sammelwerke zutun, und darauf beruht der Umsatz. So enthalten die zwei vorliegenden Bände über Chinone folgende ausgezeichnete Beiträge (die Chinone lassen sich bereits als Übergang von funktionellen Gruppen zu chemischen Verbindungsklassen betrachten und dürften daher sogar einen höheren Grad von Beachtung erreichen): Theoretisches (Gleicher; Oregon State University), Strukturchemie (Bernstein, Cohen, Leiserowitz; University of Negev und Weizmann Institute), Synthese (Thomas; University of Aberdeen), Identification (Berger und Rieker; Universität Tübingen), Massenspektren (Zeller; Universität Tübingen), Chinonkomplexe (Foster, Foreman; University of Dundee und University of Strathclyde), Chinone als Oxydationsmittel (Becker; University of Gothenburg), Umlagerungen (Moore, Wikholm; University of California), Photochemie (Bruce; University of Manchester), Bestrahlungchemie (Fendler, Fendler; Texas University), Fragmentierung (Hodge; University of Lancaster), Synthese von radioaktiv markierten Chinonen (Zielinski; University Krakau), Biologische Reaktionen (Bentley, Campbell; University of Pittsburg) Elektrochemie (Chambres; University of Tennessee), Polymere (Lindsey; National Physical Laboratory Teddington), nicht-benzolische Chinone (Turney; University of Auckland), Additions- und Substitutions-Chemie (Finley; University College Brockport), Chinon-methide (Wagner und Gompper; Universität München). Der reiche Inhalt wird durch ausführliche Autoren- und Sachverzeichnisse ergänzt. A. Marxer

Synthetic Reagents, Vol. 1

Von J. S. Pizey. VIII + 411 Seiten. Verlag Ellis Horwood and Wiley, New York/London 1974. Gebunden £13.–.

Je n'aime pas ce titre; j'aurais préféré «Reagents for Synthesis»; les réactifs ne sont pas synthétiques, mais ils sont utilisés pour la synthèse des produits. D'après le préambule, ce volume est le premier d'une série qui doit faire la liaison entre l'ouvrage de Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, et la littérature spécialisée qui, souvent, ne donne pas de détails synthétiques. Chaque volume sera consacré à un petit nombre de réactifs considérés comme polyvalents, et l'utilisation de chaque réactif sera examinée en profondeur, en soulignant le côté synthétique et en donnant suffisamment d'explications sur les mécanismes réactionnels pour bien faire comprendre leur mode d'opération. Le volume 1 est consacré à quatre réactifs de type traditionnel, à savoir le diméthylformamide, l'hydrure d'aluminium et de lithium, l'oxyde de mercure et le chlorure de thionyle. A ces quatre réactifs sont consacrées 100, 194, 26 et 36 pages respectivement. – On peut formuler plusieurs critiques. L'auteur a écrit un ouvrage de grande envergure mais il n'a pas apporté une attention critique à tout ce qu'il a mis dans le texte qui manque de cohérence.

On constate qu'il s'agit simplement d'une compilation de références agrémentée d'un texte quelque peu prolixe. La plupart des références citées sont déjà anciennes et les références actuelles sont rares. Le rapport entre les dessins et le texte est très faible; la chimie organique est une science visuelle et il est essentiel que les formules soient bien dessinées, de préférence en perspective, ce qui n'est pas le cas ici. – Malgré ses insuffisances, cet ouvrage présente tout de même une certaine utilité pour un chimiste averti qui peut y puiser avec profit.

C. W. Jefford

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Von *Kenneth Denbigh*. XVIII + 398 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1974. Kunststoff DM 39,80.

Das nun in einer neubearbeiteten deutschen Übersetzung vorliegende Werk von *Kenneth Denbigh* gehört seit rund zwanzig Jahren zu den Standardlehrbüchern der Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure. Die Hauptänderung gegenüber den früheren Auflagen besteht in einer möglichst konsequenten Verwendung der

IUPAC-Nomenklatur und der SI-Einheiten. Die Einteilung und Anordnung des Stoffes wurde beibehalten. In einem ersten Teil werden die Grundlagen der Thermodynamik entwickelt, der zweite Teil behandelt die Reaktions- und Phasengleichgewichte, und der dritte Teil beschreibt in kurzer, aber einleuchtender Form den Zusammenhang zwischen Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie. Besonderer Wert wird auf die insgesamt 124 Übungsaufgaben gelegt, die zum Teil aus Qualifikations- und Abschlußprüfungen für den Cambridge University Chemical Engineering Degree stammen. Numerische Lösungen und ausgezeichnete Erläuterungen zu den Aufgaben finden sich in einem Anhang. Leider fanden die Examina, bei denen diese Probleme gestellt wurden, in den fünfziger Jahren statt, so daß die interessante Frage offen bleibt, welche Kenntnisse gegenwärtig für den C. U. C. E. Degree vorausgesetzt werden. Auch bei den Literaturangaben vermißt man gelegentlich Zitate neuerer Datenkompilationen und aktueller Beispiele für die Verifikation der diskutierten Theorien. Die grundlegenden chemischen Aspekte der klassischen und statistischen Thermodynamik wurden aber pädagogisch so ansprechend dargestellt, daß sich das Buch nach wie vor großer Beliebtheit erfreuen wird.

H. Gamsjäger

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 4, 87. Jahrgang, Zweites Februar-Heft 1975: Möglichkeiten und Grenzen des Ersatzes von Phosphaten in Waschmitteln, C. H. Krauch und Mitarbeiter. – Darstellung, Struktur und Reaktionen der Halogenmalondialdehyde, Ch. Reichardt und K. Halbritter.

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. 3, 47. Jahrgang, Februar 1975: Wahl der Zielgrößen zur wirtschaftlich optimalen Auslegung von Chemiereaktoren, K.-J. Hinger und H. Blenke. – Über Grenzflächenvorgänge in der Agglomerations-technik, H. Schubert. – Einfluß des Probevolumens auf den mittleren Fehler der Korngrößenanalyse, K. Sommer. – Einige Bemerkungen über das Sedimentationsmodell von Brauer und Kriegel, E. Kriegel. – Teilchengrößenanalyse, K. Leschonski, W. Alex und B. Koglin. – *Synopsis*: Untersuchung des Mischvorgangs in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit Hilfe einer chemischen Reaktion, H.-G. Lintz, L. Riekert und W. Weber. – Bestimmung des Feststoff-Volumenstromes einer Zweiphasen-Strömung (fest/gasförmig) mit Hilfe der Korrelationsmeßtechnik, H. Kipphan. – Staubzentrifuge, P. Schmidt. – Eine Impedanzbedingung zur Vermeidung von Brennkammerschwingungen, E.-G. Neumann und G. Tewes. – Anwendung von gebundenen Enzymen in Wirbelschicht-Reaktoren, R. W. Coughlin, M. Charles, E. K. Paruchuri und B. R. Allen. – Ein einfaches Differential-Durchflußkalorimeter zur schnellen Bestimmung von Mischungsenthalpien, H. G. Kohan, H. G. Wagner.

Nr. 4, 47. Jahrgang, Zweites Februar-Heft 1975: Neue Entwicklungen bei der Chloralkali-Elektrolyse, K. Haß. – Der Beitrag der dimensionsstabilen Anoden (DSA) zur Chlor-Technologie, V. de Nora und J. W. Kühn-von Burgsdorff. – Electrolytic Generation «in situ» of Sodium Hypochlorite, A. T. Kuhn and R. B. Lartey. – *Synopsis*: Plattenzellen-Konstruktionen mit Metallanoden, E. Hausmann. – Electrode processes on graphite electrodes, L. J. J. Janssen. – Betriebserfahrungen mit Einzelanoden-Überwachungssystemen, J. H. G. van der Stegen und E. Zirngiebl. – Der Einsatz von Rechnern in Chloralkali-Elektrolysen nach dem Quecksilber-Verfahren, P. Schmittinger. – Evolution of Diamond Shamrock's Chlorine Diaphragm Cell Design,

L. E. Sikstrom and Th. A. Liederbach. – Synthesis of hydroxylamine by reduction of nitrate/nitrite solutions with sodium amalgam. Production of cyclohexanone oxime, M. Alfenaar and F. J. Cremers. – Verbesserungen und neue Erfahrungen an Anoden in Chloralkali-Elektrolysezellen, K. R. Koziol. – Absorptionsdaten für 1- und 2-Buten in Schwefelsäure, W. D. Deckwer und H. H. Puxbaumer.

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. 2, 4. Jahrgang, Februar 1975: Kurzfluß/Totrauma-Erscheinungen in einphasig durchströmten Kugelschüttungen. – Verweilzeitverteilungen und mathematisches Modell, E. O. und W. Gestrich. – Hochleistungspumpen für die Grundstoffindustrie, T. O. Leith. – Induktive Durchflußmessung, G. Geisler. – Die intermittierende pneumatische Saugförderung, W. Morlock. – Prozeßregelsysteme steigern die Leistung, H. Pötschke.

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. 2, 99. Jahrgang, Februar 1975: Aus der Geschichte der Riechstoffindustrie, M. Vogelmann. – Rohstoffe für die Parfümindustrie, U. Harder. – Haftung und Fixierung von Riechstoffen, W. Sturm und G. Mansfeld. – Riech- und Geschmacksstoffe in technischen Produkten, E. Obrocki. – Neue Ergebnisse der Phosphorchemie: 2. Symposium über Anorganische Phosphorverbindungen, Prag, 9. bis 13. September 1974, E. Fluck.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boshcke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 2, 62. Jahrgang, Februar 1975: Neue Ergebnisse der Neutrino-Experimente, I. H. Faßner. – Chemische und biologische Aspekte der Fixierung und Reduktion molekularen Stickstoffs, Ingrid Fischler und E. Koerner von Gustorf. – Amino Acid Racemization Reactions and their Geochemical Implications, J. L. Bada and R. A. Schroeder. – Zur Regulation der Lipogenese im tierischen Organismus, Sh. Numa. – Keramiken und Wandmalereien der Ausgrabungen von Thera, W. Noll, L. Born und R. Holm.

Forschung Wissenschaft

Zyklische Oxa-Enone: Untersuchungen mechanistischer und stereochemischer Aspekte der [2+2]-Photocycloaddition von Enonen an Olefine*

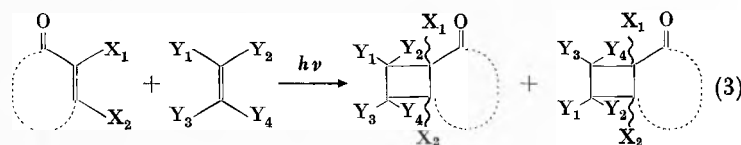
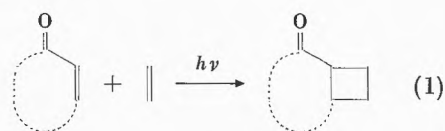
Von Paul Margaretha

Département de Chimie Organique, Université de Genève, CH-1211 Genève 4

Summary

Oxa-enones proved to be very suitable model compounds for mechanistic and stereochemical investigations of enone photocycloadditions. New conclusions concerning the orientation of addition, the formation of *cis*- and *trans*-fused adducts, and primary bonding were obtained. The great difference in reactivities found for endo- and exocyclic oxa-enones is explained by a difference in the geometries of the corresponding enone-olefin exciplexes.

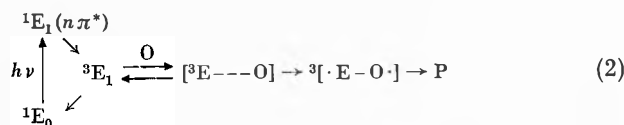
Zyklische α, β -ungesättigte Ketone können verschiedene photochemische Reaktionen eingehen, darunter auch solche, die typisch für Ketone im allgemeinen sind, wie Oxetanbildung oder Wasserstoffabstraktion¹. Charakteristische Reaktionen von zyklischen Enonen sind Gerüstumlagerungen bei 4,4-disubstituierten Cyclohexenonen² und im besonderen [2+2]-Cycloadditionen (Gl. 1).



Solche Cycloadditionen von Enonen an Olefine sind im letzten Jahrzehnt zu einem stark untersuchten Teilgebiet der organischen Photochemie geworden, nicht zuletzt wegen ihrer Bedeutung für die organische Synthese, ermöglichen doch die vom experimentellen Standpunkt günstige Lage der langwelligen Absorptionsbande der Enone ($\lambda_{\max} \approx 310 \text{ nm}$) und die hohen Quantenausbeuten die einfache Darstellung von Cyclobutanen in guten Ausbeuten.

Drei «klassische» Übersichtsartikel³⁻⁵ sind zu diesem Thema erschienen. Im jüngsten dieser Artikel⁵ wird das reaktive Enon-Molekül als ein Triplett mit $E_T \approx 70 \text{ kcal/mol}$ charakterisiert. Nach $n-\pi^*$ -Anregung zum ersten angeregten Singulettzustand und quantitativer Spinumkehr zum tiefsten Triplettzustand kann nun das angeregte Enon (3E_1) strahlend oder strahlungslos zum Grundzustand (1E_0) deaktivieren oder aber in Gegenwart eines Olefins (O) – dieses kann selbstverständlich auch ein anderes Enon-Molekül sein – einen aktivierten Komplex geben, der über ein Diradikal zu den Produkten (P) weiterreagiert (Gl. 2).

* Teil der Habilitationsschrift (Universität Genf, April 1974) und neuere Ergebnisse. Eingang bei der Redaktion: 14. April 1975.

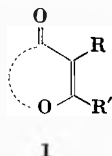


Bei der Addition eines Enons an ein Olefin können eine Vielfalt von Cyclobutanisomeren gebildet werden (Gl. 3). Diese unterscheiden sich einerseits durch ihre Konstitution, die durch die Orientierung der Addition bestimmt wird, sowie durch ihre Konfiguration. Hier sind die relativen Stellungen der Substituenten X und Y am Cyclobutan (*syn* oder *anti*) und die Verknüpfung der Ringe (*cis* oder *trans*) maßgebend.

Diese Vielfalt an möglichen Produkten bedeutet für die Anwendung der Reaktion in spezifischen Synthesen ein grundlegendes Hindernis, das aber durch geeignete Wahl der Faktoren, welche die Stereochemie der Produkte beeinflussen, umgangen werden kann. Zur Erforschung dieser stereochemischen und regioselektiven Aspekte schienen zyklische Oxa-Enone (1)⁶, d.h. zyklische Enone, die in β -Stellung mit einer endozyklischen Sauerstofffunktion substituiert sind, als Modellverbindungen zweckmäßig, da sie zwei wichtige Vorteile mit sich bringen, und zwar:

1. Quantenchemische Berechnungen hatten gezeigt, daß die Ladungstrennung in der C–C-Doppelbindung sowohl im Grund- wie im angeregten (Triplett-) Zustand durch die Einführung des Sauerstoffsubstituenten größer wird. Vorausgesetzt, daß elektronische Faktoren die Orientierung der Addition beeinflussen, wie dies für Additionen von Cyclohexenon behauptet wurde⁷, sollte dadurch die Regioselektivität zunehmen, d.h. Photodimerisierung und Photoadditionen an polarisierte Olefine könnten regio-spezifisch verlaufen. Damit würde die Zahl der Addukte reduziert und ihre Auftrennung erleichtert.

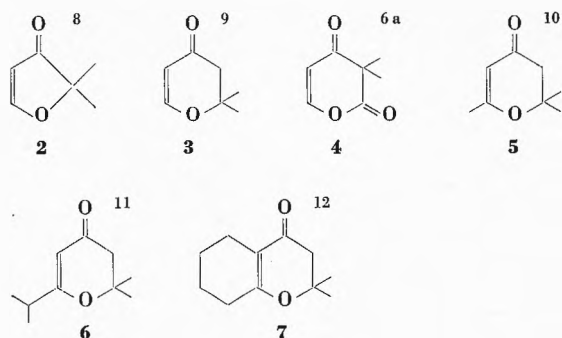
2. Die Produktanalyse mittels NMR wird, im besonderen für Addukte von **1** mit $R = R' = H$, wesentlich vereinfacht, da durch die große Differenz in den chemischen Verschiebungen dieser beiden Protonen unkomplizierte Spektren erster Ordnung für die Cyclobutane erhalten werden.



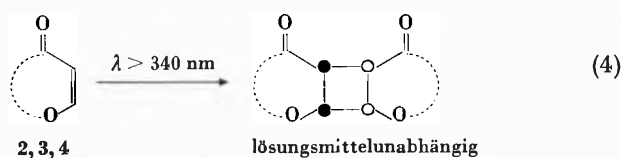
Ein weiterer Vorteil von Oxa-Enonen ist die Verschiebung der kurzwelligen UV-Absorptionsbande zu längeren Wellenlängen (**1**: $\lambda_{\max} \approx 255$ nm, Cyclopentenon: $\lambda_{\max} = 220$ nm). Vom experimentellen Standpunkt werden $\pi-\pi^*$ -Anregungen, welche allerdings in diesem Artikel unberücksichtigt bleiben, bequemer gestaltet. In den folgenden Abschnitten werden nun die gemachten Beobachtungen und die daraus gezogenen Schlüsse in einzelnen diskutiert.

Konstitutionsisomerie

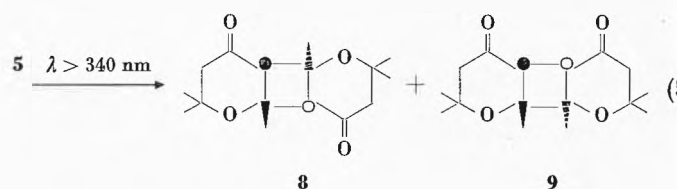
Die folgenden Verbindungen **2** bis **7** wurden für die Untersuchungen zur Frage der Orientierung der Addition verwendet. Sie erfüllen alle die analytische Voraussetzung, daß die NMR-Spektren der Addukte möglichst einfach sein sollen, und zeigen zugleich den Einfluß von Ringgröße und Substituenten am Ring.



Photodimerisierung: In Abwesenheit von Olefinen wurden drei verschiedene Verhaltensweisen (Gl. 4 bis 6) beobachtet.



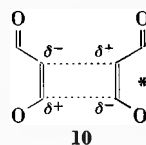
Diese Verhaltensweisen lassen sich folgendermaßen erklären. Die in Gl. (4) beobachtete Regiospezifität steht in Einklang mit dem von Corey⁷ postulierten inter-



Hexan: **8** : **9** = 65 : 35
 CH₃CN: **8** : **9** = 0 : 100

6, 7 $\xrightarrow{\lambda > 340 \text{ nm}}$ keine Reaktion **(6)**

mediären π -Komplex zwischen angeregtem Enon und Olefin – hier dem Enon selbst. Quantenchemische Berechnungen haben gezeigt, daß die Vorzeichen der partiellen Ladungen an den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung sich beim Übergang vom Grund- zum angeregten Triplet-Zustand umkehren. Dies sollte zu einem Excimeren **10** mit der angegebenen Ladungsverteilung führen, woraus dann nur Kopf-Kopf-Dimere entstehen würden.

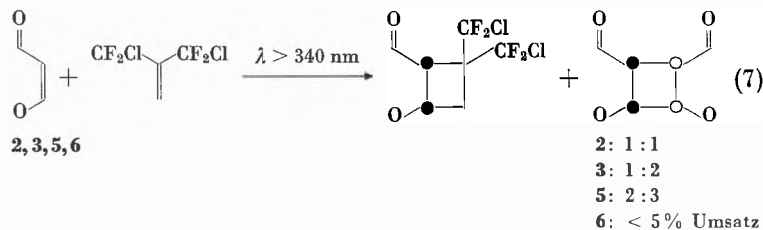


In Verbindung **5** ist die Ladungstrennung durch den Alkylsubstituenten leicht verringert¹³. Dadurch gewinnen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im Grundzustand^{14, 15} in unpolaren Lösungsmitteln an Bedeutung, so daß in Hexan hauptsächlich das Kopf-Schwanz-Dimere **8** gebildet wird. In polaren Lösungsmitteln werden diese Wechselwirkungen geschwächt, so daß wiederum die Ladungstrennung maßgebend wird und zur regiospezifischen Bildung von **9** führt. Das Verhalten von **5** ähnelt stark dem von Cyclohexenon¹⁴, Cyclopentenon¹⁶ oder 3-Methylcyclopentenon^{17, 18}. Bei all diesen Enonen wurde eine ähnliche Lösungsmittelabhängigkeit für die Dimerisierung beobachtet, allerdings nicht so akzentuiert wie für das Oxa-Enon **5**, da auch in polaren Lösungsmitteln die Bildung von Kopf-Schwanz-Dimeren nicht ausbleibt.

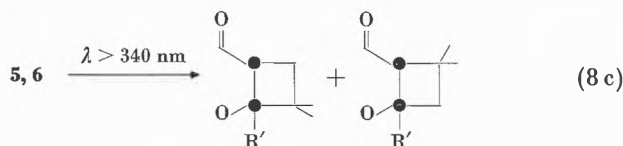
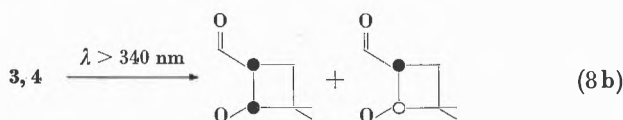
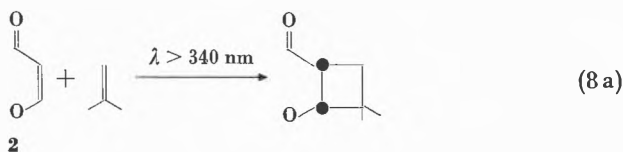
Wird der Substituent sperriger, wie dies in **6** und **7** der Fall ist, so tritt keine Dimerisierung mehr ein. Auch hier findet sich ein ähnliches Verhalten bei entsprechend substituierten Cycloalkenonen^{2, 19}. Übermäßige sterische Behinderung verlangsamt die Reaktion derart, daß das angeregte Molekül ausschließlich zum Grundzustand desaktiviert.

Die in Gl. 4 und 5 beobachtete Stereospezifität kann ebenfalls erklärt werden. Eaton³ hatte gefunden, daß bei der Addition von Enonen an elektronenarme Olefine – darauf soll später noch zurückgekommen werden – keine *trans*-verknüpften Addukte gebildet werden. Für

2, 3, 4 und 5 ist die Bildung von *syn*-Dimeren wegen wechselseitiger Behinderung durch die Methylgruppen nicht möglich, so daß ausschließlich die *cis-anti-cis*-Isomeren erhalten werden. Allerdings ist nur die Regiospezifität charakteristisch für das Oxa-Enon-System. Ähnliche sterische Einschränkungen würden auch bei analogen Enonen beobachtet werden.



Addition an polarisierte Olefine: Als Modellreaktionen wurden die Addition von 2 bis 6 an 3-Chlor-3,3-difluor-2-chloridifluormethylpropen und an Isobutylen untersucht. Folgende Verhaltensweisen wurden beobachtet (Gl. 7, 8).



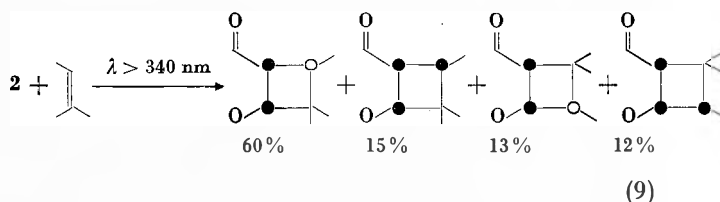
5: 1:1 R' = CH₃
6: 1:5 R' = *i*-C₃H₇
lösungsmittelunabhängig

Auch hier verlaufen – mit Ausnahme der Additionen in Gl. (8c) – alle Reaktionen regiospezifisch. Die Orientierung der Addition wird wiederum durch die Ladungsverteilung in der C–C-Doppelbindung des angeregten Oxa-Enon-Moleküls bestimmt. Auch hier werden bei der Addition an das elektronenarme Olefin keine *trans*-verknüpften Addukte gebildet, ebenfalls nicht bei der Addition von 2 an Isobutylen, da allgemein *trans*-verknüpfte Bicyclo[3,2,0]-heptane eine zu große Spannung aufweisen würden. Interessant sind die Ergebnisse in Gl. (8c)²⁰: Ähnlich wie bei der Dimerisierung von 5 (Gl. 5) geht auch hier durch die Einführung des Alkylsubstituenten die Regiospezifität verloren, jedoch gegensätzlich dazu ist das Produktverhältnis lösungsmittelunabhängig, ein Hinweis, daß auch Dipol-Dipol-

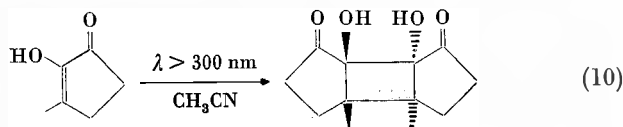
Wechselwirkungen keine Rolle spielen, sondern daß lediglich die Größe des Substituenten (Methyl bzw. Isopropyl) die relative Menge des «elektronisch falschen» Produktes bestimmen.

Ein Vergleich mit dem Verhalten analoger Enone ist nur teilweise möglich, da nur wenige Additionen an elektronenarme Olefine – abgesehen von Dimerisierungen – untersucht worden sind. Additionen an Acrylonitril sind ein solches Beispiel, aber entweder wurde die Stereochemie der Cyclobutane nicht vollständig aufgeklärt^{7, 21} oder es deutet die Geschwindigkeit auf eine Kettenreaktion hin²¹. Bei der Addition von Cyclohexanon an Isobutylen⁷ entstehen ähnliche Addukte wie für 3 oder 4, daneben aber die Cyclobutane mit der verkehrten Orientierung. Bei der Addition von 3-Methylcyclohexanon an Isobutylen^{7, 21} werden sogar überhaupt keine Cyclobutane mit der «richtigen elektronischen» Orientierung gebildet.

Reduziert man die Polarisation im Olefin, z. B. bei der Addition von 2, 3 oder 4 an 2-Methyl-2-buten, so geht die Regiospezifität ebenfalls verloren; die Reaktion bleibt jedoch regioselektiv: die Addukte mit der «elektronisch richtigen» Konstitution machen 75% des Gemisches aus (Gl. 9).

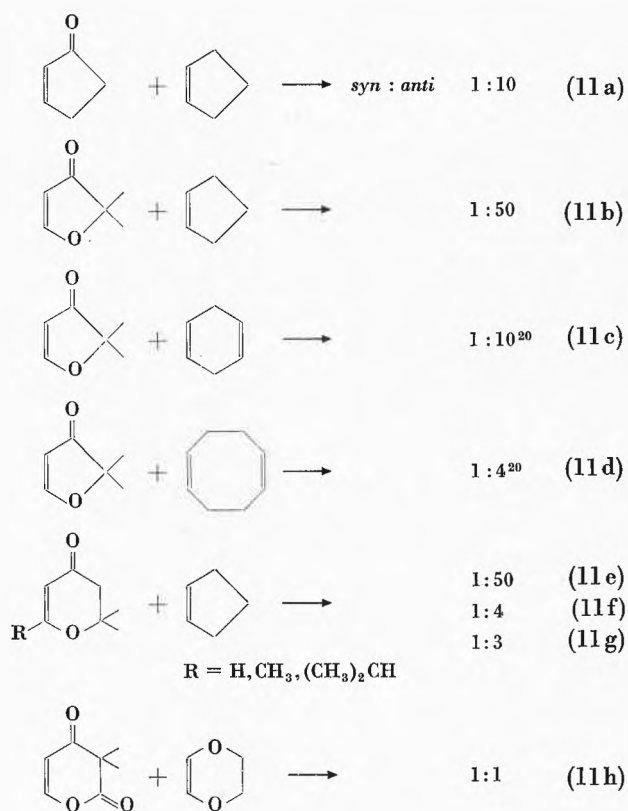


Zusammenfassend zu diesem Aspekt kann gesagt werden, daß die Orientierung der Addition an polarisierte Olefine primär durch die Ladungsverteilung in der C–C-Doppelbindung des angeregten Oxa-Enon-Moleküls bestimmt wird. Bei Enonen oder am C_β alkylierten Oxa-Enonen, wo diese Ladungstrennung geringer ist, bewirken dipolare Wechselwirkungen – diese sind lösungsmittelabhängig – und die Größe des Substituenten die Bildung «elektronisch falscher» Addukte, wobei diese sogar zu Hauptprodukten werden können. Diese Aussagen gelten nur beschränkt für Enone mit Substituenten am β-Kohlenstoff der C–C-Doppelbindung, welche stark elektronisch mit eben dieser in Wechselwirkung stehen²². Substituenten dieser Art am α-Kohlenstoff scheinen nur geringen Einfluß auszuüben: so erhält man z. B. bei der Dimerisierung von 2-Hydroxy-3-methylcyclopentenon spezifisch das Kopf-Kopf-Dimere²³ (Gl. 10).



Konfigurationsisomerie

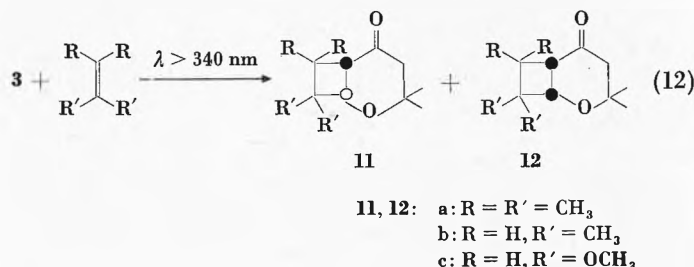
Für das Verhältnis von *syn*- zu *anti*-Addukten sind meistens sterische Faktoren maßgebend. Es werden in den Fällen überwiegend *anti*-Addukte gebildet, wo dadurch zwei raumfüllende Substituenten am Cyclobutanring in *trans*-Stellung ausweichen können. Eaton³ erwähnt, daß bei der Addition von Enonen an zyklische Olefine das *syn* : *anti*-Verhältnis gleich bei der ersten Bindungsbildung festgelegt wird, während dies bei der Addition an azyklische Olefine nicht der Fall zu sein braucht. In Gl. (9) findet sich ein solches Beispiel. Unter Annahme einer primären Bindungsbildung an C_β – darauf soll später noch zurückgekommen werden – führt der Ringschluß bei den ersten zwei Addukten überwiegend zu dem Produkt, wo Carbonylgruppe und Methylgruppe *trans* stehen, also das *anti*-Addukt. Die letzten zwei Produkte entstehen in etwa gleichen Mengen, da der kinetisch kontrollierte Additionsschritt unselektiv ist. In Gl. (11) sind einige Beispiele von solchen *syn/anti*-Produkt-Verhältnissen wiedergegeben.



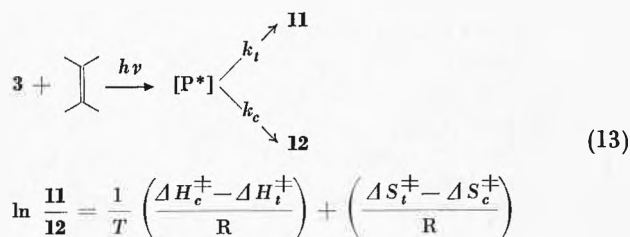
Gleichungen (11 e bis g) zeigen, daß durch Einführung von sterischen Substituenten am C_β im Oxa-Enon die Bildung des *syn*-Isomeren relativ begünstigt wird. Interessant ist die hohe Ausbeute an *syn*-Addukt in Gl. (11 h) (50%). Ein ähnlicher Fall wurde von Bauslaugh (Zitat 29 in⁴) bei der Addition von 2-Acetylcyclopentenon an 2,3-Dihydrofuran beobachtet und durch dipolare Wechselwirkungen in den intermediären Diradi-

kalen erklärt. Jedenfalls scheint festzustehen, daß bei Anwesenheit von Sauerstoffs substituenten im olefinischen Partner (zyklische Vinyläther) die Menge des *syn*-Isomeren wesentlich zunimmt.

Mit der Bildung von *cis*- und *trans*-verknüpften Addukten befaßt sich eine Arbeit von Chapman²⁴. Bei der Addition von 4,4-Dimethyl-2-Cyclohexanon an 1,1-Dimethoxyäthylen werden je ein *cis*- und ein *trans*-verknüpftes Addukt gebildet. Da diese beiden in Gegenwart von Di-*t*-butylnitroxyl als Quencher verschiedene Stern-Vollmer-Geraden ergaben, wurden hierfür zwei verschiedene Enon-Triplets postuliert. Diese Ansicht wurde dann insofern geändert, als zwei verschiedene Exciplexe zu den jeweiligen Produkten führen sollten. Für Versuche in dieser Richtung wurde **3** als Modellverbindung gewählt, da die *trans*-Addukte von **4** unter den angewandten gaschromatographischen Bedingungen instabil waren. Die Belichtung von **3** in Gegenwart der Olefine 2,3-Dimethyl-2-buten, Isobutylene und 1,1-Dimethoxyäthylen führt in jedem der Fälle zu je einem *cis*- und *trans*-verknüpften Oxabicyclo [4,2,0] octanon, die konstitutionsisomer sind (Gl. 12). Das Mengenverhältnis **11** : **12** ist temperatur- und teilweise lösungsmittelabhängig, aber unabhängig von der relativen Konzentration des Olefins.

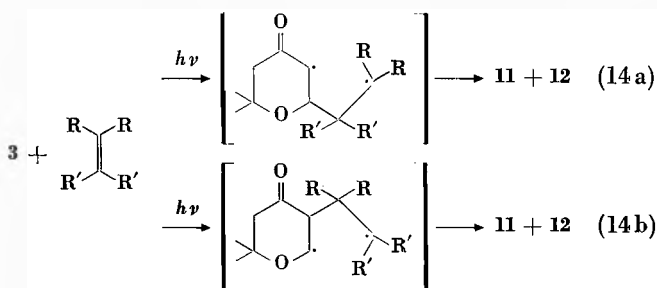


Für diese Additionen wurde eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Produktverhältnisses **11** : **12** und der reziproken Temperatur gefunden. Dieses Ergebnis weist auf ein einziges gemeinsames Zwischenprodukt, das zur Bildung beider Produkte führt, hin, da es in Einklang mit der in Gl. (13) abgeleiteten Beziehung für eine Reaktion steht, bei der zwei konkurrierende geschwindigkeitsbestimmende Schritte über ein Zwischenprodukt verlaufen.



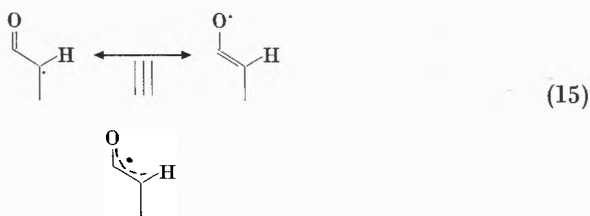
Die so erhaltenen Differenzen der Aktivierungsparameter in Hexan als Lösungsmittel betragen: $\Delta H_c^\ddagger - \Delta H_t^\ddagger$ (in

kcal/mol): a: -0,16, b: 0,42, c: 0,40. $\Delta S_i^\ddagger - \Delta S_e^\ddagger$ (in cal/grad/mol): a: -0,16, b: -1,06, c: -2,86. Diese Werte lassen zwei Überlegungen zu: erstens zeigt es sich, daß die Aktivierungsentropien für den Ringschluß zu den *trans*-verknüpften Addukten stets negativer sind, was auf deren größere Starrheit zurückzuführen ist. Zweitens erlaubten die fast gleichen Differenzen der Aktivierungsenthalpien für die Addition von 3 an Isobutylen und 1,1-Dimethoxyäthylen (b,c) im Gegensatz zu der für die Addition an 2,3-Dimethyl-2-buten (a) die Annahme von zwei verschiedenen Reaktionswegen, wobei sich diese vermutlich in den Zentren der Sequenz Addition-Ringschluß unterscheiden (Gl.14).

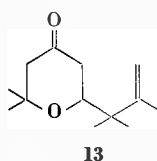


Für eine Zuordnung der Additionen von 3 an Isobutylen und 1,1-Dimethoxyäthylen bzw. an 2,3-Dimethyl-2-buten einerseits und den zwei Reaktionswegen (Gl.14a, 14b) andererseits stehen die folgenden Argumente zur Verfügung:

1. Im Gegensatz zu den anderen Produktverteilungen 11 : 12 ist das Verhältnis 11a : 12a stark lösungsmittelabhängig (11a : 12a : *n*-Pentan 40,4/59,6, CH₃CN 31,9/68,1). Dies weist auf ein polareres Zwischenprodukt hin. Ein Vergleich der beiden Diradikale zeigt, daß nur in jenem in Gl. (14a) eine Delokalisierung des einen Radikalzentrums in Richtung Heteroatom möglich ist (Gl.15).



2. Kleine Mengen (< 3%) der Verbindung 13 werden bei der Addition von 3 an 2,3-Dimethyl-2-buten beobachtet.



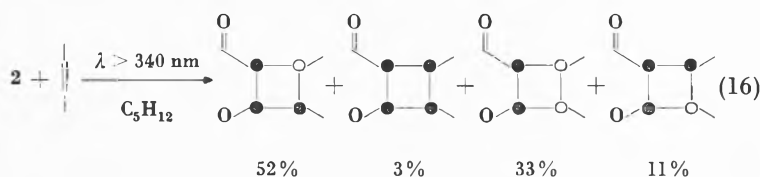
3. Die sterischen Wechselwirkungen zwischen der C=O-Gruppe des Oxa-Enons und den Substituenten R sind für das Olefin a (R = CH₃) größer.

Diese Argumente deuten alle darauf hin, daß die Addition von 3 an 2,3-Dimethyl-2-buten nach Gl. (14a) verläuft und daß 11b + 12b und 11c + 12c nach Gl. (14b) gebildet werden.

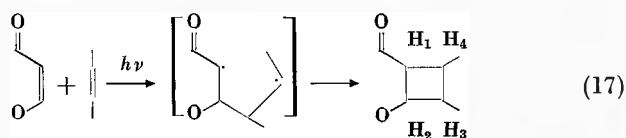
Ebenfalls von Interesse ist die Beobachtung, daß bei der Addition der alkylierten Oxa-Enone 5, 6 und 7 an Cyclopenten, Isobutylen oder 2,3-Dimethyl-2-buten keine *trans*-verknüpften Addukte gebildet werden (siehe auch Gl.8c). Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine durch den Substituenten am C_β veränderte Konformation des 6er-Ringes im Diradikal. In anderen Worten würde dies bedeuten, daß die Aktivierungsentropie des Ringschlusses zu den *trans*-Addukten durch die Alkylsubstituenten negativer wird. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von anderen Autoren bei analogen Enonen gemacht^{19, 21}. Weiterhin unbeantwortet bleibt die Frage, warum bei der Addition an elektronenarme Olefine, also auch bei der Dimerisierung von Oxa-Enonen oder Enonen, keine *trans*-Addukte gebildet werden. Wohl ist anzunehmen, daß beide Geschwindigkeiten des Ringschlusses in Gl. (13), dargestellt durch *k_c* und *k_t*, langsamer werden. Warum dies aber im besonderen für *k_t* gelten soll, ist auch mit den neugewonnenen Schlußfolgerungen, u.a. Gl. (13) und Gl. (14), nicht verständlicher geworden.

In diesem Zusammenhang sei auch noch kurz der Aspekt der primären Bindungsbildung diskutiert, d. h. die Frage, ob der Additionsschritt bevorzugt am α- oder β-Kohlenstoff der C-C-Doppelbindung im Enon stattfinden wird. Die Ergebnisse der Addition von 2 an 2-Methyl-2-buten (Gl.9) ließen sich mit Addition an C_β erklären. Aus Gl. (14a) und Gl. (14b) geht hervor, daß Addition an C_α nur dann stattfinden wird, wenn das entsprechende Kohlenstoffatom im Olefin unsubstituiert ist. Dilling²⁵ hatte vorgeschlagen, daß die Addition von Cyclopentenon an *cis*- oder *trans*-1,2-Dichloräthylen mit primärer Bindungsbildung an C_β stattfindet. Diese Interpretation wurde später von deMayo²⁶ in Frage gestellt. Andere Autoren^{21, 27} bevorzugen die Annahme einer primären Bindungsbildung am C_α des Enons.

Neue Information hierzu lieferten die Ergebnisse der Addition von 2 an *cis*- und *trans*-2-Buten (Gl.16).



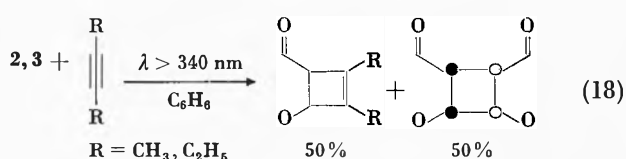
Auf Grund dieser Produktverteilung – identisch für *cis*- oder *trans*-Olefin – wird der folgende Reaktionsweg mit primärer Bindungsbildung an C_β angenommen (Gl.17):



Der Reaktionsweg besteht aus zwei Etappen: Addition von C_β in **2** an das Olefin, wobei etwa gleiche Mengen an Produkten mit *syn*- und *anti*-Stellungen für $H_2 - H_3$ gebildet werden. Danach langsamer Ringschluß an C_α , wobei die *anti*-Stellung $H_1 - H_4$ bevorzugt wird.

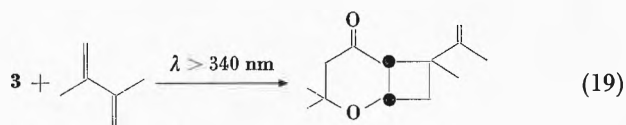
Addition an Acetylene und Diene

Die Addition von **2** oder **3** an 2-Butin und 3-Hexin verläuft langsam; man erhält ein etwa 1:1-Gemisch des Cyclobutenadduktes und des entsprechenden Dimeren²⁰ (Gl. 18). Dies könnte auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von Alkenen und Alkinen zurückzuführen sein.



Im Gegensatz dazu wurden bei der Addition von Cyclopentenon und Cyclohexenon an 3-Hexin ausschließlich die Cyclobutenaddukte gebildet²⁸. Für Cyclopentenon wurden sogar Quantenausbeuten gleicher Größenordnung für die Addition an 3-Hexin und Cyclohexen gemessen. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten steht zur Zeit noch aus.

Ein theoretisch ebenfalls ungeklärtes Problem bietet die Tatsache, daß bei der Addition von Enonen²⁹ oder Oxa-Enonen²⁰ an 1,3-Diene (Gl. 19) Cyclobutane in guten Ausbeuten entstehen.

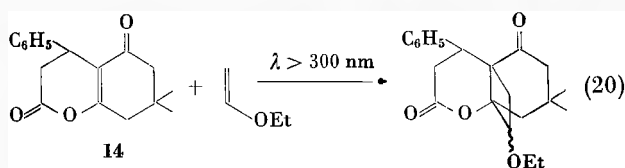


Da 1,3-Diene eine wesentlich tiefere Triplettenergie (≈ 60 kcal/mol) als die angeregten Enone ($E_T \approx 70$ kcal/mol) besitzen, wäre an und für sich ein quantitativer Energietransfer und damit verbundene Desaktivierung des Diens zu erwarten. Entweder ist nun die Triplettenergie der reaktiven Enon-Spezies tiefer, d. h. Phosphoreszenz und Cycloadditionen gehen von zwei verschiedenen Energieniveaus aus, oder aber, was wahrscheinlicher ist, ist der Energietransferprozeß nicht rein «physikalisch», d. h. es kommt dabei auch zur Ausbildung von chemischen Bindungen und damit zur Bildung der Additionsprodukte. Auszuschließen ist jedenfalls ein Mechanismus, worin nach Energietransfer vom Enon an das Dien dieses angeregte Dien an das Enon (im Grund-

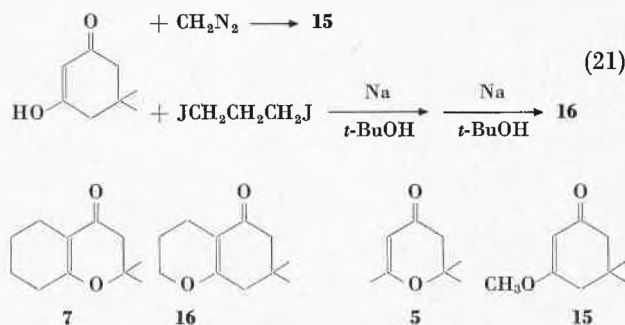
zustand) addieren würde, da entsprechend selektiv sensibilisierte Versuche mit Thioxanthon ($E_T = 65$ kcal/mol) und Michlers Keton ($E_T = 62$ kcal/mol) zu keinen Cyclobutanen wie in Gl. (19) führen²⁰.

Exozyklische Oxa-Enone³⁰

Nach diesen Untersuchungen mit endozyklischen Oxa-Enonen (**1**) war nun noch die Frage zu klären, ob eine Änderung in der relativen Stellung zwischen Sauerstoffatom und Carbonylgruppe auch eine Änderung in der Reaktivität verursachen würde. Cantrell²² hatte z. B. beobachtet, daß 3-Methoxycyclohexenon wesentlich langsamer Cycloadditionen einging als 3-Methylcyclohexenon oder Cyclohexenon selbst. Andererseits addieren Enolacetate von β -Diketonen³¹ oder Enollactone wie **14** relativ leicht^{32, 33} an Olefine (Gl. 20). Hiezu muß aber bemerkt werden, daß der Sauerstoff durch die vicinale C=O-Gruppe desaktiviert wird.



Um sterische Faktoren möglichst auszuschließen, wurde das photochemische Verhalten der Verbindungen **15** und **16** (Synthese in Gl. 21) mit dem von **5** und **7** verglichen.



Während **5** und **7** leicht Additionen an z. B. Cyclopenten, Isobutylen oder Vinyläther eingehen, sind die exozyklischen Oxa-Enone **15** und **16** unter denselben Bedingungen photostabil, d. i. unreaktiv.

Die Phosphoreszenzspektren von **7** und **16** unterscheiden sich nur in der relativen Emissionsintensität ($\approx 100 : 1$) bei gleichen virtuellen Lebensdauern ($\tau = 120$ ms). Dies kann auf schnellere thermische Desaktivierung von **16** und somit auf einen Unterschied in der realen Lebensdauer der beiden Triplets, oder aber auf verschiedene Geschwindigkeiten bei der Spinumkehr von S_1 nach T_1 zurückgeführt werden. Da aber für das Verbindungspaar **5** und **15** ähnlich markante Kontraste in den Reaktivitäten, aber nur sehr geringe Unterschiede in den rela-

tiven Emissionsintensitäten ($\approx 3 : 1$) beobachtet werden, sollte die Ursache für die unterschiedlichen Reaktivitäten woanders gesucht werden.

Eine mögliche Erklärung hierfür bietet die Tatsache, daß die Richtung des Dipolmoments im angeregten Oxa-Enon-Molekül für endo- bzw. exozyklische Oxa-Enone sicherlich verschieden ist. Damit wird auch die Geometrie der Exciplexe aus Oxa-Enon und Olefin verschieden, wobei nur im Falle der endozyklischen Verbindungen diese Geometrie die Bindungs- und damit die Adduktbildung begünstigt, im Falle der exozyklischen Oxa-Enone aber diese Bindungsbildung nicht stattfindet, und der angeregte Komplex wieder zu den Ausgangskomponenten desaktiviert.

Herrn Professor K.Schaffner danke ich für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes.

Literatur

- O. L. Chapman und D. S. Weiss, Photochemistry of Cyclic Ketones, *Organic Photochemistry*, Band 3, S.197 (Herausgeber: O. L. Chapman), Marcel Dekker, New York 1973.
- W. G. Dauben, G. W. Shaffer und N. D. Vietmeyer, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4060.
- P. E. Eaton, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 50.
- P. G. Bauslaugh, *Synthesis* 2 (1970) 287.
- P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 41.
- P. Margaretha, a) *Tetrahedron* 27 (1971) 6209; b) *Tetrahedron* 29 (1973) 1317; c) *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 727; d) *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1866; e) *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2237.
- E. J. Corey, J. D. Bass, R. L. Mahieu und R. J. Mitra, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 5570.
- P. Margaretha, *Tetrahedron Letters* 1971, 4891.
- E. M. Kosower und T. S. Sorensen, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 687.
- S. Gelin und R. Gelin, *Bull. Soc. Chim. France* 1968, 288.
- C. S. Rouvier, Dissertation, Université d'Aix-Marseille, S.40, 1968.
- R. Gelin, S. Gelin und R. Dolmazon, *Tetrahedron Letters* 1970, 3657.
- W. C. Herndon, *Fortschr. chem. Forsch.* 46 (1974) 141.
- P. J. Wagner und D. Bucheck, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 5090.
- W. C. Herndon, *Mol. Photochem.* 5 (1973) 253.
- G. Mark, F. Mark und O. E. Polansky, *Liebigs Ann. Chem.* 719 (1968) 151.
- R. Reinfried, D. Bellus und K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1517.
- G. Mark, H. Matthäus, F. Mark, J. Leitich, D. Henneberg, G. Schomburg und O. E. Polansky, *Mh. Chem.* 102 (1971) 37.
- P. Singh, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3334.
- P. Margaretha, unveröffentlichte Ergebnisse.
- T. S. Cantrell, W. S. Haller und J. C. Williams, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 509.
- T. S. Cantrell, *Tetrahedron* 27 (1971) 1227.
- G. Mark, F. Mark, P. Margaretha und O. E. Polansky, *Tetrahedron Letters* 1973, 237.
- O. L. Chapman, T. H. Koch, F. Klein, P. J. Nelson und E. L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1567.
- W. L. Dilling, T. E. Tabor, F. P. Boer und P. P. North, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1399.
- R. O. Loufty und P. de Mayo, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3465.
- R. M. Bowman, C. Calvo, J. J. McCullough, P. W. Rasmussen und F. F. Snyder, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2804.
- P. de Mayo und M. C. Usselman, *Anal. Quim.* 68 (1972) 779.
- T. S. Cantrell, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3063.
- P. Margaretha, GDCh-Photochemietagung Konstanz, BRD, 1974 (Vortragsreferat), S. 9.
- H. Hikino und P. de Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3582.
- P. Margaretha, *Tetrahedron Letters* 1970, 1449.
- P. Margaretha, *Angew. Chem.* 84 (1972) 308.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigstenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

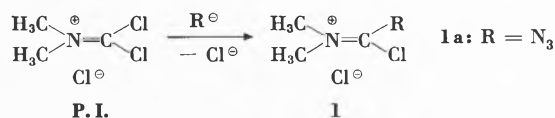
Functionalized Amide Chlorides: 5-Dimethylamino-1 H-Tetrazoles from N,N-Dimethyl-Azidochloromethylenimonium Chloride and Primary amines^{1*}

Summary

Sodium azide or trimethylsilylazide react with N,N-dimethylphosgenimonium chloride by monosubstitution yielding N,N-dimethylazidochloromethylen-imonium chloride which can be isolated. This compound is characterized both spectroscopically and by facile reactions with primary amines affording 1-substituted-5-dimethylamino-tetrazoles.

Versatile amide chlorides **1** where R themselves are reactive groups are accessible by chlorine substitution of phosgenimonium salt (**P.I.**)¹⁻³.

Thus azidophosgenimonium chloride **1a** is obtained by reacting **P.I.** with sodium azide or more conveniently



with trimethylsilylazide. **1a** represents a white hygroscopic solid soluble in dichloromethane and slightly in chloroform. It hydrolyses to the known N,N-dimethylcarbamoyl azide⁴. In accordance with its structure, the characteristic IR bands (CHCl_3) occur at 1640 (imonium group) and at 2140 to 2160 cm^{-1} (azide).

The ¹³C NMR spectrum (CD_3CN , int. ref. TMS) displays one signal at $\delta = 158.0$ ppm (the imonium carbon atom)

* Received March 11, 1975.

Table 1. Properties of tetrazoles 3

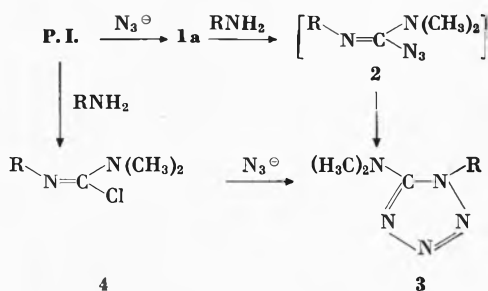
Compound 3	R	Yield (%)	M.P. (°C)	NMR (CDCl ₃ , ref. int. TMS, ppm)
a	C ₆ H ₅ -	71	110*	2.86 (s, 6H), 7.5 (s, 5H)
b	C ₆ H ₅ CH ₂ -	80	75	2.9 (s, 6H), 5.43 (s, 2H), 6.93 to 7.1 (m, 5H)
c	p-CO ₂ Et-C ₆ H ₄ -	90	114	1.45 (t, 3H, J = 7 Hz) 2.96 (s, 6H), 4.46 (q, 2H, J = 7 Hz) 7.58 (d, 2H, J = 8 Hz) 8.31 (d, 2H, J = 8 Hz)

* Lit. ⁵ indicates M.P. 110 to 111°C.

and another at $\delta = 42.7$ ppm (N-CH₃); $J_{13C-1H} = 145$ Hz.

The ¹H NMR (CD₃CN, int. ref. TMS) shows a singlet at $\delta = 3.45$ ppm.

Due to its amide chloride function, 1a condenses with primary amines in an overall reaction amounting to "dialkylamino-azido-methylenation". The azidoformamidines 2 formed cannot be isolated and rearrange immediately to 1-aryl(alkyl)-5-dimethylamino-tetrazoles 3.



Experimental

N,N-dimethylamino-azidochloromethyleniminium chloride 1a

To a suspension of 3.3 g (20 mmoles) of P. I. in 40 ml of dry CH₂Cl₂ is added 2.3 g (20 mmoles) of (CH₃)₃SiN₃ in 10 ml of dry CH₂Cl₂ at 0°C. The reaction mixture is stirred for about 30 min and filtered, then the majority of the solvent is evaporated at 0°C. 1a is precipitated with dry ether, collected and dried in vacuum. Yield: 2.7 g (80%).

General procedure for tetrazoles 3

From 1a:

The amine (20 mmoles) dissolved in 30 ml of dry CH₂Cl₂ and 7 g of Et₃N is added to a solution of 20 mmoles of 1a in 40 ml of dry CH₂Cl₂ at 0°C. The reaction mixture is stirred for 1 hour at room temperature, washed twice with 30 ml of H₂O. The organic layer is dried over MgSO₄, the solvent removed and the residue is decanted with a mixture of ether/pet. ether and recrystallized from aqueous methanol.

From chloroformamidines 4:

A solution of chloroformamidine 4 (20 mmoles) in 80 ml of dry CH₂Cl₂ is added to a saturated aqueous solution of NaN₃ (40 ml) at room temperature. The reaction mixture is stirred for 1 hour. The organic layer is decanted, dried over MgSO₄, the solvent removed, and the crude tetrazole is recrystallized from aqueous methanol.

H. G. Viehe and P. George

Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique
Place Louis-Pasteur 1
B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

Bibliography

- 1 Phosgeniminium Chemistry, Part 13; Part 12, see ref. 2.
- 2 H. G. Viehe and Z. Janousek, *Angew. Chem.* 85 (1973) 837; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 12 (1973) 805.
- 3 Z. Janousek and H. G. Viehe, in *Chemistry of Iminium Salts* (H. Böhme and H. G. Viehe, Ed.), J. Wiley & Sons, Interscience Publishers, to be published in 1976.
- 4 E. Lieber, R. L. Minnis Jr. and C. N. R. Rao, *Chem. Rev.* 65 (1965) 385.
- 5 W. G. Finnegan, R. A. Henry and E. Lieber, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 779.

Formation constants and spectra of palladium (II) phenanthroline complexes containing additional ligands*

Summary

The addition of ammonia, pyridine, ethylenediamine and phenanthroline molecules as well as until three hydroxide ions to Pd phen²⁺ is studied.

The lemon-yellow palladium (II) aqua ion has a characteristic absorption spectrum with the molar extinction coefficient $\epsilon = 78$ at 379 nm, and a shoulder at 410 nm.

* Received March 15, 1975.

Since it can be formed from PdSO₄ in above 0.1 M perchloric acid, it became possible to study the formation¹ of ammonia complexes (with $\log K_n = 9.6, 8.9, 7.5$ and 6.8) and ethylenediamine complexes ($\log K_2 = 18.4$; $\log K_1$ cannot be measured, but is above 20) in 1 molar NaClO₄ at 25°C. It is known from the preparative studies of Livingstone² that many PdphenX₂^{2-z} can be formed with unidentate ligands X^{-z}. It is not

trivial that $[\text{Pd phen}_2](\text{ClO}_4)_2$ also can be prepared, since a long series of $\text{M phen}_2 \text{X}_2^+$ ($\text{M} = \text{Cr, Co, Rh, Ir}$) are known³ exclusively as *cis*-isomers. The reluctance of two bidentate heterocyclic ligands to be coplanar can also be observed^{4,5} in the crystal structure of the 2,2'-dipyridyl complex $[\text{Pd dip}_2](\text{NO}_3)_2$. Lene Rasmussen and one of us⁶ studied near-ultraviolet spectra of 1,10-phenanthroline complexes with the two residual coordination positions occupied by two ammonia, two pyridine, one ethylenediamine or one glycinate ligand. A comparatively weak internal transition in the phenanthroline ligand roughly coincides with the $4d^8$ transitions from the four filled $4d$ -like orbitals^{1,7} to the empty $(x^2 - y^2)$.

It is not possible to study the mixed phenanthroline complexes in a strong salt medium because no anion is known to produce readily soluble salts. We were compelled to use the moderately soluble $[\text{Pd phen}(\text{NO}_3)_2]$ in water (whereas $[\text{Pd phen}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ is about 100 times less soluble) without additional nitrate. It cannot be excluded that the formation constants given in Table 1 are somewhat underestimated because of competition of nitrate for the positions occupied by the two water molecules in the aquaion. The ammonia constants $\log K_1 = 7.45$ and $\log K_2 = 6.3$ obtained by titration curves ($pK = 9.27$ of NH_4^+) are close to $\log K_3$ and $\log K_4$ in the ammonia system¹. The almost as large $\log K_1 = 7.02$ and $\log K_2 = 6.18$ for adding pyridine represent a deviation from Jannik Bjerrum's rule, indicating the particularly soft behaviour⁷ of Pd(II). Also $\log K_1 = 17.8$ for ethylenediamine is comparable to 18.4 for binding the second ligand¹ in Pd en^{+2} . The approximate value $\log K_2 = 9.4$ for Pd phen_2^{+2} in dilute aqueous solution ($pK = 4.95$ of phenH^+) is considerably smaller, illustrating the steric hindrance. There are several reasons to believe that $\log K_1$ is well above 20. Thus, boiling of yellow $[\text{Pd en Cl}_2]$ with strong hydrochloric acid produces brownish brick-red $\text{enH}_2(\text{PdCl}_4)$ assisted by $\log \beta_4 = 13$ of PdCl_4^{-2} whereas $[\text{Pd phen Cl}_2]$ is not decomposed. The photo-electron spectra of various crystalline $[\text{Pd phen X}_2]$ have been measured⁸.

Table 1. Formation constants in dilute aqueous nitrate solutions at 25°C

$\text{Pd phen}(\text{OH})_n^{2-n}$	$\log K_1 = 14.0 - 3.3 = 10.7$
	$\log K_2 = 14.0 - 5.9 = 8.1$
	$\log K_3 = 14.0 - 9.6 = 4.4$
$\text{Pd phen}(\text{NH}_3)_n^{+2}$	$\log K_1 = 7.45$
	$\log K_2 = 6.3$
$\text{Pd phen}(\text{py})_n^{+2}$	$\log K_1 = 7.02$
	$\log K_2 = 6.18$
$\text{Pd phen}(\text{en})^{+2}$	$\log K_1 = 17.8$
Pd phen_2^{+2}	$\log K_2 \cong 9.4$

The yellow crystals⁶ of $[\text{Pd phen}(\text{OH})_2]$ are fairly soluble in water. However, they decompose after a day or two to an orange-red oil which is probably a bridged

polymer. Titration curves (both in acidic and alkaline direction) show three consecutive pK values separated by about 3 units each. In particular, the hypothesis⁶ of a monomeric anion $\text{Pd phen}(\text{OH})_3^-$ has been confirmed. Fig. 1 shows the near-ultraviolet spectra of this

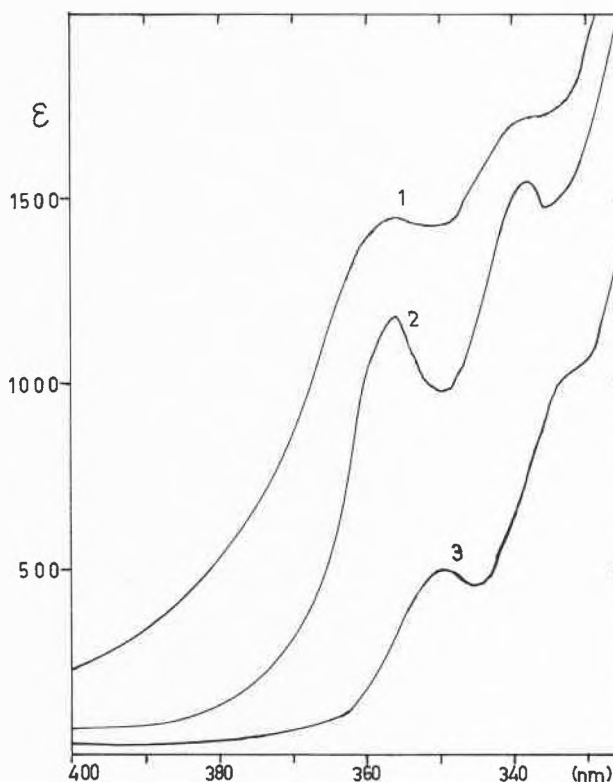


Figure 1. Absorption spectra between 400 and 325 nm of

- 1: $[\text{Pd phen}(\text{OH})_2]$ dissolved in water
- 2: same in 0.01 M NaOH forming $\text{Pd phen}(\text{OH})_3^-$
- 3: $[\text{Pd phen}(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ in 1 M NH_3

and related species. It is not the first time that five-coordination has been reported; halides X^- seem⁹ to form $\text{Pd phen}_2 \text{X}^+$ and $\text{Pd dip}_2 \text{X}^+$ in nitromethane solution. Nevertheless, multidentate amines^{7,10,11} do not normally exceed the coordination number 4 though it is striking^{1,7} how the wave-numbers of Pd(II) are twice those of corresponding copper(II) complexes and the intensities much higher, suggesting deviations on an instantaneous picture¹² from co-planar, quadratic behaviour. The two first pK values, 3.3 and 5.9, are slightly lower than of water in the diethylenetriamine complex¹⁰, but distinctly higher than of the aqua ion itself.

The complex formation constants do not suggest a strong *trans*-influence from the phenanthroline ligand, though this question may be mixed up with the strongly hydrophobic character of the aromatic rings.

Details of the experimental work will be given in a thesis by V. P.

Vanaja Parthasarathy and Christian K. Jørgensen

Département de Chimie minérale et analytique
Université de Genève, CH-1211 Geneva 4

References

- L. Rasmussen and C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 2313.
- S. E. Livingstone, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales* **85** (1952) 151 and **86** (1952) 32.
- P. Andersen and J. Josephsen, *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 3255.
- A. J. Carty and P. C. Chieh, *Chem. Commun.* (London) 1972, 158.
- M. Hinamoto, S. Ooi and H. Kuroya, *Chem. Commun.* (London) 1972, 356.
- L. Rasmussen and C. K. Jørgensen, *Inorg. Chim. Acta* **3** (1969) 547.
- C. K. Jørgensen, *Topics in Current Chemistry* **56** (1975).
- C. K. Jørgensen and H. Berthou, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* **38** (1972) No. 15.
- S. E. Livingstone and B. Wheelahan, *Austral. J. Chem.* **17** (1964) 219.
- L. Rasmussen and C. K. Jørgensen, *Inorg. Chim. Acta* **3** (1969) 543.
- H. Manohar and D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 519.
- C. K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1971.

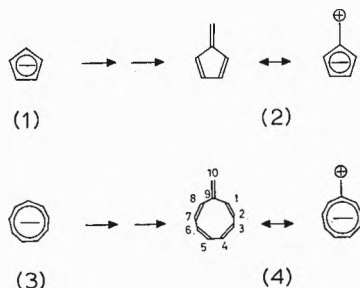
Nonafulven: chemischer und spektroskopischer Strukturbeweis*, **

Summary

Nonafulvene (4) has been prepared by reaction of lithium cyclononatetraene with acetoxybromomethane at low temperatures, giving 9-acetoxymethyl-cyclononatetraene (7), followed by elimination of acetic acid with KOC (CH_3)₃. The structure of nonafulvene has been established by chemical evidence [valence isomerisation of (4) and (7) to the appropriate dihydro-indenes (10) and (8), followed by oxidation to benzofulvene (11) and acetoxymethyl-indene (9) respectively] as well as by spectroscopic methods. Some interesting features of the ¹H- and ¹³C-NMR-spectra of nonafulvene are discussed.

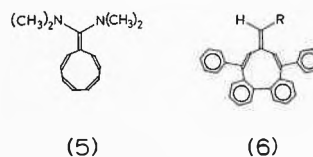
Einleitung

Die zyklisch gekreuzt konjugierten π -Elektronen-Systeme des Pentafulvens (2) und des Nonafulvens (4) stehen auf Grund ähnlicher Ladungsdichteverteilung in enger elektronischer Beziehung. Für beide nicht alternierenden Verbindungen wird ein Dipolmoment vorausgesagt, wobei Fünfring und Neunring partiell negativ geladen sind. Diese Erwartung wird im Falle des Pentafulvens bestätigt, allerdings ist das Dipolmoment des Grundkörpers mit 0,42 D recht klein².



Die enge Verwandtschaft der beiden Verbindungen (2) und (4) äußert sich nicht nur in den Grundzustandseigenschaften, sondern auch in ihrer synthetischen Zugänglichkeit: zahlreiche Synthesen von Pentafulvenen nehmen ihren Ausgang von Cyclopentadieniden. Die frühe Entdeckung des Cyclopentadienyl-Anions (1) durch Thiele im Jahre 1901³ dürfte denn auch den wesentlichen Anstoß zur eingehenden Erforschung von

Pentafulvenen gegeben haben; die Resultate dieser Arbeiten sind bereits in mehreren Übersichtsartikeln und Monographien⁴ zusammengefaßt worden. Andererseits konnte die Vorstufe von Nonafulven, Lithium-cyclononatetraenid, erst 1965 durch Katz⁵ und Benson⁶ zugänglich gemacht werden. Ferner war zu erwarten, daß sowohl die bei der Umsetzung von Cyclononatetraenid mit geeigneten Elektrophilen anfallenden substituierten Cyclononatetraene wie auch die daraus durch Eliminierung bereiteten Nonafulvene sehr leicht zu substituierten Dihydroindenen bzw. Dihydro-benzofulvenen zyklisieren würden. In der Tat beträgt die Halbwertszeit des erst 1969 in Lösung bereiteten Cyclononatetraens⁷ bei 35° nur 16 Minuten. Damit wird verständlich, weshalb über die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von Nonafulvenen ungleich viel weniger bekannt ist als über die des Fünfring-Analogen (2).

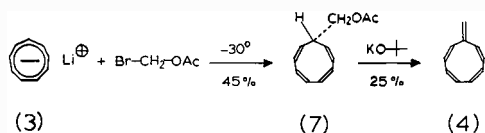


Als erste Verbindung des Typs (4) konnte von Hafner und Tappe^{8,9} 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (5) dargestellt werden, das aber trotz der beiden stabilisierenden Elektronendonatorgruppen am exozyklischen C-Atom bereits langsam bei 20°, dagegen sehr rasch bei 60°, intramolekulare Valenzisomerisierung eingeht. Rabinovitz und Gazit¹⁰ synthetisierten eine Reihe von anellierten Nonafulvenen des Typs (6). Das Dipolmoment von 2,7 D des 10-Dimethylaminoderivats [6, R = N(CH₃)₂] lehrt, daß dipolare Grenzstrukturen am Grundzustand der Verbindung beteiligt sind; es ist aber deutlich kleiner als dasjenige ähnlich anellierter Pentafulvene. Erwähnenswert sind ferner zwei von Garratt und Knapp synthetisierte anellierte Nona-heptafulvalene¹¹, bei welchen es sich um nichtplanare, nicht-aromatische Moleküle zu handeln scheint.

* Eingegangen am 25. März 1975.

** 15. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 14. Mitteilung: ¹.

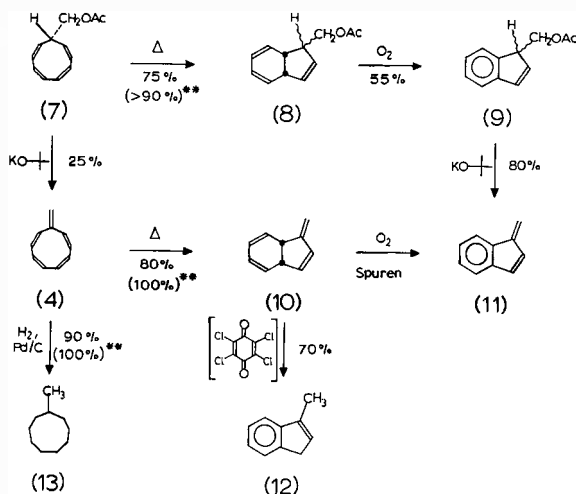
Synthese von Nonafulven (4)



Kürzlich berichteten wir über die erfolgreiche Isolierung des unsubstituierten Nonafulvens (4)¹². Die Verbindung wurde nach einem schonenden Verfahren dargestellt, das sich zur Synthese von Pentafulvenen¹³ mehrfach bewährt hatte, aber auch auf die reaktiven Vertreter Heptafulven und Sesquifulvalen^{14,1} ausgedehnt worden war: Die Umsetzung von Lithium-cyclononatetraenid (3) mit Acetoxybrommethan führt bei -40 bis -25° mit 45% Ausbeute zu 9-Acetoxy-methyl-cyclononatetraen (7), die nachfolgende Eliminierung von Essigsäure mittels Kalium-*t*-butylat mit 25% Ausbeute zu Nonafulven (4). Die bei tiefer Temperatur kristalline (Smp. -27°) farblose Verbindung wurde durch spektroskopische Daten charakterisiert: Auf Grund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte das valenzisomere Dihydrobenzofulven ausgeschlossen werden, während vor allem das zeitabhängige UV-Spektrum eine ausgeprägte Reaktivität der Verbindung anzeigt.

Zur zweifelsfreien Absicherung des postulierten Grundkörpers (4) waren ergänzende chemische und spektroskopische Untersuchungen notwendig, deren Resultate wir im folgenden kurz diskutieren*.

Chemischer Strukturbeweis



9-Acetoxy-methyl-cyclononatetraen (7) sowie Nonafulven (4) sind sehr reaktive Verbindungen, die beide mit nahezu quantitativer Ausbeute die erwartete disrotatorische Valenzisomerisierung zu 3-Acetoxy-methyl-3a,

* Eine ausführliche Publikation soll in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

** In Klammern: spektroskopisch ermittelte Ausbeuten.

7a-dihydroinden (8) bzw. Dihydrobenzofulven (10) eingehen. Bei $+10^\circ$ und in Deuteriochloroform beträgt die Halbwertszeit laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum etwa 30 Minuten für die Reaktion (7) \rightarrow (8), dagegen nur 12 Minuten für den zweiten Prozeß. Die Zyklisierungsgeschwindigkeit scheint lösungsmittelabhängig zu sein: So ergibt die UV-Verfolgung der Reaktion (7) \rightarrow (8) in *n*-Hexan eine Halbwertszeit von etwa 140 Minuten, diejenige des Prozesses (4) \rightarrow (10) einen Wert von etwa 60 Minuten.

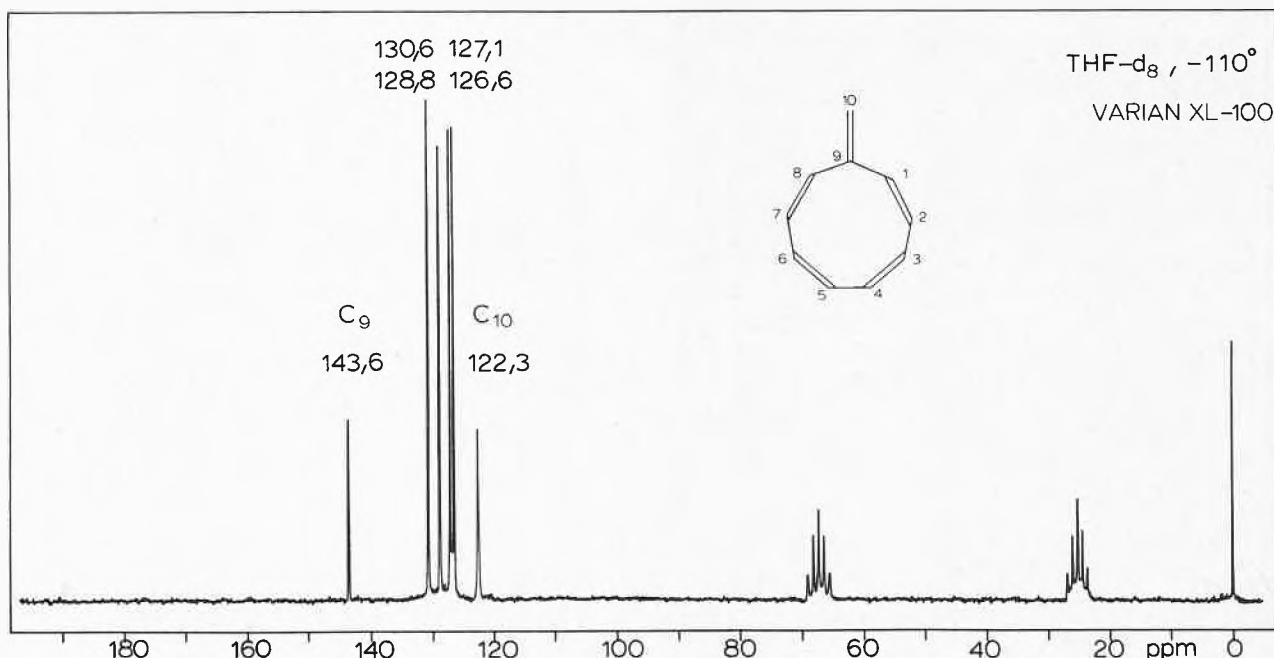
Die Oxidation der bicyklischen Produkte (8) bzw. (10) führt mit guter Ausbeute zu 3-Acetoxy-methyl-inden (9) bzw. nur in Spuren zum bekannten Benzofulven (11), das sich der Isolierung weitgehend durch Polymerisation entzieht. Durch Umsetzung von 3-Acetoxy-methylinden (9) zu Benzofulven kann der Kreis geschlossen werden. Versuche zur Oxidation von (10) mit Chloranil bei 25° zeigten, daß unter den gewählten Bedingungen – vermutlich als Folge einer Reihe von 1,5-H-Verschiebungen – 1-Methyl-inden (12) gebildet wird. Die katalytische Hydrierung von Nonafulven (4) führt zu Methyl-cyclononan (13) dessen Daten mit Literaturwerten befriedigend übereinstimmen.

Die Verbindungen (4) und (7) bis (13) wurden spektroskopisch vollständig charakterisiert ($^1\text{H-NMR}$, IR, UV, MS), die analytischen Daten bzw. die Molekülionen der bei Hochauflösung gefahrenen Massenspektren ergaben korrekte Summenformeln. Außerdem waren die Spektren der Verbindungen (9) und (11) mit denjenigen unabhängig bereiteter Proben¹⁵ identisch. Damit konnte die Struktur von 9-Acetoxy-methyl-cyclononatetraen (7) sowie von Nonafulven (4) auf chemischem Wege gesichert werden.

Spektroskopischer Strukturbeweis

Die Struktur von Nonafulven war bisher¹² aus spektroskopischen Daten abgeleitet worden (MS, UV, $^1\text{H-NMR}$): Das Massenspektrum bestätigt (bei Hochauflösung) die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$. Das UV-Spektrum der praktisch farblosen Verbindung ist auffallend einfach: es enthält nur eine intensive Bande bei 255 nm. Im Vergleich zu 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven^{8,9} ist der hypsochrome Shift von 75 nm durchaus vernünftig. Die ausgeprägte hypsochrome Verschiebung von rund 250 nm gegenüber der bei planarer Geometrie berechneten längstwelligen Bande* (501 nm!) weist aber darauf hin, daß Nonafulven nicht planar ist. – Das bei -25° registrierte IR-Spektrum macht wahrscheinlich, daß die Neunring-Doppelbindungen *cis*-Konfiguration aufweisen: Während der Bereich der Beugeschwingung (a. d. E.) *trans*-konfigurierter Olefine leer ist, liegt eine intensive IR-Absorption bei 746 cm^{-1} .

* Die Erfahrung zeigt, daß die nach dem einfachen HMO-Modell berechnete längstwellige Bande¹⁶ von Fulvenen recht gut mit dem Experiment übereinstimmt: die experimentellen (berechneten) Werte betragen für Pentafulven 362 nm (366 nm), für Heptafulven 423 nm (441 nm), dagegen für Nonafulven 255 nm (501 nm)!

Abb.1. ^{13}C -NMR-Spektrum von Nonafulven (4)

Für die Struktur der Verbindung sind vor allem die NMR-Spektren aufschlußreich: Das ^1H -NMR-Spektrum enthält – neben dem komplexen Multipllett von 8 Vinylprotonen bei 6,4 bis 5,5 ppm – ein Singulett der exozyklischen Vinylprotonen bei 5,18 ppm. Beim Vergleich der Signallagen der Protonen H-C(2) bis H-C(7) von Nonafulven (4) und 9-Acetoxymethyl-cyclononatetraen (7) ergibt sich kein Hinweis auf die Existenz eines diamagnetischen Ringstromes.

Das protonenrauschentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von Nonafulven (Abb.1) ist durch 6 Signale im Vinyl-C-Bereich charakterisiert. Davon können auf Grund der Signallage bzw. durch Off-Resonanz-Entkopplung C(9) und C(10) leicht zugeordnet werden: Das Signal von C(10) liegt – verglichen mit den berechneten Werten^{17, 18} – bei überraschend hoher Frequenz und erreicht mit 122,3 ppm annähernd die Absorptionslage des exozyklischen C-Atoms von Pentafulven (123,4 ppm)^{19, 20}. Im Gegensatz zu Pentafulvenen weicht dagegen C(9) ebenfalls von der berechneten Signallage (rund 151 ppm) ab und liegt mit 143,6 ppm bei deutlich zu kleiner Frequenz.

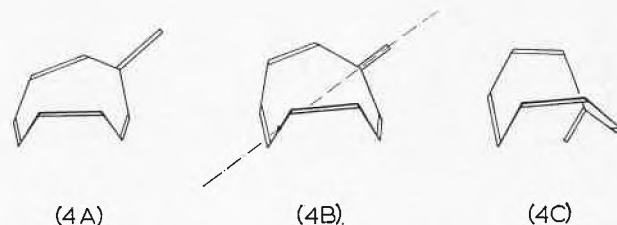
Auf Grund des UV-Ergebnisses, das auf eine nichtplanare Geometrie von Nonafulven hinweist, war die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von großem Interesse. Dies um so mehr, als Hafner und Tappe^{8, 9} eine ausgeprägte Temperatur- und Solvens-Abhängigkeit der UV- und NMR-Spektren von 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (5) festgestellt hatten.

Im Gegensatz zu (5) zeigen die NMR-Spektren von Nonafulven (4) zwischen $+10^\circ$ und -40° (^1H -NMR) bzw. -20° und -110° (^{13}C -NMR) keine Temperaturabhängigkeit von Signallagen oder Signalförmern. Dies ist vor allem für die ^{13}C -NMR-Spektren überraschend,

wo oft Konformeren-Gleichgewichte erfaßt werden können, die durch recht kleine freie Aktivierungsenthalpien gekennzeichnet sind*.

Eine spekulative Erklärung geht dahin, daß das nichtplanare Nonafulven in einer 1:1-Population zweier enantiomerer Konformerer 4A und 4C existiert. In jedem Konformeren sind Paare von Ring-C-Atomen bzw. die exozyklischen H-Atome diastereotop. Durch eine Drehung der exozyklischen Methylengruppe, die über 4B führt, kann 4A in 4C übergeführt werden. Bei genügend kleinerer Aktivierungsenergie des Prozesses $4A \rightleftharpoons 4C$ * werden Paare von Ring-C-Atomen bzw. die Protonen H-C(10)/H'-C(10) im Mittel äquivalent.

Andererseits darf auch die Möglichkeit nicht außer acht gelassen werden, daß 4B die energieärmste Konformation ist (oder alle drei Konformere am Gleichgewicht $4A \rightleftharpoons 4B \rightleftharpoons 4C$ beteiligt sind): 4C besitzt eine C_2 -Symmetrieachse, die durch die exozyklische Doppelbindung verläuft und die Bindung C(4)–C(5) halbiert: durch Drehung um 180° werden Paare von Ring-C-Atomen ineinander übergeführt.



* Nimmt man an, daß bei sehr tiefer Temperatur die Signale mindestens zweier Ring-C-Atome [z. B. C(1) und C(8)] um 5 ppm oder rund 125 Hz separiert sind, dann muß der Prozeß, der zur Äquivalenz von Paaren von Ring-C-Atomen führt, eine freie Aktivierungsenergie von weniger als 7 kcal/Mol aufweisen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.1080.74) für die Unterstützung der Arbeit, der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für die großzügige Überlassung von Cyclooctatetraen, Herrn Dr. F. W. Wehrli (Varian AG, Zug) für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

M. Neuenchwander und A. Frey

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

Literaturverzeichnis

- 1 W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975), im Druck.
- 2 P. A. Baron, R. D. Brown, F. R. Burden, P. J. Dommille und J. E. Kent, *J. Mol. Spectrosc.* 43 (1972) 401.
- 3 J. Thiele, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 34 (1901) 69.
- 4 Vgl. z. B. P. Yates, Fulvenes, in *Advances in Alicyclic Chemistry*, Academic Press, 1968; D. Lloyd, *Carbocyclic Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, Elsevier, 1966; E. D. Bergmann, Fulvenes and Substituted Fulvenes, *Chem. Rev.* 68 (1968) 41.
- 5 T. J. Katz und P. J. Garratt, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2852; *ibid.* 86 (1964) 5194.
- 6 E. A. La Lancette und R. E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2853; *ibid.* 87 (1965) 1941.
- 7 P. Radlick und G. Alford, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 6529; C. Boche, H. Böhme und D. Martens, *Angew. Chem.* 81 (1969) 565; A. G. Anastassiou, V. Orfanos und J. H. Gebrian, *Tetrahedron Letters* 1969, 4491.
- 8 K. Hafner und H. Tappe, *Angew. Chem.* 81 (1969) 564.

- 9 K. Hafner, in *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Antiaromaticity*, The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem 1971, S. 256.
- 10 M. Rabinovitz und A. Gazit, *Tetrahedron Letters* 1972, 721.
- 11 P. J. Garratt und K. A. Knapp, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1971, 1084.
- 12 M. Neuenchwander und A. Frey, *Chimia* 28 (1974) 117, *ibid.* 119.
- 13 H. Schaltegger, M. Neuenchwander und D. Meuche, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; H. Schaltegger, H. Brändli und M. Neuenchwander, *Chimia* 20 (1966) 246; R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1037; M. Neuenchwander, R. Iseli und P. Schmoker, *Chimia* 28 (1974) 60; M. Neuenchwander, H. P. Fahrni, H. Lehmann und R. Vögeli, *Chimia* 28 (1974) 115.
- 14 M. Neuenchwander, W. K. Schenk und R. Kyburz, *Chimia* 25 (1971) 361; M. Neuenchwander und W. K. Schenk, *Chimia* 26 (1972) 194.
- 15 M. Neuenchwander, H. P. Fahrni, H. Lehmann und R. Vögeli, *Chimia* 28 (1974) 115.
- 16 E. Heilbronner und F. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Band 3, Verlag Chemie; E. Heilbronner und F. Brogli, persönliche Mitteilung.
- 17 G. B. Savitsky und K. Namikawa, *J. Physic. Chem.* 68 (1964) 1956.
- 18 D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2757.
- 19 R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 847.
- 20 R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenchwander und W. von Philipsborn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 595; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 13 (1974) 551.

Versuche zur Darstellung von Triafulven und Calicen*, **

Summary

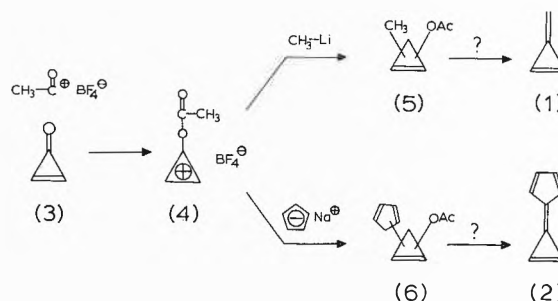
Several attempts to realise the synthesis of triafulvene (1) and calicene (2) were, so far, unsuccessful. The reaction of a mixture of dichloro-cyclopropenes (7) with methyl-lithium and sodium cyclopentadienide gives 1-chloro-3-methyl-cyclopropene (8) and 1-chloro-3-cyclopentadienyl-cyclopropene (9) with 10 and 20% yield respectively. Both compounds are extremely sensitive towards temperature and traces of acid.

Einleitung

Dreiring-Fulvene und -Fulvalene sind mit den entsprechenden Siebenring-Derivaten eng verwandt. Nicht nur zeigen Berechnungen ähnliche Ladungsdichteverteilungen an (Dreiringe und Siebenringe weisen eine positive Partialladung auf): beide Verbindungsklassen werden durch Substituenten in gleicher Weise stabilisiert und oft nach ähnlichen Syntheseprinzipien hergestellt².

Nachdem kürzlich die reaktiven Grundkörper Heptafulven und Sesquifulvalen nach einer einfachen Synthese mit überraschend guten Ausbeuten isoliert worden waren³, schien es naheliegend, das Verfahren auf Triafulven (1) und Calicen (2) zu übertragen. Die Arbeiten wurden durch die Synthese⁴ und Isolierung⁵ von Cyclopropenon (3) durch Breslow und Mitarbeiter wesentlich erleichtert.

Der Syntheseplan sah vor, Cyclopropenon (3) mit Acetyl-fluoroborat⁶ zu Acetoxy-cyclopropenyl-ium-fluoroborat (4) umzusetzen, durch Reaktion mit Methyl-lithium bzw. Natrium-cyclopentadienid die Acetoxy-alkyl-cyclopropene (5) bzw. (6) zu gewinnen und – z. B. durch Kurzzeit-Thermolyse – in die gewünschten Grundkörper (1) und (2) überzuführen.



Versuche zur Synthese von (1) und (2)

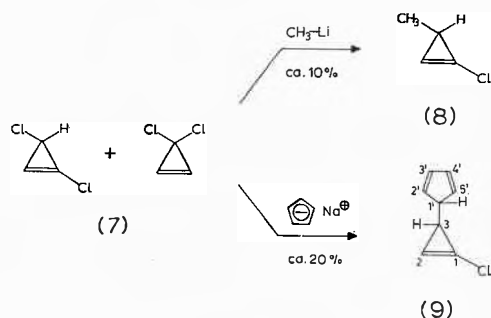
Einleitende Versuche zeigten, daß der Syntheseplan in der oben formulierten Fassung nicht realisierbar ist: Wohl setzt sich Acetyl-fluoroborat mit Cyclopropenon bei -78° sehr leicht um, doch zeigen die Entwicklung von BF_3 und die Identifizierung von Acetylfluorid und

* Eingegangen am 25. März 1975.

** 16. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 15. Mitteilung: ¹.

Cyclopropenon im Reaktionsansatz an, daß (4) bei -80° nicht stabil ist und in die Komponenten Cyclopropenon, BF_3 und Acetylfluorid disproportioniert.

Dagegen war der Versuch erfolgreich, das Gemisch von 1,3- und 3,3-Dichlor-cyclopropen (7) direkt mit Methyl-lithium bzw. Natrium-cyclopentadienid umzusetzen:



Eine Suspension von Methyl-lithium in abs. CH_2Cl_2 wird bei -78° mit einer auf -78° gekühlten Lösung von Dichlor-cyclopropen (7) in abs. CH_2Cl_2 versetzt. Bei nachfolgendem Erwärmen auf -50 bis -40° tritt die Reaktion ein; nach anschließender Destillation im Hochvakuum bei -50° erhält man eine Lösung des Reaktionsprodukts in CH_2Cl_2 , dessen Hauptprodukt laut NMR- und IR-Spektrum aus 1-Chlor-3-methyl-cyclopropen (8) besteht*.

In analoger Weise wird eine Lösung des Isomeregemischs (7) in Petroläther bei -80° mit Natrium-cyclopentadienid in abs. Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach

* Eine weitere Reinigung ist wegen der ähnlichen Siedepunkte von Substanz und Lösungsmittel sowie wegen der großen Reaktivität von (8) nicht möglich.

Tiefemperatur-Chromatographie und Kugelrohrdestillation (10^{-4} Torr/ -40°) isoliert man (9) als blaßgelbes Öl.

Strukturbeweis von (9)

Die spektroskopischen Daten der Chlor-alkyl-cyclopropene sollen am Beispiel von (9) kurz erläutert werden; sie zeigen, daß der Verbindung die Struktur eines 1-Chlor-3-cyclopenta-2',4'-dienyl-cycloprop-1-ens (9) zukommt*. Zunächst bestätigen das Massenspektrum und die korrekten analytischen Daten die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}$. Die intensive Bande bei 1720 cm^{-1} im IR-Spektrum ist der Streckschwingung der Dreiring-Doppelbindung zuzuordnen, die vergleichsweise hohe Wellenzahl dürfte auf eine Frequenzaufspaltung infolge Kopplung mit der C-Cl-Streckschwingung zurückzuführen sein. Das UV-Spektrum enthält in *n*-Hexan eine intensive Bande bei 254 nm ($\epsilon = 4000$). Lage und Intensität der Bande sind mit dem längstwelligen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des Cyclopentadien-Chromophors zu vereinbaren.

Besonders instruktiv ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 1). Es enthält ein Dublett von Dubletten bei 6,93 ppm, das dem Dreiring-Vinylproton H-C(2) zugeordnet werden kann. Die Kopplung von 1,6 Hz entspricht $J_{2,3}$. Folglich liegt H-C(3) bei 2,06 ppm. Die große Kopplung dieses Signals von 5,3 Hz zeigt ein weiteres vicinales Proton an. Dies bedeutet, daß der Cyclopentadienring an C(1') ein Proton tragen muß, das in der Tat als Dublett von Multipletten bei 3,04 ppm absorbiert: die Verwischung des Signals ist auf Kopplungen mit den

* Analoges gilt für (8): Das NMR-Spektrum lehrt, daß Cl an C(1), dagegen die Methylgruppe an C(3) des Cyclopropenrings sitzt.

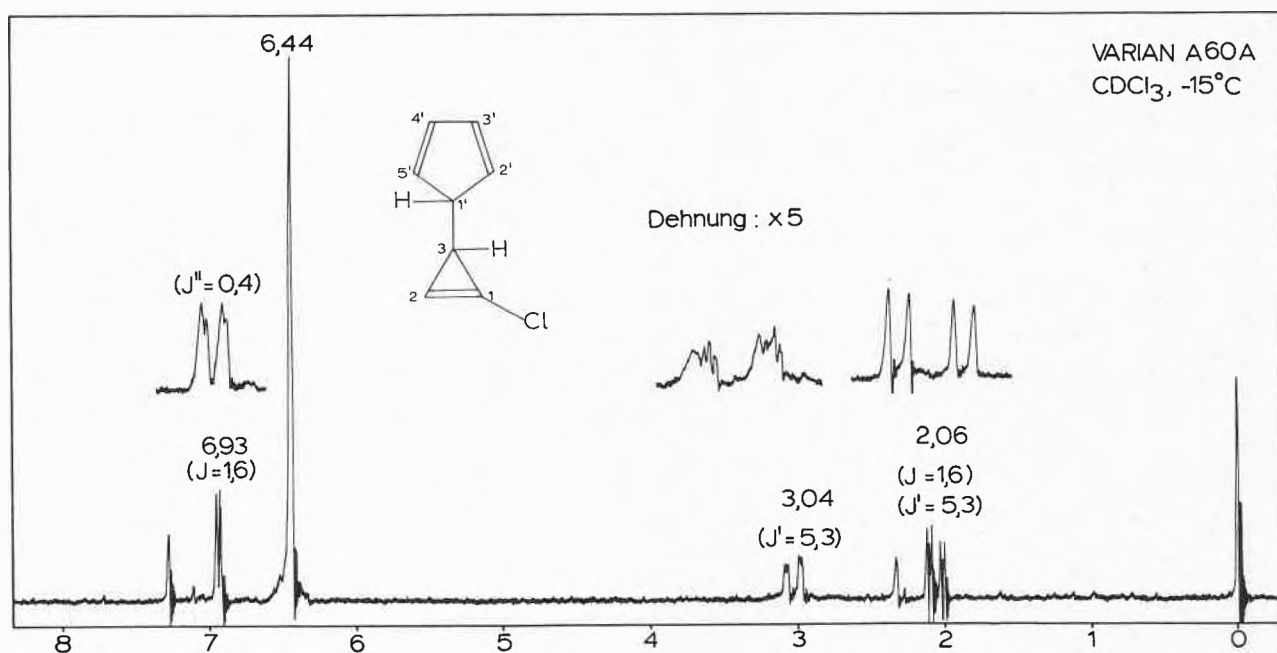


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-Chlor-3-cyclopenta-2',4'-dienylcycloprop-1-en (9)

Vinylprotonen des Fünfrings sowie mit H-C(2) zurückzuführen. Schließlich erzeugen die Protonen H-C(2') bis H-C(5') ein AA'BB'-System bei 6,44 ppm, das infolge annähernder magnetischer Äquivalenz beinahe zu einem Singulett zusammenfällt.

Die bisherigen Versuche zeigen, daß Triafulven- und Calicen-Vorstufen des Typs (8) und (9) synthetisiert werden können. Angesichts der hohen thermischen Instabilität von (8) und (9) scheint aber eine erfolgreiche Überführung in die Grundkörper (1) und (2) wenig erfolgversprechend. Mit der Untersuchung weiterer Synthesemöglichkeiten sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.1080.74) für die Unterstützung der Arbeit.

Literaturverzeichnis

- 1 M. Neuschwander und A. Frey, *Chimia* 29 (1975) 212.
- 2 Vgl. z. B. D. Lloyd, *Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Elsevier, 1966; E. D. Bergmann, *Chem. Rev.* 68 (1968) 41.
- 3 M. Neuschwander und W. K. Schenk, *Chimia* 26 (1972) 194; W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975), im Druck.
- 4 R. Breslow und G. Ryan, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 3073; R. Breslow, G. Ryan und J. T. Groves, *ibid.* 92 (1970) 988.
- 5 R. Breslow und M. Oda, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 4787.
- 6 F. Seel, *Z. anorg. allg. Chem.* 250 (1943) 331, *ibid.* 252 (1944) 29.

M. Neuschwander und W. K. Schenk

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

Vortragsreferate

Berner Chemische Gesellschaft

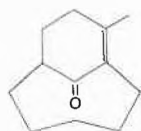
7. November 1974

Dr. R. Keese (Institut für organische Chemie der Universität Bern)

Die Bredtsche Regel

Die Regel und ihre heutige Bedeutung

J. Bredt, Zeitgenosse von van't Hoff, Le Bel und A. v. Bayer, hatte im Rahmen der Strukturaufklärung von Campher bemerkt, daß Reaktionen an bicyclischen Ringsystemen, die zu einem Brückenkopf-Olefin hätten führen können, entweder überhaupt nicht abliefen oder vollständig andere Produkte ergaben. Diese Erfahrungen haben 1924 – fünfzig Jahre nach der Formulierung der Tetraedertheorie – in der bekannten Regel¹ ihren Niederschlag gefunden. Eine Kurzfassung der Bredtschen Regel lautet: *In kleinen bi- und polyzyklischen Verbindungen kann vom Brückenkopf eine normale Doppelbindung nicht ausgehen.* Vor der Entwicklung der instrumentalanalytischen Methoden spielte die Regel eine bedeutende Rolle bei der Konstitutionsaufklärung von polyzyklischen Naturstoffen. Darüber hinaus hat sie Experimentalarbeiten stimuliert, die mit der Synthese von (1)



(1)

durch Prelog im Jahre 1950 einen Höhepunkt erreichten². Neben diesen präparativen Aspekten hat die Regel heute Bedeutung für das Studium gewisser Reaktionsmechanismen und die Stereochemie von Alkenen sowie das Verständnis der thermischen bzw. photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen. Das ursprüngliche Konzept, das im wesentlichen die Existenzfähigkeit von Brückenkopf-Olefinen negierte, muß heute wegen des Bell-Evans-Polanyi-Prinzips³ bzw. des Hammond-Postulates⁴ auf Übergangszustände solcher Reaktionen, die zu derartigen gespannten Verbindungen führen können, erweitert werden. Sowohl Eliminierungsreaktionen, die durch rasche Bildung von Carboniumionen bzw. Carbanionen eingeleitet werden, als auch konzertierte bimolekulare Eliminierungen müssen eine besonders hohe Aktivierungsenthalpie haben, wenn dabei gespannte Brückenkopf-Olefinen entstehen. An der Doppelbin-

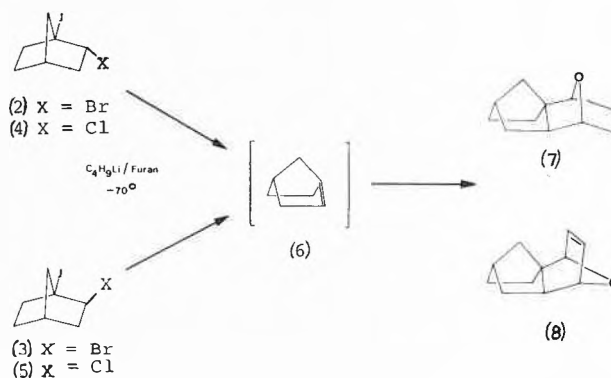
dung eines Brückenkopf-Olefins können weiterhin Heteroatome beteiligt sein; besonderes Interesse beanspruchen Übergangselemente, da derartige Komplexe im Zusammenhang mit dem Bindungsproblem in Metall-Carben-Verbindungen stehen.

Synthese von Brückenkopf-Olefinen

In den letzten zehn Jahren wurden eine Fülle von Methoden zur Herstellung von Brückenkopf-Olefinen entwickelt. Diese wurden entweder als solche isoliert oder durch Cycloadditionen und andere Reaktionen abgefangen. Als Faustregel gilt, daß Brückenkopf-Olefinen, die sich von *trans*-Cycloocten ableiten, noch leicht zugänglich sind, während für die Herstellung gespannter Alkene, die *trans*-Cyclohepten bzw. -hexen entsprechen, nur noch spezielle Methoden in Frage kommen. Reaktionen, die zu Brückenkopf-Olefinen der *trans*-Cyclopenten-Reihe führen, sind bisher nicht bekanntgeworden⁵.

Das klassische Beispiel: $\Delta^{1,2}$ -Norboren

Bei der durch *n*-, tert.- sowie *sec*-Butyllithium bei -70° induzierten Halogenabspaltung aus den Verbindungen (2) und (3) sowie (4) und (5) entstehen in Furan ausnahmslos zwei Addukte, die formal aus einer [4+2]-Cycloaddition von Furan mit dem als Dienophil reagierenden $\Delta^{1,2}$ -Norboren hervorgehen. Diese Addukte entstehen auch bei der Behandlung der Dihalogenide (2) und (5) mit Natriumamalgam in einem Gemisch von Furan und Tetrahydrofuran⁶.



Der Nachweis, daß (7) und (8) durch die Reaktion von Furan mit ein- und demselben Dienophil gebildet werden, basiert auf der Konkurrenzmethode. Unter der Voraussetzung, daß die Abfangreaktionen irreversibel sind und die Konzentration des Diens im Vergleich mit dem Dienophil sehr hoch ist, wird die Existenz eines gemeinsamen Zwischenproduktes durch ein konstantes Adduktverhältnis am Ende der Reaktion sichergestellt. Aus ergänzenden Experimenten folgt, daß es sich bei dem gemeinsamen Dienophil um 1,2-Norbornen (6) handelt.

Bicyclo[2.2.1]hept-1-en ist bis heute das kleinste nachgewiesene Bredtsche Olefin.

- 1 J. Bredt, *Liebigs Ann.* 437 (1924) 1.
- 2 V. Prelog, *J. Chem. Soc.* 1950, 420.
- 3 M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Inc., New York 1969, 284 f.
- 4 G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- 5 Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten wird in der Zeitschrift *Angewandte Chemie* erscheinen.
- 6 R. Keese und E. P. Krebs, *Angew. Chem.* 83 (1971) 254; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 10 (1971) 262. R. Keese und E. P. Krebs, *Angew. Chem.* 84 (1972) 540; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 11 (1972) 518.

Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne

16. April 1975

Prof. Dr. J. Seelig (Department of Biophysical Chemistry at the Bio-center of the University of Basel, 4056 Basel)

Structure and Dynamics of Membranes: NMR and ESR Studies*

Many biological membranes have a thickness of less than 150 Å. The basic chemical units of such membranes are the lipids (20 to 80% by weight) and the proteins (80 to 20% by weight). In many instances the lipids are arranged in a bimolecular layer providing an ideal barrier for the separation of aqueous compartments from one another. The membrane proteins are found partly as insertions in the lipid layer or as surface cover on both sides. Electron microscopy and X-ray structural analysis have shown the approximate arrangement of lipids and proteins, but the pictures are rather diffuse and more-

* Supported by the Swiss National Science Foundation under grant 3.8620.72.

over static. If the individual molecules in a membrane are really to be seen and if their movements in the membrane are to be investigated the application of magnetic resonance techniques holds promise of major advances. In the following some recent developments using deuterium magnetic resonance (dmr) and spin label electron spin resonance (epr) will be considered. The dmr method can be summarized as follows: By means of appropriate chemical synthesis a hydrogen atom in a lipid molecule is replaced by deuterium. The deuterium magnetic resonance signal of the labeled molecule is the only signal in the spectrum and can be assigned unambiguously. Dmr of deuterium labels easily detects anisotropic motion. For an isotropic motion the dmr spectrum consists of one single line. On the other hand, if the motion is anisotropic, the signal will be a doublet due to the quadrupole moment of the deuterium nucleus. The application of the dmr method to bilayers of dipalmitoyl-3-sn-phosphatidyl choline (DPL) has yielded the following results. (1) The two fatty acyl chains are not physically equivalent. (2) The segmental order parameters are constant for the first nine chain segments and decrease in the central part of the bilayer. (3) The chain ordering can be explained on the basis of the rotational isomeric model for hydrocarbon chains. In the region of constant order parameter gauche conformations can occur only in complementary pairs (kink, jog) leaving the hydrocarbon chains essentially parallel to each other. This leads to a well-ordered bilayer with disordered hydrocarbon chains. The quantitative evaluation of the deuterium data yield the bilayer thickness, the transition temperature of the gel-to-liquid crystal phase transition, and the entropy of transition in excellent agreement with X-ray diffraction and calorimetric experiments. (4) The choline head group of DPL is characterized by a flexible, temperature dependent structure. All segments execute angular oscillations with varying degrees of restriction around the normal on the bilayer surface.

The method of spin labeling consists in attaching an unpaired electron at a specific site in a biological system. The quantitative analysis of the epr spectrum permits conclusions about the fluidity and the structure of the matrix, in which the spin label is moving. Compared to dmr the spin label technique has the advantage of a much higher sensitivity. Its application to biological systems is thus much simpler experimentally. On the other hand the introduction of the bulky spin label (essentially a 5 or 6 membered ring containing a nitroxide radical) leads to a perturbation of the native structure. The investigation of a variety of biological membranes (sarcolemmal reticulum, bacteriophage PM2, tetrahymena) shows that these membranes possess a rather fluid bilayer and that some physiological functions of these membranes can be related directly to the physical state of the lipid molecules.

Chemie-Dissertationen 1974

Universität Basel

Institut für Anorganische Chemie

Exnar van: Zur Reaktion von Kobalt (II)-Komplexen fünfzähliger Chelatbildner mit Sauerstoff (S. Fallab*).

Güntensperger Marcel: Zur Stabilität und Autoxidation von Cu(I)-Komplexen mit Imidazolinen (A. Zuberbühler*).

Rainoni Giorgio: Autoxidation von Cu(I) und seinen Komplexen mit N-Methylimidazol sowie Triäthylamin DMSO, DMA und DMF (A. Zuberbühler*).

Institut für Organische Chemie

Ceppi Eros: Synthese und Basizität 4-substituierter Chinuclidine (C. A. Grob*).

Dürrenberger Heinz: Eine neue Klasse von Peptidderivaten: N-[α -Aminoacyl]-N,N'-Methylen-Dipeptide (M. Brenner*).

* = Dissertationsleiter.

Eckhardt Wolfgang: 4-substituierte Chinuclidine als Modell zur Bestimmung neuer induktiver Substituentenkonstanten (C. A. Grob*).

Fischer Walter: Die heterolytische Fragmentierung von γ -Oxyhalogeniden (C. A. Grob*).

Gregor Yvan: Synthese von Dinucleotiden mit Thymidin und 1-(2'-Desoxy- β -D-ribofuranosyl)-2(1H)-pyridon als Bausteine (Ch. Tamm*).

Herlan Roland: Zur Relation zwischen Eluat-Chlorid-Analyse, effektivem Umsatz und Produktzusammensetzung bei SP-Peptidsynthesen (M. Brenner*).

Kohler Peter: Synthese von 1-(5'-O-Triphosphoryl-2'-desoxy- β -D-ribofuranosyl)-2(1H)-pyridon und 1-(5'-O-Triphosphoryl-2'-desoxy- β -D-ribofuranosyl)-2(1H)-pyrimidin und deren Verhalten gegenüber DNA-Polymerase (Ch. Tamm*).

Lebet Claude-René: Zur Biosynthese von Cytochalasin D (Ch. Tamm*).

- Marbet Peter R.: Die Regioselektivität der konzertierten Fragmentierung (C. A. Grob*).
- Scherling Dietrich: Untersuchungen im Rahmen einer Totalsynthese des Makrolidantibiotikums Phomin (Ch. Tamm*).
- Schmitz Beat: Solvolyse und Fragmentierung von 1-Thio-3-Chlor-Adamantanen (C. A. Grob*).
- Schweizer Alfred: Einfluß der Hämgruppe auf die Proteinstruktur von Hämoglobin (M. Brenner*).
- Stahala Peter: Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie als Methode zur Trennung und Bestimmung von Phenylthiohydantoinderivaten der 20 proteinischen Aminosäuren (M. Brenner*).
- Tzikas Athanassios: 20,21-Aziridin-Steroide, Synthese und Reaktivität (Ch. Tamm*).
- Vogel Rolf: Actinocinyl-bis(ϵ -NH)-[cyclo(α -NH)-(-L-lysyl-D-prolyl-L-cystenyl-D-prolyl-)] (M. Brenner*).

Physikalisch-Chemisches Institut

- Bieri Gerhard: Photoelektronen-spektroskopische Untersuchung der Valenz-Schale niedermolekularer Kohlenwasserstoffe (E. Heilbronner*).
- Brogli Franz: Substituenten-Effekte in den Radikalkationen von Alkylhalogeniden, Benzocycloalkenen und 6-alkylsubstituierten Fulvenen (E. Heilbronner*).
- Genoni Marco: Experimentelle Bestimmung von Elektronenstoß - Ionisationsquerschnitten organischer Moleküle (J. Vogt*).
- Seeger Rolf: Die Anwendung semiempirischer LCAO-Methoden zur Berechnung der elektrischen Struktur von Übergangsmetall-Komplexen. Das Ferrocenyl-methyl-Kation (R. Gleiter*).

Institut für Farbenchemie

- Egger Albert: Kryochrome Moleküle: Synthese und acido-basisches Verhalten von Hydroxy-triarylcarbeniumfarbsalzen (H. Balli*).

Pharmazeutisches Institut

- Ballmer Ernst: Untersuchungen über die chemische Auswirkung der Äthylenoxid-Sterilisation auf Arzneistoffe (K. Leupin*).
- Erni Werner: Haltbarkeitsversuche an pharmazeutischen O/W-Emulsionen (K. Leupin*).

Universität Bern

Institut für Anorganische Chemie

- Wälti Ernst: Untersuchungen über die Grenzfläche Oxid-Wasser (P. Schindler*).

Institut für Organische Chemie

- Bogdanov Stefan: Untersuchungen an Ribosomen von streptomycin-resistenten und -sensiblen Mutanten von *Chlamydomonas reinhardi* (A. Boschetti*).
- Brügger Martin: Ein- und zweidimensionale elektrophoretische Untersuchungen an ribosomalen Proteinen von streptomycinsensiblen und -resistenten Mutanten von *Chlamydomonas reinhardi* (A. Boschetti*).
- Bucher Peter Christian: Thermodynamische Untersuchungen an binären Alkohol-Wasser-Systemen (H. Arm*).
- Haller Franz: Die Anwendung neuer Trennmethode auf die Carotinoidchemie (H. P. Pfander*).
- Ramelet Jean Bernard: Einfluß partieller Razemisierung und des Hydroxyprolinegehaltes auf den Gelschmelzpunkt von Gelatinepräparaten (H. Nitschmann*).
- Siegrist Hans-Peter: Über die enzymatische Acylierung von Steringlucosid in Karotten (W. Eichenberger*).
- Vogel Ulrich: Synthese und Konfigurationsaufklärung optisch aktiver porphinoider Metallkomplexe (R. Scheffold*).

Institut für Klinische Immunologie des Inselspitals

- Cramer-Kleinert Beatrice: Über Pollen-Antigene aus *Phelem pratense* (C. H. Schneider*).

Medizinisch-chemisches Institut

- Berger Denis: Structural studies of human liver alcohol dehydrogenase isoenzymes (J.-P. von Wartburg*).
- Conti Angelo: Entdeckungsgeschichte der wichtigsten Reaktionen des Stoffwechsels körperfremder Verbindungen im 19. Jahrhundert (M. H. Bickel*).
- Fasel Paul: Isolierung und Eigenschaften von Parenchymzellen aus Rattenlebern (P. Walter*).
- Von Glutz Gaston: Kompartimentierung von Acetyl-CoA in Lebermitochondrien von Ratten (P. Walter*).
- Ris-Steiger Margret M.: Untersuchungen an den multiplen molekularen Formen der NADPH-abhängigen Aldehydreduktasen aus Menschen- und Rattenhirn (J.-P. von Wartburg*).

Pharmazeutisches Institut

- Honegger Ulrich E.: Dünnschichtchromatographische Auftrennung und quantitative Bestimmung der Adeninnucleotide und ihrer Abbauprodukte (H. Reuter*).
- Wehrhahn Lore: Polarographische Bestimmung phenylsubstituierter Anticonvulsiva im Blut über ihre Nitrierungsprodukte (W. Wiegrebe*).

Theodor-Kocher-Institut

- Wächli Jürg: Die Fraktionierung von Copolymeren aus Vinylchlorid und Vinylacetat nach der chemischen Zusammensetzung durch multiplikative Verteilung in nahezu kritischen, flüssigen Phasenpaaren (P. v. Tavel*).

Université de Fribourg

Institut de Chimie Inorganique

- Daul Claude: Hilfsmittel zur Bestimmung und Interpretation von ESR-Parametern (A. v. Zelewsky*).
- Kamber Hansrudolf: Gasphasenkomplexe von Eisen(III)Chlorid mit Nickelchlorid sowie mit Erdalkalichloriden (F. P. Emmenegger*).
- Richter Siegfried: Komplexbildung von Metallionen mit Radikalen in Lösung (A. v. Zelewsky*).
- Zobrist Markus: ESR spektroskopische Untersuchungen von planaren Kobalt(II)-Komplexen in nematischen Medien und Einkristallen (A. v. Zelewsky*).

Institut de Chimie Organique

- Baumann Urs: Nachweis von kurzlebigen Carbeniumionen, die im Verlauf der säurekatalysierten Cyclialkylierung von 2,4-Dimethylaryl-pentanolen auftreten, mittels Thioäther (E. Giovannini*).
- Brandenberger Kurt: Umlagerung bei der Cyclialkylierung von Arylhexanolen (E. Giovannini*).
- De Buman Alain: Über die Darstellung von in 4'-Stellung substituierten 4-Styryl-stilben, 4-(Benzo-bfuran-2-yl)-stilben- und 2-Phenyl-(benzo-bfuran-6-yl)-styrol-Derivaten (A. E. Siegrist*).
- De Sousa Bernardo: Photochemistry of 3-Phenyl-2;1-Benzisoxazoles in Acids (E. Giovannini*).
- Müller Urs: Synthese von $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Butenoliden aus Alkoxyepoxiden und Carbonsäuren (R. Scheffold*).
- Rach Peter: Synthesen und Reaktionen optisch aktiver Organosilberverbindungen (R. Scheffold*).
- Saladin Emil: Carbodiimidium-Verbindungen als Reagentien zur Umsetzung von Alkoholen in Halogenide (R. Scheffold*).
- Vallat Gabriel: Synthèse du Dimethyl-2,4-(bromo-2-phenyl)-4-pentanol-2 et appui anchimérique de l'atome de brome pour la transposition méthylique lors de sa cyclialkylation par catalyse acide (E. Giovannini*).

Université de Genève

Département de Chimie et Electrochimie Appliquées

- Gutjahr Manfred A.: Etude du comportement électrochimique de certains hydrures de métaux de transition en vue de leur application comme masse active de l'électrode négative dans des batteries secondaires (R. Monnier *).
- Hinden Jean: Etude du comportement physicochimique et électrochimique des systèmes $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Ta}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaTaO}_3$ (R. Monnier *).
- Painot Jacques: Etude du comportement électrochimique de l'aluminium en milieu moyennement acide en présence de certains anions agressifs (R. Monnier *).

Département de Chimie Organique

- Delay François Denis: The Use of Bridged Bicyclic Molecules as Models for the Study of Chemical Reactivity (C.W. Jefford *).
- Kabengele nTanda: Additions chélotropique des fluorocarbènes et leur aspect pratique (C.W. Jefford *).
- Siegfried Bernard Etienne: Clivage sélectif des esters méthyliques en milieu aprotique (P. Müller *).

Département de Chimie Physique

- Ardjomande Soussane: Etude par Résonance Quadripolaire Nucléaire des Complexes Donneur-Accepteur (E. A. C. Lucken *).
- Delfino Allan B.: The Ion Generator, A Heuristic Program in Organic Mass Spectrometry (A. Buchs *).
- De Weck-Ardalan Ziba: Les Effets de la Conformation et de la Configuration de Certains Composés Organiques Chlorés Etudiés par Résonance Quadripolaire Nucléaire (E. A. C. Lucken *).
- Moret Jean Marc: Résonance Paramagnétique Electronique de Gd^{3+} dans Na_2S et Eu^{2+} dans KCl et KI : Effets de la Température et de Contraintes Elastiques (R. Lacroix *).
- Peter Alain: Etude Enzymatique et Thermodynamique de l'Hydrolyse de Phospho-Diesters de Quelques Nucléotides (D. Janjic et T. Posternak *).
- Poncioni Bruno: Etude par Résonance Paramagnétique Electronique de Radicaux Libres Organiques Portant un ou Plusieurs Substituants Hétéroatomiques (E. A. C. Lucken *).

Laboratoires de Chimie Biologique et Organique Spéciale

- Steiner Eric: Etude de la synthèse et de la biosynthèse de quelques pigments de champignons inférieurs (E. Charollais et Th. Posternak *).
- Wolczunowicz Monique: Etude des mannolipides d'une levure, *Schizosaccharomyces pombe* (J. Deshusses *).

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique

- Perret Françoise: Utilisation de dipôles-1,3 pour la synthèse de C-nucléosides (J.M.J. Tronchet *).

Université de Lausanne

Institut de Chimie Minérale et Analytique

- Chastellain François: Stabilité et comportement cinétique des hydroxyéthyl-iminodiacétates de terres rares (A. E. Merbach *).
- Gfeller Yves: Etude du comportement cinétique des nitrilotriacétates de terres rares par résonance magnétique nucléaire (A. E. Merbach *).
- Good René: Substitution associative sur des complexes octaédrique de niobium (V) et de tantale (V) (A. E. Merbach *).
- Valloton Mario: Spectres électroniques d'adduits octaédriques d^0 (A. E. Merbach *).
- Vouillamoz Raymond: Etude de la réactivité de quelques complexes dioléfinique de palladium (II) et de platine (II) (R. Roulet *).

Institut de Chimie Organique

- Byrne Edeline: Steric and electronic effects on dehydrohalogenation pathways (M. Schlosser *).
- Etournaud Alain: Synthèse de cycloalcynes par condensation malonique (H. Wyler *).
- Keller Lucien: Réaction du diazoacétate d'éthyle et d'autres diazoïques aliphatiques avec le brome (H. Dahn *).
- Mayor Claude: Etude mécanistique des réarrangements des diaryl-carbènes dans la phase gazeuse (C. Wentrup *).
- Phan Trung Hieu: Migration des groupes carboethoxy et carboxamide dans la transposition de Wagner-Meerwein (H. Dahn *).
- Weith André: Contribution à l'étude de la désamination des α -amino-cétones (H. Dahn *).

Ecole de Pharmacie

- Delaloye Pierre: Contribution à l'étude de la procaine en présence de quelques tensio-actifs et en milieu aqueux (J. C. Etter *).
- Schleppy Charles-André: Contribution à la formulation de gouttes nasales par l'emploi de tests d'activité ciliaire sur la souris (J. C. Etter *).

Institut de Biochimie

- Allan Renata: Studies on the complement binding site of rabbit immunoglobulin G (H. Isliker *).
- Heusser Christoph: Charakterisierung der ersten Komplementkomponente Clq-Aktivität in Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften und Struktur (H. Isliker *).
- Sausser Daniel: Etude d'antigènes spécifiques des thymocytes et des lymphocytes thymo-dépendants de la souris (Cl. Bron *).

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Institut de Chimie Physique

- Glänzer Klaus: Etude des réactions primaires et des réactions secondaires lors de la décomposition thermique des dérivés nitro par onde de choc (J. Troe *).
- Hippler Horst: Etudes de l'influence de la pression sur des réactions élémentaires à l'aide de la photolyse par irradiation stationnaire et par éclair (J. Troe *).
- Houriet Raymond: Formation et décomposition d'ions alkyles en spectrométrie de masse (T. Gäumann *).
- Liardon Olivier: Méthode de préparation et étude des propriétés des couches d'alkyldiméthylsilyles chimisorbés (E. Kováts *).
- Milon Hubert: Radiolyse du cyclohexane en phase vapeur (T. Gäumann *).

Institut d'électrochimie et radiochimie

- Ghirardi Claude: Cinétique de précipitation des phosphates calciques basiques en milieu dilué (P. Lerch *).

Institut de Génie Chimique

- Tacheron Jean-Daniel: Etude d'un procédé de réduction de la N-nitrosolupétidine par voie électrochimique (E. Plattner et Ph. Javet *).

Université de Neuchâtel

Institut de Chimie

- Ferro Alberto: Transpositions de doubles liaisons de monoterpènes catalysées par les bases (A. Jacot-Guillarmod *).
- Guntert Bruno: Préparation de complexes de nickel (II) avec quelques tétramines optiquement actives et études de leur coordination stéréosélective avec des ligands bidentés (K. Bernauer *).
- Porret Jacques: Développement de nouvelles méthodes de synthèse de composés tétraorganique du titane IV et du zirconium IV et contribution à l'étude de leur réactivité (A. Jacot-Guillarmod *).

Universität Zürich

Anorganisch-Chemisches Institut

- Korber Peter: Präparative, strukturelle und thermische Untersuchungen an Hydroxometallaten $A_3[Me(II)(OH)_6]$; $A = Ba, Sr$ und $Me = Cu, Ni, Co, Fe, Mn$ (H. R. Oswald*).
- Salzer Albrecht: Reaktionen von Metall- π -Komplexen mit Lewis-Säuren: Der Weg zum Tripeldeckersandwich (H. Werner*).
- Schmocker Peter: Die Oxydation von Aluminium-Magnesium-Legierungen bei Temperaturen von 350 bis 550°C (R. Grauer und H. R. Oswald*).
- Wiedmer Edwin: Elektrochemische Eigenschaften und Korrosionsverhalten korngrenzennaher Bereiche von Aluminiumlegierungen (R. Grauer und H. R. Oswald*).

Organisch-Chemisches Institut

- Bollinger Heinrich: Konfigurative Zusammenhänge in der Muscarinreihe. Chiralität der enantiomeren *epi*-, *allo*- und *epiallo*-Muscarine, Muscarone und *allo*-Muscarone. Zur Biogenese des Muscarins (C. H. Eugster*).
- Buzek Hanspeter: Synthesen von Pyrrolizidin-Alkaloiden (M. Viscontini*).
- Doppler Thomas: Photolyse von Benzisoxazolen, Anthranilen und 2-Azido-acylbenzolen in saurer Lösung (H. Schmid*).
- Greuter Hans: Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen (H. Schmid*).
- Hösch Lienhard: Erzeugung und Reaktionen von Phthalimido-Nitren (A. Dreiding*).
- Sandelowsky-Lifshitz Ilana: Synthese von 2,4-Diamino-6-methoxy-5-methyl-amino-pyrimidin und dessen Verwendung als Ausgangsmaterial für Pteridin-Synthesen (M. Viscontini*).
- Wäpse Hans-Rudolf: I. Photoreaktionen von Allylaryläthern. II. Beiträge zur Biosynthese des Cantharidins (H. Schmid*).
- Wäpse-Sarcevic Nada: I. Thermische Umlagerungen von halogensubstituierten Aryl-propargyläthern. II. Versuche zum Nachweis einer thermischen [1,9s]H-Verschiebung (H. Schmid*).
- Widmer Ulrich Rudolf: Ladungsacclerierete und ladungskontrollierte aromatische sigmatropische Umlagerungen (H. Schmid*).

Physikalisch-Chemisches Institut

- Fischer Josef K.: Elektrochromie an dünnen Schichten. Abhängigkeit der Quantenausbeute einer Photoreaktion vom vibratorischen Anregungszustand (H. Labhart*).
- Geiger Rudolf E.: MO-theoretische Untersuchungen zur optischen Aktivität von Lactamen, zyklischen Peptiden und Polypeptiden (G. Wagnière*).

Institut für Pharmakologie und Biochemie

- Etter-Kjelsaas Hanne: A Polypeptide Conjugate of Bilirubin from Human Bile (C. C. Kuenzle*).

Institut für Molekularbiologie II

- Speirs James: Arrangement of the 5.8 S RNA Cistrons in the Genome of *Xenopus laevis* (M. L. Birnstiel*).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Laboratorium für Anorganische Chemie

- Blöchliger Roman: Kinetik und Mechanismus der Bildung von Kupfer-, Nickel- und Eisenporphyrinen (W. Schneider*).
- Furrer Max: Kinetik von schnellen Mischkomplexreaktionen der Seltenen Erden (G. Geier*).
- Gautschi Kurt: Die Azidität der Fluoridienacceptoren BF_3 , PF_5 , NbF_5 , TaF_5 , AsF_5 und SbF_5 in wasserfreiem Fluorwasserstoff (R. Gut*).
- Pfeiffer Rudolf: Polynukleare Kobalt(III)-Komplexe mit Chromophoren CoN_3S_3 (W. Schneider*).

- Schlupe Hans Peter: Ligandkatalysierter Einbau von Eisen in Tetra-(N-methyl-pyridyl)-porphin (W. Schneider*).

Laboratorium für Organische Chemie

- Ackermann Peter: Synthesen und Umlagerungen von 2,6-Dioxaadamantanen sowie 2,7-Dioxa-isotwistanen und -twistanen (O. Jeger und C. Ganter*).
- Amrein Walter: Eine Untersuchung über die intramolekulare Energieübertragung in konformativ starren Stereoisomeren (O. Jeger*).
- Bonetti Vincenzo: Etude stéréochimique des réactions catalysées par les déshydrases utilisant la coenzyme B_{12} (D. Arigoni*).
- Fäh Hansjakob: Umlagerungen in der $C_{10}H_{10}$ -Reihe (J. F. Oth und V. Prelog*).
- Fehr Charles: Versuche zu einer neuen Synthese von Cephalosporin durch Cycloisomerisierung von *cis*-3-Isocyanato-4-methoxy-carbonylamino-vinyl-thiomethyl-2(5H)-furanon (A. Eschenmoser und D. Arigoni*).
- Gfeller Jean-Claude: Spektroskopische Untersuchungen des π -Systems überbrückter [10]- und [14]-Annulene und ihrer Anionen (J. F. Oth und J. D. Dunitz*).
- Gloor Jean: Spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Reaktionen von α, β -ungesättigten Ketonen (O. Jeger*).
- Hardegger Bruno: Untersuchungen in der Corrin-Reihe und eine neue Methode zur Reduktion der Lactam-Gruppe (A. Eschenmoser und O. Jeger*).
- Hochuli Erich: Die Oxydoreduktase aus *Mucor javanicus* und ihre Identifikation als Dihydroxyaceton-Reduktase (V. Prelog und H. Dutler*).
- Isenring Hanspeter: Neue Derivate der Chlorophyll-Reihe (A. Eschenmoser und J. F. Oth*).
- Lamesch Jean: Investigation of the Conformations and of the Dynamics of Linear Molecules using "Double Spin-Labeling" Technique. EPR of Nitroxide Biradicals (J. F. Oth und J. D. Dunitz*).
- Luisier Jean-Luc: Etudes des Potentiels d'oxydo-Réduction de Dérivés de la Chlorophylle (A. Eschenmoser und J. F. Oth*).
- Marti Franz: I. Die UV-Bestrahlung von neuartigen 20-Oxo- Δ^{18} -Steroiden. II. Die Partialsynthese von 5 α -Dihydrohirundigenin (O. Jeger und H. Wehrli*).
- Oertli Christian: Beitrag zur Curie-Punkt-Pyrolyse/Massenspektrometrie organischer Verbindungen (W. Simon und J. Seibl*).
- Petrzilka Martin: Beitrag zur Chemie der α -Chlor-Nitrone. Eine Methode zum Aufbau von α -Methylen- γ -Butyrolactonen aus Olefinen (A. Eschenmoser und V. Prelog*).
- Von Rechenberg Adelheid: Beitrag zur Entwicklung enantiomeren-selektiver Flüssigmembranelektroden (W. Simon und V. Prelog*).
- Robbiani Richard: Beitrag zur Kenntnis von Eliminationsreaktionen an Kationen in Gasphase (O. Jeger und J. Seibl*).
- Schilling Walter: Totalsynthese von Vitamin B_{12} , Darstellung von Zwischenprodukten und partialsynthetische Endstufen (A. Eschenmoser und D. Arigoni*).
- Wetter Hansjürg: Synthesen von Nonactinsäure (V. Prelog und H. Gerlach*).
- Widmer Jörg: I. Synthesen im Sideramingebiet. II. Synthese von δ -N-Hydroxy-L-arginin (V. Prelog und W. Keller*).

Laboratorium für Biochemie

- Bär Albert: Über ein Vitamin $K_{2(20)}$ bindendes Protein im Plasma (C. Martius*).
- Hadvary P.: Untersuchungen zur Isolierung, Charakterisierung und Biosynthese chloroformlöslicher Proteine aus Ratten- und Mäuseleber-Mitochondrien und anderen Zellfraktionen (C. Martius*).
- Späth P.: Untersuchungen über die in vitro Biosynthese von K_2 -Vitaminen aus 2-Methyl-1,4-Naphtochinon und Mevalonsäure in tierischen Geweben (C. Martius*).

Technisch-Chemisches Laboratorium

- Amiguet Pierre: Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus von Hefe-Alkoholdehydrogenase (P. Pino*).

- Baiker Alfons: Verhalten katalytischer Reaktoren bei instationären Druck- und Gasgeschwindigkeitsschwankungen (W. Richarz*).
- Hori Teruo: Entwicklung eines Modells zur Beschreibung von ionischen Sorptionssystemen (H. Zollinger*).
- Kind Richard: Untersuchung des Stofftransports und der Rührwirkung an gasentwickelnden Elektroden (N. Ibl*).
- Klincak Jozef: Fluoreszenzeigenschaften der Oktopin-Dehydrogenase und ihrer binären und ternären Coenzymkomplexe (P. L. Luisi*).
- Lustenberger Albert: Beitrag zur Kinetik der katalytischen Dehydrierung von Cyclohexanol (J. R. Bourne*).
- Meier Robert Ulrich: Beitrag zur Kinetik der katalytischen Hydrierung von o-Kresol in Flüssigphase (J. R. Bourne*).
- Müller Hans Georg: Die Charakterisierung des Mischverhaltens eines Drehreaktors (J. R. Bourne*).
- Müller Kurt: Die Ursache der schlechten Effekt-Festigkeitsrelation formaldehydvernetzter Baumwollgewebe. Mechanismus der Katalyse unter spezieller Berücksichtigung hochaktiver Katalysatoren (H. Zollinger*).
- Olbrecht Marcel: Wachstum und Auflösung von Hexaminkristallen in einem Fließbettkristallisator (J. R. Bourne*).
- Oswald Andreas: Über die Steroselektivität der Polymerisation von racemischen α -Olefinen mit heterogenen und löslichen Ziegler-Natta-Katalysator-Systemen (P. Pino*).
- Riolo Ernst: Der Einfluß hydrodynamischer Wechselwirkung auf die Annäherung eines Tropfens an eine fluid-flüssige Grenzfläche (S. Hartland*).
- Sedlack Martin: Ein stochastisches Modell für die Beschreibung des Durchbruchverhaltens eines Festbettsystems mit Stoffaustausch (W. Richarz*).
- Sparrow Robert Edward: The Computer-Aided Design of Multi-Product Batch-Wise Chemical Plants (D. W. T. Ripplin*).
- Suter Kurt: Mischen und chemische Reaktion in einem kontinuierlichen Rührkessel (J. R. Bourne*).
- Walder Martin: Hydrochinonsynthese aus Acetylen, Kohlenmonoxid und Wasser oder Wasserstoff an Rutheniumkatalysatoren (P. Pino*).
- Von Wattenwyl André R.: Untersuchung der diffusionsbestimmenden Parameter bei der Ausrüstung von Cellulose mit konzentrierten Vernetzungen (H. Zollinger*).

Laboratorium für Physikalische Chemie

- Ekkers Jan: Analyse des Mikrowellenspektrums von Nitroäthan mit Hilfe von Doppelresonanz (A. Bauder*).
- Groner Peter: Gas- und Matrix-Infrarotspektren von Nitroäthan-Isotopen und der Einfluß der Internen Rotation der Nitrogruppe (H. Günthard*).
- Lorenz Adrian: O^{17} -ESR-Untersuchung an magnetisch verdünnten Einkristallen von Kupfer(II)picolat und Kupfer(II)oxichinolat (H. Günthard*).
- Ranalter Urs: A. Entwicklung eines computer-gesteuerten UV/VIS/NIR-Spektrometers zur Messung spektraler und kinetischer Daten: optischer und elektronischer Aufbau. B. Triplett-Triplett-Absorptionsspektren von aromatischen Kohlenwasserstoffen, N-Heterozyklen und Porphyrinen (U. Wild*).

Institut für Lebensmittelwissenschaft, Labor für Chemie, Technologie und Bodenkunde

- Beyeler Max: Aromatisierung von proteinreichen Lebensmitteln – Ligandstudien an Proteinen (J. Solms*).
- Höhn Ernst: Untersuchungen über Geschmacksstoffe der Hefe (J. Solms*).
- Mooser Oswald: Über den Abbau von L-Dehydroascorbinsäure in wässriger Lösung (H. Neukom*).

Institut für Molekularbiologie und Biophysik

- Bützer Peter: Zur Kinetik der Peptidsynthese am Festkörper («Merrifield-Synthese») (J. Rudinger*).

- Escher Emanuel: Photoaffinitätsmarkierung von Chymotrypsin (R. Schwyzer*).
- Jung Lorenz: Metabolische Studien der Temperaturadaptation bei *Bacillus stearothermophilus* (H. Zuber*).
- Keller Oskar: Beiträge zur Synthese von reaktiven Derivaten der Peptidhormone: 1) Synthese von «Carba»-Analogen des Oxytocins und 2) Synthese und Eigenschaften von Maleimidosauren und Maleoylpeptiden (J. Rudinger*).
- Marbach Peter: Synthese von halogenhaltigen Analogon des Oxytocins unter Verwendung der S-Acetamidomethyl-Schutzgruppe (J. Rudinger*).
- Masson André: Konformationsstudien an Cal-citonin M und am Trypsin-Inhibitor BPTI mittels hochauflösender Kernresonanz (R. Schwyzer*).
- Meraldi Jean-Paul: Etude des Conformations Moléculaires de cinq pentapeptides cycliques par la résonance magnétique nucléaire des protons et par la méthode des potentiels semi-empiriques d'énergie (R. Schwyzer*).
- Möschler Hans Jörg: Synthetische Modelle für die biologische Funktion von Peptiden (R. Schwyzer*).
- Rüegg Urs Th.: Reduktion und reversibler Schutz der Schwefelfunktionen im Insulin: Ein Beitrag zur Methodik der Partialsynthese von Proteinen (J. Rudinger*).
- Schlegel Werner: Untersuchungen zur Wirkung von adrenocorticotropem Hormon in der Nebennierenrinde (R. Schwyzer*).
- Sidler Walter: Versuche zur Temperaturadaptation thermophiler Bacillen und Produktion, Isolation und Charakterisierung extrazellulärer neutraler Proteinase mit verschiedener Thermostabilität aus *Bacillus stearothermophilus* und caldoaktiven Bacillen (H. Zuber*).
- Vogel Rolf: Actinocinyl-bis(ϵ -NH)-[cyclo(2-NH)-(L-lysyl-D-prolyl-L-cysteyl-D-prolyl-)]. Synthese unter Verwendung einer neuen, farbigen Carboxylschutzgruppe, 2-(p-Phenylazo-benzyl-sulfonyl)-äthanol, sowie biologische, biophysikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen (M. Brenner*).

Pharmazeutisches Institut

- Altorf Hansruedi: Einfluß von γ -Strahlen auf einige Arzneistoffe (X. Perlia*).
- Peter Heinz: Synthese einiger 5-substituierter s-Triazolo(4,3-a)pyridine und s-Triazolo(1,5-a)pyridine (J. Büchi*).
- Pletscher Werner: Methoden zur Gehaltsbestimmung von Nalorphiniumbromid und Sulfamethoxydiazin sowie ihre statistische Auswertung (J. Büchi*).
- Zeller Max: Identitäts-, Reinheits- und Gehaltsprüfung einiger bi- und tricyclischer Psychopharmaka (Amitriptyliniumchlorid, Nortriptyliniumchlorid, Diazepam und Oxazepam) für die Schweizerische und die Europäische Pharmakopöe (J. Büchi*).

Photographisches Institut

- Camenisch Johann Lorenz: Zum Mechanismus des Ladungsübertrittes vom ZnO-Photoleiter in den Binder bei elektrographischen Systemen (W. F. Berg*).

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie, ETH Zürich

- Bloesch Jürg: Sedimentation und Phosphorhaushalt im Vierwaldstättersee (Horwer Bucht) und im Rotsee (H. Ambühl*).
- Bürgi Hans Rudolf: Die Wirkung von NTA auf das Wachstum des Phytoplanktons unter besonderer Berücksichtigung des Eisens als Mikroelement (H. Ambühl*).
- Negaard J.: Die Kosten der biologischen Abwasserreinigung (R. Braun*).

Praxis Technik Industrie

1966 spricht die IUPAC erstmals von Instrumentation für den Bereich der chemischen Analyse und hat damit den Einsatz von Instrumenten umschrieben, um menschliche Fähigkeiten zu erweitern, zu ergänzen oder zu ersetzen. Das Stichwort Instrumentalanalytik fehlt übrigens bis dahin auch in der Literatur. Es handelt sich nach dieser Begriffsbestimmung um die Herstellung und Übertragung von Informationen im Unterschied zur Automation und Mechanisation, wobei die Gebiete vielfach ineinandergreifen. Seither hat die

instrumentelle Ausrüstung des Analytikers

große Fortschritte gemacht. Ihr Einsatz und ihre Möglichkeiten können im modernen Laboratorium nicht mehr entbehrt werden. Die nachfolgenden Arbeiten demonstrieren einige besondere Beispiele.

**Die Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie**

Von H. Lehner*

Der heutige hohe Stand der Instrumentalanalyse läßt leicht vergessen, daß noch vor zwanzig bis dreißig Jahren die Mikroelementaranalyse für den organischen Synthetiker in Forschung und Betrieb die wichtigste Analysenmethode darstellte. Die heute dominierenden optischen und elektrischen Meßmethoden waren noch nicht so weit entwickelt, daß sie in größerem Ausmaß eingesetzt werden konnten. Der Informationswert der Spektren war erheblich geringer als heute, und die elektrometrischen Methoden krankten am Fehlen allgemein verwendbarer Meßelektroden, wie wir sie heute beispielsweise in Form der Glaselektrode besitzen.

Die Unentbehrlichkeit der Elementaranalyse für die Strukturanalyse anorganischer und organischer Verbindungen war schon früh erkannt worden. Bereits Liebig und seine Mitarbeiter ermittelten mit dieser Methode die prozentualen Anteile der Elemente in organischen Verbindungen, jedoch waren für diese Analysen Gramm-

Mengen von Analysensubstanz erforderlich, und die Analysenzeiten waren dementsprechend lang. Ohne eine wesentliche Weiterentwicklung und Umgestaltung der Elementaranalyse wäre der ungeheure Aufschwung der organischen Chemie, der im 20. Jahrhundert einsetzte, nicht denkbar gewesen. Es blieb merkwürdigerweise einem Arzt, Fritz Pregl in Graz, vorbehalten, den entsprechenden Schritt zu tun. Es gelang ihm, Methoden zur Analyse von Milligrammproben zu entwickeln. Den Grundstein dazu bildete die Konstruktion der Pregl'schen Mikrowaage, deren Empfindlichkeit und Genauigkeit auch für heutige Begriffe sehr gut war. Die Analysenzeiten konnten drastisch verkürzt werden, und die Analyse von nur in kleinsten Mengen isolierten Naturstoffen war möglich geworden. Die Methoden fanden rasch große Verbreitung, jedoch war ihre Durchführung keineswegs problemlos. Die Bedingungen, die in allen Fällen zu einer quantitativen Verbrennung führen, waren nicht bekannt, und das Fehlen von Laboratorien mit konstanter Temperatur und Feuchtigkeit machte den Mikroanalytikern das Leben schwer. Die lückenhaften Kenntnisse der Grundlagen bedingten ein weit-

* Dr. H. Lehner, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie
c/o Wander AG, CH-3001 Bern

gehend empirisches Arbeiten. Jede Einzelheit mußte in geduldiger Kleinarbeit abgeklärt werden, und Mikroanalyse war lange Zeit mehr eine Kunst als eine Disziplin der analytischen Chemie. Dem Erfahrungsaustausch kam deshalb überragende Bedeutung zu. Heute verfügt jedes wissenschaftliche Teilgebiet über reiche Literatur, und an Symposien und internationalen Kongressen herrscht kein Mangel. In den Nachkriegsjahren war dies nicht der Fall, und ein Erfahrungsaustausch im engeren, dafür leicht zugänglichen nationalen Rahmen war sehr erwünscht. Es fanden sich deshalb am 28. März 1953 in Hochschullaboratorien und Industrie tätige Mikroanalytiker in Basel zusammen zur

Gründung der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker.

Es war eine Gesellschaft ohne Statuten und Mitgliederbeiträge, die aber dank dem Enthusiasmus ihrer Mitglieder rasch eine überaus fruchtbare Tätigkeit entfaltete. Von Anfang an wurden jedes Jahr zwei Tagungen abgehalten, wobei in den ersten Jahren die Referate vorwiegend von Mitgliedern bestritten wurden. Die Ausweitung der Gesellschaftstätigkeit erforderte aber bald einmal die Aufstellung von Statuten. Wohl in Voraussicht der kommenden Entwicklung der Analytik wurde der Gesellschaftszweck ziemlich weit gefaßt, nämlich: «Förderung der Mikrochemie und analytischen Chemie». Diese allgemeine Fassung erlaubte eine freie Wahl der Themen für die Vortragstagungen. An den Veranstaltungen der ersten Jahre dominierten eindeutig Probleme der Mikroelementaranalyse und der Mikrobestimmung funktioneller Gruppen. Die in den fünfziger Jahren einsetzende Verbreitung grundlegend neuer Trennmethode, wie der Papier- und später der Gas- und Dünnschichtchromatographie, sowie die größere Leistungsfähigkeit der elektrischen und optischen Meßmethoden bewirkten innert weniger Jahre eine Interessenverlagerung. Dies hatte einen starken Zuzug von Analytikern, die sich nicht mit Mikroanalyse im ursprünglichen Sinne befaßten, zur Folge. Ende der sechziger Jahre war diese Umschichtung so weit fortgeschritten, daß nur noch zwischen 5 und 10% aller Mitglieder aktiv auf dem Gebiet der Mikroelementaranalyse tätig waren. Aber auch die Elementaranalyse hatte durch den Einsatz instrumenteller Methoden eine Umgestaltung erfahren. Obwohl diesem Trend durch die Themenwahl an den Vortragstagungen voll Rechnung getragen wurde, begann die Weiterentwicklung der Gesellschaft zu stagnieren. Es wurde immer deutlicher, daß der Name «Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker» nicht nur der effektiven Gesellschaftstätigkeit nicht mehr gerecht wurde, sondern auch viele potentielle

Interessenten von einem Beitritt abhielt, da sie aufgrund des Namens einen ihren Interessen nicht entsprechenden Gesellschaftszweck vermuteten. Namensänderung und neue Umschreibung des Gesellschaftszweckes drängten sich auf. Die Wahl eines neuen Namens war nicht einfach. Er mußte zutreffend sein und gleichzeitig sich von den Bezeichnungen bereits bestehender Fachgesellschaften abheben, um deren Interessen nicht zu tangieren. An der Hauptversammlung des Jahres 1973 in Bern wurden die neue Bezeichnung

Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie

und die Anpassung der Statuten gutgeheißen. Der Gesellschaftszweck ist nun umschrieben mit «Förderung der Anwendung sowie die Weiterentwicklung von Instrumental- und Mikromethoden auf allen Gebieten der analytischen Chemie».

Name und Gesellschaftszweck wenden sich nun an einen großen Interessentenkreis. Während andere Fachgesellschaften analytischer Richtung sich mehr auf die Analytik eines bestimmten Anwendungsgebietes ausrichten, bilden die instrumentellen Methoden an sich das Hauptinteresse unserer Gesellschaft. Instrumentierung und Automatisierung analytischer Methoden gehen in großem Ausmaß weiter. Es ist deshalb gerechtfertigt, daß eine Fachvereinigung existiert, die es sich zur Aufgabe macht, ihre Mitglieder durch Vortragstagungen und persönlichen Erfahrungsaustausch mit den neuesten Entwicklungen und Tendenzen auf diesem Gebiet bekanntzumachen. Eine willkommene Erweiterung der Informationsmöglichkeiten ergibt sich aus dem Umstand, daß verschiedene Herstellerfirmen und Vertreterfirmen der Instrumentenbranche als Firmenmitglieder unserer Gesellschaft beigetreten sind. Ihre Fachleute nehmen stets in größerer Zahl an unseren Tagungen teil, wodurch sich wertvolle direkte Kontakte zwischen Hersteller und Benützer ergeben.

In der kurzen Zeit von nicht ganz zwei Jahren hat sich die neue Gesellschaftskonzeption als sehr attraktiv erwiesen. Besonders erfreulich ist der Zuzug von jungen Hochschulabsolventen, die dank neuen Unterrichtsformen sehr gute Kenntnisse instrumenteller Methoden mitbringen.

Die Gesellschaft, welche seit 1967 auch im Schweizerischen Komitee für Chemie vertreten ist, zählt heute 115 Einzelmitglieder, 6 Institutsmitglieder und 20 Firmenmitglieder. Neben der Pflege des eigentlichen Gesellschaftszweckes wird in den nächsten Jahren die Vermehrung und die Vertiefung bereits bestehender Kontakte zu anderen Fachgesellschaften mit ähnlichen Interessen ein wesentliches Anliegen sein.



Von K. Fenkart **

Spurenbestimmung von Elementen in organischer Matrix mit Röntgenfluoreszenzanalyse*

Die Röntgenfluoreszenz ist für die Analyse von Gesteinen, Erzen und Metallegierungen seit über zwanzig Jahren im Einsatz. Die Möglichkeit, zerstörungsfrei zu analysieren, und ihre ausgezeichnete Automatisierbarkeit machen sie dort zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel. Für die Bestimmung von Elementen in organischer Matrix ist die Röntgenfluoreszenzanalyse weniger verbreitet. Allerdings konnte sie in diesem Gebiet der Analytik in den letzten Jahren immer mehr Fuß fassen, und gerade für Spurenbestimmungen von Metallen in organischer Matrix ist sie sehr gut einsetzbar. Im folgenden wird über ein Verfahren berichtet, das auf eine Vielzahl von Matrices anwendbar ist und keine matrixspezifische Eichproben benötigt. Doch zuvor ganz kurz einiges über das Prinzip der Methode.

Prinzip der Methode

Abb.1 zeigt die schematische Darstellung eines wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzgerätes.

- Die Elemente in der Probe werden durch Anregung mittels Röntgenstrahlen zur Emittierung ihres charakteristischen Röntgenspektrums angeregt.
- Die Zerlegung des polychromatischen Spektrums erfolgt durch Beugung an einem Kristall. Bei gegebenem Gitterabstand entspricht gemäß der Braggschen Gleichung jeder Wellenlänge ein ganz bestimmter Austrittswinkel.
- Als Detektoren für die monochromatische Strahlung werden je nach Wellenlängenbereich Proportional- oder Szintillationszähler eingesetzt. Die Zählrohre sind auf einem Goniometer montiert.

Neben diesem wellenlängendispersiven System wurden in neuerer Zeit energiedispersive Systeme entwickelt. Die Anregung erfolgt auch hier mit Röntgenstrahlen oder mit radioaktiven Quellen. Die aus der Probe aus-

tretenden Röntgenstrahlen werden nicht an einem Kristall gebeugt, sondern es wird direkt mit Hilfe eines Halbleiterdetektors deren Energie und Intensität gemessen.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse erlaubt die qualitative und quantitative Bestimmung von Elementen der Ordnungszahl 11 bis 92. Es können zerstörungsfrei flüssige und feste Proben analysiert werden.

In Abb.2 ist ein Röntgenfluoreszenzspektrum, das über einen begrenzten Winkelbereich aufgenommen wurde, dargestellt.

Im Vergleich mit Bogen- und Funkenemissionsspektren sind Röntgenfluoreszenzspektren sehr linienarm. Sie bestehen aus dem Bremsspektrum und dem ihm überlagerten charakteristischen Fluoreszenzspektrum. Der analytisch interessante Wellenlängenbereich liegt zwischen 0,5 und 10 Å. Die Fluoreszenzintensität eines Elementes – also die Nettopeakhöhe – hängt von dessen Kon-

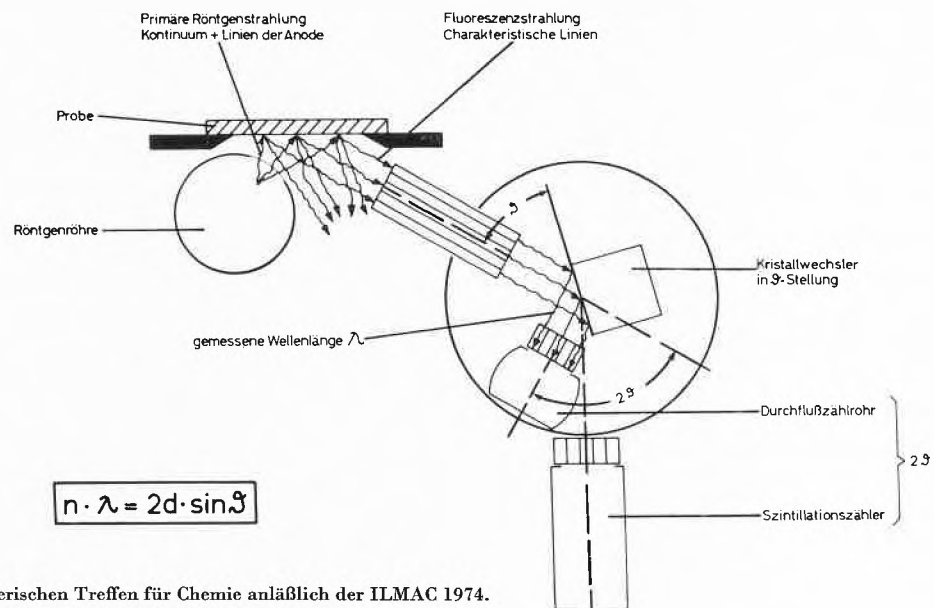


Abb. 1
Strahlengang im Sequenz-
Röntgenspektrometer SRS 1

* Vortrag, gehalten am 4. Schweizerischen Treffen für Chemie anlässlich der ILMAC 1974.

** Dr. K. Fenkart, Zentrale Analytik, CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel

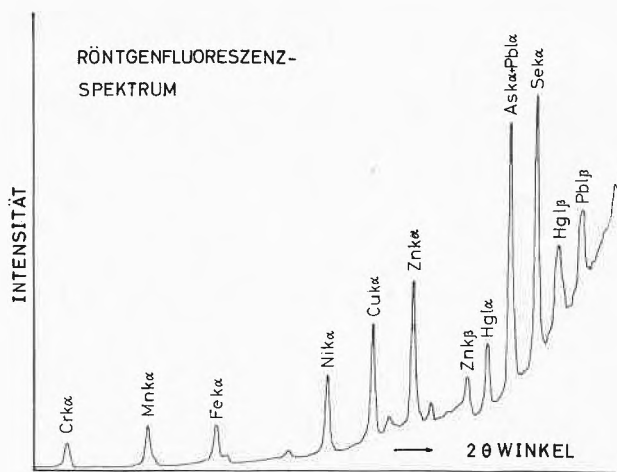


Abb. 2

zentration ab sowie von der Stärke der Absorption, welche die eindringende primäre oder anregende Röntgenstrahlung sowie die austretende Fluoreszenzstrahlung durch die Probenmatrix erfährt. Dabei ist der Einfluß der Probenmatrix beträchtlich. Zum Beispiel ist die Kupferbestimmung in Polyäthylen zwanzigmal empfindlicher als in Kochsalz. Natrium und Chlor absorbieren ungleich mehr Kupfer-Fluoreszenzstrahlung als Kohlenstoff und Wasserstoff des Polyäthylens. Ganz allgemein wird diese Eigenschaft, Strahlung zu absorbieren, durch den Massenabsorptionskoeffizienten des betreffenden Elementes beschrieben. Jede Matrix bedarf wegen dieses unterschiedlichen Absorptionsverhaltens einer eigenen Eichung durch Impulsratenmessung an Proben mit bekanntem Elementgehalt. Falls sehr verschiedene Proben zu analysieren sind, ist dieser Weg kompliziert und oft nicht gangbar. Auch die bekannte Additionsmethode sowie die Methode des inneren Standards, also das Zufügen eines Elementes, welches sich wie das zu Analysierende verhält, sind wegen der umständlichen Probenvorbereitung für eine Routinebestimmung keine empfehlenswerten Verfahren zur Matrixkorrektur.

In organischer Matrix ist für die unterschiedliche Steigung der Eichkurven bei Spurenbestimmungen praktisch nur die unterschiedliche Absorption der Fluoreszenzstrahlung verantwortlich. Sekundäranregungen durch die im wesentlichen leichten Elemente der organischen Matrix kommen nicht vor. In guter Näherung ist die Empfindlichkeit einer Fluoreszenzmessung – also die Nettoimpulsrate pro Konzentrationseinheit – umgekehrt proportional dem Massenabsorptionskoeffizienten. Auf dieser einfachen Beziehung läßt sich ein Auswerteverfahren aufbauen, das praktisch auf alle Spurenelementbestimmungen in organischer Matrix anwendbar ist.

Eine Spurenelementbestimmung nach dieser Methode gliedert sich in folgende Schritte:

- Probenvorbereitung
- Eichung
- Bestimmung bzw. Berechnung des Massenabsorptionskoeffizienten
- Messung der Nettoimpulsrate des zu bestimmenden Elementes
- Berechnung des Elementgehaltes

Probenvorbereitung

Für ein leistungsfähiges Analysenverfahren muß die Probenvorbereitung kontaminatfrei, einfach und schnell durchzuführen sein. Diese Bedingungen können bei einer zerstörungsfreien Röntgenfluoreszenzanalyse weitgehend erfüllt werden, wenn genügend Probenmaterial vorhanden ist – in der Regel 2 bis 10 g – und falls die Nachweisempfindlichkeit ausreicht, so daß keine Anreicherungen der zu bestimmenden Elemente vorgenommen werden müssen.

Der einfachste Fall sind flüssige Proben; diese werden direkt in einen mit einer dünnen Kunststoffolie bespannten Flüssigkeitsbecher eingefüllt und so dem Spektrometer zugeführt.

Feste Proben werden zu einer Tablette verpreßt. Zusätze von Bindemittel wie Wachs, Harnstoff, Cellulosepulver sind oft vorteilhaft, einerseits um bei höheren Gehalten zu verdünnen, andererseits um Tabletten mechanisch stabiler zu machen.

Falls das zu analysierende Produkt in feinverteilter Form vorliegt – Korngrößen unter $40\ \mu\text{m}$ –, kann man bei der Probenvorbereitung wie bei Flüssigkeiten vorgehen, d. h. es genügt, die Probe ohne Pressen in einen Flüssigkeitsbecher einzufüllen. Das Schüttvolumen sollte allerdings nicht mehr als 30 % über dem Volumen einer mit der gleichen Menge gepreßten Pille liegen.

Die Durchdringlichkeit der Röntgenstrahlung hängt von der Probenmatrix und sehr stark von der Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung des zu bestimmenden Elements ab. Für die Al-K α -Linie (Wellenlänge $8,3\ \text{\AA}$) beträgt die Eindringtiefe bei organischer Matrix einige μm . Für die viel kürzerwellige Pb-L α -Linie (Wellenlänge $1,2\ \text{\AA}$) ist die Eindringtiefe bei gleicher Matrix einige mm. Bei einer bestrahlten Fläche von mehreren cm^2 werden daher bei Bestimmung von Elementen mit langwelliger Fluoreszenzstrahlung Milligramm-Mengen, bei Bestimmung von Elementen mit kurzwelliger Fluoreszenzstrahlung Gramm-Mengen der Probe analytisch erfaßt. Der Substanzbedarf für eine Analyse ist also von der Matrix und der Fluoreszenzwellenlänge des zu bestimmenden Elementes abhängig.

Eichung

In Abb. 3 ist die Meßempfindlichkeit eines Elementes in Abhängigkeit vom Massenabsorptionskoeffizienten dargestellt. Aufgetragen ist die Intensität der Fluoreszenz-

röntgenstrahlung für eine definierte Konzentration gegen den Reziprokwert des Massenabsorptionskoeffizienten. Mit verschiedenen, definierten Matrices mit bekannter Konzentration am zu bestimmenden Element wird diese Eichgerade ermittelt. Als Matrices können flüssige oder feste Proben dienen. Die Wellenlänge, bei der der Massenabsorptionskoeffizient berechnet wird, kann willkürlich gewählt werden; er soll jedoch über 0,7 Å liegen. Wir haben uns auf 1 Å festgelegt, da bei dieser Wellenlänge von sämtlichen Elementen tabellierte Werte in der Literatur vorliegen. Mit Hilfe der so erhaltenen Eichgeraden können bei Kenntnis des Massenabsorptionskoeffizienten der Analysenprobe die jeweiligen Meßempfindlichkeiten berechnet werden. Mit den Meßempfindlichkeiten ist es dann ein leichtes, die Meßsignale in Elementkonzentrationen umzurechnen.

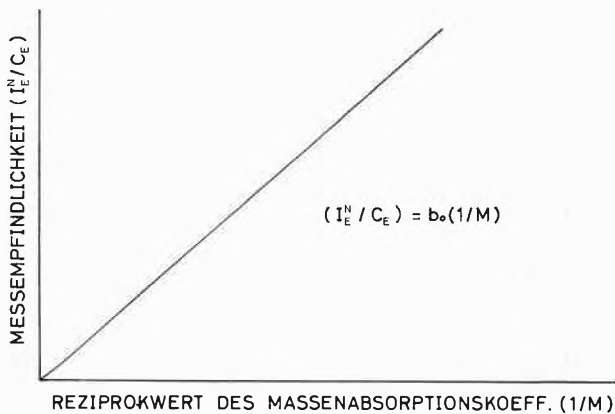


Abb. 3

Bestimmung bzw. Berechnung des Massenabsorptionskoeffizienten der Probenmatrix

Dieser Punkt ist ganz wesentlich für die Genauigkeit der Analyse verantwortlich. Durch fehlerbehaftete Massenabsorptionskoeffizienten bekommt man fehlerhafte Meßempfindlichkeiten, und dadurch treten systematische Abweichungen in den Analysenergebnissen auf. Es gibt mehrere Verfahren, um Massenabsorptionskoeffizienten von Analysenproben zu erhalten.

Bei Proben mit *bekannter* Elementzusammensetzung kann der Massenabsorptionskoeffizient, wie schon bei der Eichung erwähnt, aus der Summenformel mit Hilfe tabellierter Werte der Einzelemente berechnet werden. Bei *unbekannten* Proben bestimmen wir den Massenabsorptionskoeffizienten experimentell, indem wir aus der Intensität der Compton-Streustrahlung oder aus der Intensität des gestreuten Röntgenröhrenspektrums den Massenabsorptionskoeffizienten der Probenmatrix ermitteln.

Ein anderes Verfahren mißt die Probe ohne und mit Zutun einer bekannten Matrix. Aus der Veränderung der Fluoreszenzintensität nach dem Zutun und dem Mischungsfaktor läßt sich der Massenabsorptionskoeffizient berechnen.

Eine weitere Möglichkeit der Ermittlung des Massenabsorptionskoeffizienten besteht im Zufügen eines Elementes mit bekannter Konzentration, wobei die Abhängigkeit der Meßempfindlichkeit von der Größe des Massenabsorptionskoeffizienten bekannt ist. Aus der gemessenen Empfindlichkeit des Elementes in der betreffenden Probenmatrix erhält man dann den gesuchten Massenabsorptionskoeffizienten.

Je nach Problemstellung wird man eines dieser Verfahren wählen. In der Praxis wenden wir am häufigsten die theoretische Berechnung sowie die Bestimmung über Compton-Peak oder die Bestimmung über den Untergrund an.

Messung der Nettoimpulsrate des zu bestimmenden Elementes

Bei Spurenbestimmungen in organischer Matrix ist es unumgänglich notwendig, Untergrundkorrekturen für die Bestimmung des Fluoreszenzpeaks, also der Nettoimpulsrate, auszuführen. Verantwortlich für den Untergrund ist das an der Probe gestreute primäre Röntgenröhrenspektrum. Infolge der leichten Probenmatrix ist bei geringen Spurengehalten der entsprechende Untergrund oft um ein Vielfaches größer als der Fluoreszenzpeak. Bei nicht sachgemäßer Durchführung der Untergrundbestimmung können systematische Fehler auftreten, die um so größer sind, je näher die gefundenen Gehalte an der Nachweisgrenze liegen. Erschwert wird die Untergrundbestimmung durch Strahlung, die von Elementverunreinigungen der eingesetzten Röntgenröhre herrührt sowie von Fluoreszenzlinien störender Matrixelemente. Die Stelle, an der man die Größe des Untergrundes mißt, sowie die Wahl des Korrekturverfahrens sind für eine erfolgreiche Spurenbestimmung entscheidend.

Die einfachste Möglichkeit ist, den Untergrund direkt in Fluoreszenzwellenlänge mit Hilfe einer Blindprobe zu messen. In der Praxis sind allerdings in den wenigsten Fällen geeignete Blindproben vorhanden. Die Untergrundmessung in der Analysenprobe wird daher links oder rechts neben dem entsprechenden Fluoreszenzpeak ausgeführt.

Berechnung des Elementgehaltes

Aus der Nettoimpulsrate und der Empfindlichkeit des betreffenden Elementes in der Probenmatrix und gegebenenfalls unter Berücksichtigung eines Verdünnungsfaktors kann der Elementgehalt durch eine einfache Dreisatzrechnung berechnet werden.

Bei geringen Gehalten ist in der Röntgenfluoreszenzanalyse die Empfindlichkeit eines Elementes konstant. Diese Konstanz bleibt so lange bestehen, bis das zu analysierende Element selbst einen wesentlichen Beitrag zum Massenabsorptionskoeffizienten der Probenmatrix liefert. Da die Berechnung bzw. Bestimmung des Mas-

senabsorptionskoeffizienten den Beitrag des gesuchten Elements nicht bzw. nicht richtig berücksichtigt, führt bei höheren Gehalten eine einfache Dreisatzrechnung zu falschen Analysenergebnissen. Dies kann verhindert werden, wenn durch mehrmalige Iteration das erhaltene Analysenergebnis zur Korrektur des Massenabsorptionskoeffizienten herangezogen wird. Dadurch ist es nun möglich, auch höhere Gehalte zu analysieren.

Wichtige Kriterien zur Beurteilung der Güte eines Analysenverfahrens sind die Nachweisgrenze, die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit.

Als *Nachweisgrenze* definieren wir in unseren Laboratorien jene Konzentration, die dem Wert der vierfachen Gesamt-Standardabweichung entspricht ($\text{Nachweisgrenze [NG]} = 4 \cdot s_{\text{Gesamt}}$). Die Gesamt-Streuung (s_{Gesamt}^2) setzt sich aus mehreren Einzel-Streuungen zusammen: $s_{\text{Gesamt}}^2 = s_Z^2 + s_K^2 + s_A^2 + s_P^2 \dots$ (s_Z = Zählstatistik, s_K = Korrektur von Impulsraten, z.B. Röhrenverunreinigungen, Untergrundkorrekturen, s_A = Apparatschwankungen, s_P = Probenvorbereitung).

Moderne Geräte sind äußerst gut stabilisiert, so daß Fehler infolge Apparatedrifts vernachlässigbar sind. Auch die obenerwähnte Art der Probenvorbereitung beeinflusst im allgemeinen die Nachweisgrenze nicht. Für die Nachweisgrenze ist im wesentlichen der Fehler der Zählstatistik verantwortlich sowie jener Fehler, der aus Korrekturen von Impulsraten stammt, z.B. bei der Korrektur von Röhrenverunreinigungen. Beide werden von uns bei der Berechnung berücksichtigt. Der Fehler der Zählstatistik kann im Gegensatz zu jenem der Impulsratenkorrektur durch Verlängerung der Meßzeit verkleinert werden. Meßzeiten über 100 Sekunden bringen jedoch kaum noch eine wesentliche Verbesserung der Nachweisgrenzen. Wie schon eingangs erwähnt wurde, ist die Empfindlichkeit der Elementbestimmung sehr stark matrixabhängig. Das gleiche gilt selbstverständlich auch für die Nachweisgrenze, so daß es unmöglich ist, allgemeingültige Zahlenwerte zu nennen. Für eine organische Matrix, bestehend aus C, H, N, O, liegen heute die Nachweisgrenzen der meisten Elemente in einem Konzentrationsbereich von 0,5 bis 5 ppm.

Die *Genauigkeit* der besprochenen Analysenmethode, die wir für Spurenbestimmungen einsetzen, liegt bei 5 bis 10 % rel. Die Hauptfehlerquelle ist durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung bzw. Berechnung des Massenabsorptionskoeffizienten der Probenmatrix gegeben.

Die *Reproduzierbarkeit* der Bestimmung ist wie bei allen zählstatistischen Messungen weitgehend durch die Wahl der Zählzeiten beeinflussbar. Ist man mit einer Reproduzierbarkeit von 1 % rel. zufrieden, was bei einer Analysengenauigkeit von 5 bis 10 % rel. durchaus sinnvoll ist, so bedeutet dies, daß für Spurengehalte, die über dem zehnfachen Wert der Nachweisgrenze liegen, Meßzeiten von 10 bis 20 Sekunden pro Linie ausreichen.

In unseren Laboratorien setzen wir seit vielen Jahren das besprochene Auswerteverfahren erfolgreich für Elementbestimmungen in organischer Matrix ein. Neben der Röntgenfluoreszenzanalyse wenden wir für Spurenbestimmungen noch andere instrumentelle Methoden, wie Atomabsorption mit Flamme, Atomabsorption ohne Flamme und Emissionsspektrographie, an. Folgende chemisch sehr verschiedenen Probenmaterialien werden von uns auf erwünschte und unerwünschte Elementgehalte analysiert: pharmazeutische Produkte, Farbstoffe, Textilhilfsmittel, Pigmente, Lacke, Kunststoffe, Kunststoffadditive, agrochemische Produkte, biologische Materialien, Boden- und Wasserproben.

In diesen Substanzen ist manchmal nur ein Element, in Extremfällen aber sind auch zwanzig und mehr verschiedene Elemente zu bestimmen. Je nach Fragestellung wird die geeignetste Analysenmethode, also z.B. Atomabsorption mit Flamme oder Emissionsspektroskopie oder einfach eine komplexometrische Titration nach Lösen der Substanz in Wasser, bzw. eine Methodenkombination gewählt. Wenn irgendwie möglich, setzen wir jedoch für Spurenbestimmungen die Röntgenfluoreszenzanalyse ein. Ein wesentlicher Grund dafür ist die rationelle Analysenausführung infolge des hohen Automatisierungsgrades unserer Geräte.

Die Tabelle bringt eine Übersicht über die derzeit bei uns eingesetzten Röntgenfluoreszenzgeräte.

Mit dem Philips PW 1540 werden hauptsächlich Spektren zum qualitativen Elementnachweis aufgenommen. Für die Registrierung eines Gesamtspektrums benötigt man mit dieser wellenlängendispersiven Apparatur etwa 40 Minuten. Mit einem energiedispersiven Gerät wäre ein vergleichbarer Elementnachweis in einer wesentlich kürzeren Zeit von 5 bis 10 Minuten möglich.

Mit der Apparatur Philips PW 1212 führen wir Elementbestimmungen nach festgelegten Elementprogrammen aus. Die Matrix der zu untersuchenden Proben ist entweder bekannt, oder es ist gesichert, daß keine die Messung und Auswertung störende Begleitelemente vor-

Gerät	Philips PW 1540	Philips PW 1212	Siemens SRS 1
Probenwechsler	2 Positionen	96 Positionen	10 Positionen
Datenverarbeitung	keine, da Handgerät	Off-Line Großcomputer IBM 370	On-Line Tischcomputer HP 9830
Hauptanwendungsgebiet	qualitative Analysen	Routineanalysen nach festgelegtem Programm, große Analysenserien	stark wechselnde Analysenprobleme, kleine Analysenserien

handen sind. Beispiele dafür sind Spurenelementbestimmungen in Farbstoffen, Pigmenten und pharmazeutischen Produkten. Um einen Begriff über die Leistungsfähigkeit unserer Methode für solche oder ähnliche Analysenprobleme zu geben, mögen folgende Angaben dienen:

Bei Verwendung des genügend großen Probenwechslers ist es möglich, mit Meßzeiten von 40 bis 100 Sekunden pro Meßlinie während der Nacht in 90 Proben 4 Elemente mit den entsprechenden Untergrundlinien zu messen. Die Auswertung der Meßdaten geschieht *off-line* auf einem zentralen Großcomputer. Die Resultate sind dann einige Stunden nach Eingabe in den Computer im Labor verfügbar.

Für kleine Meßserien und stark wechselnde Analysenprobleme ist diese Off-Line-Datenverarbeitung weniger geeignet. Für diese Art Proben setzen wir das Siemens-Gerät SRS 1 ein, das wir selbst *on-line* an einen HP-9830-Tischcomputer angeschlossen haben. Es werden mit diesem Gerät neben Spuren auch Prozentgehalte analysiert. Die Analysenresultate sind unmittelbar nach der Messung verfügbar.

Da bis jetzt nur Vorteile der Röntgenfluoreszenzanalyse zu Worte kamen, sollen abschließend doch auch einige Nachteile erwähnt werden.

1. Die ohne Anreicherung erzielten Nachweisgrenzen genügen heute für manche Problemstellungen nicht.
2. Die für eine Spurenbestimmung benötigte Substanzmenge ist relativ groß: einige Gramme.

3. Eine Röntgenfluoreszenzapparatur ist teuer, sie kostet je nach Automatisierungsgrad zwischen 200 000 und 400 000 Franken. Die Nutzungsdauer solcher Geräte beträgt allerdings bei entsprechender Wartung mehr als zehn Jahre.

Zusammenfassung

Die Röntgenfluoreszenzanlage ist für Spurenbestimmungen im ppm-Bereich in organischer Matrix sehr gut einsetzbar. Es können mit ihr zerstörungsfrei Spurenelemente der Ordnungszahl 11 bis 92 qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Das besprochene Auswerteverfahren erlaubt es, unter Berücksichtigung des Massenabsorptionskoeffizienten der Probenmatrices, Fluoreszenzintensitäten in Elementkonzentrationen umzurechnen. Die Methode ist sowohl für Einzelanalysen als auch für große Analysenserien anwendbar. Eine Automatisierung des Analysenablaufes ist gut zu verwirklichen.

Literatur

- G. Andermann und M. W. Kemp, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1306.
 Z. H. Kalman und L. Heller, *Anal. Chem.* 34 (1962) 946-51.
 R. C. Reynolds Jr., *Amer. Mineralog.* 48 (1963) 1133-43.
 R. O. Müller, *Spectrochim. Acta* 20 (1964) 143-51.
 R. O. Müller, *Spektrochemische Analyse mit Röntgenfluoreszenz*, R. Oldenbourg, München/Wien 1967.



Massenspektrometersystem zur Kopplung Gaschromatographie / Massenspektrometrie

Von W. Dünner und R. Flückiger *

Im Jahre 1946 wurde in Balzers im Fürstentum Liechtenstein ein Unternehmen, die heutige Balzers AG, mit der Absicht, hochwertige Dünnschichtbeläge industriell herzustellen, gegründet. Die für diesen Zweck entwickelten Hochvakuumanlagen fanden durch die zahlreichen Einsatzmöglichkeiten bald ein breites Interesse. Durch die rasch einsetzende Diversifikation wurden bei Balzers neben den Geräten für die Dünnschichttechnik und den Komponenten zur Vakuumherzeugung bald auch Vakuum-Meß- und Steuergeräte entwickelt. Dabei erwies sich das Massenspektrometer als wichtigstes Hilfsmittel zur Analyse der Restgaskomponenten im Vakuum und fand nebst seinem Einsatz in der Vakuumtechnik auch für analytische Aufgaben Verwendung. Den Forderungen nach höherem Massenbereich und größerem Bedienungskomfort Rechnung tragend, entschloß man sich zur Entwicklung eines neuen, dem letzten Stand der Technik entsprechenden, für analytische Aufgaben bestimmten Quadrupol-Massenspektrometers wie auch von komplett integrierten analytischen Systemen zur Sekundärionenmassenspektrometrie und zur Kopplung von Thermowaagen mit der Massenspektrometrie. Heute steht nun die Entwicklung eines weiteren Analysensystems, nämlich die Kombination Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS), vor dem Abschluß.

* W. Dünner und Dr. R. Flückiger
 Balzers Aktiengesellschaft für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten
 FL-9496 Balzers (Fürstentum Liechtenstein)

Quadrupol-Massenspektrometer QMG 511

Das Prinzip eines Quadrupol-Massenspektrometers besteht darin, daß die in einer Ionenquelle erzeugten und auf der Achse von 4 symmetrisch angeordneten Stäben (Abb.1) beschleunigten Ionen durch das Anlegen von

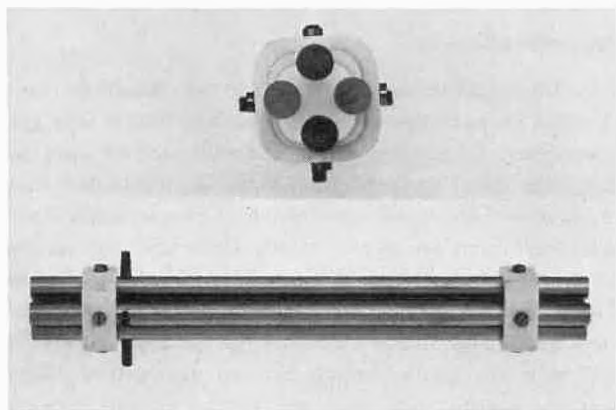


Abb.1. Quadrupol-Stabsystem

hochfrequenten Wechselfeldern mit überlagerter Gleichspannung entsprechend ihren Massen-Ladungsverhältnissen (m/e) aufgetrennt werden. Durch kontinuierliches Verändern der elektrischen Einstellung erreichen jeweils nur die Ionen eines bestimmten m/e -Verhältnisses den Sekundärelektronenvervielfacher am gegenüberliegenden Ende des Stabsystems, wodurch sich ein Massenspektrum (Abb.2) registrieren läßt. Das Quadrupol-Massenspektrometer QMG 511 ist in modernster Digitaltechnik aufgebaut, wobei alle Bedienungsparameter von der Bedienungskonsole bzw. von internen Speichern oder externen Prozeßrechnern in digitaler Form über einen gemeinsamen Informationskanal, den sogenannten «Spectrobus», übertragen werden (Abb.3). In gleicher Weise werden die Meßdaten in digitaler Form erfaßt und stehen über den Spectrobus den Ausgabegeräten zur Verfügung. Dieses Konzept erlaubt in optimaler Weise die Anpassung des Grundgerätes an das Meßproblem, wobei die steckbaren Funktionseinheiten (Abb.4) an

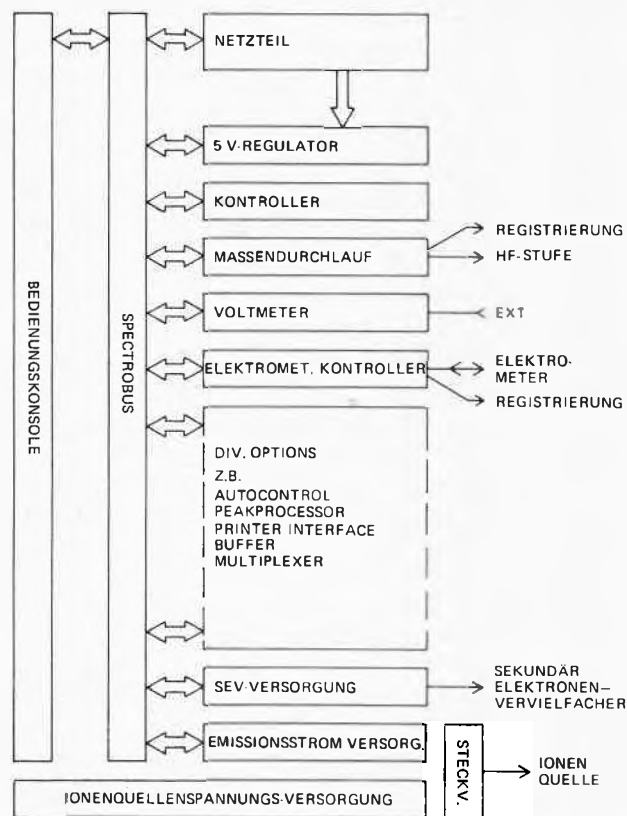


Abb.3. Blockscha des Quadrupol-Massenspektrometers QMG 511

beliebiger Stelle in den Spectrobus eingeführt werden können. Als Beispiel sei die Autocontrol-Steckeinheit erwähnt, die die Speicherung von 12 Arbeitsprogrammen erlaubt, wobei jedes sämtliche Funktionen der Bedienungskonsole (Abb.5) enthält. Diese Programmierereinheit, die in konventioneller Bauweise 12 Einschüben mit zusammen mehr als 200 Bedienungselementen entsprechen würde, findet so auf einer einzigen Steckkarte Platz und reduziert die Zahl der Bedienungselemente auf 4 (Abb.6).

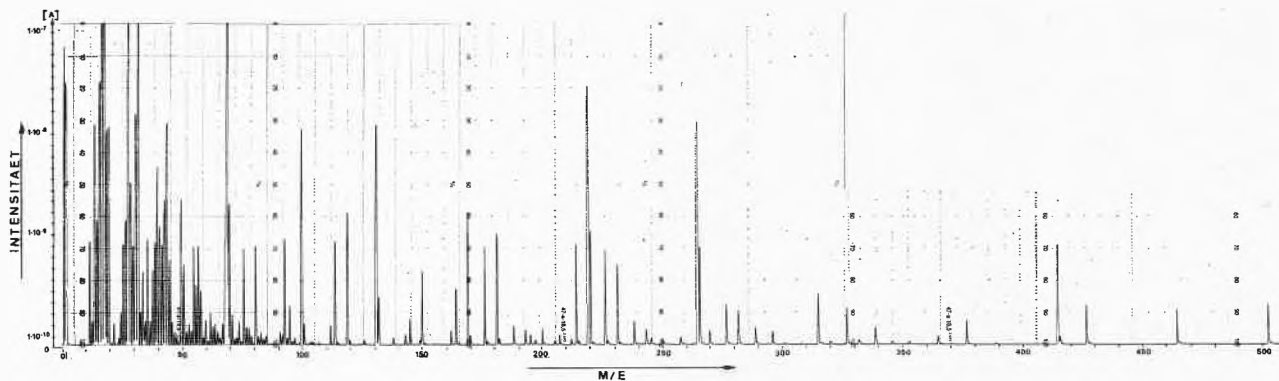


Abb.2. Massenspektrum von Perfluortributylamin (Intensitätsmessung über 3 Dekaden, linear innerhalb jeder Dekade)

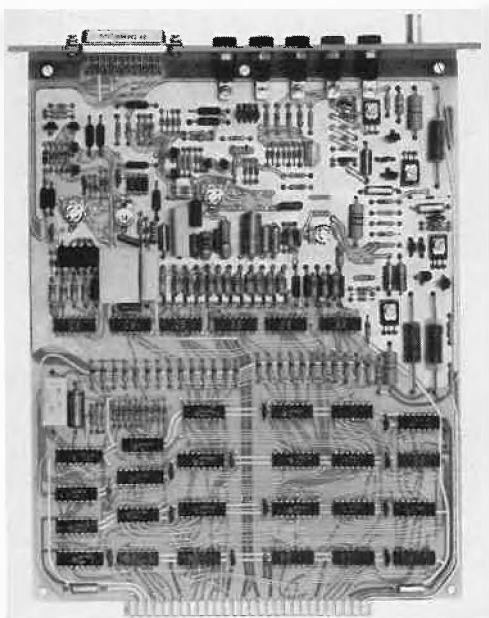


Abb. 4. Steckbare QMG 511-Funktionseinheit

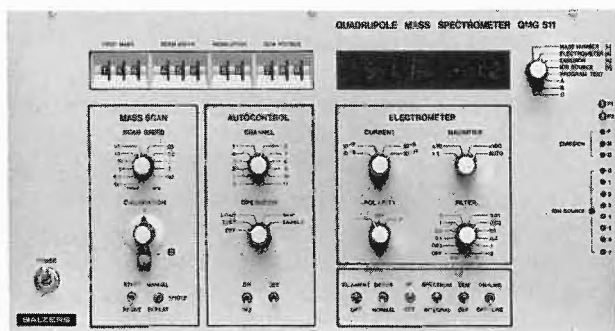


Abb. 5. Bedienungskonsole Quadrupol-Massenspektrometer QMG 511

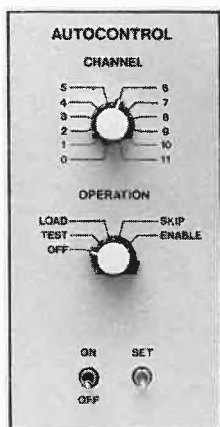


Abb. 6. Bedienungselemente zur Speicherung von 12 Arbeitsprogrammen

Gaschromatographie / Massenspektrometrie-Kopplungssysteme

Die Kopplungssysteme stellen die Verbindung zwischen Massenspektrometer und Gaschromatograph her. Ihr Aufbau gewährt eine optimale Anpassung an die verschiedensten Gaschromatographen, ohne daß diese ab-

geändert werden müssen. Das Kopplungssystem JGC 100 erlaubt die Direktkopplung von Kapillarsäulen, wobei Trägergasmengen bis 10 cm³/min ungeteilt in die Ionenquelle geleitet werden können. Um eine optimale Ausbeute bei höheren Strömungsraten, beispielsweise bei Verwendung von gepackten Säulen, zu erreichen, wird das Kopplungssystem JGC 200 eingesetzt, das sowohl mit einem Molekülseparator aus Borosilicatglas (Abb. 7), wo ein Teil des Trägergases selektiv abgepumpt wird, als auch mit einer Einlaßkapillare zur Direktkopplung (Abb. 8) ausgerüstet werden kann. Durch die Verwendung von oberflächeninaktiven Materialien und die konsequente Vermeidung von Totvolumen bleibt die gaschromatographische Trennleistung voll erhalten, und Stoffumwandlungen werden vermieden.



Abb. 7. Molekülseparator aus Borosilicat-Glas



Abb. 8. Einlaßkapillare zur Direktkopplung von Kapillarsäulen

Gaschromatogrammregistrierung

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß Gaschromatogramm und Massenspektren simultan und voneinander unbeeinflusst registriert werden können, was die Erkennung von Peak-Form und eventuellen Aufsetzern gestattet. Dies wurde dadurch erreicht, daß eine Vakuummeßröhre für die Totalionenstrommessung mit der Ionenquelle des Massenspektrometers in Serie angeordnet wurde. Auf dem Gaschromatogramm-Potentiometerschreiber wird der Zeitpunkt eines Massendurchlaufs mit einem besonderen «Scan-Marker» festhalten (Abb. 9).

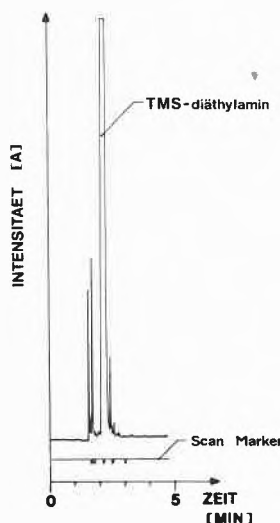


Abb. 9. Trennung von Verunreinigungen in Trimethylsilyldiäthylamin. Das Totalionenstrom-Chromatogramm ist unbeeinflusst vom Betrieb des Quadrupol-Massenspektrometers. Die Zeitpunkte der Massendurchläufe sind mit dem «Scan-Marker» festgehalten

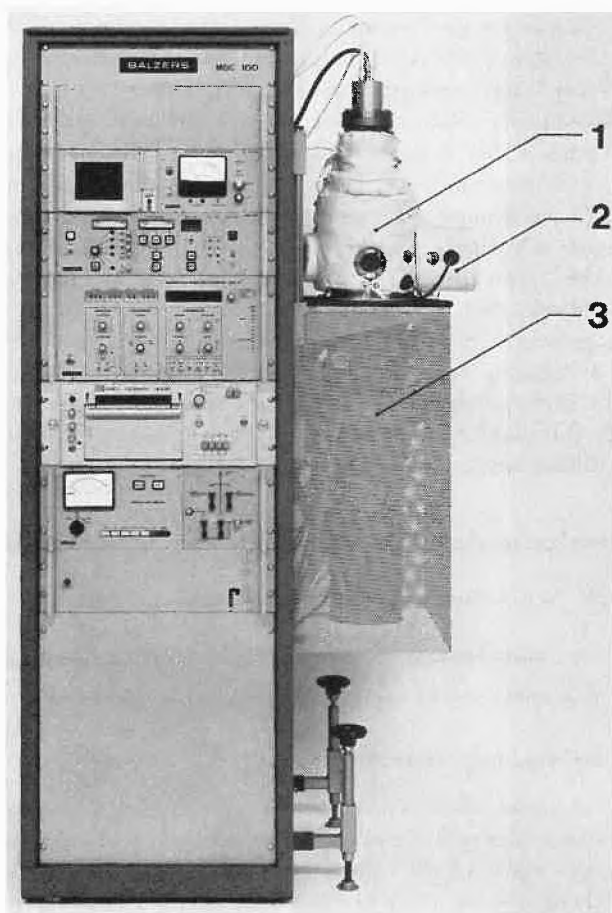


Abb. 10. Quadrupol-Massenspektrometer-System MGC 100

- 1 = Quadrupol-Analysator
- 2 = GC-Kopplungssystem
- 3 = Vakuumsystem

Quadrupol-Massenspektrometer-System MGC 100

Mit dem Quadrupol-Massenspektrometer-System MGC 100 (Abb. 10) ist ein fahrbares, kompaktes Detektor-system zur Kopplung an jeden kommerziell erhältlichen

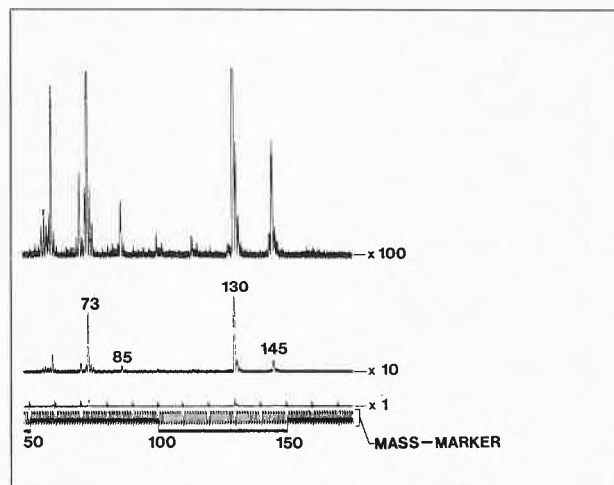


Abb. 11. Ausschnitt aus dem Massenspektrum von Trimethylsilyl-diäthylamin

Gaschromatographen geschaffen worden. Die Konstruktion gestattet, daß das Kopplungssystem in der Höhe verstellbar am links- und rechtsseitig am Rackschrank montierbaren Pumpsystem optimal an Geometrie und Lage des Gaschromatographen angepaßt werden kann. Ein bedienungsfreundliches vollautomatisches Pumpsystem mit einer Saugleistung am Quadrupolanalysator von mehr als 1000 Liter/s für Helium gewährleistet auch bei hohen Trägergasmengen einen niederen Arbeitsdruck. Zur Registrierung der Massenspektren ist ein Lichtstrahloszillograph vorgesehen, mit welchem sich Massenspektren von m/e 1 bis 500 in lediglich 1,5 sec aufnehmen lassen (Abb. 11).

Dem Quadrupol-Massenspektrometer-System MGC 100 steht ein breites Anwendungsgebiet in der Chemie, Biochemie und Medizin für Routine-, Forschungs- und Überwachungsaufgaben zur Verfügung.

Apparative Fortschritte in der Polarographie und Voltammetrie

Von P. Gilgen, K. Kaempf und P. Rach *

Die Polarographie wurde im Jahre 1922 von Heyrovský als qualitative und quantitative elektrochemische Analysenmethode eingeführt. Große Fortschritte der Elektronik, vertiefte Einsichten in die Elektrodenprozesse, neue Untersuchungs- und Meßmethoden und neuartige Elektroden weiteten die Anwendungen der Polarographie und Voltammetrie seither stark aus: die Methoden werden heute in großem Maße erfolgreich zur Lösung der verschiedensten Untersuchungen herangezogen.

Der von der Firma Metrohm AG in Herisau entwickelte neue Polarograph, der Polarrecord E 506, wird als Vertreter einer neuen Polarographengeneration vorgestellt.

* P. Gilgen, K. Kaempf, Dr. P. Rach
Metrohm AG, Elektronische Meßgeräte für die Chemie
CH-9100 Herisau, Schweiz



P. Gilgen



K. Kaempf



P. Rach

1 Definitionen

Mit *Voltammetrie* seien die Messungen von Strom-Spannungskurven bezeichnet, die an beliebigen Elektroden aufgenommen werden.

Unter *Polarographie* sei jener Sonderfall der Voltammetrie verstanden, bei dem die Messungen an der tropfenden Quecksilberelektrode ausgeführt werden.

2 Einleitung

Seit der Einführung der Polarographie durch Heyrovský vor über fünfzig Jahren hat sich diese elektrochemische Analysenmethode stark gewandelt. Wesentliche Fortschritte der Elektronik, erweiterte Kenntnisse der Elektrodenreaktionen, verbesserte Untersuchungs- und Meßmethoden und neuartige Elektroden öffneten dieser klassischen und allgemein bekannten Methode in den letzten Jahren neue, weite Anwendungsgebiete. So hat die polarographische Analyse organischer Verbindungen stark zugenommen (selbst bei großen organischen Molekülen ist oft nur eine funktionelle Gruppe elektrochemisch aktiv). Polarographie und Voltammetrie werden zur Analytik in der Lebensmittelchemie und -industrie herangezogen (z. B. zur Bestimmung von α -Tocopherol in Erdnußöl), zur Analytik in der Pharmachemie und -industrie (z. B. zur Bestimmung von Antibiotika) oder zur Herstellung von Zwischenprodukten (z. B. zur laufenden Bestimmung von Chinon). Alle diese vielfältigen Aufgaben lassen sich mit einem einzigen Gerät, das zudem nur geringe Investitionen erfordert, lösen. Die große Bedeutung der Polarographie und Voltammetrie wird neben ihrer breiten Anwendung auch dadurch unterstrichen, daß gegenwärtig pro Jahr an die 2000 Artikel veröffentlicht werden und seit Heyrovskýs Originalpublikation «Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode» im Jahre 1922 über 30000 Artikel erschienen sind.

3 Neuere Meßmethoden

Die klassische (Gleichstrom-) Polarographie ist in den vergangenen Jahren durch neue Untersuchungs- und Meßmethoden bedeutend erweitert und verbessert worden:

Rapidpolarographie

Als solche wird jene Meßmethode bezeichnet, bei der der Quecksilbertropfen mechanisch abgeschlagen wird. Man erhält auf diese Weise kontrollierte Tropfzeiten, und damit eine Möglichkeit, das Tropfenleben mit den andern Gerätefunktionen zu synchronisieren. Das wiederum ermöglicht, den Strom durch Integration während eines Teiles oder während des ganzen Tropfenlebens zu ermitteln. Man erhält so oszillationsfreie Polarogramme (vgl. Abb. 1). Zudem sind die Aufnahmezeiten, verglichen mit jenen der Normalpolarographie (d. h. mit freitropfender Elektrode), um etwa den Faktor 10 kleiner.

Pulspolarographie

Die Gleichspannungsrampe wird in Einzelpulse, die auf eine konstante Pulsbasisspannung zurückgehen, aufgelöst. Pro Tropfenleben wird nur ein Puls an den Tropfen angelegt. Dadurch, daß zwischen diesen Pulsen die Polarographierspannung auf die Pulsbasisspannung (die tiefer bzw. höher als das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ liegt) zurückgeht, verarmt die Tropfenumgebung nicht: denn zwischen den Pulsen findet keine Reduktion (bzw. Oxydation) statt. Dadurch wird die Methode, verglichen mit der Gleichstrompolarographie, empfindlicher.

Wechselstrompolarographie

Auf die an die Meßzelle gelegte Gleichspannungsrampe wird eine kleine und niederfrequente Wechselspannung überlagert. Im Bereich der gleichstrompolarographischen Stufe führt das zu großen, vor- und nachher zu kleinen Stromwerten (vgl. Abb. 1; gemessen wird nur die Wechselstromkomponente); d. h. man erhält anstelle von Stufen nun leichter auswertbare Peaks. Die Peakhöhen sind konzentrationsabhängig. Die Wechselstrompolarographie trennt benachbarte Stromsignale besser auf als die Gleichstrompolarographie. Die Strommessung kann phasenselektiv den Anteil der 1., der 2. oder höherer Harmonischen erfassen.

Inversvoltammetrie

Durch eine der voltammetrischen Bestimmung vorangehende, elektrolytische Anreicherung des Depolari-

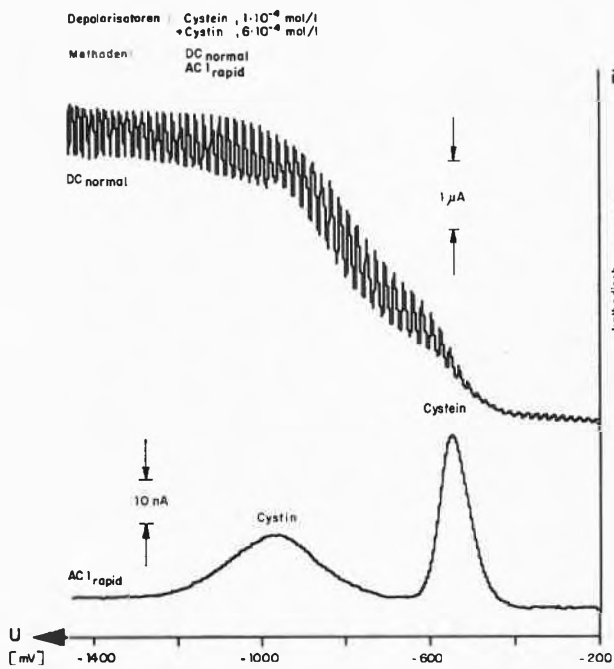


Abb. 1. Vergleich zwischen klassischer Gleichstrompolarographie (Polarogramm mit frei tropfender Elektrode und nicht-integrierter Strommessung) und moderner, phasenselektiver Wechselstrompolarographie (Polarogramm der 1. Harmonischen, mit kontrollierten Tropfzeiten und tropfensynchroner Stromintegration)

sators (z. B. Schwermetalle) sind routinemäßig Spuren bis unter 10^{-8} mol/l bestimmbar. Die Bestimmungsgrenze wird meist nicht durch die Methode, sondern durch die Reinheit der verwendeten Chemikalien und durch die Arbeitstechnik gesetzt. Die Inversvoltammetrie ist heute eine der Standardmethoden in der Spurenanalyse. Es lassen sich z. B. mehr als vierzig Elemente bestimmen, meist verschiedene nebeneinander in einer Messung. In organisch-biologischen Substanzen wie Blut, Lebensmitteln und Klärschlämmen werden am

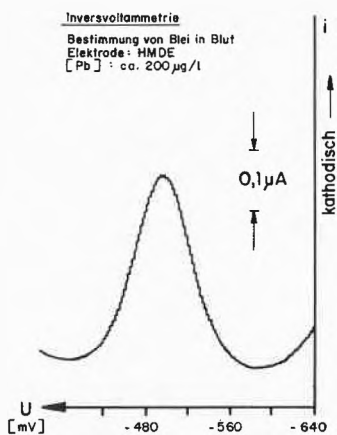


Abb. 2. Die inversvoltammetrische Bestimmung von Blei in Blut – Anreicherung + Ablösung: Anodic Stripping Voltammetry – Strommessung: AC 1 rapid

häufigsten Spuren von Blei, Cadmium, Kupfer und Zink bestimmt (vgl. Abb. 2).

Polarographie nach Kalousek

Durch ein erweitertes Pulsprogramm (zwei verschiedene Pulsprogramme mit je zwei verschiedenen Strommessungen, vgl. Abb. 3, Erläuterungen dazu sind im 5. Abschnitt, Fortschritte der Elektronik, angeführt) können Kinetik und Elektronentransferprozesse der Elektrodenreaktion untersucht werden. Die Polarographie nach Kalousek ist eine besonders rasche und bequeme Methode, kinetische Probleme abzuklären, denn es kann unter polarographischen Bedingungen gearbeitet werden. Abb. 4 zeigt Polarogramme mit der Methode K 3.

Single-Sweep- und zyklische Voltammetrie

Zwei Methoden, Reaktionsparameter (wie Reversibilität, vor- und nachgelagerte Reaktionen und so weiter) durch schnelle Spannungsdurchläufe (Rampe oder Dreieck) an stationären Elektroden zu untersuchen. Single-Sweep-Voltammetrie wird oft auch «Kathodenstrahlpolarographie» genannt. Als solche wird sie in der Routineanalyse eingesetzt.

Potentiostatische Coulometrie

Diese Methode ist für elektrochemische Reduktionen und Oxydationen geeignet. Man kann so durch Vorelektrolysieren Lösungen reinigen, aber auch unter definierten Potentialbedingungen in der elektroorganischen Chemie Synthesen an Fest- oder Flüssigelektroden durchführen. Zudem sind coulometrische Analysen möglich.

4 Neuere Elektroden

Die klassische Meßelektrode der Polarographie, die tropfende Quecksilberelektrode (englisch Dropping Mercury Electrode, DME), ist wegen ihrer großen Vorteile auch heute noch der meistverwendete Indikator. Jede Strommessung wird an der frischen Oberfläche des neuen Quecksilbertropfens vorgenommen. Es gibt (praktisch) keine Elektrodenvergiftungen. Dieser große Vorteil überwiegt auch bei der stationären Quecksilbertropfenelektrode (englisch Hanging Mercury Drop Electrode, HMDE) für die Inversvoltammetrie die manchmal etwas schwierige Handhabung bei weitem.

Für die (Schwermetall-)Spurenanalyse mit der Inversvoltammetrie sind Festkörperelektroden entwickelt worden, mit denen man auch Metalle erfassen kann, die mit der HMDE nicht bestimmt werden können: Kohlenstoffelektroden für den Nachweis vor allem von Quecksilber, dann auch von Silber, Gold und Palladium (drei Elemente mit positiverem Abscheidungspotential als Quecksilber), und Silberelektroden für den Nachweis von Halogeniden. Als Kohlenstoff wurde anfänglich eine Paste aus Spektralkohlepulver und flüssigem Paraffin verwendet (Kohlepaste-Elektrode), heute wird oftmals glasartiger Kohlenstoff benutzt (englisch Glassy-Carbon-

Electrode, GCE). Für geeignete Depolarisatoren wird diese Glassy-Carbon-Elektrode auch mit einem Quecksilberfilm zur Empfindlichkeitssteigerung versehen.

Daneben werden für Untersuchungen von Elektrodenprozessen rotierende Elektroden und die Ring-Scheiben-Elektrode eingesetzt.

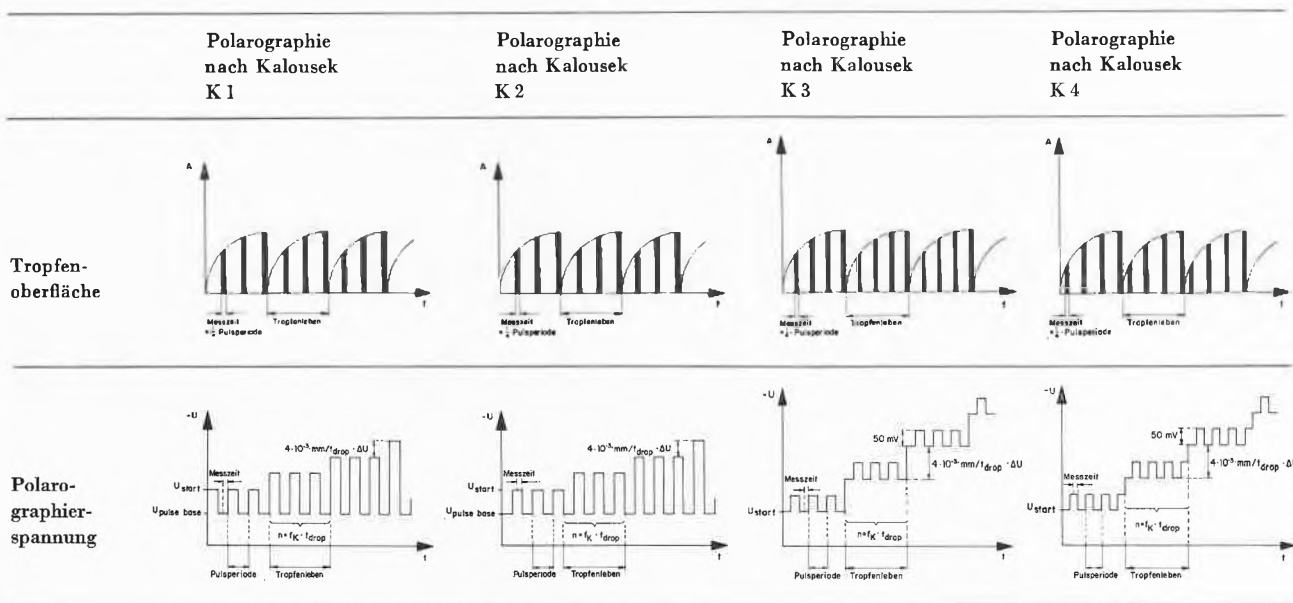


Abb.3. Die vier Methoden der Polarographie nach Kalousek, K1 bis K4: Zwei verschiedene Pulsprogramme (mit variabler Pulsamplitude und mit variabler Kalousek-Pulsfrequenz bzw. mit fester Pulsamplitude und mit variabler Kalousek-Pulsfrequenz) mit zwei verschiedenen Strommessungen (Messung an der Pulsbasis bzw. am Pulskopf)

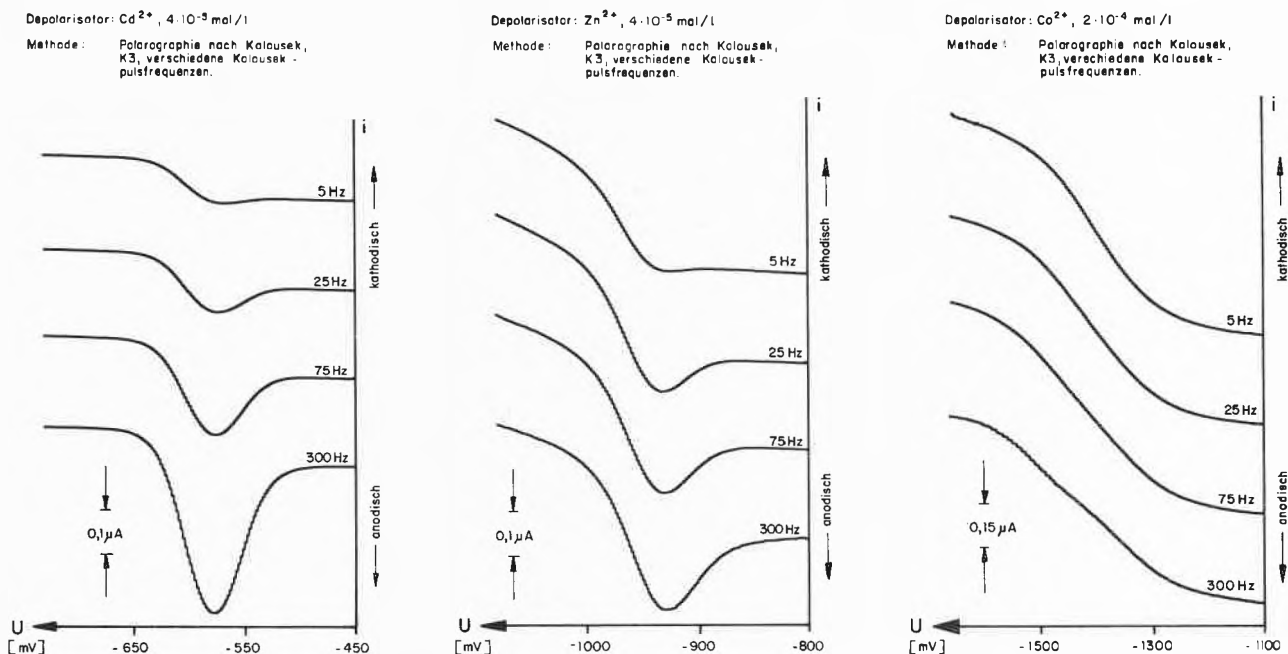


Abb.4. Das Frequenzverhalten dreier charakteristischer Depolarisatoren:

- Die «reversible» (schnelle) Durchtrittsreaktion: Cd^{2+} in KCl 1 mol/l ($k_e^0 = 2,9 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)¹
- Die «quasi-reversible» Durchtrittsreaktion: Zn^{2+} in KCl 1 mol/l ($k_e^0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)¹
- Die «irreversible» (langsame) Durchtrittsreaktion: Co^{2+} in KCl 1 mol/l

Der Strom in anodischer Richtung resultiert aus der elektrochemischen Reoxydation des durch die polarographische Reduktion gebildeten Metalles

5 Fortschritte der Elektronik

Die Ausführungen über die *Spannungsquelle eines Polarographen*, über die *Strommessung bei der Wechselstrompolarographie* und über die *Erzeugung von Pulsprogrammen* beleuchten nur drei von vielen Teilgebieten der Elektronik. In allen ist die Entwicklung in den letzten Jahren weit fortgeschritten.

Bei allen Polarographie- und Voltammetriemethoden wird grundsätzlich eine mit der Zeit monoton zu- oder abnehmende Gleichspannung an die Meßzelle gelegt (je nach Methode wird diese Gleichspannung zusätzlich mit Rechteckimpulsen oder Wechselspannungen verschiedener Frequenzen moduliert). Diese Spannungsrampe wurde früher mit Motorpotentiometern (mit den Nachteilen der unkontrollierten Windungssprünge und der mechanischen Abnutzung), dann mit analogen Integratoren (mit den Nachteilen der Spannungsänderung während des Tropfenwachstums und der beschränkten Haltezeit) erzeugt. Dank dem Fortschritt der Digitaltechnik ist es heute möglich, mit genauen und stabilen (d.h. quarzkontrollierten) Taktgebern, Digitalzählern und Digital-Analog-Wandlern Spannungsrampen mit genügend feiner Treppenstufencharakteristik zu erzeugen. Eine derartige *digitale Spannungsquelle* weist für die Polarographie und Voltammetrie große Vorteile auf, und sie ist für all jene Meßmethoden geradezu ideal, bei denen der Polarographiestrom durch Teil- oder Vollintegration während des Tropfenlebens erhalten wird (Tast- oder Rapidtechnik):

- Während der Lebensdauer des Quecksilbertropfens verändert sich die Polarographierspannung nicht: sie steht auf der jeweiligen Spannungsstufe still.
- Durch jeden Tropfenbefehl wird die Spannungsrampe um ein vorgewähltes, kleineres oder größeres Inkrement (oder Dekrement) verändert.

- Wegen der natürlichen Tropfenfallverzögerung von einigen Millisekunden erfolgt diese Spannungsänderung noch am alten, bereits gemessenen Tropfen.
- Durch Stoppen des Digitalzählers läßt sich die Spannungsrampe in einfacher Weise auf irgendeiner der Treppenstufen anhalten, die Haltezeit kann beliebig lang sein.
- Die Ilkovič-Gleichung wird unabhängig von der Einstellung $\frac{dU}{dt}$ rechnerisch gut erfüllt.
- Der Ladestrom in der Meßzelle wird nur durch das Oberflächenwachstum des Quecksilbertropfens und durch die Reaktanden bestimmt.

Die *Stromauswertung bei der phasenselektiven Wechselstrompolarographie* erfolgte bisher z.B. so, daß in jeder Periode bei einem vorgegebenen Phasenwinkel (bezogen auf die angelegte, sinusförmige Wechselspannung) der Momentanwert des Stromes bestimmt wurde. Diese Methode trennt den Kapazitätsstrom i_c oft nicht genügend vom Diffusionsstrom i_d ab, zudem ist der so erhaltene Stromwert durch Oberwellen stark gestört und enthält Teile des verzerrten DC-Polarogrammes. Durch neu konzipierte Bandpaßfilter ist es jetzt möglich, von dieser schmalbandigen Meßart mit den erwähnten Nachteilen abzurücken. Der Filterdurchlaßbereich kann nun so breit gewählt werden, daß die durch Amplitudenänderung bedingte Frequenzmodulation des Wechselstromes keine merkliche Änderung der Dämpfung verursacht und die Phasenwinkelverschiebung frequenzproportional bleibt. Am Ausgang eines derartigen Filters kann ein sinusförmiges Signal mit einem Oberwellenanteil von weniger als 3‰ abgenommen werden. Die Signalgröße ist proportional zur geometrischen Summe von Diffusions- und Kapazitätsstrom, der Phasenwinkel gegenüber der angelegten Modulationsspannung ist angenähert gleich dem durch das Verhältnis $\frac{i_d}{i_c}$ gegebenen Winkel + einer Konstante.

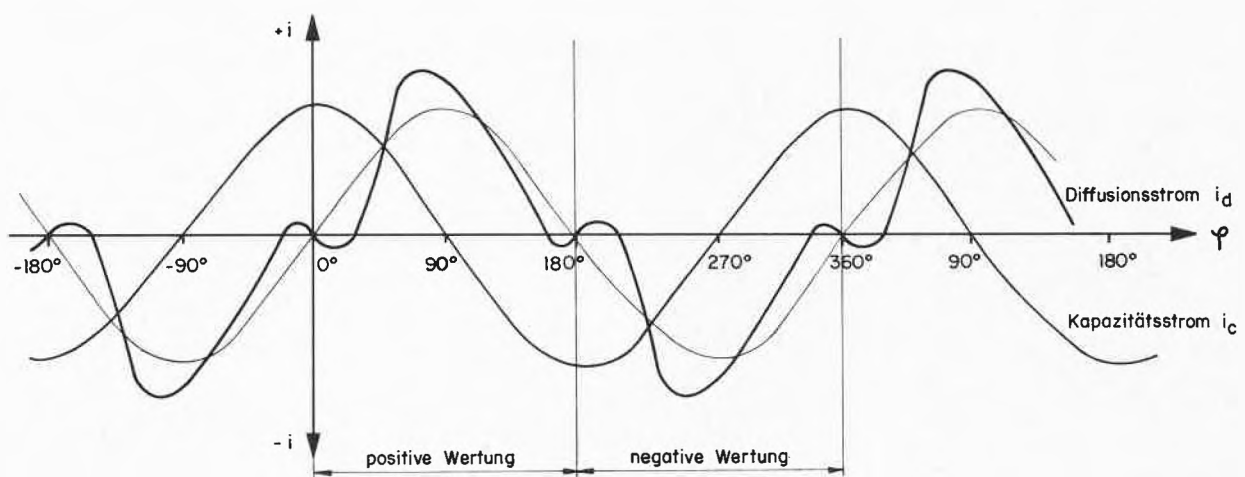


Abb. 5. Prinzipielle Darstellung der Phasenverhältnisse zwischen Diffusionsstrom i_d , Kapazitätsstrom i_c und dem Strom der Arbeitselektrode (die verzerrte Sinusfunktion). Die Darstellung ist vereinfacht: in Wirklichkeit liegen zwischen i_d und i_c nicht genau 90° ; zudem ist diese Phasendifferenz über das ganze Polarogramm hinweg nicht konstant

Der auf ein derartiges Bandpaßfilter folgende phasempfindliche Gleichrichter läßt sich so auslegen, daß er den einem bestimmten Phasenwinkel φ zugehörigen Stromwert als Differenz zweier Integrale bestimmt: als Strom-Zeit-Integral zwischen φ und $(\varphi + 180^\circ)$, minus das Strom-Zeit-Integral zwischen $(\varphi + 180^\circ)$ und $(\varphi + 360^\circ)$. Bei sehr vielen Depolarisatoren ist die Phasenverschiebung zwischen Diffusions- und Kapazitätsstrom so groß, daß i_c bei dieser Differenzbildung weitgehend wegfällt (vgl. Abb. 5).

Durch entsprechende manuelle Einstellung des Phasenwinkels kann die Trennung zwischen i_d und i_c im interessierenden Polarogrammabschnitt optimiert werden. Dadurch erhält man Wechselstrompolarogramme, die (fast) reine i_d - bzw. i_c -Aufzeichnungen sind.

In der Analytik von Metallen und elektrochemisch aktiven Gruppen organischer Moleküle interessiert der aus Elektronentransferprozessen (Oxydationen und Reduktionen) resultierende Diffusionsstrom i_d . Für Untersuchungen des kapazitiven Verhaltens von Elektrode und Lösung interessiert der Kapazitätsstrom i_c . Angewendet wird das in der Tensammetrie, die auf Ladungsverschiebungen ohne Elektronentransfer beruht. Die Tensammetrie dient zum Studium und zur Bestimmung von polarisierbaren Molekülen, wie z. B. oberflächenaktiven Substanzen, den sogenannten Tensiden.

Die gut ausgebaute Reihe der Transistor-Transistor-Logik (TTL) ermöglicht es heute, Schaltungen zum Erzeugen komplizierter Puls- und Strommeßprogramme mit vergleichsweise geringem Aufwand zu bauen.

Während früher die Pulsfolgen für die Polarographie nach Kalousek mit Relaisschaltungen realisiert wurden, sind heute die notwendigen Tor- und Zähler-schaltungen in integrierten Bausteinen vorhanden.

Die Synchronisierung der bei allen vier Kalousek-Methoden auftretenden aktiven und passiven Vorgänge miteinander ist die Hauptaufgabe, die beim Schaltungsaufbau für die Pulserzeugung und die Strommessung zu lösen ist. So müssen, unter anderem, zwei Spannungen abwechselungsweise an die Meßzelle angelegt werden; die Strommeßzeit muß einer dieser Spannungen zugeordnet sein, und der Tropfenfall muß genau mit der Spannungsfunktion übereinstimmen.

Am Beispiel der Methode K 3 sei das näher erläutert:

Es werden zwei Spannungen U_1 und U_2 (von denen jede sich gleichzeitig mit der andern inkrementell verändert und die eine konstante Spannungsdifferenz zueinander aufweisen) abwechselungsweise an die Meßzelle angelegt (vgl. Abb. 3, $U_1 = U_{\text{start}} + 50 \text{ mV}$, $U_2 = U_{\text{start}}$). Dabei muß gewährleistet sein, daß die Anzahl vollständiger

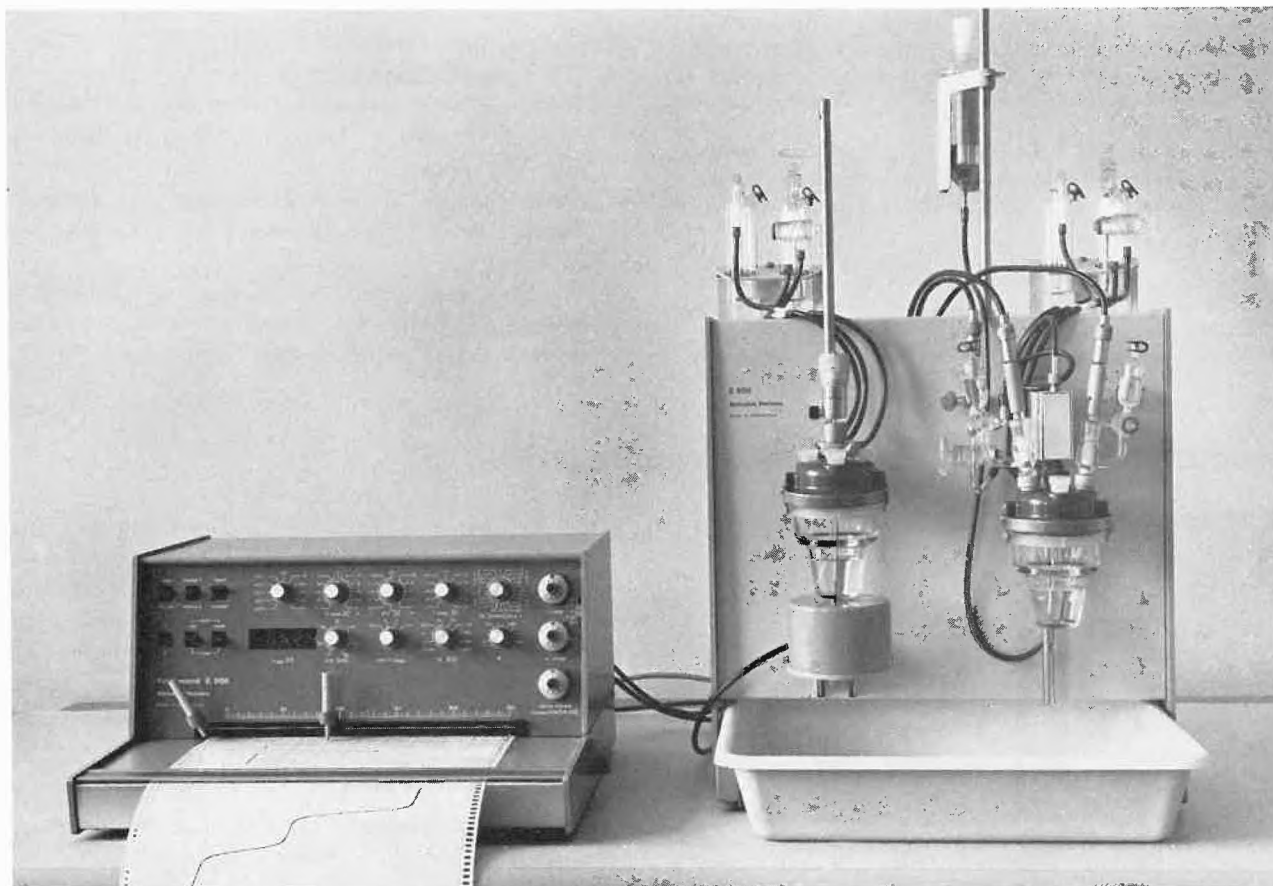


Abb. 6. Der neue Metrohm Polarecord E 506 und der neue Polarographierstand E 505

(Spannungs-)Wechsel während der Tropfzeit über das ganze Polarogramm hinweg konstant bleibt. Diese Forderung läßt sich nur dann erfüllen, wenn zu Beginn jedes Tropfenlebens ausschließlich U_1 (beziehungsweise U_2) an der Zelle liegt und wenn zudem die inkrementellen Änderungen der beiden Spannungen genau mit dem Tropfenfall erfolgen. Bei der Kalousek-Methode K3 wird der Strom grundsätzlich während jener Zeit gemessen, während der die Spannung U_2 an der Zelle liegt. Jeder Spannungswechsel an der Zelle erzeugt einen (unerwünschten) Ladestrom. Der Strom wird deshalb nur während der zweiten Hälfte des Anliegens von U_2 gemessen, jener Phase also, in der dieser Kapazitätsstrom weitgehend abgeklungen ist. Der Stromwert jedes Tropfens schließlich ist der Mittelwert aller während eines Tropfenlebens auf diese Art und Weise gemessenen Ströme.

Die Synchronisierung aller dieser ineinandergeschobenen Vorgänge, die sich zudem mit Frequenzen bis zu mehreren hundert Hertz wiederholen, ist nur mit genauen und stabilen (d. h. quarzkontrollierten) Taktgebern möglich.

6 Literatur

- 1 J. Heyrovský und J. Kůta, [deutsche Ausgabe]: *Grundlagen der Polarographie*, Akademie-Verlag, Berlin 1965; [englische Ausgabe:] *Principles of Polarography*, Academic Press, New York 1966.
- 2 M. Kalousek, A Study of Reversibility of Processes at the Dropping Mercury Electrode by Changing discontinuously the Polarising Voltage, [tschechische Originalpublikation]: *Chem. Listy* 40 (1946) 149, [englische Übersetzung]: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 13 (1948) 105.
- 3 M. Kalousek und M. Rálek, Erforschung der Elektrodenvorgänge an der Quecksilbertropfenelektrode mit Hilfe einer diskontinuierlich veränderten Polarisationsspannung, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 19 (1954) 1099.
- 4 W. F. Kinard, R. H. Philip und R. C. Propst, Analytical Applications of Kalousek Polarography, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1556.
- 5 R. Neeb, *Inverse Polarographie und Voltammetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- 6 R. M. Baizer, *Organic Electrochemistry*, Dekker, New York 1973.

7 Der neue Metrohm Polarecord E 506 und der neue Metrohm Polarographierstand E 505

Abb. 6 zeigt das neue Gerät für den Chemiker im Betriebs- und Forschungslabor. Der neu konstruierte Polarographierstand verfügt über zwei Arbeitsplätze und weist eine verbesserte Tropfenkontrolleinheit auf. Der Stand ermöglicht sauberes mikroanalytisches Arbeiten unter allen Bedingungen.

Der neue Metrohm Polarecord E 506 weist, neben anderen, folgende besondere Merkmale auf:

- Er ist nach dem neuesten Stand der Technik aufgebaut und verfügt über alle obenerwähnten neuen Untersuchungs- und Meßmethoden und die Verbesserungen der Elektronik.
- Sieben eingebaute Meßmethoden lassen sich an einem einzigen Drehschalter auf einfache Weise wählen:
 - Gleichstrompolarographie (DC)
 - Phasenselektive Wechselstrompolarographie der 1. Harmonischen (AC1)
 - Phasenselektive Wechselstrompolarographie der 2. Harmonischen (AC2)

Diese drei Methoden je mit direkter, teilintegrierter und vollintegrierter Strommessung (Normal-, Tast- oder Rapidpolarographie)

- Puls-polarographie (P)
- Polarographie nach Kalousek (K1, K2, K3, K4)
- Inversvoltammetrie (Anodic und Cathodic Stripping Voltammetry)
- Potentiostatische Coulometrie
- Das Gerät weist ferner Ein- und Ausgänge für Kathodenstrahlzilloskop (oder schnellen x,y-Schreiber) und Funktionengenerator auf, gestattet mit diesen entsprechenden Zusatzgeräten somit Single-Sweep- und zyklische Voltammetrie und die Aufnahme von i, t-Kurven.
- Ein iR-Kompensator (Potentiostat) mit hoher Eingangsimpedanz für das Arbeiten mit der Drei-Elektroden-Technik ist in das Gerät eingebaut.

Hochleistungs-Liquidchromatographie (HPLC)



Von J. Stöckli*

* Dr. Jürg Stöckli, Kontron AG, 8048 Zürich

Am 5. Februar und 19. März 1975 fanden bei der Firma Kontron AG Liquidchromatographie-Seminare statt. Mit dem Rahmenthema «Von der Dünnschicht-Chromatographie zur Liquidchromatographie» wurde angedeutet, daß es Grundlagenseminare sein würden, bei denen die Referenten ihren persönlichen Weg zur Liquidchromatographie schildern.

An diesen Seminaren wurde das Hochleistungs-Liquidchromatographie-Programm der Kontron AG gezeigt, das kompakte Hochleistungs-Liquidchromatographen und Bauelemente für die Liquidchromatographie umfaßt. Aus diesem Programm sollen hier einige Geräte kurz vorgestellt werden.

Hochleistungs-Liquidchromatograph Altex Modell 300

Der Altex 300 ist ein kompakter Hochleistungs-Liquidchromatograph, der pulsationsfreies Arbeiten bis zu Drucken von 210 atü ermöglicht und sich besonders durch seine empfindlichen Detektoren auszeichnet.

Das universelle Basisgerät, welches sich vielseitig ausbauen läßt, ist als Forschungsgerät konzipiert. Es läßt sich aber durch seine einfache Bedienung auch in Routinelaboratorien verwenden.

Der Druck wird mit einer Druckverstärkerpumpe erzeugt (keine Berührung Gas-Flüssigkeit) und ist mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 1\%$ von 7 bis 210 atü regelbar, was die Einstellung der Flußgeschwindigkeit des Eluens zwischen 0 und 100 ml/min ermöglicht.

Die Probe wird mit einem totvolumenfreien Hochdruckdosierschleifenventil auf die Säule gegeben. Es sind Dosiermengen von 10 bis 500 μl möglich. Dieses Präzisionsventil ergibt absolut reproduzierbare Fraktogramme.

Die Säulen befinden sich an der Außenwand des Gerätes und sind leicht auswechselbar. Alle Säulenarten sind verwendbar, von der analytischen Stahlsäule bis zur präparativen Glassäule. Die Säulen sind thermostatisierbar, entweder mit einem Luftofen oder mit Thermostatenmänteln (auch für Stahlsäulen erhältlich).

Der UV-Detektor arbeitet mit einer Hg-Lampe und mißt standardmäßig bei 254 nm. Fünfzehn weitere Wellenlängen zwischen 254 und 700 nm sind wählbar.

Die Empfindlichkeitsbereiche des Detektors sind erstellbar von 0–2,56 AE bis 0–0,005 AE. Da das Rauschen bei 0,005 AE weniger als 1% beträgt, eignet sich dieser Detektor besonders zur Messung geringer Konzentrationen. Das Rauschen der Zelle (8 μl , 10 mm) ist durch ihre Konstruktion weitgehend eliminiert.

Der Altex 300 kann mit allen Detektoren aus dem Kontrollprogramm ausgestattet werden: Filter-Photometer, UV-VIS-Detektoren mit Monochromator, Fluorometer, Differentialrefraktometer.

UV-VIS-Durchflußphotometer

Die verbreitetsten Detektorsysteme in der Liquidchromatographie sind die UV-VIS-Photometer. Da sich die Hochleistungs-Liquidchromatographie immer mehr zur Mikromethode entwickelt, werden immer höhere Anforderungen an die Detektoren gestellt. Es werden höchstmögliche Empfindlichkeiten bei kleinstmöglichem Rauschen verlangt.

Im Detektorenprogramm von Altex, Beckman und Labotron findet sich für jede Anwendung der schnellen Hochleistungs-Liquidchromatographie ein optimales Detektorsystem.

Altex Modell 153

Der Zweistrahl-detektor Modell 153 eignet sich besonders in jenen Fällen, wo vom Detektorsystem höchste Empfindlichkeit und von der Säule höchste Trennleistung verlangt wird. Bei höchster Empfindlichkeit (0,005 AE)



beträgt das Rauschpegel weniger als 1%. Das kleine Meßvolumen (8 μl) und die 15 wählbaren Wellenlängen erschließen diesem Detektor die meisten liquidchromatographischen Anwendungen.

Der UV-Detektor arbeitet mit einer Hg-Lampe und mißt standardmäßig bei 254 nm. Fünfzehn weitere Wellenlängen zwischen 254 und 700 nm sind wählbar. Die Empfindlichkeitsbereiche des Detektors sind einstellbar von 0–2,56 AE bis 0–0,005 AE. Da das Rauschen bei 0,005 AE weniger als 1% beträgt, eignet sich dieser Detektor besonders zur Messung geringer Konzentrationen.

Altex Modell 151/152

Die Spezifikationen dieser Detektoren entsprechen denjenigen des Modelles 153; mit ihnen können jedoch zwei Signale (254 und 280 nm) oder die entsprechenden Differenzsignale parallel gemessen werden. Das Modell 151 ist mit einem, das Modell 152 mit zwei Verstärkern ausgerüstet.

Beckman Modell 24 LC

Das Beckman Spektralphotometer Modell 24 LC mit Hochdruckzelle ist ein HPLC-Detektor und ein Doppelstrahl-Spektralphotometer. Es wird daher vor allem dort eingesetzt, wo beide Meßarten nebeneinander betrieben werden.

Als Zweistrahlgerät mit automatischer Referenzmessung und hoher Stabilität bietet es sowohl bei der Verwendung als Spektralphotometer (Registrierung gegen die Wellenlänge, Messungen bei fester Wellenlänge gegen die Zeit) als auch bei der Verwendung als Detektor in der Hochdruck-Liquidchromatographie Vorteile gegenüber einfacheren Systemen.

Beim Zweistrahlgerät wird die Referenzzelle laufend vermessen, das Gerät regelt sich während der Messung ständig auf konstante Energie ein, was für die Gradientenmethode unerlässlich ist.

Das Zweistrahlprinzip ermöglicht ebenfalls die Stop-Flow-Methode (Messung des Spektrums zu jedem beliebigen Zeitpunkt während des Fraktogrammes).

Wird das Gerät sowohl als HPLC-Detektor als auch als Spektralphotometer verwendet, erfolgt die Umstellung von der einen Betriebsart auf die andere mit einem Handgriff in Sekundenschnelle. Eine Nachjustierung der einfach zu handhabenden Hochdruckzelle ist nicht erforderlich; die Fraktogramme zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit.

Labotron UVP-Durchflußphotometer

Das Labotron UVP-Photometer ist ein Doppelstrahl-UV-VIS-Spektralphotometer. Der Aufbau des Gerätes

ist logisch einfach und sehr kompakt. Als Lichtquellen werden für das UV-Gebiet zwischen 200 und 300 nm eine Deuteriumlampe und für den sichtbaren Bereich eine energiereiche Wolfram-Halogen-Niedervoltlampe verwendet. Das von der Lampe abgestrahlte Mischlicht wird über eine Fokussieroptik in den eingebauten Gittermonochromator gelenkt. Der kurzbrennweitige Monochromator gewährleistet eine hohe Energieausbeute. Die Auflösung des Monochromators kann durch Austauschen der Festspalte dem jeweiligen Meßproblem auf einfache Weise angepaßt werden. Hinter dem Austrittsspalt befindet sich wiederum eine Bündelungsoptik, die das nun monochromatische Licht präzise auf den angeschlossenen Quarz-Lichtleiter abbildet. Durch diese Quarz-Fiber-Optik gelangt das Licht schließlich in zwei Strahlen auf die Referenz- und die Probenmeßzelle.

Hinter den Küvetten nimmt wiederum eine Quarz-Fiber-Optik das Licht auf und lenkt es auf den speziell ausgesuchten, extrem rauscharmen Photomultiplier.

Als Referenz- und Probenzellen stehen Mikrodurchflußküvetten von 1 bis 20 mm Schichtdicke zur Verfügung. Das Volumen beträgt bei 10 mm Schichtdicke 8 μ l.

Die Elektronik ist nach den neuesten Erkenntnissen mit modernsten Komponenten aufgebaut und ergibt höchste Empfindlichkeit bei größter Stabilität.



Micromeritics Sedigraph-5000-Korngrößenanalysator

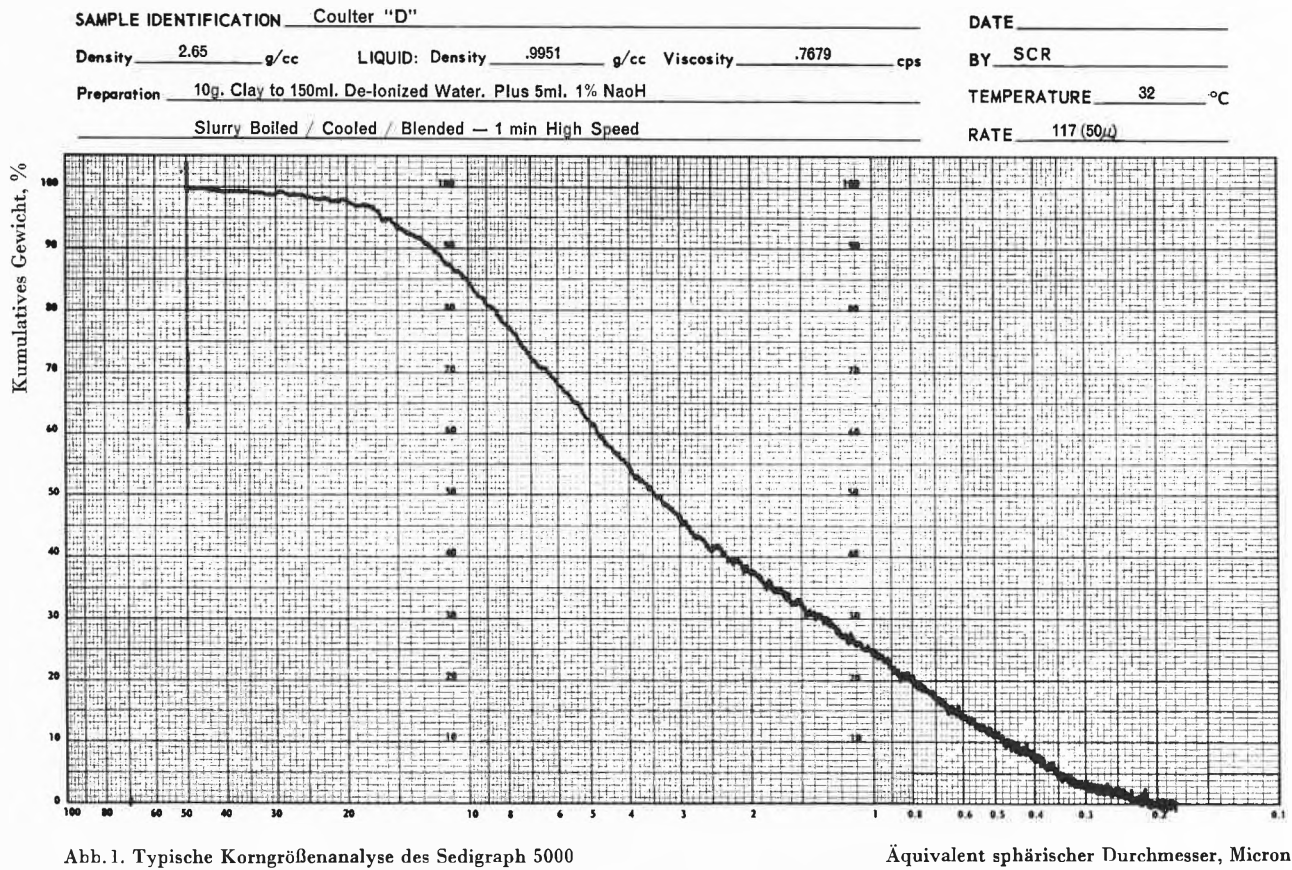
Von J. Barothy*

Die verschiedenen Sedimentationstechniken werden vielerorts für die Korngrößenanalyse häufig angewendet. Die Automation dieses klassischen, aber leider zeitraubenden Verfahrens der Korngrößenanalyse nach dem Stockesschen Gesetz war der langersehnte Wunsch ihrer Anhänger. Dieser Wunsch ging nun mit dem Sedigraph-5000-Korngrößenanalysator in Erfüllung, welcher die Zeit der Sedimentationsanalyse um ein Vielfaches verkürzt.

Der Sedigraph-5000-Korngrößenanalysator mißt die Sinkgeschwindigkeit von Teilchen in Suspension und zeichnet diese Daten als Verteilungssummenkurve gegen

den äquivalenten Kugeldurchmesser (Stokesscher Durchmesser) auf. Die Teilchenkonzentration der Suspension bei verschiedenen Sedimentationshöhen als Funktion der Zeit wird in einem engen Bereich von Röntgenstrahlen gemessen. Der Logarithmus der Intensität von transmittierenden Röntgenstrahlen wird elektronisch registriert und in linearer Form als Verteilungssummenkurve auf der Y-Achse des eingebauten XY-Schreibers aufgezeichnet. Um die Analysenzeit zu verkürzen, wird die Probezelle in Bewegung gehalten, so daß die effektive Sedimentationshöhe in einem Verhältnis zur benötigten Zeit steht. Die Bewegung der Zelle ist mit der X-Achse des XY-Schreibers synchronisiert, um den äquivalenten Kugeldurchmesser im direkten Verhältnis zur benötigten Zeit und der gegenwärtigen

* Dr. J. Barothy
IG Instrumentengesellschaft AG
Postfach, 8045 Zürich



gen Fallhöhe aufzuzeichnen. Abb. 1 zeigt eine typische Korngrößenanalyse des Sedigraph 5000. Eine kontinuierliche Korngrößenanalyse wird über ein breites Spektrum von 100 bis 0,1 μ mit einer Genauigkeit besser als $\pm 1\%$ in wenigen Minuten erstellt.

Der Sedigraph-5000-Korngrößenanalysator benötigt keine Eichung, da sein Prinzip auf dem Stokesschen Gesetz beruht. Mit Hilfe dieses Gesetzes und dem im Sedigraph 5000 eingebauten Rechner werden von allen erzielten Meßdaten die direkten Teilchendurchmesser automatisch errechnet.

Das Grundkonzept des Sedigraph 5000 wird in Abb. 2 schematisch dargestellt. Die Vorbereitung der Proben erstreckt sich auf die Untersuchung der Teilchendichte, Dichte und Viskosität der Trägerflüssigkeit sowie des Anfangsdurchmessers der zu messenden Teilchen. Die Probe wird dann dispergiert und in die Zelle eingeführt, um dort die Innentemperatur anzunehmen. Da die Einstellmöglichkeiten variabel sind, brauchen die Konzentration und die Probeeinwaage nicht exakt zu sein. Bedingt durch die kurze Analysenzeit ist es auch möglich, flockende Materialien zu untersuchen.

Zuerst wird die Sedimentationsflüssigkeit durch die Meßzelle gepumpt und die Schreibfeder auf der Y-Achse des XY-Schreibers auf Null gestellt. Darnach wird die dispergierte Probe durch die Meßzelle gepumpt und die Schreibfeder auf die Markierung 100% justiert. Das

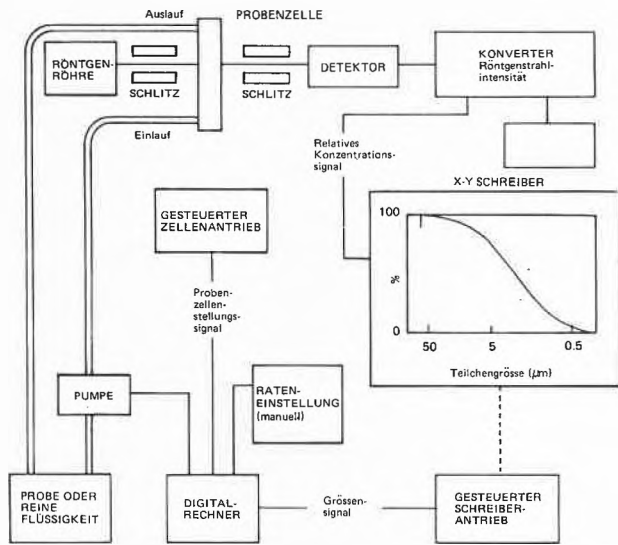


Abb. 2. Funktionsschema des Sedigraph-5000-Korngrößenanalysators

Verhältnis des Probe-Flüssigkeitssystems wird am Gerät eingestellt und die Schreibfeder auf den Durchmesser gebracht, mit dem die Messung beginnen soll. Der Beginn der Korngrößenanalyse wird durch Knopfdruck bestimmt. Die Umwälzpumpe wird gleichzeitig gestoppt. Nach einer kurzzeitigen Verzögerung (von der gewählten Rate abhängig) beginnt die Bewegung der Probezelle,

die zur Folge hat, daß die Funktion zwischen Fallhöhe und verstrichener Zeit reduziert wird. Mit Beginn der Analyse bewegt sich gleichzeitig die Schreibfeder auf der X-Achse, so daß die aufgezeichnete Teilchengröße in Abhängigkeit von der augenblicklichen Fallhöhe und der verstrichenen Zeit registriert wird. Gleichzeitig beginnt die Abtastung mit dem Röntgenstrahl, der durch die beiden Schlitze (0,05 mm Höhe, 0,5 mm Breite) begrenzt ist. Die Röntgenröhre ist eine kleine, luftgekühlte Einheit mit einem um 30° geneigten Wolfram-Brennfleck zu einer dünnen Beryllium-Blende mit einem Stromverbrauch von etwa 13 Watt. Die transmittierte Strahlung wird dann über einen Szintillationsdetektor gemessen. Die dort gemessenen Impulse werden verstärkt und über einen Diskriminator, der den Geräuschpegel ausschaltet, in einer konstanten Spannung umfunktioniert. Über eine Diodenschaltung wird die Stromstärke proportional zur Anzahl der Impulse begrenzt. Die nachfolgende Konverterschaltung wandelt diesen Strom in eine Spannung um, die proportional zum Logarithmus des Stromes ist. Gleichzeitig ist die Span-



Abb. 3. Der Micromeritics Sedigraph-5000-Korngrößenanalysator

nung proportional zum Logarithmus der Röntgenstrahlintensität. Am Anfang eines Operationsverstärkers wird die Spannung kompensiert, sobald die Zelle nur mit Flüssigkeit gefüllt ist. Wenn nun die Probe hineingegeben wird, ergibt diese kompensierte Spannung eine Ausgangsgröße, die direkt proportional zur Konzentration der Teilchen im durch die Schlitze begrenzten Röntgenstrahl ist. Dieses Signal wird zum XY-Schreiber geleitet, wo auf der Ordinate die Teilchenkonzentration geschrieben wird. Die reine Flüssigkeit ist maßgebend für die Null-Anzeige. Das erzielte Signal der dispergierten Probe wird durch ein Potentiometer manuell auf 100 % eingestellt. Im Sedigraph 5000 wurde eine logarithmische Wahrscheinlichkeitsaufteilung gewählt, da das erfaßte Größenspektrum sehr breit ist. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, ergibt sich die Bewegung der Zelle aus einer Funktion der Zeit vom Anfang der Sedimentation durch den programmierbaren Rechner. Dieser stellt gleichzeitig die Stellung der Schreibfeder auf der X-Achse als Wert der Fallhöhe und Zeit, welches wiederum den Stockesschen Durchmesser ergibt. Die Führung der Schreibfeder auf der X-Achse erfolgt durch den mechanischen Ausgang des Digitalrechners sowie einen mechanischen Antrieb der Probezelle. Die Probezelle ist 13,2 mm breit, 3,56 mm tief und 35 mm hoch. Die eingelassenen Fenster sind aus 1 mm starkem Homalit 911; es können allerdings auch andere Materialien verwendet werden. Ein- und Ausfluß sind an der Zelle so angebracht, daß keine Beeinflussung der Röntgenstrahltransmission erfolgt. Um Meniskuseffekte auszuschließen, wurde die Zelle oben geschlossen und ist während der Analyse mit der Probensuspension vollständig gefüllt. Eingefüllt wird über der eingebauten Pumpe, die entweder die suspendierte Probe oder die reine Sedimentationsflüssigkeit in die Probezelle pumpt.

Abb. 3 zeigt Micromeritics Sedigraph-5000-Korngrößenanalysator, der ursprünglich für die Analyse von Silicate entwickelt wurde. Dieses Gerät hat sich jedoch wegen seiner Schnelligkeit, Zuverlässigkeit und Robustheit auch in der Produktion, Forschung und Entwicklung von Schleifmitteln, Pigmenten, Mineralien, Metallpulver, Metalloxiden und vielen anderen Produkten bestens bewährt. Besonders interessant ist die Anwendung des Sedigraph 5000 in der photographischen und keramischen Industrie.

Die Micromeritics Instrument Corporation in Norcross, GA 30071, USA, die den Sedigraph 5000 entwickelt hat, ist einer der führenden Hersteller von Instrumenten für die Pulvertechnologie. Zu ihrem Programm gehören auch Oberflächen- und Porenvolumenanalysatoren, Quecksilberpenetration-Porosimeter, elektrophoretische Massentransport-Analysatoren, Pycnometer usw.

Hilfsmittel für den Analytiker

«AutoAnalyzer»*

Es ist das Los und die Aufgabe jedes Analytikers, in hohem Maße kritisch zu sein. Kritisch bei der Interpretation der Analysenwerte, kritisch bezüglich der Richtigkeit der gefundenen Werte, kritisch auch bei der Erhebung repräsentativer Proben und nicht zuletzt kritisch gegenüber den auf dem Markt angebotenen Laborinstrumenten.

Im Zusammenhang mit einer Diskussion der Laborinstrumentierung erscheint eine Beschreibung der AutoAnalyzer®-Grundprinzipien angebracht.

Definitionsgemäß ist der AutoAnalyzer ein Gerät zur automatischen Durchführung naßchemischer Bestimmungen mit photometrischem Detektionssystem.

Naßchemische Analysenverfahren erfordern in der Regel ein oder mehrere der folgenden Operationen:

- Abmessen (Volumen oder Gewicht)
- Mischen
- Lösen
- Aufschließen
- Extrahieren
- Destillieren
- Filtrieren
- Heizen
- Messen (Gewicht, Potential, Färbung usw.)

Was der AutoAnalyzer nicht kann, das ist das Messen von Gewichten. Aber alle übrigen Operationen – sogar noch einige mehr – führt der AutoAnalyzer vollautomatisch mit hoher Probefrequenz und Reproduzierbarkeit durch.

Der Schlüssel zu diesem multifunktionellen Konzept liegt im

Prinzip des kontinuierlichen Flusses.

Probe und Reagenz werden unter genau definierten Bedingungen angesogen und zusammengebracht. Dieser

Flüssigkeitsstrom wird zudem durch Luftblasen segmentiert.

Die so vorbehandelten Muster – eines nach dem andern – werden in einem System von Schläuchen und Leitungen entsprechend den Anforderungen der jeweiligen Bestimmung zur Reaktion gebracht. Die notwendigen Operationen werden automatisch und kontinuierlich durchgeführt; das entstandene Produkt wird photometrisch erfaßt und der Meßwert laufend registriert.

Das System ist von bestechender Einfachheit, und trotzdem – oder vielleicht gerade deshalb – von außergewöhnlicher Vielseitigkeit und Zuverlässigkeit. Die hohe Zuverlässigkeit der AutoAnalyzer-Systeme wird im wesentlichen durch zwei Umstände gewährleistet:

1. Die Einfachheit des Konzeptes erlaubt das Arbeiten mit einem Minimum an bewegten Teilen. Probegeber und Proportionierpumpe sind die beiden einzigen Module, welche mechanisch bewegte Teile enthalten.
2. Die bereits angedeutete Luftsegmentierung ermöglicht das Arbeiten mit minimaler Kontamination. Durch das Einführen von Luftsegmenten in den Flüssigkeitsstrom bleibt die in einer Flüssigkeit mit Konzentrationsgradient unweigerlich auftretende Diffusion auf ein Flüssigkeitssegment beschränkt.

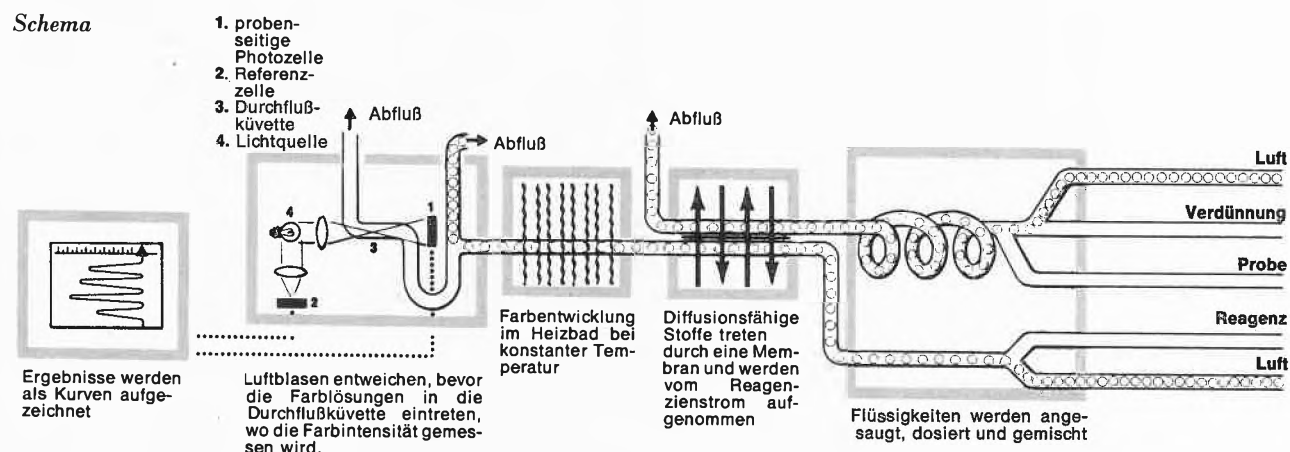
Ebenso verringert sich die Kontamination auf Grund der unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilung im Schlauchquerschnitt auf ein vernachlässigbares Maß.

Das beschriebene Strömungsprofil, welches im unsegmentierten Strom zu Kontaminationen führen würde, hat aber auch seine positive Seite. Durch die rasche Durchmischung der Flüssigkeit innerhalb des einzelnen Segmentes wird der Wascheffekt der jeder Probe nachfolgenden Waschlösung beträchtlich erhöht.

Das Meßglied der Kette bildet das photometrische Detektionssystem. Definitionsgemäß umfaßt dies die

- Colorimetrie von 340 bis 800 nm
- Fluorometrie

Schema



* AutoAnalyzer® ist ein eingetragenes und geschütztes Warenzeichen der Firma Technicon Corporation Tarrytown, New York.

- Nephelometrie
- Flammenphotometrie
- sowie (als nicht rein photometrisches Verfahren) die optische Partikelzählung

Der Photometerausgang liefert direkt die Extinktion der gemessenen Lösung, so daß auf dem Schreiber stets die Konzentration der gemessenen Probe erscheint. Und darin liegt die große Aussagenkraft der AutoAnalyzer-Werte. Die kontinuierliche Messung der Konzentration von der Waschlösung bis zur Probe orientiert uns stets über den Ablauf der Chemie im System.

Selbstverständlich lassen sich die Schreibersignale auch digitalisieren und auf einem Drucker ausdrucken. Zudem kann der Drucker zur direkten Datenverarbeitung an eine EDV-Anlage angeschlossen werden.

Automatische Auswertung von Mikroanalysen

Überall dort, wo in Betrieben von einem Vorgesetzten gefordert wird, daß er mit gleich viel oder gar weniger Personal eine steigende Aufgabenleistung erfüllt, ist das Überdenken von Produktions- und Analysenabläufen unausweichlich. Die rationellere Gewichtsbestimmung wird in solche Überprüfungen durchaus mitbezogen, zumal die Industrie heute eine Vielfalt von Problemlösungen mit elektronischen Waagen und Wägelanlagen anbieten kann.

Unser Bericht beleuchtet den Einsatz von elektronischen Waagen in einem Labor für organische Mikro-Elementaranalysen. Selbstverständlich lassen sich verschiedene Überlegungen auch auf Routineanalysen in anderen Labors übertragen.

Alle 45 Sekunden ein Resultat

In einem zentralen Labor für organische Mikro-Elementaranalysen, das als Servicebetrieb innerhalb eines Chemieunternehmens geführt wird, war man schon seit längerer Zeit bestrebt, die Routineanalysen zu vereinfachen. Da alle 45 Sekunden ein Resultat anfällt und sich somit eine wahre Datenflut über das Bedienungspersonal ergießt, sah sich der Vorgesetzte nach Meßgeräten um, die eine automatische Datenauswertung ermöglichen.

Bei einer CHN-Bestimmung war es beispielsweise bis anhin üblich, die Meßwerte von Waage und Analysengerät abzulesen, aufzuschreiben und zu verrechnen. Aus dieser Rechenarbeit ergab sich der prozentuale Anteil von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in einer chemischen Verbindung. Fehler beim Ablesen, Aufschreiben, Übertragen und nicht zuletzt beim Ausrechnen führten oftmals zu falschen Aussagen. Und außerdem waren diese Arbeiten zeitraubend.

Automatische Auswertung der CHN-Analyse

Die von der Firma Mettler Instrumente AG in Greifensee entwickelte Mikrowaage ME 22 arbeitet nicht nur mit

Dank seiner Vielseitigkeit hat der Technicon-Auto Analyzer® in der Analytik eine weltweite Verbreitung gefunden.

In der klinischen Chemie sind über dreißig Parameter auf den Auto Analyzer adaptiert worden.

In der industriellen Chemie reichen die Anwendungen von der Abwasserüberwachung auf Phosphate bis zur vollautomatischen Stickstoffbestimmung in Fleischwaren und Futtermitteln. Die Liste dieser Applikationen umfaßt mehr als hundert Parameter und wird durch die intensive Tätigkeit in den verschiedenen Technicon-Applikationslabors laufend erweitert.

B. W.

Flurstraße 64, 8048 Zürich
Technicon Schweiz
Tel. 01 54 86 70

einem elektronischen Meßprinzip, sondern verfügt auch über einen elektronischen Datenausgang. Damit waren die Voraussetzungen für eine rationelle Problemlösung gegeben: die Datenverarbeitung erfolgt heute elektronisch im On-line-Betrieb. Ein Rechner übernimmt sowohl das Resultat der Einwaage als auch das Resultat des Analysenautomaten in Form von elektrischen Signalen. Er errechnet sofort die Prozentwerte und zeigt diese digital an. Die Auswertung der CHN-Analyse geschieht somit automatisch – ohne zeitraubende Schreib- und Rechenarbeit.



Abb. 1. Das Wägeresultat wird in der organischen Mikro-Elementaranalyse als elektrisches Signal an den Rechner übermittelt. Dieser verarbeitet das Wägeresultat zusammen mit den Daten des Analysenautomaten (Foto: Mettler Instrumente AG)

Automatische Nullstellung

Für die Einwaage der Substanzen werden Platinschiffchen benützt. Da nur das Nettogewicht interessiert, muß deren Gewicht nach jedem Auflegen austariert werden. Die Elektronik reduziert diesen Vorgang zum einfachen Tastendruck; die Anzeige zeigt danach sofort «Null» an. Da sich dieser Vorgang im Laufe des Tages unzählige Male wiederholt, summiert sich der Zeitgewinn beträchtlich. S. S.

Contrôle de l'eau (Water pollution control)

Dans le domaine du contrôle de l'eau, Beckman Process peut, par le nature de ses analyseurs, mesurer en continu divers paramètres comme, par exemple, le pH, l'oxygène dissous, la conductimétrie et le carbone total. Ces divers instruments peuvent également être insérés dans des bâtis métalliques comprenant aussi des systèmes d'échantillonnage.

Système de mesure des émissions gazeuses (Emission measurement system)

Les nouvelles législations sur la pollution de l'air promulguées dans de nombreux pays ont amené les industriels à contrôler leurs émissions et immissions en continu.

Afin de rendre plus aisé ce contrôle, Beckman Process a conçu un certain nombre d'unités de contrôles destinées à la mesure en continu des divers polluants gazeux. Ces installations comprennent un système d'échantillonnage comportant les organes suivants: une sonde spéciale appropriée aux conduits à fumée, des filtres, des réfrigérants spéciaux, des absorbants, des pompes et des débitmètres. Tous ces organes peuvent être groupés, y compris les analyseurs, dans un bâtis métallique en forme d'armoire. Toutes ces unités sont à commande manuelle ou automatique.

L'éventail assez grand des analyseurs Beckman basés sur différents principes de mesure: coulométrie, chimiluminescence, infra-rouge et chromatographie permettent de doser: les oxydes d'azote, l'oxyde de soufre, les hydrocarbures, le monoxyde et dioxyde de carbone, l'ozone, l'ammoniac, l'oxygène et l'humidité.

Dans le domaine de la mesure des émissions, nous pouvons citer les applications suivantes:

- système pour le contrôle des gaz d'échappement des voitures conçu pour répondre aux normes de mesures fédérales et européennes
- contrôle des effluents gazeux des centrales thermiques
- mesure des émissions provenant des usines d'incinération des ordures
- contrôle des gaz brûlés dans des cimenteries pour établir le bilan énergétique

Pour la mesure des immissions gazeuses, Beckman Process peut également installer des réseaux de mesure sous forme de stations fixes comprenant un système d'échantillonnage automatique pour les différents analyseurs de

gaz. Ce système peut également être complété par une station météo et l'ensemble des données traité sur un ordinateur.

Chromatographie industrielle en phase gazeuse (Process gas chromatography)

Le nouveau chromatographe industriel en phase gazeuse, modèle 352, est conçu spécialement pour effectuer l'analyse automatique de produits en cours de production dans les raffineries pétrolières ou d'utilisation dans les industries chimiques et pétrochimiques. Cet appareil est fondé sur une conception électronique et mécanique résultant de plus de 15 ans d'expérience dans le domaine de la chromatographie en phase gazeuse.

Cet instrument, mis au point et fabriqué par l'usine Beckman à Genève, Suisse, comporte des dispositifs de sécurité conformément aux règlements VDE et satisfait aux normes allemandes de protection anti-déflagrante (Ex fis G4) reconnues internationalement. Il a été approuvé par le Physikalisch-Technische Bundesanstalt à Braunschweig en Allemagne fédérale.

L'ensemble comporte quatre unités de base: système d'échantillonnage, analyseur, programmeur et enregistreur.

Le système d'échantillonnage prélève des échantillons de produits en cours de production ou d'utilisation et les prépare à l'introduction dans l'analyseur. Les conditions de production ou d'utilisation étant très différentes suivant les applications envisagées, un grand assortiment d'accessoires spéciaux permettent de répondre aux exigences des utilisateurs.

L'analyseur, monté en dessus du système d'échantillonnage, est une unité complète indépendante pouvant être manipulée manuellement pour simplifier l'entretien et la mise en marche de l'appareil. Le four offre le maximum d'accessibilité aux colonnes, aux vannes de commutation commandées par piston et aux détecteurs à thermoconductivité ou à ionisation de flamme. Tous ces éléments sont thermostatés de 50 à 200°C. Un élément caractéristique du chromatographe est l'horloge chronométrique numérique à commande par quartz montée dans le programmeur. Le programmeur peut être utilisé indifféremment pour la détection par thermoconductivité ou par ionisation de flamme. Il est conçu pour être monté dans un panneau et peut être connecté directement sur un ordinateur pour l'acquisition des données.

Wirtschaft

Geburtstagsfeier in der Waadtländer Pharmaindustrie: Zyma ist 75jährig

Betrachtet man die geographische Verteilung der Chemiebetriebe in der Schweiz, so findet man den Kanton Waadt – mit 1,9% des schweizerischen Chemiepersonals – erst an 10. Stelle. In der Tat ist dieser Kanton eher für seine Rebberge bekannt denn seiner chemischen Industrie wegen! Um so stolzer ist er auf das Pharmaunternehmen Zyma, das nunmehr seit 75 Jahren den Ruf des Städtchens Nyon und des Kantons Waadt in die weite Welt hinaus trägt. Es ist deshalb sowohl vom wirtschaftlichen als auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus interessant, einige Daten aus der Chronik der Zyma in Erinnerung zu rufen.

Die Anfänge

Hermann de Pury (1870–1934) war ein ungewöhnlicher Mann. Aus einer in Clarens wohnhaften aristokratischen Neuenburger Familie stammend, begeisterte er sich für Automobilsport und Luftschiffahrt und zählte zu Beginn des Jahrhunderts zu den Pionieren auf diesen Gebieten. Er war Begründer und Präsident der ACS-Sektion Montreux, nahm 1905 an der ersten Automobilbefahrung des Simplonpasses teil, wandte sich dann der Luftschiffahrt zu, machte bei Ballonflügen mit, baute 1908 eines der ersten Segelflugzeuge und zählte 1912 zu den wenigen Flugzeugpiloten unseres Landes.

Daß dieser unternehmungslustige, allem Neuen aufgeschlossene, ja draufgängerische Mann, der dazu noch das Glück hatte, nicht ganz mittellos zu sein, auch in seinem Beruf als selbständiger Chemiker und Bakteriologe Neuerungsgeist bewies, ist nicht erstaunlich.

Schon vor 1900 hatte er verschiedene Formeln und Verfahren auf den Gebieten der Landwirtschaft, des Wein-

baus, der Ernährung, der Medizin und Veterinärmedizin entwickelt. Auf den beiden letztgenannten Gebieten beschloß er, zu industrieller Verwertung überzugehen, interessierte mehrere Persönlichkeiten der Gegend für sein Projekt und gründete mit ihnen am 14. Juli 1900 «La Zyma», Aktiengesellschaft für industrielle Bakteriologie, mit einem Kapital von 40000 Franken. Ihr erster Verwaltungsratspräsident war Georges Masson, ein weitblickender Geschäftsmann und Weinbergbesitzer aus Montreux.

Die neugegründete Zyma konzentrierte sich zunächst auf die Nutzung von Produkten auf Basis von medizinischer Hefe, daher auch ihr Name, abgeleitet vom griechischen *zymé*, Hefe, Ferment.

Im Nachbarkanton hatte der Apotheker Henri Golaz aus Vevey schon 1896 in Saxon unter dem Namen Golaz & Co. ein kleines pharmazeutisches Unternehmen geschaffen, in dem sein Verfahren für physiologische Extraktgewinnung aus frisch geernteten Heilpflanzen, vorwiegend aus dem Wallis, industriell genutzt wurde. Finanziert und geleitet wurde der Betrieb von Adolphe Fama (1853–1940), einer der Söhne von Joseph Fama, dem großen Förderer und Besitzer der Bäder und des berühmten Casinos von Saxon. Adolphe Fama, selber Chemiker von Beruf, war aus Familientradition geschäftlich an zahlreichen Industrieunternehmen interessiert. Politiker, Abgeordneter und Offizier wie sein Vater und drei seiner Brüder, wurde er später zum Oberstbrigadier und Kommandanten der Festung St-Maurice ernannt.

Henri Golaz seinerseits wurde später Professor an der Ecole de Pharmacie in Lausanne und machte sich in den pharmazeutischen Kreisen Europas einen Namen. Die



Teilaufnahme der Anlage (von links nach rechts): Labor-, Fabrikations- und Verwaltungsgebäude

Universität Lausanne verlieh ihm 1923 den Grad eines Ehrendoktors. Bis zu seinem Tode im Jahre 1935 blieb er Zyma als wissenschaftlicher Berater für die von ihm geschaffenen Pflanzenextrakte, die als «Golaz-Dialysate» bekannt waren, verbunden.

Sowohl Zyma als auch Golaz & Co. wünschten eine Stärkung ihrer finanziellen Grundlage, ihrer Struktur und ihres Produktsortimentes. Aus der Fusion, die 1905 vorgenommen wurde, entstand eine neue, vielversprechende Zyma mit einem Kapital von 200 000 Franken. Auf Veranlassung ihres Verwaltungsratsdelegierten Adolphe Fama ließ sie sich im darauffolgenden Jahr in Aigle nieder, wo genügend Räumlichkeiten zur Verfügung standen. Die Gebäude in Aigle, wie übrigens jene der allerersten Anfänge in Clarens, stehen heute noch und zeugen von den bescheidenen Anfängen dieses Unternehmens.

Von Anfang an war die wissenschaftliche Forschung eines der Hauptanliegen jener, die für die Entwicklung der Zyma verantwortlich waren. Aber auch die kommerzielle Seite wurde nicht vernachlässigt; schon 1906 wurde eine Filiale in Deutschland gegründet und mit der Bildung eines Netzes von Agenten in ganz Europa begonnen. 1917 umfaßte das Produktsortiment rund fünfzehn chemische und bakteriologische Spezialitäten und über hundertvierzig standardisierte Extrakte aus Heilpflanzen, die «Golaz-Dialysate».

Zyma kommt nach Nyon

Zu diesem Zeitpunkt tritt Théophile Muhlethaler in Erscheinung. Er hatte 1899 in Nyon eine Firma unter seinem Namen gegründet, die sich mit der Herstellung von Basisprodukten für die Parfümerie befaßte. Im Bestreben, seine Tätigkeit auf ein weniger konjunkturanfälliges Gebiet auszudehnen, kauft Th. Muhlethaler AG die Zyma und schafft eine pharmazeutische Abteilung. Die Fabrikation wird nach Nyon verlegt, und während der nächsten siebzehn Jahre werden die Produkte der Zyma, unter Beibehaltung der Marke «Zyma», durch das Nyoner Unternehmen vertrieben.

Es folgen magere Jahre für die Zyma. Obwohl mehrere neue Präparate, vorwiegend Erwerbungen von Drittunternehmen, auf den Markt gebracht werden, stagniert der Umsatz; er ist sogar rückläufig und liegt 1934 wahrscheinlich unter dem Ergebnis, das zwanzig Jahre früher in Aigle erzielt worden war. Die Schaffung neuer Filialen in Frankreich, Belgien und Holland, die zum Teil jahrelang defizitär blieben, trägt nicht zur Besserung der Lage bei.

Ein neuer Start

1932 wird eine gründliche Neuorganisation unumgänglich. Théophile Muhlethaler geht, und Arnold Schenk aus Rolle, dessen Weitblick und Dynamismus noch in aller Gedächtnis sind, wird Präsident und Delegierter

des Verwaltungsrates. Der größte Teil des defizitären Sektors Parfümerie wird an eine andere Firma abgegeben, die Bilanz wird erneut saniert durch Senkung des Kapitals auf 350 000 Franken (es war 1921 nach kurzer explosiver Entwicklung auf 3,5 Millionen erhöht worden), und man setzt auf die pharmazeutische Abteilung.

Zyma AG erlangt 1934 wieder das Statut einer eigentlichen juristischen Person, bleibt dabei eng mit der Firma Th. Muhlethaler AG verbunden, deren Haupttätigkeit sie zu jedem Zeitpunkt ist; eine neue Direktion befaßt sich fast ausschließlich mit diesem Sektor.

Die Wirtschaftskrise, die immer noch akut ist, macht den neuen Start nicht leicht; die Fortschritte sind langsam. Zehn Jahre verfließen, bevor der Umsatz für die Schweiz eine Million erreicht – dies dank einem neuen Desinfektionsmittel, Merfen, sowie den Bestellungen der Armee während des Zweiten Weltkrieges. Langsam aber sicher geht es nach dem Krieg voran. Große Anstrengungen werden unternommen, um Kontakte im Ausland wiederaufzunehmen oder neu anzuknüpfen. Weitere zehn Jahre werden verstreichen, bevor der Funke zündet.

Zyma schwingt sich empor

1957 wird die Geschäftsleitung verstärkt, neue Marketing-Methoden werden erfolgreich eingeführt, und die Prospektion der Märkte im Ausland wird intensiviert. Das eigentliche Startzeichen für den spektakulären Aufschwung der Zyma gibt jedoch ein neues Produkt: Venoruton, in Nyon geschaffen und seit 1960 sukzessive in zahlreichen Ländern der ganzen Welt eingeführt. Erhebliche Anstrengungen auf wissenschaftlicher und kommerzieller Ebene haben diesen Erfolg möglich gemacht. Andere wertvolle Präparate, zum größten Teil ebenfalls aus eigener Forschung entwickelt, haben das Sortiment bereichert und zum erfreulichen Erfolg des Unternehmens beigetragen.

Doch 1960, das Einführungsjahr von Venoruton, brachte ein entscheidendes Ereignis: Ciba AG in Basel – heute Ciba-Geigy AG – erwarb die Mehrheit des Aktienkapitals der Firma Th. Muhlethaler AG, die ihrerseits dann den Namen Zyma AG übernahm. Von nun an konnte sich Zyma auf eine große pharmazeutische Weltfirma stützen, was sich auf zahlreichen Gebieten als günstig erwies. Dabei hat Zyma ihre Persönlichkeit und ihr eigenes Image bei der Ärzte- und Apothekerschaft bewahrt. Sie verfolgt, im Rahmen der allgemeinen Geschäftspolitik der Gruppe Ciba-Geigy AG, klar umrissene Ziele und arbeitet mit Methoden, die sich bewährt haben.

Zyma ist heute ein modernes Unternehmen mit einem soliden Kapital an Menschen und Material, mit Konzerngesellschaften in acht europäischen Ländern und mit einem Netz von Lizenznehmern und Agenten in über siebenzig Ländern. Ihre nahe Vergangenheit bürgt für die Zukunft.

Infochemie

Kurzberichte aus Industrie und Handel

Ein differenziertes Reinigungsmittelprogramm für die Reinigungsprobleme im Labor

Die *Extran*[®]-*MA*-Sorten für die manuelle Reinigung sind vielseitig anwendbare Konzentrate zur Herstellung von zuverlässig und rückstandsfrei wirkenden wässrigen Bädern für die Reinigung von Geräten aus Glas, Quarz, Porzellan, Metall, Gummi, Kunststoff und Siliconen in Laboratorien der Fachrichtungen Chemie, Biochemie, Radiochemie, Biologie, Medizin, Serologie, Pharmazie, Bakteriologie, Technologie.

Die selbsttätig reinigenden *Extran*[®]-Bäder mit ihren hervorragenden Eigenschaften ersetzen die noch vielfach verwendeten toxischen, stark aggressiven anorganischen oder brennbaren organischen Reinigungsmittel. Die in ihrer Wirkung als optimal anzusehenden Mischungen von Emulgatoren und Detergentien sind entsprechend dem Detergentien-Gesetz biologisch abbaubar.

Nach dem Reinigungsprozeß läuft das Spülwasser in Form eines dünnen Films, ohne Tropfenbildung, von den Geräten ab. Wegen der guten Wasserlöslichkeit werden keine Rückstände hinterlassen. Ein Angriff auf ordnungsgemäß angebrachte keramische Graduierungen von Glasgeräten ist nicht zu befürchten.

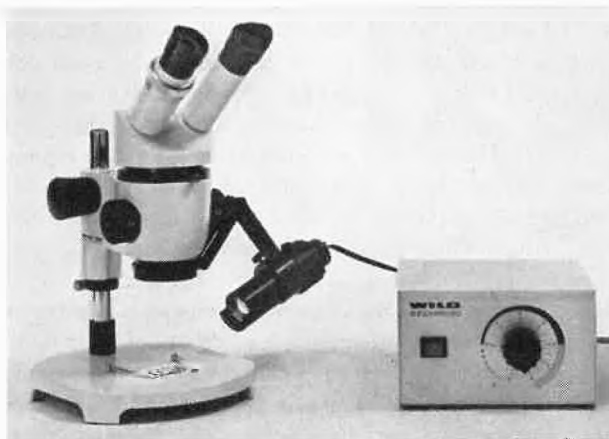
Anwendungstechnische Versuche auf dem Gebiet der Ultraschallreinigung zeigten, daß sich *Extran*[®] vorteilhaft für die Reinigung von Optikeilen, Halbleiterscheiben und Rondellen aus Germanium und Silicium in verschiedenen Bearbeitungszuständen eignet. Allgemein gesehen ist der Einfluß von Ultraschall vergleichbar mit dem einer starken mechanischen Behandlung, was in vielen Fällen zu einer bedeutenden Zeitersparnis führt.

Die *Extran*[®]-*AP*-Sorten für die apparative Reinigung wurden in Zusammenarbeit mit Herstellern von Laborspülautomaten entwickelt und in diesen Spezialautomaten auf ihre Tauglichkeit getestet. Neben einer ausgeprägten Reinigungskraft mit weitgehend vielseitiger Wirkung kommt als weitere wichtige Eigenschaft die möglichst geringe Tendenz zur Schaumbildung hinzu. Auch für die Reinigungsmittel dieser Reihe gilt in bezug auf biologische Abbaubarkeit das gleiche wie für die *MA*-Typen. Die gute Wasserlöslichkeit aller Komponenten verhindert das Verbleiben von Rückständen auf den gereinigten Geräten. Die geringen erforderlichen Konzentrationen tragen auch hier wesentlich zur Wirtschaftlichkeit bei.

Ein ausführlicher Prospekt über *Extran*[®]-Produkte ist erhältlich bei Oscar Brandenberger AG, Fröbelstraße 22, CH-8029 Zürich, Telefon 01 53 96 00.

Eine Weiterentwicklung von Wild Heerbrugg AG

Das Stereomikroskop Wild M3 ist mit einem dreistufigen, horizontal angeordneten Vergrößerungswechsler ausgerüstet. Die mit den Weit-



Stereomikroskop Wild M3

winkelokularen 10× erreichbaren Vergrößerungsstufen betragen – bei einem Arbeitsabstand von 91 mm – 6,4×, 16× und 40×. Zur Erweiterung des Vergrößerungsbereiches sind Vorsatzobjektive mit den Faktoren 0,3×, 0,5×, 1,5× und 2,0× sowie Weitwinkelokulare 8×, 15× und 20× erhältlich. Damit werden Arbeitsabstände von 31 mm bis 265 mm erreicht. Der binokulare Schrägtubus, mit 45°-Einblickswinkel, ist mit einer Schnellwechsellvorrichtung versehen. Der linke Okularstutzen kann zur Korrektur einer eventuellen Fehlsichtigkeit verstellt werden.

Sämtliches Zubehör, wie Doppelirisblende zur Steigerung der Schärfentiefe, Zeichentubus zum mühelosen Zeichnen von kleinen Objekten, konventionelle und automatische Wild-Aufsatzkamera zur Mikrophotographie, kann verwendet werden. Je nach Arbeitsgebiet sind Stative für Aufsicht- und Durchlichtbeobachtungen, mit entsprechender Beleuchtung, lieferbar.

Das neue Stereomikroskop Wild M3 zeichnet sich durch seine hohe optische Leistung und seine Kombinationsmöglichkeiten aus und kann in allen Anwendungsgebieten der Stereomikroskopie eingesetzt werden.

Wild Heerbrugg AG, CH-9435 Heerbrugg

Meßgeräte im Dienste der Unfallverhütung

Im reichhaltigen Verkaufsprogramm der 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:



Die Explosionsgefahr und der Sauerstoffgehalt können nun mit einem einzigen Instrument ermittelt werden, denn der *MSA Portable Combustible Gas and Oxygen Indicator, Modell 250*, gehört zu den interessantesten Neuentwicklungen der Firma MSA aus Pittsburgh, USA. Dieses «Zwei-in-einem»-Gerät erlaubt eine kontinuierliche Überwachung der Atmosphäre, was den Sauerstoffgehalt (0 bis 25 Vol-%) auf einer Seite und die Explosionsgefährlichkeit (0 bis 100% UEG) auf der andern Seite betrifft.

Das Modell 250 wird von einer ladbaren 2,4-V-Batterie gespeist, die einen ununterbrochenen Betrieb von 8 bis 10 Stunden gewährleistet. Es handelt sich hier um ein sehr handliches (Abmessungen nur 19 × 14 × 9 cm) und relativ leicht tragbares Gerät, das ein Gewicht von nur etwa 3,5 kg aufweist.

MAVEG AG, CH-3250 Lyß

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Protokoll der 56. Generalversammlung

Samstag, 8. Februar 1975, 14.00 Uhr, in der Aula des Technikums MuttENZ

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

Anwesend (laut Präsenzliste): 55 Mitglieder

Entschuldigt: die Herren P. Koller, dipl. Chem. HTL, und Prof. Dr. W. Simon.

Traktanden

1. Das *Protokoll* der 55. Generalversammlung vom 9. Februar 1974 (siehe *Chimia* 28 [1974] 214, Aprilheft) wird unter Verdankung an den Verfasser genehmigt.
2. Der *Tätigkeitsbericht* 1974 (siehe *Chimia* 29 [1975] 48–50, Januarheft) wird nach einem ergänzenden Hinweis des Vorsitzenden auf den erfreulichen Mitgliederzuwachs im Berichtsjahr, welcher auf erfolgreichen Werbeaktionen unseres Aktuars, Herrn P. Koller, dipl. Chem. HTL, beruht und auch bei dieser Gelegenheit nochmals verdankt wird, einstimmig genehmigt. Der Vorsitzende gedenkt im weiteren der im vergangenen Jahre verstorbenen Mitglieder unseres Verbandes (Dr. Tibor Holzer, Zürich; Ernst Hungerbühler sen., dipl. Chem. HTL, Brugg; Dr. Werner Kuster, Basel; Werner Rentsch, dipl. Chem. HTL, Neuhausen am Rheinfall, und Dr. Edwin Ziegler, Zollikerberg, Präsident des SChV von 1953 bis 1956, siehe *Chimia* 28 [1974] 445), welche von der Versammlung in der üblichen Weise geehrt werden.
3. *Rechnungsablage:* Zur Jahresrechnung 1974, welche wie üblich an die anwesenden Mitglieder verteilt wird, erklärt Quästor W. Burri, Ing. Chem., daß sie im allgemeinen budgetmäßig verlaufen ist. Der Vorsitzende weist ergänzend darauf hin, daß der jetzt vorliegende Rechnungsabschluß die Richtigkeit der letztes Jahr beschlossenen Erhöhung der Mitgliederbeiträge bestätigt hat. Gemäß dem von Dr. H. Zwicky verlesenen Bericht der Rechnungsrevisoren werden hierauf die Jahresrechnung 1974 einstimmig genehmigt und Quästor W. Burri, Ing. Chem., für seine im vergangenen Jahre dem Verband geleistete Arbeit durch den Vorsitzenden der Dank des SChV ausgesprochen.
4. *Budget und Jahresbeitrag:* Zum Budget für 1975 weist Quästor W. Burri, Ing. Chem., darauf hin, daß der Verband dieses Jahr dem Verlag Sauerländer für jedes Mitgliederabonnement der *Chimia* wiederum Fr. 5.– mehr als im Vorjahr bezahlen muß, während dennoch keine erneute Beitragserhöhung vorgesehen ist, sondern mit der gleichen Beitragsskala wie im Vorjahr gerechnet wird. Zum Ausgleich der budgetierten Ausgaben, welche durch die Mitgliederbeiträge nicht voll gedeckt werden können, wird deshalb eine Entnahme von Fr. 12 300.– aus dem Zeitschriftenfonds budgetiert.
Gemäß dem Antrage des Vorstandes werden hierauf die Mitgliederbeiträge für 1975 wie im Vorjahre festgesetzt (jeweils das Abonnement der *Chimia* inbegriffen):

Ordentliche Mitglieder	Fr. 50.–
Studentenmitglieder	Fr. 20.–
Firmenmitglieder	Fr. 150.–

 Im weiteren wird dem vorgelegten Budget für 1975 zugestimmt.
5. *Ausblick auf Tätigkeit 1975/76:* Wie der Vorsitzende mitteilt, ist für den Herbst 1975 in Basel eine Tagung über die Grundlagenforschung in der chemischen Industrie vorgesehen, deren Vorbereitung Dr. J. Druey übernommen hat.
Das Programm für 1976 sieht für die mit der ordentlichen Generalversammlung verbundene Wintertagung einen Industriebesuch in der Ostschweiz vor und für den Herbst ein Symposium über «Inter-

molekulare Wechselwirkungen», welches von Prof. Dr. E. Schumacher vorbereitet wird.

Im Jahre 1977 finden sodann im Spätfrühjahr/Anfangs Sommer das 6. Symposium über Makromolekulare Chemie sowie im Herbst anlässlich der 7. ILMAC das 5. Schweizerische Treffen für Chemie statt.

6. *Verschiedenes:* Der Vorsitzende dankt allen Herren des Vorstandes und des Sekretariates für ihre Mitarbeit im Jahre 1974 sowie Herrn Direktor P. Hauenstein und seinen Mitarbeitern für den Empfang des SChV im Technikum beider Basel in MuttENZ anlässlich der diesjährigen GV und Wintertagung. Schließlich spricht Ehrenpräsident Dr. M. Lüthi dem Vorsitzenden bei lebhaftem Applaus der Versammlung Anerkennung und Dank für das erste Jahr seiner erfolgreichen Amtsführung als Präsident des SChV aus.

Schluß der GV: 14.27 Uhr.

Der Protokollführer: E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Markus Blättler, Stud. Chem., Großmatt 1, 6052 Hergiswil
Hermann Rüschi, Stud. Chem., Hattenhausen, 8557 Lipperswil
Rudolf Scheidegger, Stud. Chem., Seestraße 23, 9326 Horn

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

Chronik

Ehrungen

Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit Alfred-Werner-Medaille. Anlässlich der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern vom 18. April 1975 wurde der diesjährige Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit Werner-Medaille an Dr. Reinhard Keese, Oberassistent/Privatdozent am Institut für Organische Chemie der Universität Bern, verliehen. Dieser Preis wurde Herrn Dr. Keese für seine Arbeiten über 1-Norbornen zuerkannt.

Werner-Preis mit Werner-Medaille. Im Rahmen der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft erhielt Herr Dr. Hans-Beat Bürgi, Oberassistent/Privatdozent am Institut für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, den Werner-Preis mit Werner-Medaille für seine Arbeiten über die Korrelation von Röntgenstrukturdaten mit Reaktionsprofilen von Substitutionsreaktionen.

Friedrich-Miescher-Preis. Anlässlich der 7. Jahresversammlung der Union Schweizerischer Gesellschaften für experimentelle Biologie in Bern wurde der diesjährige Friedrich-Miescher-Preis an Dr. Jürg Rosenbusch, Privatdozent am Biozentrum der Universität Basel, verliehen. Der Preis wurde vom Friedrich-Miescher-Institut Basel aus Anlaß des 100jährigen Jubiläums der Entdeckung der Nukleinsäuren gestiftet. Der Preisträger hat sich durch Arbeiten auf dem Gebiete der Enzymforschung ausgezeichnet.

Ernennungen

Universität Basel. Die beiden Privatdozenten Dr. Thomas Kaden, Institut für Anorganische Chemie, und Dr. Peter Schieß, Institut für Organische Chemie, wurden zu außerordentlichen Professoren ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. Paul Rys, Assistenzprofessor, wurde zum außerordentlichen Professor der technischen Chemie befördert. – Dr. Richard Cherry, Oberassistent am Laboratorium für Biochemie, wurde zum Privatdozenten ernannt.

Eidgenössisches Gesundheitsamt. Dr. Albert Aebi, Direktor der PEAG Thalwil, ist zum Leiter der Giftsektion beim Eidgenössischen Gesundheitsamt ernannt worden.

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft. 30. Mai 1975: Prof. Dr. G. Spittler (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen), Bohnenkaffee – Genußmittel oder Gift!? – 13. Juni 1975: Prof. Dr. F. P. Emmenegger (Institut de chimie inorganique et analytique, Université de Fribourg), Gasförmige Metallkomplexe (jeweils Freitag, 17.15 Uhr, im mittleren Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie, Freiestraße 3).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 27. Mai 1975: Dr. A. Jöhl (Ciba-Geigy AG, Basel), Eine gezielte Totalsynthese von Human-Insulin. – 10. Juni 1975: Dr. G. Ohloff (Firmenich AG, Genf), Singulett-Sauerstoff als Reagenz in der präparativen organischen Chemie (jeweils Dienstag, 17.15 Uhr, im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 28. Mai 1975: Professor P. Pino (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich), Stereospecific Polymerisation: Retrospect and Outlook. – 11. Juni 1975: Prof. Dr. K. Kühn (München), Structure and Function of Collagen (jeweils um 17.30 Uhr im Auditorium XII, Ecole de Chimie, place du Château 3, Lausanne).

Chemische Gesellschaft Zürich. 28. Mai 1975: Prof. Dr. J. G. Noltes (Institute for Organic Chemistry TNO, Utrecht), Some Aspects of the Organometallic Chemistry of Copper. – 11. Juni 1975: Prof. Dr. D. Seebach (Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Gießen), Neue Wege in der Organischen Synthese (jeweils Mittwoch, 17.15 Uhr, im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Zürich, Rämistraße 76).

Photographisches Kolloquium Zürich. 29. Mai 1975: Prof. Dr. P. Greguss (Eisenbahnwissenschaftliches Institut, Budapest, zur Zeit Technische Hochschule, Darmstadt), Bilder mittels Ultraschall. – 12. Juni 1975: Dr. K. Knop (RCA Laboratories, Zürich), Farbphotographie ohne Farbstoffe und ohne Silber: Die Wiederentdeckung von Woods Beugungsgitter-Farbphotographie für Micropublishing (jeweils Donnerstag, 17.15 Uhr, im Hörsaal F82, Photographisches Institut ETH, Clausiusstraße 25).

Die Schweiz erwartet die Gerichtsmediziner und Kriminalisten aus aller Welt

Vom 8. bis 12. September 1975 wird an der Universität Zürich der 7. Internationale Kongreß der forensischen Wissenschaften stattfinden. Die 1000 Wissenschaftler und Kriminalisten werden ein gut organisiertes Programm der verschiedensten Veranstaltungen der Gebiete der Anthropologie, der Chemie, der Justiz, der Kriminalistik, der Medizin, der Psychiatrie oder der Zahnheilkunde besuchen können. Der Kongreß wird sich mit allen möglichen Aspekten der Forensik befassen, u. a. mit der Methodologie der chemischen Analytik, der Spurensicherung z. B. von Sprengstoffen, Fingerabdrücken und Werkzeugspuren der medizinischen Toxikologie sowie den zahnärztlichen wie auch anthropologischen, pathologischen und psychiatrischen Problemen im Zusammenhang mit dem Kampf gegen Verbrechen verschiedenster Art.

Auskünfte: Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität, Postfach, CH-8028 Zürich, Tel. 01 326241.

Berichte Informationen

In den Vereinigten Staaten von Amerika befürworten namhafte Wissenschaftler Kernenergie

Anläßlich einer Pressekonferenz in Washington äußerten sich am 16. Januar 1975 32 führende amerikanische Wissenschaftler – darunter 11 Nobelpreisträger für Chemie, Physik, Physiologie und Medizin – zu Fragen der Energieversorgung.

Nach ihrer Ansicht stecken die USA gegenwärtig in der schwierigsten Situation seit dem Zweiten Weltkrieg. Die heutige Energiekrise sei ein Problem von Jahrzehnten und nicht nur einigen Jahren. Die Energiekrise sei zum neuen und bestimmenden Faktor der industrialisierten Gesellschaften geworden.

Die hohen Ölpreise bedrohten die wirtschaftlichen Strukturen nicht nur der USA, sondern der ganzen westlichen Welt. In den nächsten drei bis fünf Jahren sei Sparsamkeit der einzige Ausweg. Daneben müsse es aber auch realistische langfristige Pläne geben, und es sei bedauernd, daß sich diese nur so langsam entwickelten. Die Wissenschaftler bedauern aber auch die Tatsache, daß der Öffentlichkeit gegenüber unrealistische Aussagen gemacht würden, wonach es leichte Lösungen gebe. Wohl seien viele interessante Vorschläge für alternative Energiequellen vorhanden, welche intensive Forschungsanstrengungen verdienten, aber keine dieser Alternativen werde wahrscheinlich noch in diesem Jahrhundert einen ins Gewicht fallenden Beitrag zu unserer Energieversorgung leisten können.

Um die schwindenden Erdöl- und Erdgasvorräte zu ergänzen, müßten die USA vermehrt die festen Brennstoffe Kohle und Uran zur Anwendung bringen. Die Kohle bilde die Basis für die Herstellung neuer synthetischer Brenn- und Treibstoffe als Ersatz für Öl und Erdgas. Die festen Brennstoffe, vor allem das Uran, müßten jedoch in erster Linie für die Erzeugung von Elektrizität verwendet werden.

Die Kernenergie sei heute für die Elektrizitätsproduktion ein praktisch gangbarer Weg. Wörtlich führen die 32 Wissenschaftler weiter aus: «Die Kernenergie hat ihre Kritiker, aber wir glauben, daß sie die Realisierbarkeit nichtnuklearer Energiequellen und die Ernsthaftigkeit der Energiekrise nicht in den richtigen Perspektiven sehen. Jede Energieerzeugung bringt Risiken mit sich, und die Kernenergie stellt dabei gewiß keine Ausnahme dar. Die Sicherheit der zivilen Anwendung der Kernenergie stand jedoch wie keine andere Entwicklung in der Geschichte der Technik ständig unter der kritischen Überwachung der Öffentlichkeit. Wie bei jeder andern Technik gibt es auch hier eine Periode des Lernens. Einige Fehler, die aufgetreten sind, erhielten eine Publizität, die dazu angetan war, Furcht zu erregen. Dabei sind bei keinem kommerziellen amerikanischen Kraftwerksreaktor jemals nennenswerte Mengen Radioaktivität an die Umwelt abgegeben worden. Wir haben Vertrauen darauf, daß die technische Findigkeit und die betriebliche Sorgfalt weiterhin zu einer Verbesserung der Sicherheit in allen Phasen des nuklearen Programmes beitragen werden, einschließlich der schwierigen Gebiete des Transportes und der Abfall-Lagerung.»

In ihrer Schlußfolgerung weisen die 32 Wissenschaftler darauf hin, daß der Nutzen der sauberen und preisgünstigen Kernenergie deren mögliche Risiken bei weitem aufwiege. Nach ihrer Ansicht gibt es keine vernünftige Alternative zu einer vermehrten Anwendung der Kernenergie, wenn unser Energiebedarf gedeckt werden soll. SVA

Neue schwedische Waschmittel wieder mit Phosphat

In der öffentlichen Diskussion über das Problem der Phosphate in Waschmitteln stehen sich zwei Auffassungen gegenüber. Die eine Seite plädiert dafür, die Phosphate aus den Waschmitteln zu verbannen und durch andere Stoffe zu ersetzen. Die andere Seite möchte die gesundheitlich absolut unbedenklichen Phosphate nur ungern durch neue, bisher in der Praxis unerprobte Stoffe ersetzen, die möglicherweise neue, unübersehbare Probleme schaffen könnten. Es sei deshalb besser, das Phosphatproblem da zu lösen, wo es am einfachsten zu bewältigen ist: bei der Klärung der Abwässer. Das hätte auch den Vorteil, daß dabei nicht nur der aus Waschmitteln stammende

Phosphatanteil erfaßt würde, der ohnehin nur etwa ein Drittel der gesamten in Abwässern anfallenden phosphorsäuren Salze ausmacht. Diese Auffassung bekommt durch Nachrichten aus Schweden neue Nahrung. Dort hat man den Bau von Kläranlagen, in denen auch Phosphate durch chemische Fällung eliminiert werden, seit Jahren zügig vorangetrieben. Anfang 1974 war in den dichter besiedelten Gebieten des Landes schon die Hälfte aller Haushaltungen an solche Kläranlagen angeschlossen. Der Präsident der schwedischen Naturschutzbehörde, Paulsson, hatte schon vorher erklärt, daß der Phosphatgehalt von Waschmitteln zu einer Frage von untergeordneter Bedeutung geworden sei – eben weil die Gefahr der Eutrophierung durch die Kläranlagen mit der sogenannten «dritten Stufe» weitgehend beseitigt ist.

Damit ist auch für Schwedens Waschmittelindustrie das Experimentieren mit Ersatzstoffen vorbei. Bekannte Unternehmen haben neue Waschmittel mit Phosphat auf den Markt gebracht. Ein Waschmittelhersteller in Göteborg hat in seiner führenden Marke die seinerzeit als Phosphatersatzstoff eingeführte Citronensäure praktisch vollständig wieder gegen Phosphat ausgetauscht. Da beide Hersteller dem Umweltschutz seit Jahren große Bedeutung zumessen, erscheint die Rückkehr zu phosphathaltigen Waschmitteln besonders bemerkenswert.

G D Ch

Schon unsere Vorfahren lebten mit toxischen Elementen

Quecksilber, Blei, Cadmium und Arsen sind in der Erdoberfläche so weit verbreitet, daß eine von diesen Elementen freie Produktion von Nahrung noch nie möglich war und auch in Zukunft nicht sein wird. Anlässlich eines Symposiums der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelrisikohaltung über «Toxische Spurenelemente in Lebensmitteln» wurde es als fraglich bezeichnet, ob durch Anbaumaßnahmen oder Verarbeitungsmethoden – ohne Beeinträchtigung anderer Qualitätseigenschaften – diese Elemente nennenswert vermindert werden könnten. In jedem Fall wäre der Aufwand hierfür erheblich und wohl kaum zu rechtfertigen, solange noch offen ist, ob eine Reduzierung dieser Stoffe in den Lebensmitteln tatsächlich den Gesundheitszustand der Bevölkerung verbessern würde. Allerdings muß jede unnötige Erhöhung des Gehalts dieser Elemente in der Nahrung vermieden werden.

ips

Preis «Biochemische Analytik»

Boehringer Mannheim GmbH hat den mit 10000 DM dotierten Preis gestiftet; er wird für hervorragende methodische Arbeiten auf dem Gebiet der biochemischen Analytik alle zwei Jahre anlässlich der Tagung «Biochemische Analytik» in München vergeben. Für die Verleihung während der Tagung 1976 (9. bis 13. April) können jeweils eine Arbeit oder mehrere Arbeiten über ein Thema, die in der Zeit zwischen dem 1. Oktober 1973 und dem 30. September 1975 publiziert oder zur Publikation angenommen sein müssen, bis spätestens 15. November 1975 in dreifacher Ausfertigung (bei mehreren Autoren bitte Bewerber angeben) eingereicht werden an: Prof. Dr. I. Trautschold, Sekretär für den Preis «Biochemische Analytik 1976», Medizinische Hochschule Hannover, D-3 Hannover-Kleefeld, Karl-Wiechert-Allee 9.

Bücher

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. *Transurane*, Teil A1, Lieferung 2: Die Elemente. Hauptredaktor: K.-Ch. Buschbeck. VI, X + 370 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 495,-.

In der vorliegenden Lieferung «Transurane A1 II» wird die Beschreibung der Eigenschaften der schwereren Actinidenelemente fortgesetzt. Der Band enthält drei Kapitel. Das erste behandelt die Erzeugung von Transurannukliden in Kernreaktoren, Kernexplosionen und in Sternen (J. L. Crandall) und die Erzeugung von Transuran-

elementen in Reaktionen mit geladenen Teilchen (R. Alonso). Im zweiten Kapitel wurden die Gewinnungs- und Abtrennungsvorgänge zusammengestellt, woran sich eine Reihe von Autoren aus England (H. A. C. McKay, D. Scargill und A. G. Wain), der Bundesrepublik Deutschland (R. v. Ammon, K. D. Kuhn, K. Scheffler, G. Koch, G. K. Wolf und W. Theis), Belgien (J. J. Schmets) und den USA (R. E. Blanco, V. C. A. Vaughn und J. E. Bigilow) beteiligten. Im letzten Kapitel wird die Anreicherung und Abtrennung von Isotopen beschrieben (H. R. Ihle). Die einzelnen Beiträge sind, wie in den anderen Transuran-Lieferungen des Ergänzungswerkes, in englischer, deutscher oder französischer Sprache verfaßt, so daß sich die Verfasser zum Teil ihrer Muttersprache bedienen konnten. Der Text ist klar, übersichtlich und leicht zu lesen, wozu die vielen Tabellen und ungefähr 90 Figuren erheblich beitragen. Zu Beginn jedes größeren Abschnittes werden die wichtigsten einschlägigen Übersichtsartikel angegeben. Das Aufsuchen der Originalliteratur wird dadurch erleichtert, daß beinahe auf jeder Seite vermerkt ist, wo das zugehörige Literaturverzeichnis zu finden ist. Wie die bereits erschienenen Lieferungen über Transurane zeichnet sich auch die vorliegende durch ein außerordentlich hohes Niveau aus und stellt einen wertvollen Beitrag zur Literatur über die Chemie und Technologie der Actiniden dar.

H. Gamsjäger

Quanta—A Handbook of Concepts

By P. W. Atkins. 309 pages. Oxford University Press, London 1974. Gebunden £ 6.50, broschiert £ 3.50.

Dies ist ein unkonventionelles Buch. Von den unzähligen Möglichkeiten, über Konzepte der Quantenmechanik zu schreiben, wurde hier eine für Chemiker sehr glückliche gewählt. – Von A bis Z werden Definitionen, Beschreibungen und Kurzreferate geboten. Anhand von fast zweihundert Stichworten werden in alphabetischer Reihenfolge die wichtigsten Begriffe und quantenmechanischen Modelle knapp und doch präzise erklärt, beschrieben, durch Beispiele erläutert und durch viele Zeichnungen und Diagramme illustriert. Nur dort, wo Formeln und Funktionen zum Verständnis unabdingbar sind, werden sie in einem separaten Kasten, sozusagen sorgfältig «eingezäunt», angeführt. Unter A erfährt der Leser beispielsweise, was *ab initio* bedeutet und *alternierende Kohlenwasserstoffe* sind, wo der Begriff *Anharmonizität* wichtig ist, was *Atomorbitale* sind und der *Auger-Effekt*. Eine Diskussion über *Bindung* fehlt ebensowenig wie eine Beschreibung der *chemischen Verschiebung*, des *Fermi-Kontaktes* und der *lokalisierten Orbitale*. Wie manch ein anderes wird man das Stichwort *Hamiltonian* nach dem Lesen dieses Buches nicht mehr vergessen: man erfährt nämlich nicht nur einiges über die Bedeutung des Astronomen für die klassische und quantisierte Mechanik, sondern auch, daß Lady Hamilton nicht seine Frau war, und welche Frühstücksgewohnheiten Sir Hamilton hatte. – Qualitative Konzepte, die dem Chemiker so wohl tun, werden gebührend berücksichtigt: *Hyperkonjugation*, *Hybridisierung* finden sich ebenso wie *Resonanzenergie* und *freie Valenz*. Sollte sich ein Begriff nicht finden – was bei einem derartig weitreichenden Gebiet und einer Beschränkung auf 200 Stichworte durchaus «drin» ist –, so hilft in vielen Fällen das siebzehnte Sachregister weiter: die meisten, wenn nicht alle relevanten Begriffe, die im Text verwendet werden, sind hier mit Seitenangabe registriert. Zudem werden im Text Querverbindungen durch unauffällige Markierung aller relevanten Stichworte hergestellt. Für alle diejenigen aber, deren Wissensdurst durch die knappen Definitionen und Erläuterungen nicht gestillt werden kann, hat der Autor zu jedem Stichwort Buchtitel, Übersichtsreferate oder Originalartikel angegeben, die zusätzlich nach ihrer Qualität und ihrem mathematischen Niveau eingestuft worden sind. Neben der vielfältigen lexikalischen Information hat dieses Buch noch einen weiteren Vorzug: die meisten Stichwörter enthalten einen Abschnitt mit Fragen und Übungsbeispielen, die sowohl zur Rekapitulation als auch zur Vertiefung gedacht sind. – Spätestens an dieser Stelle fragt man sich, ob diesem Handbuch denn gar nichts fehlt. Doch: quantenmechanische Konzepte der chemischen Reaktivität werden nur am Rande erwähnt. – Der zweifarbige Druck, die den Text auflockernden Zeichnungen, der überzeugende und humorvolle Stil führen dazu, daß man dieses Buch mit großem Vergnügen zur Hand nimmt und

mit noch größerem Genuß und Gewinn von A bis Z liest: ein unkonventionelles Buch.
R. Keese

Minerale, Kristalle, Steine

Von P. E. Desautels. 252 Seiten. Verlag Ott, Thun. Gebunden Fr. 64.-. Desautels ist Vorstand der Abteilung für Mineralogie am Smithsonian Institute in Washington, D.C., USA, und betreut somit eine der berühmtesten Mineraliensammlungen der Welt. Der Spitzenfachmann schreibt hier aber nicht für Fachkollegen, sondern für den Amateur, sei er Sammler oder auch nur begeisterungsfähiger Freund der faszinierenden Welt der Mineralien. Der Text ist außerordentlich spannend geschrieben, unter Verzicht auf jegliche Systematik. Schon die Kapitelüberschriften zeigen die anregende Vielseitigkeit des Inhaltes: Mythen und Wirklichkeit – Die Kristalle – Die Edelsteine – Die Eigenschaften – Die Schatztruhen – Die Meisterstücke – Die Erdwissenschaften – Die Rohstoffe – Die Sammler – Sammlungen und Museen. Das Buch enthält nicht nur viele, zum Teil historische Schwarzweißillustrationen, sondern eine große Zahl ausgezeichneter Farbproduktionen herrlicher Photographien von Mineralien, aufgenommen von Lee Baltin. Diese Bilder vermitteln nicht nur eine Fülle von Informationen – viele Seltenheiten und besonders schöne Stufen werden gezeigt –, sondern auch einen exquisiten ästhetischen Genuß. Ein Buch, das seinen Preis wert ist und an dem jeder Chemiker seine helle Freude haben wird.
H. Nitschmann

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boshstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 5, 87. Jahrgang, Erstes Märzheft 1975: Prostaglandine, W. Bartmann. – ^{13}C -Spin-Gitter-Relaxationszeiten und die Beweglichkeit gelöster organischer Moleküle, E. Breitmaier und Mitarbeiter.

Nr. 6, 87. Jahrgang, Zweites Märzheft 1975: Untersuchungen der Wirkungsweise von Enzymen mit Nukleosidphosphorothioaten, F. Eckstein. – Hochdruck-kinetische Untersuchungen in der Organischen und Makromolekularen Chemie, G. Jenner.

Nr. 7, 87. Jahrgang, Erstes Aprilheft 1975: Beziehungen zwischen der Chemie disperser Metalle und chemischen Synthesen mit Metallatomen, H. W. Kohlschütter. – Reaktionen von Übergangsmetallatomen mit organischen Verbindungen, Ph. S. Skell und Mitarbeiter. – Isolierung und Reaktionen von Metallatomen in Matrices, G. C. Pimentel. – Reaktionen zwischen Metallatomen und Gasen während der Herstellung dünner Schichten im Hochvakuum, M. Auwärter. – Bildung von Ad-Schichten und Tröpfchen (Clustern) bei der Kondensation von Metaldämpfen auf festen Oberflächen, R. Niedermayer. – Produktion und Kondensation von Metaldämpfen in großen Mengen, W. Reichelt.

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, Boshstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 5, 47. Jahrgang, März 1975: Zur Auslegung von Apparaten der Flüssig/Flüssig-Extraktion, K. Bauckhage und Mitarbeiter. – Konventionelle und moderne Regelungsverfahren für Destillationskolonnen, Vorausberechnung und Betriebserfahrungen, M. Heckle und Mitarbeiter. – Über den Wärmeübergang in dampfbeheizten, schnell rotierenden Papiertrockentrommeln, W. Roetzel. – Reaktionstechnik, E. Schubert und H. Hofmann.

Nr. 6, 47. Jahrgang, März 1975: Gasexplosionen, ihre Entstehung und Auswirkung, H. G. Wagner. – Thermische Stabilität von Reaktionsgemischen, Th. Grewer. – Explosionsablauf und Bekämpfungsmaßnahmen bei Staub- und Gasexplosionen in Behältern und Rohren,

W. Bartknecht. – Katastrophenschutz und Katastropheneinsatz aus der Sicht der chemischen Industrie, H. Suter und H.-J. Joschek. – Experimente zur Frage nach blitzähnlichen Entladungen aufgeladener Staubwolken, P. Roschung und Mitarbeiter. – Über den Einfluß von Fernmeldeleitungen auf schlagwetter- und explosionsgeschützte eigensichere Stromkreise, F. Schebstat.

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. 3, 4. Jahrgang, März 1975: Die stabilen Isotope der Elemente H, C, N, und O in der angewandten Wissenschaft und Technik, D. Staschewski. – Extraktionsapparate bei der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen (Teil I), H. Goldacker. – Wirtschaftliche Entscheidungsgrundlagen für die Systemwahl bei Verdampfungsprozessen, R. O. Walter und P. Kondorosy. – Forschungstechnik in einem Werk der chemischen Industrie, A. Frowein. – Richtlinien für Rauch- und Wärmeabzugsanlagen in der Industrie, H. Reuter. – Vorausberechnung einphasig durchströmter Kugelschüttungen, W. Gestrich und E. Otto.

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. 3, 99. Jahrgang, März 1975: Herstellung und Eigenschaften von Wasserstoffperoxid, W. M. Weigert und Mitarbeiter. – Wasserstoffperoxid und -Derivate als Oxidationsmittel in der Organischen Chemie, W. M. Weigert und Mitarbeiter. – Wasserstoffperoxid und Peroxoverbindungen in der Anorganischen Chemie, F. Beer und Mitarbeiter. – Nichtradikalische (polare) Reaktionen der Peroxogruppe, A. Blaschette und D. Brandes. – Einsatz von Wasserstoffperoxid und seinen Derivaten in Bleichprozessen, zur Desinfektion und im Umweltschutz, H. Krüger und Mitarbeiter. – Ozon, R. Criegee. – Singlet Molecular and its Role in Organic Peroxide Chemistry, W. Adam.

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, 62. Jahrgang, März 1975: Neue Ergebnisse der Neutrino-Experimente, II, H. Faißner. – Elektrische Linearantriebe – Stand der Entwicklung, H. Weh. – Growth and Decay of the Laurentide Ice Sheet and Comparisons with Fenno-Scandinavia, J. D. Ives, J. T. Andrews and R. G. Barry. – Zur Topochemie der Hormonwirkung, P. Karlson.



busag clichés
3172 Niederwangen-Bern Tel. 031 / 55 17 55

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Contribution à l'étude des hydroxocomplexes du fer(III) en solution aqueuse*¹

Summary

The formation of hydroxo complexes of iron(III) has been studied by spectrophotometric, potentiometric and voltametric methods and also by measuring the magnetic susceptibility. The hydrolysis constants K_{11} and β_{22} have been determined. The magnetic moment of the dimer was found to be 3.66 ± 0.7 BM. For pH between 2-3 to 3 voltametric method indicates that the polymerised species are reduced at the mercury electrode. Finally the study of hydrolysis as a function of time shows that the ratio of the number of doubly bridged oxo to the number of single oxo bridge decreases with increase in time although the degree of polymerisation increases.

Mots-clefs: Iron(III) - Hydrolyse - Polymerisation

1 Introduction

La formation des hydroxocomplexes du fer(III), leur polymérisation et leur précipitation est intéressante à plus d'un titre, notamment dans le traitement tertiaire des eaux résiduaires².

Les complexes FeOH^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_3^{6+}$, $\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}$ et un polymère d'un degré de polymérisation de 900 ont été étudiés^{3,4}.

Mulay et Selwood⁵, Broersma⁴ ont déterminé la susceptibilité magnétique de solutions de fer(III) à différentes températures et à différents pH et ont attribué au dimère un moment magnétique nul.

La cinétique de dimérisation et le mécanisme de polymérisation font l'objet d'études récentes^{6,7}. Selon Knight et Sylva, il en ressort que FeOH^{2+} peut précipiter comme hydroxyde cristallin en passant ou non par un stade de polymérisation, suivant les conditions⁸.

L'objet de ce travail consiste en l'étude de la formation des hydroxocomplexes, leur évolution en polymères ainsi que l'étude des équilibres de ces systèmes en solution aqueuse.

Les paramètres étudiés sont l'absorption dans l'UV et le visible, les vagues polarographiques d'espèces complexées du fer(III), le pH, et la susceptibilité magnétique.

2 Etude des paramètres physico-chimiques

2.1 Détermination des constantes de stabilité de FeOH^{2+} et de $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$

Les constantes de stabilité de FeOH^{2+} et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ont été déterminées par spectrophotométrie dans différents domaines de concentration en fer total ($[\text{Fe}']$) et de forces ioniques (NaClO_4 ou KNO_3).

La constante de stabilité de FeOH^{2+} , K_{11} *, a été déterminée par les méthodes de Milburn et Vosburgh⁹ ainsi que par la méthode d'Olson-Simonson¹⁰ et de Turner-Miles¹¹ pour $[\text{Fe}'] = 8,9 \cdot 10^{-4}$ M. Les valeurs des constantes en fonction de la force ionique sont données dans la table suivante:

Pour $[\text{Fe}'] = 0,010$ M, $I = 1,0$ (milieu perchlorate) les spectres présentent une bande d'absorption due au dimère à 335 ± 1 nm: la densité optique à 335 nm augmente avec le pH selon une fonction quadratique. Du pH de 2,5 au pH de 2,7, elle reste constante: la concentration du dimère reste constante.

Pour un pH initial de 2,7 et pour $[\text{Fe}'] = 0,020$ M, une évolution dans le sens de la polymérisation est notable. La détermination de la constante β_{22} a été effectuée selon Mulay et Selwood⁵. Les constantes obtenues en milieu perchlorate sont: $-\log \beta_{22}$: +2,67 et 2,55 pour $I = 1,0$ et 3,0. En milieu nitrate on trouve une valeur de $-\log \beta_{22}$: +2,99.

2.2 Détermination des moments magnétiques des espèces en fonction du pH

Deux techniques basées sur des mesures RMN ont été utilisées: celle d'Evans¹² et celle de Frei et Mulay^{13,14}. Les conditions de pH et de concentration totale de fer

Force ionique	0,01	0,05	0,10	0,60	1,0
$-\log K_{11}$	$2,43 \pm 0,03$	$2,67 \pm 0,03$	$2,84 \pm 0,03$	$2,94 \pm 0,05$	$3,07 \pm 0,08$

* Communication présentée à l'Assemblée d'automne de la Société suisse de Chimie (le 11 octobre 1974, à Neuchâtel) par J.-Cl. Landry, J. Buffle et W. Haerdi.

* K_{11} est défini par $K_{11} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]}$, β_{22} par $\beta_{22} = \frac{[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]^2}$.

choisies ainsi que la stabilité des solutions au cours du temps permettent de dire qu'on se trouve dans un état de quasi-équilibre jusqu'à un pH de 2,3.

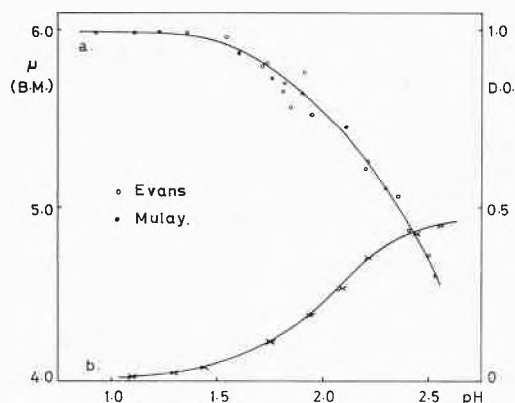


Fig. 1. Evolution (a) du moment magnétique μ (BM) et (b) de la densité optique à 335 nm d'une solution 0,020 M en fer(III) et de force ionique 1,0 M (KNO_3)

La figure 1 donne les valeurs du moment magnétique de la solution ainsi que sa densité optique à 335 nm en fonction du pH.

La corrélation entre les valeurs des moments magnétiques et les données spectrophotométriques disparaît au moment où une évolution dans le sens de la polymérisation devient notable (et spontanée), ceci dès le pH de 2,3. La densité optique à 335 nm reste constante entre les pH de 2,5 et 2,7 alors que le moment magnétique effectif diminue indiquant l'existence d'espèces plus polymérisées que $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. On pourrait donc comparer cet état à un état pseudo-stationnaire durant lequel l'augmentation de concentration du dimère due à l'augmentation de pH est compensée par la formation de polymères plus complexes. Il faut pour cela admettre l'existence d'espèces complexes dans lesquelles le couplage fer-fer par double pont oxygène¹⁵ est plus important que dans celui du dimère. Dans les conditions expérimentales, la concentration et le moment magnétique des espèces monomères ont été assimilées à celles de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Le moment magnétique de cette dernière espèce a été déterminé en milieu très acide: il vaut $5,89 \pm 0,08$ MB. Le calcul du moment magnétique du dimère n'a été effectué que pour des pH inférieurs à 2,3. La valeur du moment magnétique μ_{22} est voisine de $3,66 \pm 0,07$ MB. Elle correspond à celle estimée par Shugar et coll. (3,7 MB) s'ils assignent une valeur de spin $S = 2$ au dimère¹⁶. Elle est nettement supérieure à celle déterminée par Mâthé et Bakk-Mâthé: 3,09 MB¹⁷.

Les données expérimentales tendent donc à confirmer la valeur de $S = 2$, à exclure la structure par simple pont oxo- pour le dimère et, par conséquent, à confirmer la structure par double pont.

2.3 Mesures voltamétriques

Le domaine de pH compris entre 2,3 et 3,0 a été plus particulièrement étudié par les méthodes voltamétriques.

En préparant une solution de fer(III), on constate une variation relativement importante du pH dans un premier temps assez bref – de l'ordre de quelques heures – puis une stabilisation ou évolution très lente. En effectuant pendant cette période des mesures polarographiques répétées, on obtient les courbes intensité-potential en fonction du pH représentées sur la figure 2.

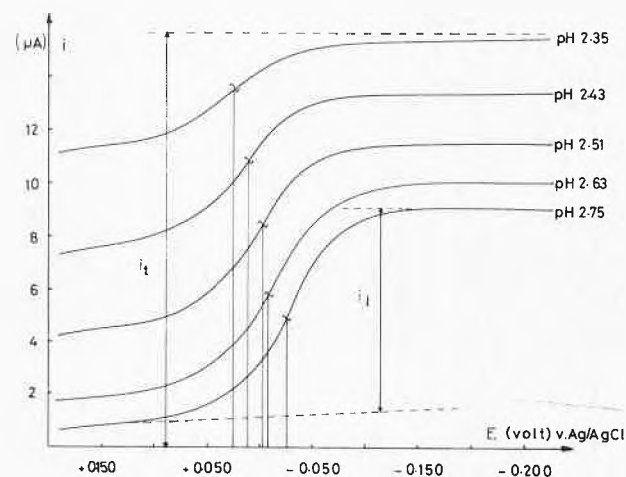


Fig. 2. Mesures voltamétriques. Influence du pH sur les courbes intensité, i (μA), - potentiel, E (volt), v. Ag/AgCl pour des solutions $[\text{Fe}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$, de force ionique = 0,10

i_t est le courant total de la vague polarographique en milieu très acide et i_l , le courant de la vague polarographique qui apparaît à des valeurs de $E_{1/2}$ voisines de 0 volt par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl en $\text{pH} > 2$.

Le courant observé aux potentiels plus positifs que les potentiels $E_{1/2}$ correspond à la réduction des mono- et dimères ou de particules très peu polymérisées: il n'apparaît que pour des pH relativement faibles où les particules simples prédominent et pour des potentiels d'oxydo-réduction très positifs ($> +0,5$ volt). Par contre, les courants observés aux potentiels plus négatifs que $E_{1/2}$ correspondent à la réduction d'un polymère comme semble le confirmer une étude voltamétrique détaillée. Ceci est confirmé par les faits suivants:

- Le rapport i_l/i_t peut être considéré comme représentatif du rapport entre la concentration de la particule qui est à l'origine de la vague polarographique et la concentration totale en fer. Ce rapport évolue en fonction du pH d'une manière analogue aux courbes de formation, à l'équilibre, de FeOH^{2+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ et

d'autres polymères dont les courbes de formation ont la même allure dans le domaine de pH étudié.

- D'autre part, à pH constant, on constate que le rapport i_l/i_t diminue fortement lorsque la concentration totale en fer diminue.
- Enfin, la solution commence à acquérir de fortes propriétés tensio-actives pour des valeurs de pH supérieures à 2, c'est-à-dire lorsque la vague polarographique commence à apparaître. Or il est connu que les polymères d'hydroxydes de fer(III) possèdent de telles propriétés.

3 Etude en fonction du temps et du rapport molaire base totale/fer total OH/Fe'

Les équations d'hydrolyse et de polymérisation^{8,9} montrent qu'il y a une libération de protons au cours de ces réactions. De ce fait, le seul paramètre indépendant est le rapport molaire base totale/fer total.

La figure 3 donne les variations du pH , du moment magnétique et du courant limite en fonction du rapport

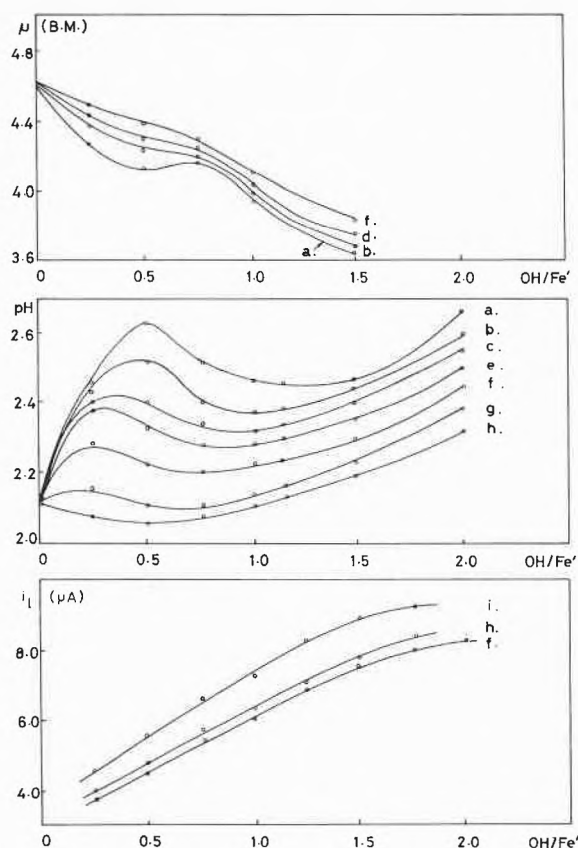


Fig. 3. Evolution du moment magnétique μ (B.M.), du pH et du courant limite i_l (μA) en fonction du rapport OH/Fe' après a) 5 min; b) 30 min; c) 90 min; d) 120 min; e) 4 heures; f) 24 heures; g) 60 heures; h) 5 jours; i) 11 jours. - Les courbes du moment magnétique et du pH ont été établies pour $[Fe'] = 2,0 \cdot 10^{-2} M$ et une force ionique $I = 1,0$; les courbes voltamétriques pour $[Fe'] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$ et $I = 0,10$

OH/Fe' pour des temps de réaction donnés. Un vieillissement des solutions de quelques jours conduit, quelque soit le rapport OH/Fe' à une augmentation du moment magnétique et à une diminution de pH . Il en va de même pour le courant limite représenté (fig. 3). On remarque l'existence d'extremum (courbes μ et pH), et ceci pour la même valeur du rapport OH/Fe' .

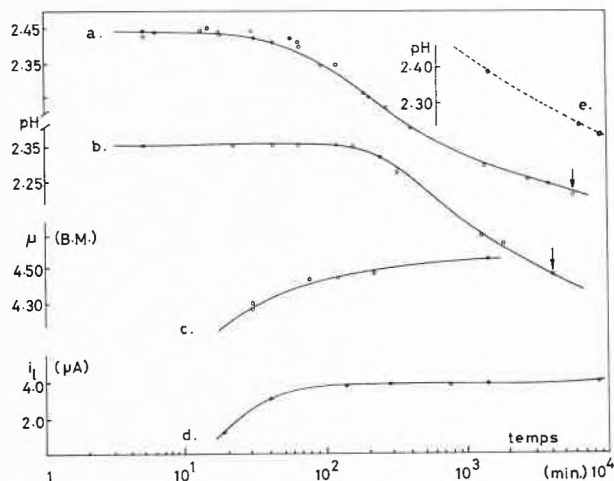


Fig. 4. Evolution du pH , du moment magnétique μ , du pH et du courant limite i_l . Pour un rapport $OH/Fe' = 0,5$; courbes a, c $[Fe'] = 2,0 \cdot 10^{-2} M$, force ionique $I = 1,0$; courbe b $[Fe'] = 4,0 \cdot 10^{-2} M$, $I = 1,0$; courbes d et e $[Fe'] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$, $I = 0,10$

La figure 4 a été établie pour un rapport $OH/Fe' = 0,5$. La force ionique de solutions est de 1,0 sauf pour celles des mesures voltamétriques (0,10). Après une période d'induction d'autant plus grande que la concentration totale de fer est élevée, le pH diminue au cours du temps. Le moment magnétique, lui, accuse une légère augmentation. La courbe donnant le courant limite pour une solution plus diluée montre une stabilisation de celui-ci après une augmentation sensible et rapide.

L'ensemble de ces résultats semble indiquer que pendant le vieillissement:

- le rapport moyen du nombre de double ponts oxo/ nombre de simples ponts, diminue (ce qui correspond à une augmentation du moment magnétique),
- le degré de polymérisation continue cependant à augmenter (diminution du pH),
- certaines des particules produites par l'hydrolyse se trouvent dans un état quasi-stationnaire pendant ce vieillissement (variation très faible de i_l).

4 Conclusion

Nos constatations peuvent s'insérer dans le modèle de polymérisation de Knight et Sylva⁸: les hydroxoisopolymères seraient les agents de stabilisation des solutions de fer(III).

La complémentarité des deux types de méthodes décrites dans ce travail, soient les méthodes de mesure de susceptibilité magnétique par RMN et les méthodes voltamétriques devraient faciliter l'étude des propriétés des espèces chimiques polymérisées en solution et donc permettre de suivre leur polymérisation.

Bibliographie

- 1 Thèses de MM. M. Levental et G. Nembrini, en cours.
- 2 W. Stumm et C. R. O'Melia, *J. AWWA* 60 (1968) 514.
- 3 R. N. Sylva, *Rev. Pure & Appl. Chem.* 22 (1972) 115.
- 4 S. Broersma, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 1405.
- 5 L. N. Mulay et P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2693.
- 6 B. Lutz et H. Wendt, *Ber. Bunsen-Ges.* 74 (1970) 372.
- 7 A. B. Sommer, Thesis, Purdue University, 1970.
- 8 R. J. Knight et R. N. Sylva, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 591.

- 9 R. M. Milburn et W. C. Vosburgh, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1352.
- 10 A. R. Olson et T. R. Simonson, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 1167 et 348.
- 11 R. C. Turner et K. E. Miles, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 1002.
- 12 D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003.
- 13 K. Frei et H. J. Bernstein, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 1891.
- 14 L. N. Mulay et M. Haverbusch, *Rev. Sci. Instr.* 35 (1964) 756.
- 15 D. L. Kepert, *Proceedings of the Royal Australian Chemical Institute* 1970, 135.
- 16 H. Shugar, C. Walling, R. B. Jones et H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 3712.
- 17 J. Máthé et E. Bakk-Máthé, *Rev. Roum. Chim.* 11 (1966) 225.

J.-Cl. Landry, J. Buffle, W. Haerdi,
M. Levental et G. Nembrini

Département de Chimie minérale et analytique,
Université de Genève, Sciences II,
30, quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4

Asymmetric Synthesis by Chiral Ruthenium Complexes, I : Enantioselective Hydrogenation of Ketones and Ketoximes Catalyzed by $H_4Ru_4(CO)_8[(-)-DIOP]_2^*$

Summary

$H_4Ru_4(CO)_8[(-)-DIOP]_2$ catalyzes asymmetric hydrogenation of carbon-oxygen and carbon-nitrogen double bond at high temperature and pressure. For the case of *t*.butylphenylketoxim the degree of asymmetric induction reaches 14.5%.

Ruthenium phosphine complexes are very effective catalysts for the homogeneous hydrogenation of unsaturated hydrocarbons¹. Preliminary studies on the catalytic activity of some cluster ruthenium-carbonylhydrides have shown that, besides unsaturated hydrocarbons, also carbonyl and nitrogroups can be reduced with hydrogen under pressure using $H_4Ru_4(CO)_{12}$ and its phosphine derivatives at 100 to 150 °C².

In the present paper we wish to report the preliminary results obtained in the asymmetric hydrogenation of ketones and ketoximes using $H_4Ru_4(CO)_8[(-)-DIOP]_2^{**}$ as the catalyst.

Although several examples of asymmetric hydrogenation of ketones with chiral phosphine complexes of rhodium have been described³, up to now no experiment using ruthenium catalysts has been reported; moreover,

there are only a few reports on the asymmetric reduction of a carbon-nitrogen double bond using homogeneous transition metal catalysts^{4, 5, 6}.

Ketones and ketoximes were used as the prochiral substrates. For solid substrates, the reaction was carried out in toluene, which has proved to be good solvent for the catalyst, the substrates and the products.

The catalyst was prepared from $H_4Ru_4(CO)_{12}$ and $(-)-DIOP^7$ [$(-)-2,3-O$ -isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane] following the procedure described for the corresponding $P(C_6H_5)_3$ complex⁸ and was purified by crystallization from ethyl alcohol.

In table 1 are summarized reaction conditions and the chemical and optical yields obtained in our experiments. The reductions were carried out in an autoclave heated in an oil-bath. Rather high temperatures and pressures (Table 1) were necessary to achieve reasonable reaction rates; for the ketoximes a temperature about twenty degrees higher than in the case for ketones was normally required.

Experiments were run in duplicate: one with no addition of excess DIOP and a second time with the addition of 0.28 mmole DIOP/0.061 mmole of complex.

Also with this catalytic system, as in others¹, the presence of an excess of phosphine considerably reduces the reaction rate.

No significant amounts of by-products were found in the reaction mixtures. The alcohols obtained were puri-

* Received april 24, 1975.

** The elemental analysis and the determination of the molecular weight are in agreement with the $H_4Ru_4(CO)_8(DIOP)_2$ formula. The NMR spectrum shows two hydride resonances at 25.1 and 26.2 due to 4 hydride hydrogens. The I.R. spectrum of this complex in the carbonyl stretching region shows three bands at 2009 (*v s*), 1979 (*m*) and 1949 (*s*) cm^{-1} . The rotatory power is $[\alpha]_{D}^{25} - 49.1^\circ$ (*c* 0.576, toluene).

Table 1: Asymmetric Hydrogenation of Ketones and Ketoximes to Alcohols and Amines respectively Using $H_4Ru_4(CO)_8$ [(-)-DIOP]₂ as Catalyst

Substrate: 5 g in 15 ml toluene or without solvent for liquids; catalyst: 0.061 mmoles/5 g substrate

Substrate	(-)-DIOP ^a mmoles	Reaction Conditions			Reaction Products			
		Temperature °C	Pressure, at (at room temperature)	Time, hr.	Yield, %	$[\alpha]_D^{25}$, neat	Configuration of prevailing enantiomer	Optical Yield, %
$C_2H_5-C(=O)-CH_3$	{ - 0.28	130	100	8	95	~0	n. d.	~0
		130	100	30	60	0.13 ^b	(R)	1.0 ^c
$C_6H_5-C(=O)-CH_3$	{ - 0.28	130	100	14	96	+ 0.55	(R)	1.3 ^d
		130	100	5	40	- 3.55	(S)	8.1 ^d
$C_2H_5-C(=NOH)-CH_3$	{ - 0.28	130	100	21	24	+ 0.06	(S)	< 1 ^e
		150	100	22	72	+ 0.21	(S)	2.6 ^e
$C_6H_5-C(=NOH)-CH_3$	{ - 0.28	150	150	10	95	+ 0.97	(R)	2.4 ^f
		150	100	20	50	- 1.58	(S)	4.0 ^f
$C_6H_5-C(=NOH)-C(CH_3)_3$	{ - 0.28	150	150	10	90	+ 0.81 ^g	(R)	14.5 ^h
		150	100	48	60	+ 0.74 ^g	(R)	13.2 ^h

^a (-)-DIOP was considered ~100% optically pure⁹^b Measured at 20°C^c Maximum rotation, $[\alpha]_D^{20} + 13.83$ ¹⁰^d Maximum rotation, $[\alpha]_D + 43.6$ ¹¹^e Maximum rotation, $[\alpha]_D^{25} + 8.1$ ¹²^f Maximum rotation, $[\alpha]_D^{25} - 40.14$ ¹³^g Measured at 21°C^h Maximum rotation, $[\alpha]_D^{21} + 5.6$ ¹⁴

fied by careful distillation; the amines were purified through their hydrochlorides.

Each reaction product was identified by comparison with authentic samples or by NMR analysis.

In general optical yields were not very high. For ketones the best result (8.1% o. y.) was obtained with acetophenone in the presence of an excess of DIOP, and for ketoximes (14.5% o. y.) with phenyl *t*. butylketoxime with no excess of the chiral ligand. Only in the latter case did an excess of DIOP not increase the optical yield to any great extent.

As seen in table 1, the configuration of the hydrogenation product, alcohol and amine respectively, depends on the presence of an excess of the ligand and on the structure of the prochiral substrate¹⁵.

For example, methylethylketone oxime was reduced to (+)(S)-*s*.butylamine and acetophenone oxime to (+)(R)-2-methylbenzylamine using the same catalytic system and similar reaction conditions.

On the other hand, an excess of ligand promoted no configuration change in the first case, while in the second one, an amine with the opposite configuration was obtained.

Contrary to the results obtained in other asymmetric addition reactions of the double bond catalyzed by rhodium-complexes containing DIOP as chiral ligand^{6, 9}, our findings showed the same prochiral face of the

double bond is not always attacked by hydrogen in the presence of the ruthenium complex.

It appears very difficult at this point to rationalize the above results, as different catalytic species can be involved in the catalytic process. Moreover, the mechanism of the reduction of oximes with homogeneous catalysts is not yet well understood; it is unknown which step, namely the reduction of the double bond and/or the splitting of water from the primary reduction product introduces asymmetry using chiral complexes as catalysts.

More experiments, now in progress, are necessary to gain an understanding of the course of this reaction.

The authors wish to thank Professor Piacenti and Professor Pino for their useful advice and comments about the manuscript and Mr. Mauro Marchetti for his technical assistance.

Literature

- 1 R. E. Harmon, S. K. Gupta, and D. J. Brown, *Chem. Rev.* 73 (1973) 21 and references therein.
- 2 P. Frediani, M. Bianchi and F. Piacenti, *Chim. e Ind.* 53 (1971) 80; *ibidem* 55 (1973) 543.
- 3 J. W. Scott and D. Valentine, *Science* 184 (1974) 943.
- 4 P. H. Boyle and M. T. Keating, *Chem. Commun.* 1974, 375.
- 5 N. Langlais, T. P. Dang and H. B. Kagan, *Tetrahedron Letters* 1973, 4865.

- 6 A. Levi, G. Modena and G. Scorrano, *Chem. Commun.* 1975, 6.
- 7 H. B. Kagan and T. P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 6429.
- 8 F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani and E. Benedetti, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2759.
- 9 P. Pino, G. Consiglio, C. Botteghi and C. Salomon, *Advances Chem. Ser., Homogeneous Catalysis* 2 (1974) 295 and references therein.
- 10 J. Kenyon, H. Phillips and V. P. Pittmann, *J. Chem. Soc.* 1972, 1935.
- 11 E. Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 3970.
- 12 G. P. Giacomelli, L. Lardicci and P. Salvadori, *Chim. e Ind.* 52 (1970) 82.
- 13 W. Theilacker and H. G. Winkler, *Chem. Ber.* 87 (1954) 690.
- 14 M. E. Warren and H. E. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 1757.
- 15 M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, H. Iwane and Y. Takegami, *Chem. Letters* 1973, 239.

Carlo Botteghi*, Mario Bianchi**,
Enzo Benedetti*** and Ugo Matteoli**

* Author to whom correspondence may be addressed:
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich,
Technisch-Chemisches Laboratorium,
Universitätstraße 6, 8006 Zürich.

** Cattedra di Chimica Organica Industriale,
Università di Firenze,
Florence, Italy.

*** Istituto di Chimica Organica Industriale,
Centro di Studi per la sintesi, le proprietà chimiche
e la proprietà fisiche di macromolecole stereordinate
ed otticamente attive del C.N.R.,
Pisa, Italy.

Dissolution périodique du nickel dans l'acide nitrique en présence de chlorures

Communication préliminaire*

Summary

In the presence of Cl^- , nickel dissolves periodically in HNO_3 for normalities between $9 \leq N \leq 17$. This phenomenon is investigated by potentiometry and thermometry.

1 Introduction

La dissolution de certains métaux dans des réactifs appropriés (acides, mélanges d'acides, bases...) se déroule d'une manière périodique comme l'ont montré entre autres Ostwald¹ et Hedges². En ce qui concerne la dissolution périodique du Nickel (Ni) dans l'acide nitrique (HNO_3), T. G. Berg³ a signalé que le Ni se passive périodiquement 4 fois par minute dans HNO_3 10 N. Notre étude a montré qu'en présence d'halogénures, en l'occurrence de chlorures (Cl^-), le Ni se dissout périodiquement dans HNO_3 dans un intervalle de normalité assez étendu; le dégagement gazeux concomittant** est également périodique. De plus, les mesures potentiométriques et thermométriques révèlent que la période et l'amplitude des oscillations varient avec la concentration d' HNO_3 , de Cl^- ainsi qu'avec la température et l'agitation de la solution.

2 Partie expérimentale

2.1 Produits

- a) Ni 201, 99 à 100% de Ni (Nickel Contor, Zurich).
Dimension de la partie de la plaque immergée dans la solution:
 $34 \times 23 \times 1$ mm.

* Reçu avril 25, 1975.

** Notamment NO_2 .

Dimension de la partie du cylindre immergée dans la solution:
 $d_{\text{int}} = 3,8$ mm; $d_{\text{ext}} = 5$ mm; $h = 40$ mm; épaisseur du fond:
1 mm.

- b) HNO_3 d: 1,42 et d: 1,52 Merck pr. anal.

- c) KCl Merck pr. anal.

2.2 Appareillage

- a) Potentiographe Metrohm type E436.
- b) Enregistreur X-Y Hewlett-Packard 7046 A.
- c) Appareil universel pour la mesure de la température: Knauer.
- d) Thermistance: $1595 \Omega \pm 0,1\%$ à 25°C .

3 Mode opératoire

3.1 Mesure potentiométrique

La dissolution périodique est suivie par la variation du potentiel de l'électrode de Ni par rapport à une électrode de Pt. Le volume de la solution était de 100 cm^3 . Les meilleurs résultats ont été obtenus en plongeant la plaque de Ni verticalement dans la solution. La température de la solution au départ était de $20^\circ\text{C} \pm 0,5$. Cette partie de l'étude a été effectuée pour les normalités: (1,2, ... 24 N).

3.2 Mesures thermométriques

Ce phénomène a été également détecté thermométriquement au moyen d'un cylindre de Ni (décrit plus haut) dans lequel on avait introduit une thermistance reliée à l'appareil universel pour la mesure de la température. Afin d'assurer le meilleur contact possible entre le Ni et la thermistance, deux gouttes d'huile de silicone ont été ajoutées à l'intérieur du cylindre.

Il nous a paru intéressant de suivre simultanément la variation du potentiel et de la température de l'électrode cylindrique. Dans ce but, nous avons choisi, comme exemple, la solution de HNO_3 11N en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/litre de KCl. Le volume de la solution était de 50 cm^3 .

4 Résultats et discussions

En présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/litre de KCl, les oscillations se produisent dans un intervalle de normalité de HNO_3 compris entre 10 et 17 N. Cependant, la limite inférieure de 10 N peut être abaissée à 9 N en diminuant la concentration de KCl. Ainsi, il existe une concentration minimum de Cl^- à partir de laquelle on observe une périodicité dans la dissolution du Ni. Cette concentration minimum est située entre $2,5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ Mole/litre de KCl. Par contre, même en faisant varier la concentration de KCl, les oscillations ne se produisent pas lorsque $N \leq 8$ et $N \geq 18$.

Tableau I: Dissolution périodique de Ni dans HNO_3 en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/litre de KCl. Température de la solution au départ: $20^\circ\text{C} \pm 0,5$

HNO_3 (N)	$(\Delta E)_{\text{max}}$ (mV)	Δt (secondes)
10	200	70-80
11	192	50-60
12	184	40-50
13	160	35-45
14	128	35-40
15	112	45-50
16	84	25-38
17	66	15-18

Dans le tableau I on a consigné les valeurs de l'amplitude $(\Delta E)_{\text{max}}$ et la période Δt des oscillations pour différentes normalités d' HNO_3 en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/litre de KCl. La durée de chaque essai a été volontairement limitée à 25 minutes. Pour $\text{HNO}_3 = 9\text{N}$ et $|\text{Cl}^-| = 2,5 \cdot 10^{-4}$ Mole/litre on a obtenu l'amplitude la plus grande ($\Delta E = 244$ mV) et la période la plus longue ($\Delta t > 4$ minutes). La figure 1 représente la variation du potentiel et de la température pour le cylindre de Nickel

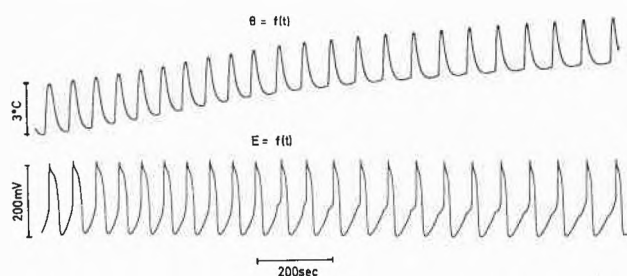


Fig. 1. Variation simultanée de la température (θ) et du potentiel (E) du Ni en fonction du temps (t) dans une solution HNO_3 11N en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/l de KCl

dans une solution HNO_3 11 N en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/litre de KCl. La figure 2a indique la variation de la température en fonction du potentiel pour les 7 premières

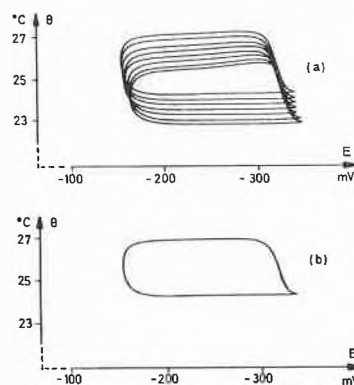


Fig. 2
Variation de la température (θ) en fonction du potentiel (E) du Ni dans une solution HNO_3 11 N en présence de $5 \cdot 10^{-3}$ Mole/l de KCl:
a) pour les 7 premières périodes
b) pour la 8^e période

périodes et la figure 2b pour la 8^e période d'une autre réaction ayant les mêmes conditions que précédemment. L'agitation de la solution fait diminuer et perturber fortement la période et l'amplitude des oscillations et ceci d'autant plus que la normalité de HNO_3 est petite. La température de départ de la solution influence aussi le phénomène.

5 Conclusions

Sans entrer dans les détails, l'ensemble des mesures effectuées nous permet de dire actuellement que:

- Il existe une limite inférieure et une limite supérieure de concentration en Cl^- pour une normalité de HNO_3 donnée ($9 \leq N \leq 17$) où se produisent les oscillations.
- L'amplitude et la période sont d'autant plus grandes que la concentration de HNO_3 est faible.
- La période augmente au cours du temps quelque soit la concentration de HNO_3 .
- Le phénomène d'oscillation cesse après un certain nombre de périodes et cela d'autant plus vite que la concentration de HNO_3 est faible.
- La vitesse de réaction est d'autant plus rapide que la concentration en Cl^- est grande.

L'étude décrite ci-dessus se poursuit, notamment en ce qui concerne l'influence des divers ions sur ce phénomène d'oscillation.

Bibliographie

- Ostwald, *Z. physik. Chem.* 35 (1900) 33, 204.
- Hedges, *J. Chem. Soc.* 125 (1924) 604, 1282, 127 (1925) 445.
- T.G. Berg, *J. Chim. Physique* 53 (1966) 154.

Vincent J. Farage, J.-J. Schaer et D. Janjic

Département de Chimie Physique
de l'Université de Genève,
30, quai Ernest-Ansermet,
1211 Genève 4

Notiz zur Synthese von 3-Aminotoluol-2-sulfonsäure*

Summary

3-Aminotoluene-2-sulfonic acid (**1**) was prepared by the reduction of 3-nitrotoluene-2-sulfonic acid (**9**). The precursor of **9**, 3-nitrotoluene-2-sulfonylchloride (**5**), was synthesized from 2-amino-3-nitrotoluene (**6**) by two routes: directly, via successive diazotization and reaction with $\text{SO}_2/\text{CuCl}_2$; and indirectly, by diazotization and substitution to 3-nitro-2-thiocyanotoluene (**7**), followed successively by reductive dimerization to the disulfide **8** and oxidative chlorination.

Von den vier isomeren Aminotoluol-2-sulfonsäuren sind die Synthesen von 4-Aminotoluol-2-sulfonsäure (**2**) und 5-Aminotoluol-2-sulfonsäure (**3**) bestens bekannt. Die Säure **2** wird meist durch Sulfonierung von 4-Nitrotoluol zu 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure^{1,3} mit anschließender Reduktion^{2,3} dargestellt, während **3** mittels Backprozeß^{4,5} des sauren Sulfats von *m*-Toluidin synthetisiert werden kann. Über die Synthese von 2-Aminotoluol-6-sulfonsäure (**4**) sind in der Literatur nur wenig Angaben zu finden, doch wurde kürzlich ein eindeutiger Herstellungsweg publiziert⁶.

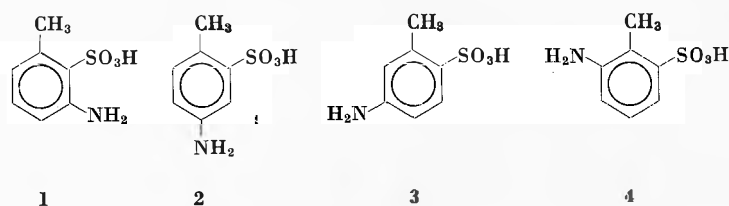
Eine Synthese für das letzte Isomere dieser Reihe, für 3-Aminotoluol-2-sulfonsäure (**1**), konnte in der Literatur nicht aufgefunden werden. Wohl fand sich eine Literaturstelle⁷, in der dem aus dem Backprozeß des sauren Sulfats von *m*-Toluidin erhaltenen Produkt die Struktur **1** zugeordnet wurde, doch war nach Studium dieser Angaben klar, daß ein Fehlschluß un'erlaufen war. Bekannt war jedoch eine Herstellungsmethode für 3-Nitrotoluol-2-sulfonylchlorid (**5**)⁵, welche als Basis für die Synthese von **1** denkbar war.

Das als Edukt benötigte 2-Amino-3-nitrotoluol (**6**) konnte mit einer Ausbeute von 71 % aus 2-Acetylaminotoluol^{8,9} durch Nitrieren^{5,9,10} erhalten werden. Für die anschließende Substitution des Diazoniumsalzes von **6** durch den Rhodanidrest zu 3-Nitro-2-thiocyanotoluol (**7**) standen dann verschiedene Methoden zur Verfügung. Der Austausch erfolgte unter Katalyse von Kupfer-I-rhodanid¹¹, Mohrschem Salz¹² oder Kobalt-II-chlorid^{5,13}, wobei schließlich die letztere Methode wegen der besseren Reinheit des anfallenden Materials vorgezogen wurde. Die nachfolgende Umwandlung von **7** zu Bis-(6-nitro-*o*-tolyl)-disulfid (**8**) konnte nun durch Einwirken einer Lösung von Natriumsulfid in Äthanol erzielt werden^{5,12}. Andere Methoden, wie z. B. Reaktion mit Ammoniak¹³, ergaben zu geringe Ausbeuten. Nach Literaturangaben^{5,15} wurde nun **8** mittels Salpetersäure und Chlor zu **5** umgewandelt. Später gelang dann die direkte Substitution des Diazoniumchlorids von **6** durch Schwefeldioxid in Eisessig nach Meerwein¹⁶ zu **5**. Nach Hydrolyse von **5** zu 3-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (**9**) und abschließender Béchamp-Reduktion lag dann die angestrebte Verbindung **1** vor.

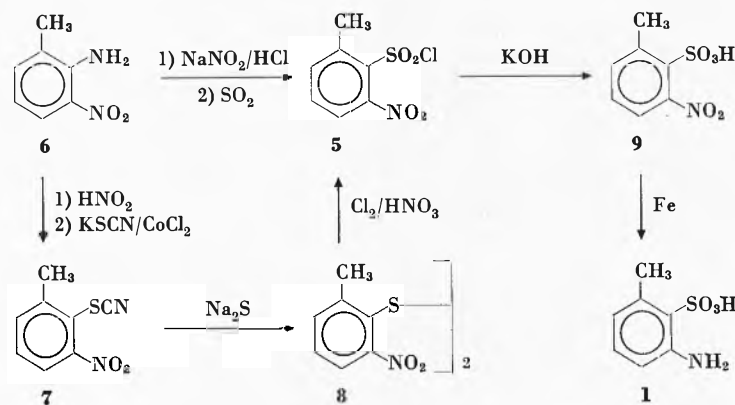
Elementaranalysen: Die Analysen der hier beschriebenen Verbindungen stimmen innerhalb der normalen Fehlergrenzen mit den Bruttoformeln überein.

3-Nitro-2-thiocyanotoluol (7): Nach Literaturangaben⁵ werden 76 g 2-Amino-3-nitrotoluol^{5,9,10} (**6**; NMR-Spektrum in CDCl_3 : 8,04 δ (dd, $J = 9$ Hz und 1 Hz, 1H), 7,32 δ (dd, $J = 7,5$ Hz und 1 Hz, 1H), 6,63 δ (dd, $J = 9$ Hz und 7,5 Hz, 1H), 6,37 δ (2H), 2,26 δ (s, 3H)

Schema 1



Schema 2



* Eingegangen am 30. April 1975.

diazotiert sowie die entstehende Lösung neutralisiert und geklärt. Das Filtrat wird dann mit einer Lösung von 150 g Kaliumrhodanid in 100 ml Wasser versetzt. Eine Lösung von 66 g Kobalt-II-chlorid in 250 ml Wasser wird nun in einem Sulferkolben vorgelegt und unter starkem Rühren die Diazoniumsalz-Lösung zugepumpt. Sofort entsteht ein dunkles Harz, welches bald fest wird und aus dem Stickstoff entweicht. Der Kolbeninhalt wird nun 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit hat sich die gesamte dunkle Abscheidung in braunes Produkt umgewandelt. Man erhält so 116,6 g rohes, feuchtes **7** mit einem Schmelzpunkt von 43 bis 46°, welches direkt in der nächsten Stufe eingesetzt werden kann. Dreimalige Umkristallisation einer Probe in Äthanol bewirkt einen Anstieg des Schmelzpunktes auf 47 bis 48° (Lit.⁵: 43 bis 45°). NMR-Spektrum in CDCl_3 : 7,94 bis 7,45 δ (m, 3H), 2,74 δ (s, 3H).

Bis-(6-nitro-o-tolyl)-disulfid (8): 116,6 g feuchtes 3-Nitro-2-thiocyanotoluol (**7**) werden zu einer Lösung von 23,3 g kristallinem Natriumsulfid in 700 ml Äthanol gegeben und die resultierende Suspension zwei Stunden kräftig gerührt. Nach dieser Zeit schmilzt eine isolierte Probe über 140° und eine erste Fraktion des Produktes mit einem Schmelzpunkt von 143 bis 145° wird isoliert. Eine zweite Fraktion mit einem Schmelzpunkt von 142 bis 145° fällt beim Einengen des Filtrats am Vakuum auf ein Viertel an. Man erhält so 42,5 g rohes **8**. Nach zweimaliger Umkristallisation einer Probe in Eisessig liegt der Schmelzpunkt bei 148 bis 149° (Lit.¹²: 149°). NMR-Spektrum in CDCl_3 : 7,60 bis 7,24 δ (m, 6H), 2,54 δ (s, 6H).

3-Nitrotoluol-2-sulfonylchlorid (5) aus Bis-(6-nitro-o-tolyl)-disulfid (8): Aus 136 g **8** können durch Oxidation mittels Salpetersäure und Chlor nach bekannter Methode^{5, 6, 15} und Umkristallisation des erhaltenen Rohproduktes in Tetrachlorkohlenstoff 137,8 g **5** (Ausbeute 73%) mit Schmelzpunkt 95 bis 97° erhalten werden. Die nochmalige Umkristallisation einer Probe ergibt feine Nadeln vom Schmelzpunkt 95,5 bis 97° (Lit.⁵: 80 bis 90°). NMR-Spektrum in CDCl_3 : 7,94 bis 7,39 δ (m, 3H), 2,88 δ (s, 3H).

3-Nitrotoluol-2-sulfonylchlorid (5) aus 2-Amino-3-nitrotoluol (6): 152 g **6** (1 Mol) werden in 500 ml Salzsäure 38% suspendiert. Durch Zutropfen einer Lösung von 75 g Natriumnitrit in 100 ml Wasser unter die Oberfläche der gut gerührten und auf 0 bis 5° gekühlten Suspension wird nun diazotiert und die resultierende Diazoniumsalzlösung geklärt. Eine Lösung von 36 g Kupfer-II-chlorid in 40 ml Wasser wird nun zu 800 ml mit Schwefeldioxid gesättigtem Eisessig gegeben und dazu die geklärte Diazoniumsalzlösung getropft. Starke Stickstoffentwicklung wird beobachtet. Nach zwei Stunden gutem Rühren wird das angefallene Rohprodukt isoliert, gut mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet. Man erhält so 200 g (Ausbeute 85%) Rohprodukt mit einem Schmelzpunkt von 94 bis 96°.

3-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (9, Kaliumsalz): 137,8 g 3-Nitrotoluol-2-sulfonylchlorid (**5**) werden unter gutem Rühren zu einer Lösung von 112 g Kaliumhydroxid in 1000 ml Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch für 5 Minuten auf 95° erhitzt. Nun wird geklärt, das resultierende Filtrat mit Salzsäure auf pH 4 gestellt und am Vakuum auf 700 ml eingeeengt. Durch Versetzen des Konzentrats mit 140 g Kaliumchlorid und Kühlen auf 0 bis 5° fällt **9** in roher, salzhaltiger Form an. Nach der Isolierung wird das Rohprodukt direkt der nachfolgenden Béchamp-Reduktion zugeführt. Mehrmalige Umkristallisation einer Probe in wässrigem Äthanol ergibt ein analysenreines, salzfreies Präparat. NMR-Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: 7,44 bis 7,20 δ (m, 3H), 2,62 δ (s, 3H).

3-Aminotoluol-2-sulfonsäure (1): Das oben beschriebene, aus 137,8 g 3-Nitrotoluol-2-sulfonylchlorid (**5**) hergestellte feuchte, rohe Kaliumsalz von 3-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (**9**) wird in eine aus 1000 ml Wasser, 100 ml Salzsäure 30% und 200 g Eisenpulver durch Erhitzen auf 90° vorbereitete Béchamp-Suspension portionenweise eingetragen. Die Reduktion ist anfangs leicht exotherm. Nach 4 Stunden

Rückfluß wird mit 60 g Natriumcarbonat alkalisch gestellt, heiß vom Eisenschlamm abfiltriert, das anfallende Filtrat mit 65 ml Salzsäure 38% angesäuert und auf 10° gekühlt. Man erhält so 72 g **1** mit einem Nitritgehalt von 99%, was einer Ausbeute von 65%, bezogen auf die zur Hydrolyse eingesetzte Verbindung **9**, entspricht. Ein analysenreines Muster ist durch zweimalige Umkristallisation in viel Wasser darstellbar. NMR-Spektrum in $\text{D}_2\text{O} + \text{NaOD}$: 7,18 δ (dd, $J = 8,5$ Hz und 9 Hz, 1H), 6,83 bis 6,62 δ (m, 2H), 4,82 δ (s, 3H), 2,55 δ (s, 3H).

Diäthylammoniumsalz¹⁷: Smp. 193°. Im Vergleich dazu liegen die Schmelzpunkte der Diäthylammoniumsalze von 4-Aminotoluol-2-sulfonsäure (**2**) bei 188 bis 190° und von 5-Aminotoluol-2-sulfonsäure (**3**) bei 244 bis 249°.

Mein Dank gebührt Herrn Dr. Hans-Rudolf von Tobel für wertvolle Anregung und Unterstützung, Herrn Dr. Emilio Moriconi für die Mithilfe bei der Abfassung des Manuskripts sowie den Herren Jakob Hartmann und Markus Binkert für die tatkräftige Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

Literatur

- 1 BIOS, Final Report 1440/1122. Brit. P. 1164752 (1969). S. van Dorssen und A. F. Holleman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 29 (1910) 268.
- 2 BIOS, Final Report 1153/174.
- 3 F. Beilstein und A. Kuhlberg, *Liebigs Ann. Chem.* 155 (1870) 1. F. Jøensen, *Liebigs Ann. Chem.* 172 (1874) 230. A. T. Neale, *Liebigs Ann. Chem.* 203 (1880) 73.
- 4 M. S. Shah, C. T. Bhatt und D. D. Kanga, *J. Chem. Soc.* 1934, 2010. BIOS, Final Report 986/399. D. W. Hein und E. S. Pierce, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2725. S. Ueno und T. Tominaga, *Bull. Tokio Univ. Eng.* 12 (1943) 57; *Chem. Abstr.* 46 (1952) 9071 c.
- 5 L. Szabo, *Bull. Soc. Chim. France* 1953, 771.
- 6 A. Courtin, *Chimia* 29 (1975) 168.
- 7 A. Lorenz, *Liebigs Ann. Chem.* 172 (1874) 185.
- 8 A. Kaufmann, *Chem. Ber.* 42 (1909) 3481. I. S. Ioffe, *J. Gen. Chem.* 14 (1944) 812; *Chem. Abstr.* 39 (1945) 3786.
- 9 J. Meisenheimer und E. Hesse, *Chem. Ber.* 52 (1919) 1161.
- 10 F. Reverdin und P. Crépeux, *Chem. Ber.* 33 (1900) 2498. J. B. Cohen und H. D. Dakin, *J. Chem. Soc.* 79 (1901) 1111. S. Gabriel und A. Thieme, *Chem. Ber.* 52 (1919) 1079. G. Kyryacos und H. P. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3597. J. C. Howard, *Organic Synthesis* 35 (1955) 3. DeLos F. DeTar und J. C. Howard, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4393.
- 11 K. Pilgram und F. Korte, *Tetrahedron* 20 (1964) 177.
- 12 I. I. Levkoev, N. N. Sveshnikov, E. Z. Zulik und T. V. Krasnova, *J. Gen. Chem.* (englische Übersetzung) 27 (1957) 3138.
- 13 M. T. Bogart und R. W. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 1315.
- 14 K. Pilgram, D. D. Phillips und F. Korte, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1844. K. Brand und H. W. Leyerzapf, *Chem. Ber.* 70 (1937) 284.
- 15 H. E. Fierz, E. Schlittler und H. Waldmann, *Helv. Chim. Acta* 12 (1928) 663.
- 16 H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch und O. Steinfurt, *Chem. Ber.* 90 (1957) 841. G. F. D'Alelio, W. A. Febler und D. M. Feigl, *J. Macromol. Sci. - Chem.* A3 (1969) 941. V. Petrow, O. Stephenson und A. M. Wild, *J. Pharm. & Pharmacol.* 12 (1960) 648.
- 17 S. Morita und M. Sugahara, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 72 (1951) 621; *Chem. Abstr.* 46 (1952) 6039h. A. Courtin und K. Brenneisen, *Chimia* 26 (1972) 307.

Alfred Courtin

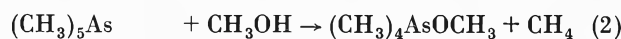
Farbstoff-Forschung SANDOZ AG, CH-4002 Basel

Tetramethylarsenverbindungen mit kovalenter Molekülstruktur*¹

Summary

The preparation and the properties of tetramethyl arsenic derivatives of some hydroxylamines [HONH₂, HONHCH₃, HON(CH₃)₂] and oximes [HON=CHCH₃, HON=C(CH₃)₂] are described. The IR-, Raman- and ¹H-NMR-spectra of these monomeric compounds prove a non-ionic trigonal bipyramidal molecular structure.

Alle bis vor kurzem bekannten Tetramethylarsonium-derivate der Zusammensetzung (CH₃)₄AsX – die formal durch Austausch einer Methylgruppe des Arsenpentamethyls gegen einen Rest X zu erhalten sind – weisen ein streng ionisches Strukturprinzip auf². Die Reihe der sehr seltenen Organyle des fünffach koordinierten Arsens mit kovalenter Struktur konnte nun durch das im Arbeitskreis von Schmidbaur³ synthetisierte Tetramethylmethoxyarsoran erweitert werden: die Verbindung kann durch Addition von Methanol an Trimethylmethylenarsoran nach Gleichung (1) dargestellt werden, sie ist aber auch durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Arsenpentamethyl und CH₃OH nach Gleichung (2) zugänglich.

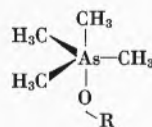


Der zweite, bei den Trialkylen des Aluminiums, Galliums und Indiums in mannigfaltiger Weise erprobte Reaktionsweg⁴ läßt sich auch im Falle des Arsenpentamethyls auf andere H-acide Reaktionspartner HX ausdehnen. Zwar resultierten bei den von uns durchgeführten Umsetzungen nach Gleichung (2) hauptsächlich ionisch gebaute Tetramethylarsoniumverbindungen, doch gelang auf diesem Wege auch die Synthese einiger neuer Produkte mit kovalenter Struktur. Hierzu gehören die Derivate von HONH₂, HONHCH₃ und HON(CH₃)₂ sowie diejenigen der einfachen Oxime HON=CHCH₃ bzw. HON=C(CH₃)₂. Die Umsetzungen wurden in Diäthyläther bei Temperaturen um 5 bis 10°C durchgeführt, wobei zur Vermeidung eventueller Folgereaktionen stets ein Überschuß von 2 bis 3% Pentamethyl angebracht ist. Nach beendeter Zugabe der aciden Komponente erwärmt man unter fortgesetztem Rühren auf Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel bei knapp 200 mmHg und reinigt die resultierenden Verbindungen durch Destillation oder Sublimation.

Die drei Tetramethylarsen-hydroxylamine sind bei Raumtemperatur farblose, etwas ölige Flüssigkeiten, die sich in Benzol, Toluol oder Äther gut lösen. Mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie CCl₄ oder CH₂Cl₂, tritt eine fast explosionsartige Zersetzung ein. Die

Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Wasser entspricht den Verhältnissen beim Methoxid (CH₃)₄AsOCH₃³. Auch die festen Oxime lassen sich ohne Zersetzung nur in einer Reinststickstoffatmosphäre handhaben, obgleich diese Verbindungen etwas beständiger sind als die oben erwähnten Produkte. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben ausnahmslos für alle Tetramethylarsenderivate das einfache Formelgewicht. In Tabelle 1 sind die wichtigsten physikalischen und einige analytische Daten zusammengestellt.

Der Nachweis des kovalenten Bauprinzips ist sowohl mit Hilfe der IR- und Raman-Spektren als auch ¹H-NMR-spektroskopisch durchzuführen. Für alle in Tabelle 1 genannten Verbindungen darf für die Arsen-Liganden eine trigonal-bipyramidale Anordnung postuliert werden:



Dieses Modell weist streng genommen die Symmetrie C_s (oder sogar nur C₁) auf, bei freier Drehbarkeit des –O–R-Rests kann (zumindest bei kleinen Gruppierungen R) von einer pseudo-C_{3v}-Symmetrie gesprochen werden. Nach der Theorie sind für das C₄AsO-Grundgerüst drei Arsen-Kohlenstoff- und eine Arsen-Sauerstoff-Valenzschwingung zu erwarten.

Für die AsC₃-Basisfläche werden die zugehörigen Valenzen relativ lagekonstant und unabhängig von der Art des Rests R zwischen 620 und 635 cm⁻¹ (ν_{as}AsC₃) bzw. zwischen 560 und 570 cm⁻¹ (ν_sAsC₃) beobachtet. Sie stimmen weitgehend mit den entsprechenden Vibrationen des Trimethylarsendimethoxids bei 640 und 570 cm⁻¹ überein, unterscheiden sich aber in ihrer Frequenzlage deutlich von den Valenzbewegungen des (CH₃)₄As⁺-Kations bei 655 cm⁻¹ (ν_{as}AsC₄ im IR + RE) und 593 cm⁻¹ (ν_sAsC₄ nur RE). Die Valenzschwingungen der beiden axialen Arsenliganden entsprechen den asymmetrischen AsC₂- oder AsO₂-Bewegungen des (CH₃)₅As oder des (CH₃)₃As(OCH₃)₂. Auf Grund der starken Kopplung der νAsC'- und νAsO-Teilschwingungen ist aber ein gegenüber den Vergleichssubstanzen vergrößerter Erwartungsbereich anzunehmen.

Die frequenzhöhere der beiden in Frage kommenden Banden tritt zwischen 520 und 540 cm⁻¹ auf und hat im wesentlichen As–C-Charakter. Da sie im Raman-Spektrum stets nur einen Depolarisationsgrad von etwa 0,5 aufzuweisen hat, darf sie durchaus als ν_{as}OAsC' be-

* Eingegangen am 5. Mai 1975.

Tabelle 1. Physikalische und analytische Daten

Verbindung	Fp (°C)	Kp [Sublim.] (°C/mmHg)	Analysenwerte gef. (ber.) in %		
			C	H	N
(CH ₃) ₄ AsONH ₂	–	61 bis 63/5	28,25 (28,75)	8,09 (8,45)	8,28 (8,38)
(CH ₃) ₄ AsONHCH ₃	–	70 bis 71/10	33,0 (33,16)	8,45 (8,90)	7,33 (7,73)
(CH ₃) ₄ AsON(CH ₃) ₂	–	60 bis 62/10	36,0 (36,93)	9,08 (9,30)	6,98 (7,18)
(CH ₃) ₄ AsON=CHCH ₃	86 bis 90 (Zers.)	[40 bis 45/10 ⁻⁴]	36,94 (37,32)	8,27 (8,35)	7,08 (7,25)
(CH ₃) ₄ AsON=C(CH ₃) ₂	76 bis 78	[45 bis 50/10 ⁻¹]	40,2 (40,58)	8,80 (8,76)	6,66 (6,76)

zeichnet werden. Die zugehörige symmetrische Bewegung, der ein höherer As–O-Anteil zukommt, wird als einzige Valenzschwingung des C₄AsO-Grundgerüsts in ihrer Frequenzlage stark von der Art des Rests R beeinflusst: mit zunehmender Masse dieses Rests geht eine deutliche Frequenzabnahme der ν_s OAsC' parallel.

In Tabelle 2 sind die Valenzfrequenzen des C₄AsO-Grundgerüsts sowie die Frequenzwerte der –O–R-Schwingungen zusammengestellt.

Bei Raumtemperatur ist ¹H-NMR-spektroskopisch die Verteilung der vier arsenständigen Methylgruppen auf drei äquatoriale und eine axiale Position nicht nachweisbar, da rasche Ligandenwechsel⁶ eine Äquivalenz dieser CH₃-Gruppen vortäuschen. Es ist also neben der Protonen-Resonanzsignalen des vierten Liganden (–ONR₂ oder –ON=CR₂) jeweils nur ein scharfes Singulettsignal der As–CH₃-Gruppen zu beobachten. Erst bei Temperaturen zwischen –70 und –100°C tritt

Tabelle 2. Wichtige schwingungsspektroskopische Daten

Verbindung		ν_{as} AsC ₃	ν_s AsC ₃	ν_{as} OAsC' (XAsX)	ν_s OAsC' (XAsX)	ν O–R
(CH ₃) ₅ As ^{1,3}	IR	582	ia	458	ia	–
	RE	580	532	ν	418	–
(CH ₃) ₄ As ^{1,5}	IR	655	ia	–	–	–
	RE	652	593	–	–	–
(CH ₃) ₃ As(OCH ₃) ₂ ^{1,5}	IR	640	ia	480	ia	1065, ia
	RE	639	570	ν	457	(1068), 1047
(CH ₃) ₄ AsOCH ₃ ^{1,3}	IR	625	560	525	385	1068
	RE	628	562	526	384	1071
(CH ₃) ₄ AsONH ₂	IR	622	560	522	426	882
	RE	626	562	525	426	885
(CH ₃) ₄ AsONHCH ₃	IR	622	563	521	385	836
	RE	626	567	526	386	840
(CH ₃) ₄ AsON(CH ₃) ₂	IR	621	567	535	349	823
	RE	625	565	538	352	823
(CH ₃) ₄ AsON=C(CH ₃) ₂	IR	633	565	542	?	818
	RE	636	566	546	330 ?	825

Alle Angaben in cm⁻¹, bei den As–C-Schwingungen handelt es sich stets um starke bis sehr starke IR-Absorptionen bzw. Raman-Linien.

Tabelle 3. Werte der chemischen Verschiebungen δ in [ppm], bei etwa 30°C

Verbindung	δ CH ₃ (As)	δ CH ₃ (N bzw. C)	δ H (N bzw. C)
(CH ₃) ₄ AsONHCH ₃	0,83, s	2,2, s	3,97, s
(CH ₃) ₄ AsON(CH ₃) ₂	1,00, s	2,10, s	–
(CH ₃) ₄ AsON=CHCH ₃	0,82, s	1,35, d	6,26, q
		1,30, d	6,92, q
(CH ₃) ₄ AsON=C(CH ₃) ₂	0,78, s	1,35, s	–
		1,45, s	–

Die Kopplungskonstante *J* beträgt im Falle der Oxime 5 + 6 Hz. s = Singlett, d = Doublett und q = Quartett. Als Lösungsmittel diente stets D₈-Toluol

[wie beim $(\text{CH}_3)_4\text{AsOCH}_3^3$] die Aufspaltung dieser Linien in zwei Signale mit dem für die postulierte Struktur geforderten Intensitätsverhältnis von 3 : 1 in Erscheinung. Die Größe der Aufspaltung stimmt für die beiden bislang vermessenen Verbindungen $(\text{CH}_3)_4\text{AsONHCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_4\text{AsON}=\text{CHCH}_3$ mit den Angaben aus Lit. 3 sehr gut überein, sie entspricht weitgehend den Meßergebnissen der homologen Tetramethylantimonverbindungen⁷.

Die Raumtemperatur-NMR-Spektren der beiden Oxime zeigen außerdem die Existenz zweier *syn*-, *anti*-Isomere, was z. B. beim $(\text{CH}_3)_4\text{AsON}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ am Auftreten zweier $=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -Quartetts und zweier $=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -Doubletts (Intensitätsverhältnis 3,5 : 5,5) zu erkennen ist. Die in Tabelle 3 enthaltenen Meßwerte wurden mit einem Kernresonanzgerät Varian T60 bei etwa 30°C erhalten. Alle Signale sind im Vergleich zum extern verwendeten TMS nach niedrigeren Feldstärken hin verschoben.

Tabelle 3 siehe Blatt 1

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur für sein reges Interesse an diesen Untersuchungen und seine Diskussionsbeiträge, der Deut-

schen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie gilt unser Dank für die großzügigen Unterstützungen.

Literatur

- 1 R. Ott, Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 2 G. O. Doak und L. D. Freedman, *Organometallic compounds of arsenic, antimony and bismuth*, Wiley & Sons, New York 1970.
- 3 H. Schmidbaur und W. Richter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 204, K.-H. Mitschke und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 106 (1973) 3645.
- 4 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.* 49 (1973) 257.
- 5 E. Maslowsky, Jr., *J. Organometal. Chem.* 70 (1974) 153.
- 6 H. Schmidbaur, W. Bucher und F. H. Köhler, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 6208; K. Seppelt, *Chemie in unserer Zeit* 9 (1975) 10.
- 7 B. Eberwein, Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.

R. Ott, J. Weidlein *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55,

und K.-H. Mitschke

Bayer AG, Leverkusen

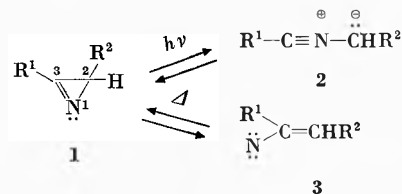
* Anfragen sind an den zweitgenannten Autor (J.W.) zu richten.

Bortrifluorid-katalysierte Umsetzung von 2H-Azirinen und Vinylaziden mit Nitrilen *

Summary

The reaction of 2H-azirines or vinyl azides with nitriles in the presence of boron trifluoride etherate, to yield the corresponding imidazoles (see table), is described.

2H-Azirine **1** gehen bei photochemischer oder thermischer Anregung unterschiedliche monomolekulare Reaktionen ein. Photochemisch wird dabei die C(2),C(3)-Bindung (reversibel²) unter Bildung von Nitrilyliden **2** gespalten, die mit Dipolarophilen abgefangen werden können^{3,4}. Thermisch erfolgt bei Temperaturen von etwa 250° hingegen die (reversible^{1,5}) Spaltung der N(1),C(2)-Bindung unter Bildung der Vinylnitrene **3**,



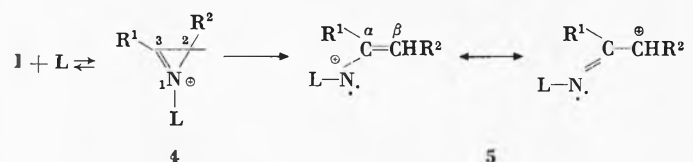
die bei $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ intramolekular durch C,H-Insertion zu Indolen weiter reagieren^{5,6}.

Die thermische Reaktion von **1** sollte durch Lewisäuren (L) stark gefördert werden, da aus den sich bildenden

* Eingegangen am 12. Mai 1975.

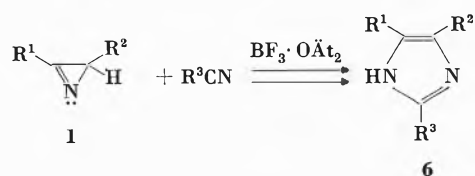
Aziriniumionen **4**⁷ durch Ringöffnung Vinylnitreniumionen **5** (= 1-Aza-allylkationen) resultieren, in denen die π -Elektronen ein stark bindendes Molekülorbital besetzen. Diese mit der Cyclopropyl-Allylkationen-Umlagerung⁸ vergleichbare Reaktion [in **4** positive Ladung auf C(3)] wurde in einigen Fällen schon bei protonierten 2H-Azirinen ($\text{L} = \text{H}$) beobachtet^{9,10}.

Wir fanden, daß man in meist einheitlicher Reaktion Imidazole **6** erhält, wenn man 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**1a** = **1**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) oder 2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin (**1b** = **1**; $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$) mit Nitrilen als Reaktionspartner und Lösungsmittel in Gegenwart von



zwei Moläquivalenten Bortrifluorid-äthylätherat bei 0 bis 40° umgesetzt. Die bisher auf diese Weise hergestellten Imidazole **6** sind in der Tabelle aufgeführt. Während die Umsetzung von **1a** mit Cyanessigsäureäthylester zum erwarteten 2-Äthoxycarbonylmethyl-4,5-diphenylimidazol (**6f**) führte, ließ sich Cyanameisensäureäthylester

Tabelle: Umsetzung von 2H-Azirinen 1 mit Nitrilen in Gegenwart von Bortrifluorid



2H-Azirin 1	Nitril ^a	Temperatur ^b	Imidazol 6 (Ausbeute) ^c	Smp. (Smp.; Literatur)
R ¹ = R ² = C ₆ H ₅ 1a	R ³ = CH ₃	0°	6a (71%)	241,5 bis 242,5° (243,0°; ¹¹)
1a	C ₆ H ₅ CH ₂	0°	6b (79%)	245,0 bis 246,0° (247,0 bis 248,0°; ¹²)
1a	C ₆ H ₅	0°	6c (82%)	274,5 bis 275,0° ^d (274,0°; ¹³)
1a	<i>t</i> -C ₄ H ₉	20°	6d (42%)	202,0 bis 202,5°
1a	CH ₃ (CH ₂) ₉	0°	6e (49%)	141,0 bis 144,0°
1a	C ₆ H ₅ OOCCH ₂	0°	6f (31%)	147,5 bis 149,0°
1a	NC(CH ₂) ₄	0°	6g (34%)	159,5 bis 160,5°
R ¹ = C ₆ H ₅ , R ² = CH ₃ 1b	C ₆ H ₅	40° ^e	6h (16%)	213,5 bis 214,0° (215,0°; ¹⁴)

a) In der Regel wurden auf 1 mmol 1 25 ml Nitril eingesetzt. Die Nitrilmenge kann auf 4 mmol herabgesetzt werden, wenn Nitrobenzol als Lösungsmittel verwendet wird.

b) Die Reaktionszeiten betragen 2 bis 4 Std.

c) Die Ausbeuten beziehen sich auf umkristallisierte, analysenreine Imidazole 6. Eine Optimierung der Ausbeuten wurde nicht durchgeführt.

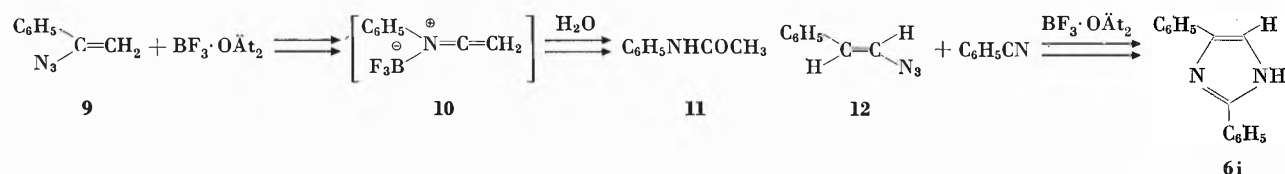
d) Der Mischschmelzpunkt von 6c mit authentischem Lophin (Fluka AG) zeigte keine Depression.

e) Bei dieser Umsetzung entstehen Nebenprodukte, deren Struktur noch nicht aufgeklärt wurde.

mit 1a unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht umsetzen. Als Reaktionsprodukt isolierte man in diesem Fall Tetraphenylpyrazin¹⁵, wahrscheinlich durch Reaktion von 1a mit 5 (R¹ = R² = C₆H₅, L = BF₃) und anschließende Dehydrierung des intermediär gebildeten Dihydropyrazins entstanden (vgl.¹⁰). Auch der Versuch der Umsetzung von 3-Cyanopyridin mit 1a in Gegenwart von 4 Moläquivalenten BF₃-Komplex ergab nur Tetraphenylpyrazin. Daß die Bildung der Imidazole 6a bis h via Addition der antizipierten Vinylnitreniumionen 5 an die Nitrile erfolgt¹⁶, ergibt sich aus der Umsetzung entsprechender Vinylazide mit Nitrilen, die unter identischen Reaktionsbedingungen unter Stickstoffentwicklung die gleichen Imidazole in nahezu gleicher Ausbeute liefern. So erhielt man 6a bzw. 6h sowohl bei der Reaktion von 1a bzw. 1b als auch bei der Reaktion von (Z)-Azidostilben (7) bzw. (Z)-1-Azido-1-phenyl-propen (8) mit Acetonitril bzw. Benzotrifluorid. Die

Reaktion der im Vergleich zu den entsprechenden 2H-Azirinen in der Regel leichter zugänglichen Vinylazide^{1, 17} mit Nitrilen in Gegenwart von Bortrifluorid-äthylätherat bietet somit einen weiteren Zugang zu Imidazolen.

Ließ man α -Azidostyrol (9) [oder 3-Phenyl-2H-azirin (1; R¹ = C₆H₅, R² = H)] in Benzotrifluorid in Gegenwart von Bortrifluorid-äthylätherat reagieren, so erhielt man nach Aufarbeitung nicht das erwartete 2,4(5)-Diphenylimidazol (6i), sondern in 86% Ausbeute Acetanilid (11), was zeigt, das sich in diesem Fall das Vinylnitreniumion 5 (R¹ = C₆H₅, R² = H, L = BF₃) unter [1,2]-Wanderung des Phenylrestes in den Keteniminkomplex 10 umgelagert haben muß (vgl. hierzu auch¹⁸). Offenbar bedarf es des Konjugationseffektes einer Phenylgruppe oder wenigstens des induktiven Effektes einer Alkylgruppe an C(β), damit Vinylnitreniumionen vom Typ 5 stabil genug sind, um in bimolekularer Reaktion mit Nitrilen zu Imidazolen zu reagieren. Dies wird bestätigt



durch die Umsetzung von (E)- β -Azidostyrol (12) mit Benzonitril und Bortrifluorid-äthyl-ätherat bei 60°, welche 6i (Smp. 166 bis 168°; 168,0°,¹⁹) in 33% Ausbeute lieferte.

Es sei erwähnt, daß die Bildung von Hydroxy-imidazolium-perchloraten schon bei der Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin mit Aceto- und Propionitril in Gegenwart von Perchlorsäure beobachtet wurde⁹. Auch die Reaktion von Aziridin-perchloraten mit Nitrilen zu Imidazolium-perchloraten ist beschrieben worden²⁰.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F. W. Fowler, *Advances in Heterocyclic Chemistry* 13 (1971) 45.
- 2 W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1679.
- 3 P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georganakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N. S. Narasimham, H. J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Pure & Appl. Chem.* 33 (1973) 339; P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Übelhart und H. Schmid, P. Schönholzer und W. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- 4 A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff und S. I. Wetmore Jr., *Pure & Appl. Chem.* 33 (1973) 269.
- 5 K. Isomura, S. Kobayashi und H. Taniguchi, *Tetrahedron Letters* 1968, 3499.
- 6 J. H. Bowie und B. Nussey, *Chem. Commun.* 1970, 1565; R. Selvarajan und J. H. Boyer, *J. Heterocyclic Chem.* 9 (1972) 87.
- 7 Die Verbindungen des Typs 4 und 5 werden im folgenden nur als kationische Spezies betrachtet, auch wenn sie zwitterionischen Charakter besitzen sollten.
- 8 P. v. R. Schleyer, W. F. Sliwinski, G. W. van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust und K. Fellenberger, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 125 und dort zitierte Literatur.
- 9 N. J. Leonhard und B. Zwanenburg, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 4456.
- 10 M. Rens und L. Ghosez, *Tetrahedron Letters* 1970, 3765; vgl. auch P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet und L. Ghosez, *Tetrahedron* 30 (1974) 3737.
- 11 D. Davidson, M. Weiß und M. Jelling, *J. Org. Chem.* 2 (1937) 319.
- 12 H. Schubert, W. v. Berg und H. Andrá, *Wiss. Z. Martin-Luther-Universität (Halle-Wittenberg) Math.-Nat. XI* (1962) 603.
- 13 E. Waser und A. Gratsos, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 944.
- 14 F. Kunczell, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 34 (1901) 637.
- 15 D. Davidson, M. Weiß und M. Jelling, *J. Org. Chem.* 2 (1937) 328.
- 16 Wahrscheinlich wird die Bildung der Imidazole durch eine Art Ritter-Reaktion (vgl. L. I. Krimen und D. J. Cota, *Organic Reactions*, Vol. 17 (1969) 213) von 5 mit den Nitrilen, gefolgt vom Ringschluß, eingeleitet.
- 17 G. Smolinsky und C. A. Pryde in S. Patai *The Chemistry of the Azido Group*, Interscience Publ., New York 1971, S. 555.
- 18 A. Hassner, E. S. Ferdinandi und R. J. Isbister, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1672.
- 19 P. G. Haines und E. C. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2795.
- 20 N. J. Leonard, D. B. Dixon und R. Keenan, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 3488.

Heinz Bader und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université
Pérolles, CH-1700 Fribourg

Comparison of X-ray Evidence of Marine Manganese Nodules and Non-marine Manganese Ore Deposits*

Summary

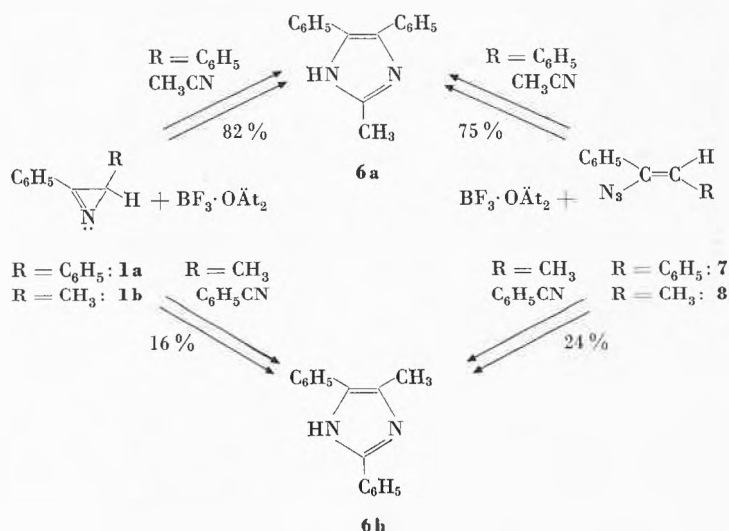
X-ray diffraction evidence of manganese nodules confirm earlier reports on the presence of more or less finely divided buserite (10 Å phase), birnessite (7 Å phase), and random stacked birnessite. The iron bearing phase is most probably ferrihydrite, i.e. "amorphous" FeOOH. Non-marine manganese ores of similar composition except for iron, hitherto accepted as a defined mineral species "todorokite", are buserite partly dehydrated to birnessite and partly reduced to manganite γ -MnOOH.

* Received may 13, 1975.

1 Introduction

A lot of X-ray data of marine manganese nodules on the one hand and of continental manganese ores on the other hand have been published. While some investigators did not present any evidence at all (e.g. G. Gattow and O. Glemser¹, R. Schweisfurth²), others have put forward d value tables (e.g. F. T. Manheim³).

As we do not consider d values alone sufficient for characterisation of these poorly crystalline materials, we feel the urgent necessity to produce original densito-



meter traces of such X-ray powder patterns. We have collected in the past ten years a series of typical specimens and would like to present the X-ray evidence.

2 Experimental

A focusing Guinier-de Wolf camera with quartz monochromator and FeK_α or MoK_α radiation were used. The major part of the samples showed such poor crystallinity that the X-ray pattern had to be compressed by the shorter MoK_α radiation in order to get a better signal: noise ratio.

3 Samples

Through courtesy of Professor K. Wedepohl (Göttingen) specimens similar to those of Gattow and Glemser¹ could be investigated: DWBD-1, Albatros 4660, MP 25 F-I, and DWHD 16. Four nodules from the Carlsberg Ridge area in the Indian Ocean were kindly provided by Professor S.O. Agrell (Cambridge). Deepsea Ventures Inc. have sold us nodules from the Blake Plateau. A recent encrustation from the East Sea (South of Gotland, at the Hoburgbank), initially from Dr. F.T. Manheim, and an Atlantic drilling core sample (Leg II, Station 9A, Barrel 5, Section 2, sampled at about 72 cm, 23rd November 1970, Deep Sea Drilling Project) were also kindly provided by Professor K. Wedepohl. Dr. W. Schellmann (Hannover) provided nonmarine manganese ores from Greece, Java and Borneo.

4 Results

Fig. 1 shows densitometer curves of the kind of nodules which were at the time considered to be $\gamma\text{-MnO}_2$ (nsutite), or $\gamma\text{-MnO}_2$ + cryptomelane¹. The patterns are extremely poor; the two predominant lines at 2,46 Å and 1,42 Å represent octahedral Mn-Mn distances common to almost all Mn-O compounds (cf. similar Fe-Fe distances in synthetic ferrihydrite, i.e. «amorphous» FeOOH^4). Other reflections occur near 10 Å, near 5 Å, and in the Albatros nodule also near 7 Å. Although these few reflections could be accommodated with $\gamma\text{-MnO}_2$ or $\gamma\text{-MnO}_2$ + cryptomelane¹, it seems pretty clear in this context that the samples should rather be seen as mixtures of the 10 Å and the 7 Å phase of Feitknecht and Marti^{5, 6} and Buser and Grütter⁷⁻¹⁰ which we call buserite and birnessite, respectively*. The asymmetric profile of the 2,46 Å is then explainable on the grounds of very weak pyramid reflections of birnessite. The Carlsberg Ridge nodules produce yet poorer X-ray patterns (fig. 2). Two sharp reflections can be attributed

* It should perhaps be pointed out that in a material of such extremely small crystallites the lattice concept becomes meaningless. Most Mn-O compounds have X-ray lines at 2,46 Å and 1,42 Å. Together with our synthetic experiments^{9, 10} we may however use this concept here, although we feel that we are stretching it to its limits.

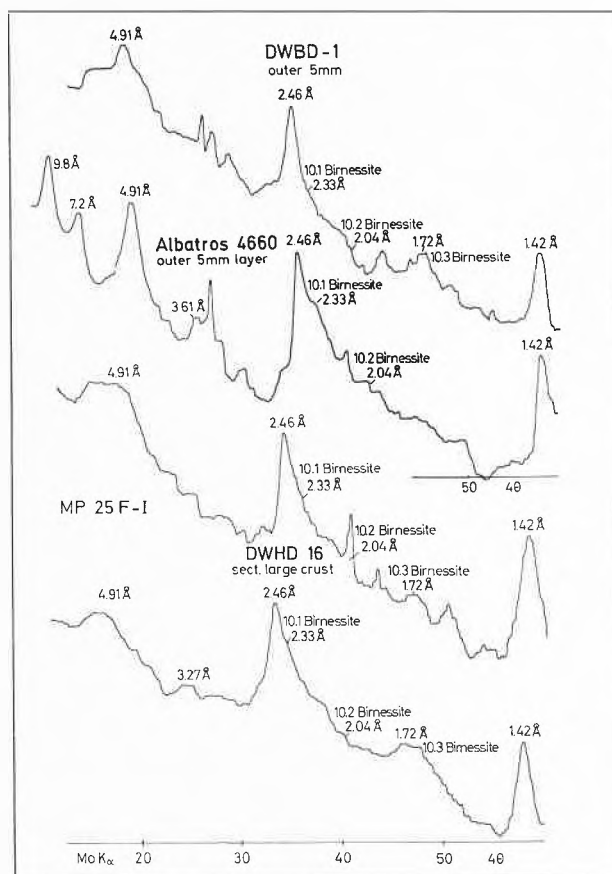


Fig. 1. Densitometer traces of the MoK_α Guinier patterns of (from top): DWBD-1 outer 5 mm, Albatros 4660 outer 5 mm, MP 25 F-I, DWHD sect. large crust

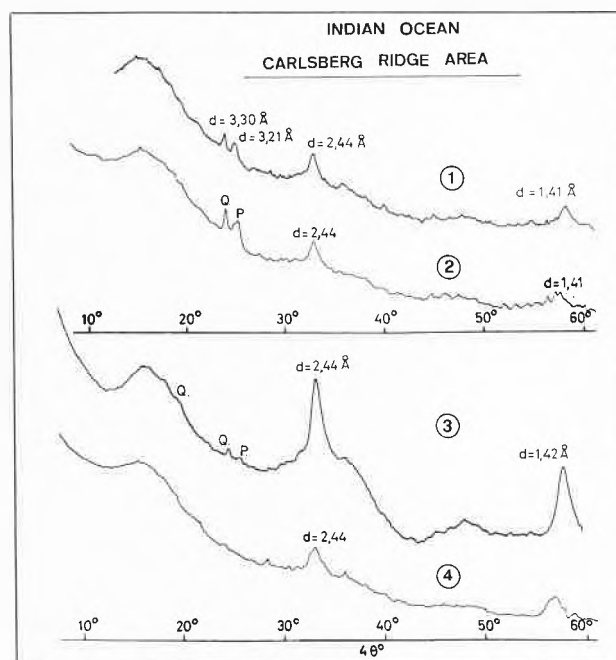


Fig. 2. Densitometer traces of the MoK_α Guinier patterns of Carlsberg Ridge nodules. Q = quartz, P = phillipsite

to phillipsite, a zeolite often found in nodules, and to α - SiO_2 . At 2,44 Å and 1,42 Å the two prism reflections 10.0 and 11.0 of random stacked (turbostratic) birnessite appear.

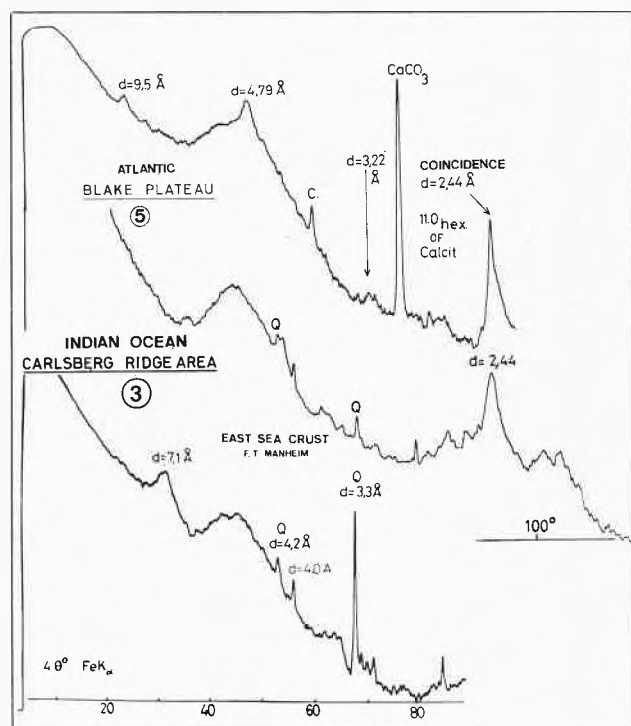


Fig. 3. Densitometer trace of a representative FeK_α Guinier pattern of a Blake Plateau nodule (top). Carlsberg Ridge nodule No.3 is shown underneath for comparison. Bottom: Encrustation from the East Sea (F.T.Manheim). Q = quartz, C = calcite

Fig. 3 shows on top a representative densitometer trace of patterns found with the Blake Plateau nodules. Calcite occurs here throughout the entire nodule. Diagnostic lines of buserite appear very weakly at about 10 Å, 4,8 Å and 3,2 Å. For comparison this pattern is shown together with one of a Carlsberg Ridge nodule and another from an East Sea encrustation. All X-ray diagrams of fig.3 were taken with FeK_α radiation. The East Sea encrustation differs from the Blake Plateau nodules in the X-ray pattern by the missing 10 Å reflection. Instead the 7 Å line of birnessite appears. The MoK_α equivalent of this pattern is mounted in fig.5; it shows that in this particular case the FeK_α diagram happens to be more instructive.

The non-marine manganese deposits differ distinctly from the nodules; their particle size and crystalline order is better. Fig.4 shows three patterns with the lines of buserite amidst those of calcite and quartz admixtures. In the third sample of fig.4 yet another phase can be detected: manganite γ - MnOOH . Moreover the presence of small amounts of birnessite seems very probable. We

have shown earlier on synthetic birnessite that a mild reduction leads to pseudomorphs of extremely thin γ - MnOOH needles which are likely to be overlooked in a routine inspection of X-ray patterns¹⁰. Gloria M. Faulring has in fact shown already long before us that this kind of ore contains as a rule considerable amounts of γ - MnOOH as perfectly oriented, very thin needles¹¹. The name "todorokite" was however maintained, though it seems pretty obvious that the material is a mixture of varying amounts of i) buserite, ii) its dehydration product birnessite, and iii) the reduction product manganite.

Electron micrographs (fig.6) are yet more striking evidence for that conclusion.

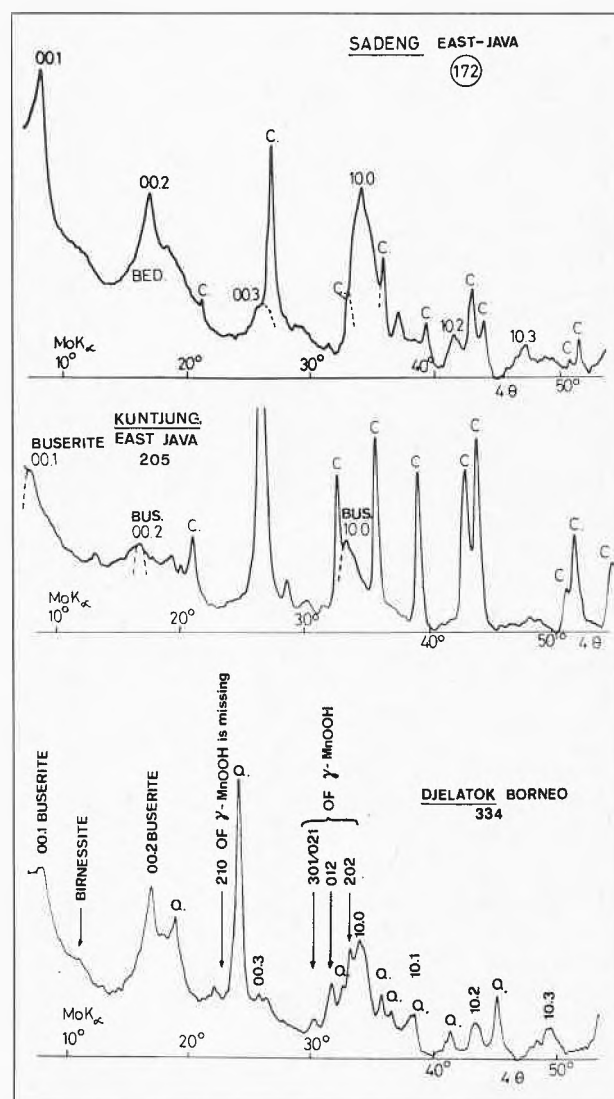


Fig. 4. Densitometer curves of MoK_α Guinier patterns of non-marine Mn ores. From top: No.172, Sadeng (East Java); No.205, Kuntjung (East Java); No.334, Djelatok (Borneo). Q = quartz, C = calcite, Bed. = Bedacryl from sample mount. - Mind the difficulty in detecting the γ - MnOOH due to the many coincidences. The 210 reflection of γ - MnOOH is affected in height by the crystallite size

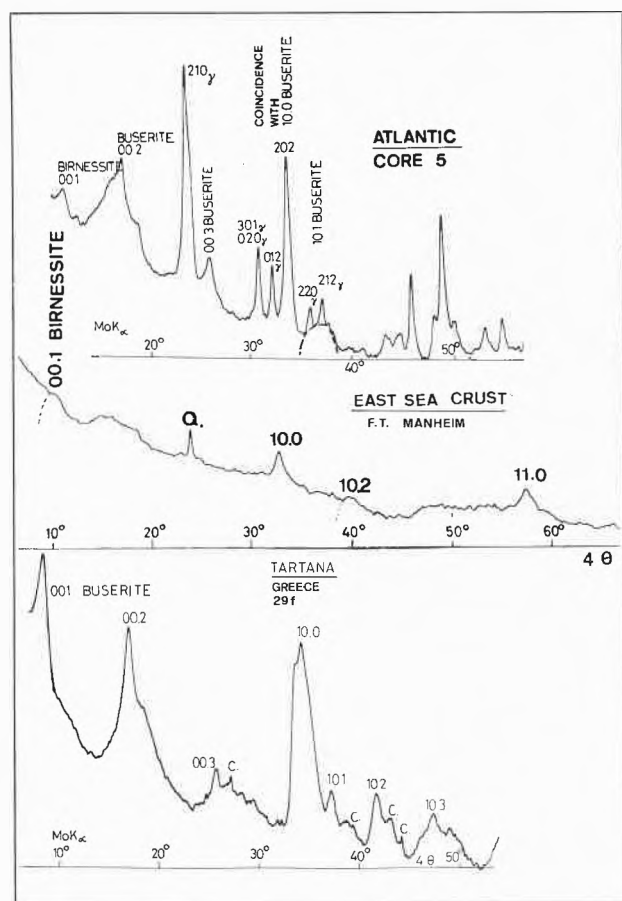


Fig. 5. Densitometer curves of $\text{MoK}\alpha$ Guinier patterns of (from top): Atlantic drilling core; East Sea encrustation; Mn ore No. 29f from Tartana (Greece). - Q = quartz, C = calcite. - The indexed lines marked "γ" refer to γ - MnOOH

The Atlantic drilling core on top of fig. 5 is another example for the decomposition of buserite to birnessite and manganite. All three phases are present in this case.

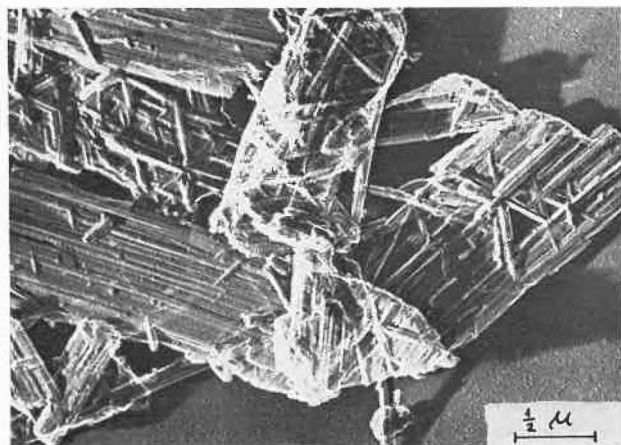


Fig. 6. Representative electron micrograph for Kuntjung Mn ore. Replica, Cr shadowed. Initial platelets of buserite decompose gradually to rafts of very thin γ - MnOOH needles; cf. fig. 6b in ref. 10

It is likely that due to coincidences the γ - MnOOH escapes to the detection unless there is enough material of sufficient crystallite size to show in the 210 reflection.

5 Conclusion

X-ray and electron microscopy evidence collected during the past decade leads to the conclusion that the important mineral species in manganese nodules are buserite and random stacked birnessite. Some non-marine manganese ores are much more crystalline and prove to be buserite, birnessite and manganite in varying percentage. From chemical analyses it is known that manganese nodules contain considerable amounts of iron oxide hydroxide. As this does not show in X-ray patterns we may assume that iron is present in the form of ferrihydrite, i.e. "amorphous" FeOOH ^{12, 13, 14}.

Acknowledgements

Authors are indebted to Professor K. Wedepohl, Dr. W. Schellmann, and Deepsea Ventures Inc. for samples. They are also grateful to Miss E. Ettinger and Mr. W. Fahrer for technical assistance, and to the Swiss National Fund for financial support.

Literature

- 1 G. Gattow and O. Glemser, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 121.
- 2 R. Schweisfurth, *Naturwiss.* 58 (1971) 344.
- 3 F. T. Manheim, *University of Rhode Island Occas. Publ.* 3 (1965) 217.
- 4 W. Feitknecht, R. Giovanoli, W. Michaelis and M. Müller, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2847.
- 5 W. Marti, PhD Thesis, Berne 1944.
- 6 W. Feitknecht and W. Marti, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 129 und 149.
- 7 A. Grütter and W. Buser, *Chimia* 11 (1952) 132.
- 8 W. Buser and A. Grütter, *Schweiz. miner.-petrogr. Mitt.* 36 (1956) 49.
- 9 R. Giovanoli, E. Stähli and W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 209 and 453.
- 10 R. Giovanoli, W. Feitknecht and F. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1112.
- 11 Gloria M. Faulring, *Adv. X-Ray Anal.* 5 (1962) 117.
- 12 F. V. Chukhrov, B. B. Zvyagin, L. P. Ermilova and A. I. Gorshkov, *Proc. Int. Clay Conf. Madrid 1972*, I, 397.
- 13 S. Okamoto, H. Sekizawa and S. I. Okamoto, *Reactivity of Solids*, Chapman & Hall, London 1972, p. 341 (Proc. 7th I.S.R.S. Bristol 1972).
- 14 U. Schwertmann and W. R. Fischer, *Geoderma* 10 (1973) 237.

Rudolf Giovanoli* and Peter Bürki

Laboratory of Electron Microscopy
Institute of Inorganic Chemistry of the University of Berne
3 Freiestrasse
P. O. B. 140
CH-3000 Berne 9

* To whom correspondence should be addressed.

Vortragsreferate

Berner Chemische Gesellschaft

11. Dezember 1974

Ernesto Carafoli (Laboratorium für Biochemie, ETH, Universitätsstraße 16, 8006 Zürich)

The Ca^{2+} Transport System of the Mitochondrial Membrane: Molecular Components and Reconstitution Attempts

The uptake of Ca^{2+} is a property common to mitochondria from most eucaryotic cells. The uptake is an energy-linked process, which can be supported by either the oxidation of respiratory substrates, or by the hydrolysis of added ATP. In the first case, the process is inhibited by respiratory inhibitors, and not by the inhibition of phosphorylation (and of ATP hydrolysis) oligomycin. In the second, by oligomycin and not by respiratory inhibitors. In both cases, the process is abolished by uncouplers of oxidative phosphorylation (which prevent the conservation of energy). Rather recently, it has also been found that the uptake of Ca^{2+} can be specifically and completely inhibited by low concentrations of lanthanides or of the histochemical stain ruthenium red. In the general scheme of Figure 1, which summarizes

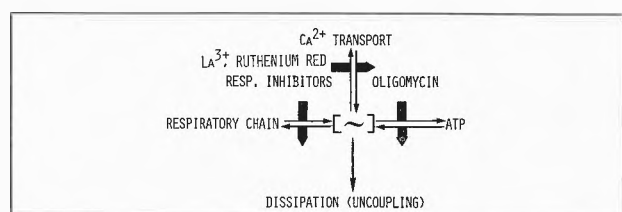


Fig. 1. Ca^{2+} transport and energy transformations in mitochondria

and rationalizes these findings, the nature of the [~] which drives the transport of Ca^{2+} is not specified. It is rather probable, however, that the driving force for the transport of Ca^{2+} into the intramitochondrial space is the membrane potential maintained by respiration. This is suggested by experiments in which the distribution of Ca^{2+} between mitochondria and medium has been compared to that of Rb^+ in the presence of valinomycin (the latter is known to be determined by the membrane potential).

Table 1. Characteristics of Ca^{2+} transport in mitochondria

Total capacity	150 nmoles Ca^{2+} /mg protein (no Pi) 2 μmoles Ca^{2+} /mg protein (+ Pi)
Affinity	K_m , less than 10 μM
Rate of uptake	6–10 nmoles Ca^{2+} /mg protein/sec
Inhibition	by μM La^{3+} and ruthenium red

Some other properties of the Ca^{2+} transport process are summarized in Table 1. The total capacity of the system increases several fold in the presence of phosphate. The increase, however, is only apparent, since phosphate precipitates inside the mitochondria as an insoluble Ca^{2+} salt, thus removing most of the Ca^{2+} from solution. The free Ca^{2+} concentration within the mitochondria is thus not increased. One question which has not been solved is whether Ca^{2+} taken up in the absence of permeant anions is free in the matrix space, or bound to specific sites on the inner side of the inner membrane. The second possibility is indicated by EPR experiments in which the paramagnetic divalent cation Mn^{2+} has been used as an analogue of Ca^{2+} . The affinity of the energy-linked transport system for Ca^{2+} is a very important parameter; since a variety of reactions in the cytosol are regulated by Ca^{2+} in the μM concentration range, the possibility of a

role of mitochondria in these reactions depends on their ability to take up Ca^{2+} optimally from external concentrations around 1 μM . Evidence coming from different experimental approaches has indeed established that the K_m of the energy-linked system for Ca^{2+} is lower than 10 μM . Also important is the rate of Ca^{2+} uptake by mitochondria. Only indirect estimates have been made so far, indicating a value between 6 and 10 nmoles of Ca^{2+} per mg of mitochondrial protein per sec.

Recent research has tried to identify the components of the Ca^{2+} transport system, and most of the emphasis has been directed towards the isolation of a Ca^{2+} carrier. Several characteristics of the transport process (saturation kinetics, competitive inhibition by Sr^{2+} , absence of the transport from some mitochondrial types) indeed indicate the presence of a carrier. The inhibition of the transport by ruthenium red, a dye supposedly specific for mucopolisaccharides, has suggested the possibility that the Ca^{2+} carrier may be a carbohydrate-containing component. Several glycoproteins able to bind Ca^{2+} have indeed been isolated from mitochondria in the last two or three years. One of them has been extensively purified, and shown to contain high affinity Ca^{2+} binding sites, which are inhibited by La^{3+} and ruthenium red. Experiments with artificial lipid membranes suggests that this glycoprotein may be a superficial Ca^{2+} receptor, operating in series with a transmembrane Ca^{2+} carrier. The presence of low molecular weight lipid components having Ca^{2+} -ionophoric activity has also been reported in, and isolated from, mitochondrial membranes.

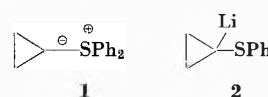
Summarized by the author

14. Mai 1975

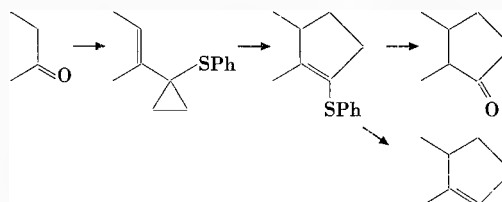
Barry M. Trost (The University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706, USA)

Innovations in Organic Synthesis

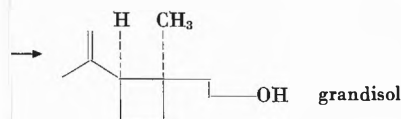
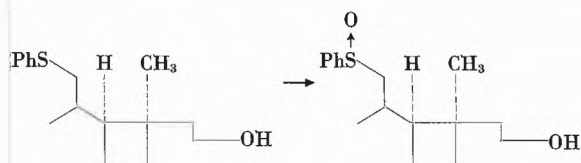
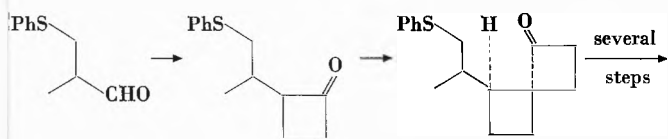
The utility of small strained rings as new reagents in the synthesis of natural products is explored with diphenylsulfoniumcyclopropylidene **1** and 1-lithiocyclopropylphenyl sulfide **2**. A new cyclopentanone and cyclopentene annelation based on **2** complements an earlier procedure



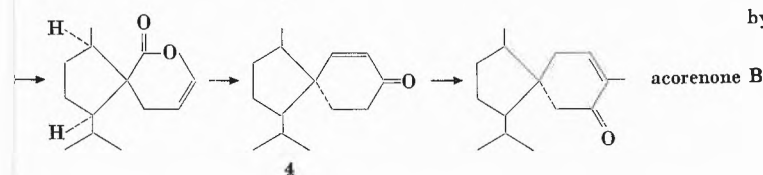
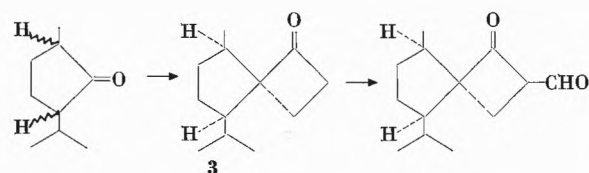
developed based on **1**. A synthesis of grandisol, a constituent of the sex pheromone of the boll weevil, illustrates the stereoselective creation of acyclic geometry based upon the stereoselective formation of



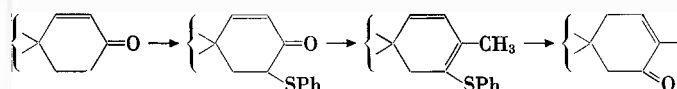
cyclobutanones with **2**. This synthesis also illustrates the use of the syn elimination of sulfoxides for the synthesis of isolated double bonds.



Expansion of the four-membered ring to larger rings provides a stereocontrolled approach to spirosesquiterpenes.

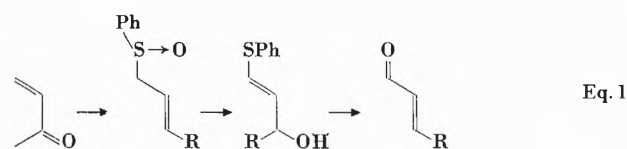


For example, spiroannulation of 2-methyl-5-isopropylcyclopentanone gives a single cyclobutanone **3** which can be cleaved by a fragmentation of the small ring initiated by formylation. By standard methods the cyclohexenone **4** is available from the enol lactone. Completion of the synthesis of acorenone B requires an alkylative carbonyl transposition. This transformation was achieved by sulfenylation, addition of methyl lithium, dehydration, and hydrolysis.

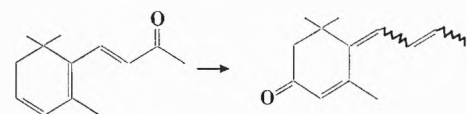


This method of carbonyl transposition is general and has also been applied to the transposition of the carbonyl groups of carboxylic esters.

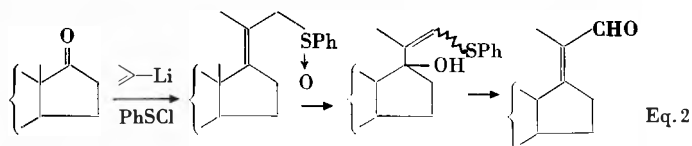
A 1,3-carbonyl transposition is effected by combining the sulfenylation of carbanions with allylic sulfenate-sulfoxide rearrangement as illustrated in eq. 1. Conversion of dehydro-β-ionone into a key



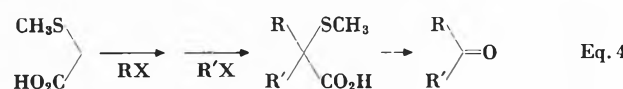
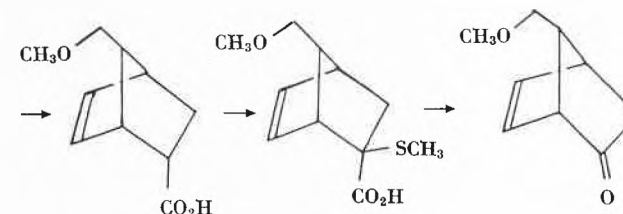
flavoring compound of tobacco is accomplished with this sequence.



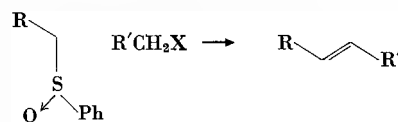
An intermolecular version serves as a directed aldol condensation as illustrated below (eq. 2).



Sulfenylation of carboxylic acids followed by oxidative decarboxylation provides a useful degradation of carboxylic acids. In this way, acrylic acid was used as a ketene equivalent (eq. 3) and methylthio-



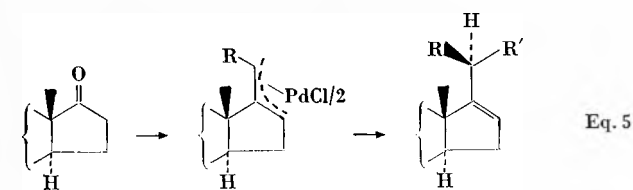
acetic acid was used as a carbonyl dianion (eq. 4). Use of the sulfenoxide elimination has been developed into a general olefin synthesis by alkylative elimination.



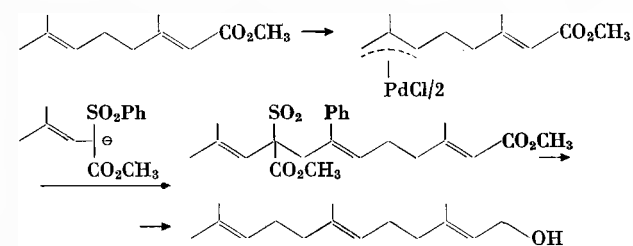
The ability to directly convert olefins into π-allylpalladium complexes has led to the introduction of carbon-carbon bonds at an allylic carbon with chemoselectivity, regioselectivity, and stereoselectivity.



This process has also led to the creation of chiral carbon in an achiral substrate in up to 50% optical yield. The control of relative stereochemistry in an acyclic system is complete (see eq. 5).



The introduction of a C₅ prenyl unit has been developed and is illustrated by the prenylation of methyl geraniate to farnesol.



Summarized by the author

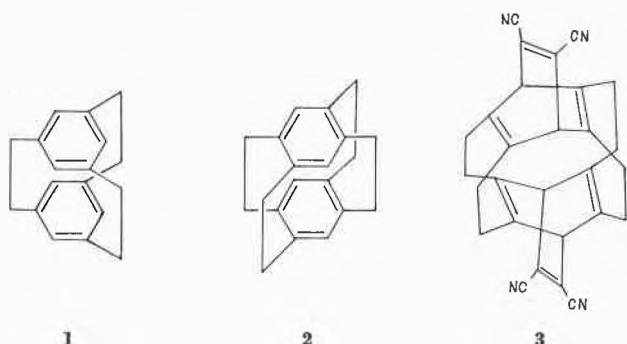
Basler Chemische Gesellschaft

24. April 1975

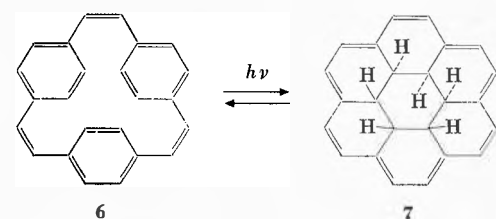
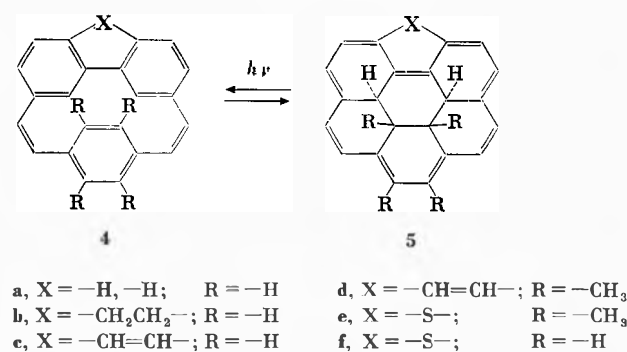
Dr. V. Boekelheide (Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, Oregon, U.S.A.)

Layered Cyclophanes and Bridged Annulenes

At the present time the most extreme example of face to face crowding of two benzene rings is [2.2.2](1,3,5)cyclophane (**1**).¹ In an extension of previous studies the tetra-bridged derivative, [2.2.2.2]-(1,2,4,5) cyclophane (**2**), has been prepared.² The strain present in **2** is revealed in its spectroscopic properties as well as in its chemical behavior. For example, **2** reacts with dicyanoacetylene to give the bis-barrelene derivative **3**.



The prediction of theoretical chemists that annulenes of sufficiently large ring size will be simply bond-alternate polyenes is generally accepted but, as yet, there is no clear-cut experimental evidence defining the ring size at which this occurs. Recently Dewar, Haddon, and Student have proposed that [18]annulene should be completely bond-alternate.³ The magnitude of ring currents, as measured by nmr chemical shifts, is undoubtedly the easiest and most direct experimental method, both qualitatively and quantitatively,⁴ for evaluating bond alternation and delocalization of pi electrons in annulenes. However, the conformational mobility of simple annulenes, during which inner and outer protons may be interchanged, complicates the application of this method in their case. For this reason the preparation of higher rigid, bridged annulenes having planar, or nearly planar, pi electron perimeters has been undertaken.



The requisite dienes, **4 a** to **4 f**, needed for this study were synthesized utilizing the general thiacyclophane-sulfur extrusion method developed in previous work.⁵ On irradiation of solutions of each of these dienes in tetrahydrofuran-d₈ at -80°, the corresponding bridged [18] annulenes, **5 a** to **5 f**, were formed.

To complete the series the triene **6**, previously reported by Cram and Dewhirst,⁶ was also prepared and converted by irradiation to **7**.

In all cases the bridged [18]annulenes show a strong diatropic ring current with the inner protons appearing in the range of τ 12.5 to 18.0, and the outer protons at τ 0.5 to 2.0. Inspection of models indicates no great deviation from planarity for the pi electron perimeters of any of these bridged [18] annulenes. However, comparison of the chemical shift values for the inner protons shows that these appear at about 5 ppm higher field when the annulene follows a coronene perimeter, as in **7**, than when it follows a benzo(*g,h,i*) perylene perimeter, as in **5 a** and **5 d**. Thus, the contour of the annulene perimeter has a remarkable influence on the chemical shifts observed for the inner protons.

References

- 1 V. Boekelheide and R. A. Hollins, *J. Amer. Soc.* 95 (1973) 3201.
- 2 R. Gray and V. Boekelheide, *Angew. Chem.* 87 (1975) 138.
- 3 M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, and P. J. Student, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 569.
- 4 R. C. Haddon, *Tetrahedron* 28 (1972) 3613, 3635.
- 5 R. H. Mitchell and V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 1547.
- 6 D. J. Cram and K. C. Dewhirst, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5963.

Summarized by the author

Chemische Gesellschaft Fribourg

13. Mai 1975

Professor H. F. Stoeckli (Institut de Chimie, avenue de Bellevaux 51, 2002 Neuchâtel)

Some Aspects of Physical Adsorption at the Gas-Solid Interface

Physical adsorption is caused by the existence of intermolecular forces and potentials. When a gas is brought in contact with a solid, the density near the surface increases, under the influence of the adsorption potential Φ (Z) shown in the figure. The average time spent near the surface by physically adsorbed molecules depends on the magnitude of Φ_0 , and on the temperature. Typical times are in the range of 10^{-12} to 10^{-5} s. The adsorption potential itself is the sum of pair-potentials which exist between the adsorbed molecule and the atoms of the solid. Depending on the nature of the particles involved, various contributions can be found in Φ :^{1,2}

- (a) London type dispersion energies, resulting from interactions between induced dipoles and between induced quadrupoles.
- (b) Interactions between permanent dipoles.
- (c) Interactions between permanent and induced dipoles.
- (d) Interactions between the surface electric field and permanent or induced dipoles (adsorption by ionic crystals).
- (e) Short-range repulsions (first-order exchange energies), which are always present. Their combination with (a) to (d) leads to the characteristic shape of the potentials.

The extent of adsorption on a surface, at a given pressure p of the gas, depends on Φ_0 and on the temperature. In the case of benzene and argon adsorption by graphitized carbon blacks, for example, Φ_0 is equal to -9.5 and -2.1 kcal/mole respectively.³ At room temperature, where the average kinetic energy $(3/2)RT$ is 0.9 kcal/mole, only benzene is significantly adsorbed.

Near 80 K, on the other hand, argon is adsorbed as strongly as benzene near 300 K, for similar pressures.

The amount of gas adsorbed by a given solid, N_a (in moles/g), is a function of several variables

$$N_a = N_a(T, p, \text{gas, solid}),$$

where the state of the surface (history of the solid) plays an important role. From classical measurements of the gravimetric or volumetric type³, performed at fixed temperatures, adsorption isotherms

$$N_a = N_a(p, \text{gas, solid})_T$$

can be obtained. Their interpretation in the framework of classical and statistical thermodynamics^{3, 4} leads to a variety of informations. If adsorption occurs without hysteresis, the following can be obtained.

- (a) From one isotherm:
- the surface area S_m (m^2/g), for isotherms of type II and IV⁵
 - semi-quantitative informations about the adsorption energy, from the shape of the isotherm and the c value (BET theory)
 - the spreading pressure of the adsorbed film (Gibbs equation)
 - the degree of heterogeneity of the surface, from nitrogen and argon adsorption (method of Ross and Olivier³)
 - the existence of possible two dimensional condensation (S-shaped isotherm)
- (b) From two or more isotherms:
- the isosteric heats of adsorption Q^{st} as a function of the degree of surface coverage
 - the state of the adsorbed molecules, from entropy calculations and comparison with various models
 - the minimum of the adsorption potential, Φ_0
 - lateral interactions between the adsorbed molecules, and surface vibrations

The isosteric heat of adsorption and Φ_0 are related by

$$Q^{\text{st}} = \Phi_0 - RT + \Delta E_{\text{tr}} + \Delta E_{\text{rot}} + E_{\text{v}}^0 + E_{\text{lat}}$$

where the last terms represent the losses of translational and rotational degrees of freedom, the vibrational energy on the surface, and the lateral interactions between the adsorbed molecules.

The thorough investigation of CHCl_3 adsorption by graphite³ is an excellent example of isotherm interpretation.

If capillary condensation occurs during adsorption, there is a hysteresis loop in the isotherm, and only a limited amount of information can be obtained (adsorption is no longer reversible). The shape of the loop is related to the shape of the pores⁵, and the pore-size distribution curve can be derived for the range of 20 to 300–500 Å. Condensation does not occur in cavities having radii or widths of less than 16 to 20 Å (micropores). This type of adsorption is described by the theory of Dubinin^{5, 6}.

In recent years, gas-solid chromatography has become an important tool for the study of physical adsorption⁷. If the elution curves corresponding to various amounts of adsorbed gas show a common front (inert carrier gas like He or H_2), it is possible to derive the adsorption isotherm. There is usually a good agreement between

static and dynamic isotherms, except for microporous adsorbents (active carbons, zeolithes).

Since the net retention volume of GSC can be equated to the so-called excess volume of the high temperature adsorption theory (virial approach)⁸, for small concentrations of gas, it is possible to derive limiting heats of adsorption and Φ_0 from V_R at different temperatures.

Complementary and independent informations about the state of physically (and chemically) adsorbed molecules can be obtained from IR, NMR and dielectric measurements⁹. These methods can, however, only be applied successfully if certain requirements are met (large surface areas and little or no interferences from the solid in the effect to be measured). The behaviour of CF_4 on TiO_2 , studied by NMR, the IR spectrum of CH_4 on silica, and the dielectric behaviour of several gases on non-porous solids⁹ are classical examples.

References

- 1 J. H. de Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford 1953.
- 2 G. C. Maitland and E. B. Smith, *Chem. Soc. Rev.* 1973, 181.
- 3 S. Ross and J. P. Olivier, *On Physical Adsorption*, Interscience, New York 1964.
- 4 W. A. Steele, *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon Press, Oxford 1974.
- 5 S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London 1967.
- 6 H. F. Stoeckli, *Chimia* 28 (1974) 645.
- 7 A. V. Kiselev and Ya. I. Yashin, *La Chromatographie Gaz-Solide*, Masson, Paris 1969.
- 8 E. A. Boucher and D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 2720. J. A. Barker and D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1608. R. Hansen, J. Murphy and T. McGee, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 597.
- 9 E. A. Flood, *The Solid-Gas Interface*, M. Dekker, New York 1967. L. H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London 1966. R. L. McIntosh, *Dielectric Behaviour of Physically Adsorbed Gases*, M. Dekker, New York 1966.

Summarized by the author

Photographisches Kolloquium Zürich

29. Mai 1975

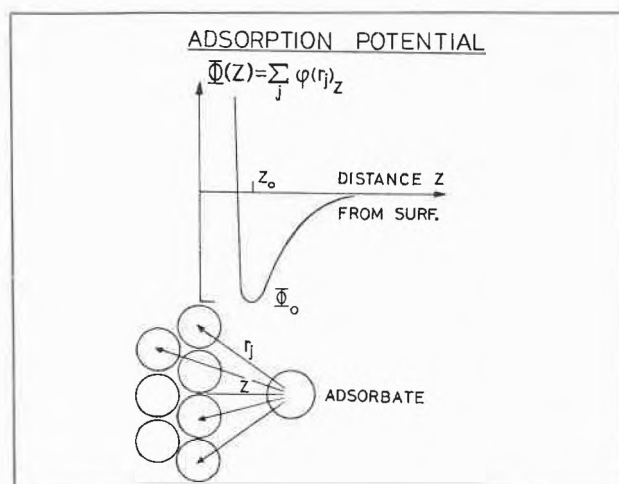
Prof. Dr. Pal Greguss (Abteilung Kohärente Optik, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, and I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt)

Pictures by Ultrasound

Introduction

If to the question why life is at all possible we get the answer, because systems called organisms can record and process information reaching them via scattered waves, we are at best somewhat surprised. Nevertheless, our knowledge of the external world is mainly derived from recording and processing scattering. Our eyes record and our vision process light information scattered from objects around us, while our hearing is a result of evaluating scattered mechanical waves that reach our ears. We, however, never learn to "see" with sound, as do, e.g., bats and dolphins, so that the suggestion sound can be used to form images is one of surprise. Since the wave propagation characteristics of sound are similar to those of light, such a possibility exists, however, provided that the optical replica of the sound field can be formed.

The best known visual representation of sound is the optical sound track on a sound motion picture film. It is, however, not a real replica of the scattered sound field because it does not give us any significant information on the 2-D intensity distribution of the scat-



tered field, i. e., it does not really represent a sound image. An image is namely considered to be any two-dimensional projection of light energy conveying information as a variation in wave intensity and/or frequency, if color is included too. However, since the discovery of holography, an image may also be a 3-D projection of the information carrier, and then phase relations are considered too.

Looking at the optical replica of a sound-image, called sonogram, the true to life interpretation of it is rather difficult if not impossible. Sonograms, even when recorded with ultrasonic wavelengths used in nondestructive testing or medical diagnostics, are generally of low resolution, and their appearance may differ considerably from that we are accustomed to in optics. So, e. g., surfaces which have a rough appearance when seen by light may appear in the optical replica of the ultrasonic image quite smooth, spherical objects may show up only as point «highlights», and so on. Therefore, when dealing with pictures by ultrasound, we have to have always in mind that they are nothing more or less than a link in a communication system, and only when they are interpreted by the eye-brain system, then and only then, does a sonogram have a meaning. Thus a sonogram, regardless of how many bits are recorded in it and how «picture-like» it may look, contains no real information to an observer without the familiarity with the ultrasonic propagation laws and without a priori knowledge of, or familiarity with, the structure of the material in question.

Forming the Optical Replica

The visualization of an acoustic image can be accomplished either by sound-material interaction, which results in an electrical signal proportional to the acoustic intensity and, then, this electric signal is used to form the optical replica of the acoustic field, e. g., on a cathode ray tube, or the interaction of the acoustic field with the recording material results in a change of its optical properties, for instance, when using schlieren technique or Bragg diffraction methods. As long as visualization techniques belonging in the first group are usually sampling methods, those belonging in the second group yield directly a 2-D optical replica of the sound field.

Photographic plates are based on photochemical reactions, so it follows that sonosensitive materials could be founded on sonochemical reactions. It is an inviting idea that photographic plates may be sensitive to ultrasonic waves too, but, unfortunately, it has been proved that to obtain acceptable picture considerable ultrasonic intensities and exposure times are needed so that is impracticable. However, influencing the development of photographic plates preexposed to light may result in forming the optical replica of the ultrasonic field. If, namely, a preexposed photographic plate is immersed in a solution of dilute sodium thiosulfate, while exposed to ultrasonic radiation, the silver halide is dissolved at different rates at different points, depending on the intensity of the ultrasonic field at the given point. Thus, developing this photographic plate after insonification in a normal way, the optical replica of the ultrasonic image becomes visible. The smallest ultrasonic intensity needed is of the order of 0.1 W/cm^2 , and exposure times vary between 30 and 280 seconds, so that it is suitable to record ultrasonic pictures of non-moving objects on laboratory scale. As a matter of fact, the first ultrasonic holograms were recorded by this method more than ten years ago.

Studies of the effects of ultrasonic waves on dyes led to the discovery of so-called sonochrome substances, i. e., compounds whose color changes when insonified. Although some of them are rather sensitive and have quite a large dynamic range, no systematic studies have been made yet on how they could be utilized in developing sonosensitive plates comparable to photographic plates. Although this endeavor is an unlikely area for a «get rich quick» program, there is a chance for potential early return.

Taking advantage of the fact that the absorbed ultrasonic field may cause local temperature rises, several attempts have been made to

develop a thermal color method for visualization of ultrasonic fields. One of the latest efforts used cholesteric liquid crystals. Although reconstructable ultrasonic holograms can be recorded by this technique, it has only academical value as very high intensities are needed when using thin absorbing material... However, thin absorbing substrate is needed for good resolution because a thermal fringe pattern larger than its thickness cannot be resolved. So, e. g., using a substrate of 0.25 cm of thickness, 4 lines per millimeter could be resolved, while in case of soft tissues, the wavelength at one megahertz is 1.5 mm.

A new approach uses the direct acousto-optical phenomenon, that can be observed in insonified liquid crystal layers, to form the optical replica of an ultrasonic field. The liquid crystals, sandwiched with a special technique between two glass plates, float in their free state with the principle axes of all molecules aligned in one direction in such a way that only one axis is fixed. Since these molecules are birefringent, when between polarizers they act as wave plates, and the interacting acoustic wavefront can easily produce a change in the predetermined order of the state of the layer. Consequently, the optical transmission pattern of the system is altered. Thus, the ultrasonic wave information is transformed—in real time—into equivalent light information. The sensitivity of these acoustical-to-optical conversion cells (AOCC) is in the order of a few 10 mW/cm^2 , and displays up to $25 \times 25 \text{ cm}^2$ were already made. Its ability to visualize simultaneously acoustic wavefronts of different frequencies opened up a new way in ultrasonic Fourier spectroscopy. Since the visualizing optical wavefront has not to be without any information, the interaction of such an optical wavefront with the optical replica of the sound wavefront may create interesting, even artistic, effects.

Ultrasonic Metrology

Visualized ultrasonic images show annoying granular artifacts called speckle patterns. This is the result of the fact that ultrasound is highly coherent and so the scattered coherent wavelets sent into the picture are summed vectorially and then squared, and not the intensities are summed as in the case of incoherent illumination, which gives, therefore, an almost uniform background. Since this phenomenon may cause intensity fluctuations in the order of $1 : 10^4$, reducing so the resolving power by one or two orders of magnitude, several attempts have been made to find a technique by which one can get rid of these speckles, however, without too much success.

On the other hand, however, just the high coherence of the ultrasonic illumination would allow us to process directly the information acquired by the ultrasonic waves in a similar manner as it is done in coherent optical processing; and then only the result has to be visualized. This holds, e. g., for ultrasonic waves diffracted by a medium having a semi-ordered 3-D matrix, i. e., for animal tissues. Although this diffraction pattern may look very complicated, nevertheless, it is composed of well defined elementary patterns, e. g., periodic line structures show up as bright spots. By identifying these elementary patterns we may find marks characteristic to the material under investigation. Perhaps this is the way how, for instance, soft tissue differentiation could be performed.

Summary

I hope I have shown that there are several methods by which the optical replica of an ultrasonic image can be formed, further, that the real future in ultrasonic imaging is not to compete with optics or radiology but to complete the information obtained by these methods. Last but not least, we should never forget that using ultrasonic waves as information carriers we get basically different information from that obtained by light waves since the interaction of a mechanical wave with the material is quite different from the interaction of an electromagnetic wave with the material.

Summarized by the author



Kann die Chemie die Menschheit retten?

Von H. Vogel*

Die steile Kurve nach oben

Es läßt sich nicht mehr verheimlichen: die Menschheit steuert mit steigender Geschwindigkeit einem Knick in ihrer Entwicklungslinie zu, die bisher, was ebenfalls nicht zu leugnen ist, steil nach oben lief.

Dieses «nach oben» beinhaltet recht verschiedene Formen und Zustände der menschlichen Entwicklung, mit positiven und mit negativen Vorzeichen. Eine immer beängstigender sich darstellende Vermehrung der Erdbevölkerung in sehr unterschiedlichen Zahlen bei unterschiedlichen Völkern; eine fast unlösbare Problematik in der Versorgung der Bevölkerungsmilliarden mit qualitativ und quantitativ ausreichender Ernährung; eine auch nur annähernde Versorgung der Menschen mit Arbeitsplätzen, damit einem ausreichenden Einkommen, um sich die nötigsten Bedürfnisse an Kleidung, Wohnung und persönlichem Besitz gönnen zu können; eine gefährliche Lockerung der Begriffe von Anstand, Disziplin und Nächstenliebe bei ständig wachsender Kriminalität und dem Überhandnehmen von Alkohol-, Nikotin- und Drogenmißbrauch; der rasante Verbrauch von Rohstoffen der Natur und den Manipulationen der Rohstoffländer in kommerzieller und politischer Hinsicht; die gewaltige Steigerung des Energieverbrauches und die damit verbundenen, bekannten und gefürchteten Folgeerscheinungen für die Wirtschaft, die Industrie und die Weltpolitik, das sind die wichtigsten negativen Begleiterscheinungen der Steilkurve «nach oben».

Zu den positiven Begleiterscheinungen der Kurvenspitze gehören: eine fast unfaßbare Vertiefung und Verbreiterung des Wissens und der Erkenntnis auf vielen Gebieten der Naturwissenschaften und der Medizin; eine außerordentliche Hochentwicklung der Technik in allen ihren Sparten; ein weltumfassender Ausbau der Verkehrswege auf der Erde und in der Luft; Verlängerung der Lebenserwartung und Rückgang der Kindersterblichkeit; welt-

weite und rasche Informationsmöglichkeiten; Entlastung der Arbeitenden vieler Völker durch Mechanisierung und Automation.

Positives und Negatives

Leider bestehen unübersehbare Wechselbeziehungen zwischen manchen negativen und positiven Faktoren, und man ist geneigt, zu sagen, daß die Negativa nicht ohne die Positiva und umgekehrt zustande gekommen sind. Wohlstand und Vermehrung der Bevölkerung führt zu größerem Verbrauch von Rohstoffen und zur Steigerung des Energiebedarfes; Fortschritte der Chemie, Medizin und Physik bedingen mit einem weitaus größten Anteil die Bevölkerungsexplosion; Wohlstand führt zu psychisch-moralischen Rückschlägen und die Erweiterung des Wissensstandes zu Größenwahn und Abstand von jeder Autorität, zu Rücksichtslosigkeit gegenüber dem Mitmenschen und zur Natur. Ein Teufelskreis, der sich in immer engeren Schlingen um die Menschheit legt und ihr die Sorglosigkeit vor der Zukunft gründlich genommen hat.

Wahre Menschenfreunde wissen um diese Dinge, und sie bemühen sich seit Jahren um Auswege aus den verfahrenen Situationen, um Lösungen anstehender und dringlichster Probleme. Aber sie sind sich im klaren darüber, daß eine Gesamtlösung aller Probleme ohne eine allumfassende Übereinstimmung aller Völker und Nationen bezüglich Ziel und Wege nicht mehr möglich ist, daß aber Teilerfolge zwar die Große Katastrophe hinauschieben, sie aber nicht aufhalten können.

Der heute schon als ideal zu bezeichnende Erfolg wäre, die steil zum Knick führende Kurve der Menschheitsentwicklung sachte in eine ganz langsam nach oben führende oder in eine waagrechte Linie überzuführen, mit anderen Worten, die Entwicklung der Menschheit in allen ihren Formen und Erscheinungen, Konsequenzen

* Dr. Hans Vogel, Neuhonrath, D-5204 Lohmar 21

und Verhältnissen entweder stark zu bremsen oder sie zum Stillstand zu bringen, wobei man bemüht sein müßte, gewisse Formen und Konsequenzen in ein für die Menschen günstiges Plus zu wandeln.

Gibt es diese Möglichkeit für die Menschheit noch, oder ist es dafür bereits zu spät? Wir wollen einmal die Aussichten einer solchen Möglichkeit näher betrachten und das Für und Wider unter die Lupe nehmen. Voraussetzung jeder solchen Überlegung ist, daß die Natur mitspielt und die Menschheit vor Eingriffen in ihre Existenz bewahrt, der Herr zu werden ihre Erkenntnisse und die Ergebnisse der Wissenschaften und der Technik nicht ausreichen.

Die Chemie als treibende Kraft des Fortschritts

Die Allgemeinheit weiß es nicht, der Fachmann ist sich dessen nicht bewußt, und der Wissende steht erstaunt vor der Tatsache, daß die *Chemie* in ihrer Gesamtheit und in ihren Verzahnungen mit anderen Wissenschaften die treibende Kraft, die Urmutter und die Trägerin jedes Fortschrittes, jeder Technik und jedes Wohlstands auf unserem Planeten Erde ist.

Diese Behauptung mag den Physiker ärgern, dem Mediziner ein unwilliges Kopfschütteln abnötigen, den Erbauern, Konstrukteuren und Benützern von Straßen, Brücken, Häusern, Verkehrsmitteln und Wohnungseinrichtungen, von Kleidern und den vielerlei Dingen des täglichen Lebens unglaublich vorkommen, es ist aber so, und einiges Nachdenken wird die Ungläubigen überzeugen.

Was wäre heute die Medizin ohne die Ergebnisse der Chemie und der Pharmazie, die wiederum auf der Chemie fußt? Die Schmerzbekämpfung, die Lokal- und Gesamtanästhesie und die dadurch möglich gewordenen Operationen, die Bekämpfung der Infektionskrankheiten, ja der weltumfassenden Seuchen, die Geburtshilfe und die Altersversorgung in medizinischer Hinsicht, was wären sie alle ohne die in wenigen Jahrzehnten in emsiger Arbeit erzielten Erfolge der chemischen Forschung?

Die modernen Wissenschaften der Molekularbiologie, insbesondere der Zellforschung, sind ohne die aus der Chemie entwickelten Methoden der Chromatographieverfahren, der Färbemethoden, der für den Chemiker erfundenen Ultrazentrifugen und der Elektronenmikroskopie gar nicht möglich. Gewiß hat auch die Physik einigen Anteil an diesen Wissenschaften, aber fast alle physikalischen Methoden sind von der Chemie her provoziert, entwickelt und gefördert worden.

Die gesamte Physik mit all ihren zum Teil sensationellen Ergebnissen, Erkenntnissen und Methoden ist im Grunde genommen doch aus der Chemie hervorgegangen, wurde von Chemikern angeregt und von Chemikern weitergeführt. Was scheinbar ohne Chemie in der modernen Physik besteht, ist aus theoretischen Überlegungen hervorgegangen, deren Grundlagen und Überlegungen auch nur wieder aus der Chemie gekommen sind.

Die Atomlehre und die Wissenschaft von den Elementarteilchen sind Kinder der Chemie; ihre Begründer waren Chemiker. Aus der physikalischen Chemie, einer Tochter der Chemie, sind die Gesetze der modernen Physik entstanden, und selbst die modernste Kosmologie und Kosmogenie wären ohne die Chemie niemals zu ihrer heutigen Bedeutung gelangt.

Betrachten wir die heutige Technik, die mächtigen Industrien, die Verkehrswege und Verkehrsmittel, so müssen wir uns eingestehen, daß sie nur auf Grund chemischer Forschungen, chemischer Erfahrungen und chemischer Methoden zu ihrem derzeitigen Stand gelangen konnten. Die Metallurgie, die Einsätze vollkommen neuer und den Naturstoffen oft überlegener Kunststoffe und anderer chemischer Verbindungen haben die Technik von heute ermöglicht. Baumwolle, Leinen und Wolle würden längst nicht mehr ausreichen, die Weltbevölkerung zu kleiden, den Bedarf an Textilien für die verschiedensten Zwecke zu decken und den ungeheuren Bedarf an Verpackungsmaterialien bereitzustellen, die uns heute unentbehrlich geworden sind.

Wo blieben die riesigen Energiemengen, welche vom Verkehr, von den Haushalten, von den Fabriken und so weiter benötigt werden, wenn wir sie nicht aus der Kohle und dem Erdöl liefern könnten, die beide wiederum durch chemische Verfahren veredelt und genutzt werden? Chemie, alles Chemie, wohin wir schauen! Es gibt keine Sparte menschlicher Betätigung, menschlicher Bedürfnisse, die nicht irgendwie mit Chemie zu tun hat oder ganz einfach Chemie ist!

Die Produkte der eigentlichen chemischen Industrie wollen wir hier gar nicht erwähnen, denn sie sind heute aus dem Leben nicht mehr wegzudenken und ihr plötzliches Fehlen würde eine unvorstellbare Katastrophe auslösen, eine Katastrophe, die die Menschheit vor die Vernichtung stellen würde. Aber sind wir nicht schon ein wenig an diese Vernichtung herangekommen? Droht nicht schon der Weg abwärts, in den Abgrund der Energie- und Rohstoffkrise, dem Mangel an Nahrung für Milliarden, das Fehlen lebensnotwendiger Stoffe, Produkte und Güter?

Alles, was wir besitzen, was uns das Leben leicht macht und was uns Inbegriff moderner Lebensfreude ist, all das verdanken wir der Arbeit von Tausenden von Chemikern, die seit einigen Jahrhunderten, vielleicht einigen Jahrtausenden, ganz langsam mit der Chemie begannen, sie weiterführten und sie dann in einem imponierenden Siegeslauf zu dem gemacht haben, was sich uns heute als technisches Zeitalter darbietet.

In der Sackgasse

Die Chemie hat uns hochgeführt. Liegt es da nicht nahe, von ihr zu erwarten, daß sie uns *weiterführt*? Nämlich herausführt aus all den Sackgassen, die unsere jetzige Forschung, unsere Technik und unsere geistige Situation

kennzeichnen. Wir verlieren uns in einem Taumel des Fortschritts, ohne die Gefahren sehen zu wollen, die sich allenthalben uns entgegenstellen. Der Mensch hat die Geister gerufen, jetzt wird er sie nicht mehr los, und sie werden immer deutlicher seine Herren, die doch seine Diener sein sollten!

Machen wir uns nichts vor: der Ruf «Zurück zur Natur» ist nicht mehr am Platze. Wir können nicht mehr in die technische und geistige Welt von «vor hundertfünfzig Jahren» zurück. Was am Anfang des vorigen Jahrhunderts noch Natur für uns war, ist heute Primitivität, die niemand wünscht und die auch nicht Heilung bedeuten kann. Nicht der Fortschritt als solcher hat uns in die Engpässe getrieben, sondern die Art und Weise, wie wir den Fortschritt anwenden.

Die Menschheit ist, technisch-wissenschaftlich-geistig gesehen, größenwahnsinnig geworden. Die Größe, welche ihr durch Wissenschaft und Technik gegeben ist, hat sie in den Wahn versetzt, sich über die Natur erheben zu können und die Natur nach ihrem Willen zu verändern, zu nützen und – zu mißbrauchen.

Die Natur hat geantwortet, und sie wird weiter antworten: Luft, Wasser und Boden, die drei Lebensräume des Menschen und seiner Mitgeschöpfe, geraten mehr und mehr aus ihrem natürlichen Gleichgewicht, das so unbedingt notwendig ist für die Erhaltung des biologischen Lebensgrundes. Die Probleme der Umweltverschmutzung sind heute weithin bekannt und gefürchtet. Sie sind aber noch nicht Grundstein der wissenschaftlich-geistigen Überlegung des Menschen geworden, so wie Nahrung, Kleidung, Haus und Auto, die zu besitzen der Wunsch aller Menschen unserer Zeit ist.

Nun ist es an der Zeit, den Dingen eine andere Richtung zu geben und nicht mehr nach dem *Mehr*, sondern nach dem *Besser* zu fragen. Die Antwort auf die Frage nach dem Besseren kann nur die Chemie geben, die Mutter allen Fortschrittes und der Vater jedes Wohlstandes.

Wir haben, weltweit verbreitet und weltweit in den Zielen einig, eine hochstehende chemische Forschung und eine hochentwickelte chemische Industrie. Nicht nur wir in den westlichen Industrieländern besitzen sie, auch die Länder des Ostblocks und die großen Völker Asiens haben Anteil daran. Selbst die sogenannten unterentwickelten Länder beginnen mehr und mehr, eigene Industrien aufzubauen, wobei sie sich noch der Hilfe und des «Know how» der Industrieländer bedienen. Vorläufig.

Andere Länder nützen ihre Rohstoffe, die für die Industrien der technisch hochentwickelten Länder unentbehrlich sind, um politische Macht auszuüben oder um riesige Kapitalien anzuhäufen. Die gestörte Koordination zwischen Rohstoffen, Energie, Industrie, Wirtschaft und Kapital ist die vierte «Umweltstörung» unserer Zeit. Sie wird, ungelöst und weiterbestehend, genauso wie die anderen drei Umweltstörungen, den Untergang der Industriegesellschaft und damit der Kulturmenschheit herbeiführen und beschleunigen.

Die Chemie, die große Unbekannte

Wie aber soll die Chemie, jene «große Unbekannte», für die Allgemeinheit aber diese wahre Weltmacht des Fortschritts und der Technik, wie soll die Chemie den bestürzenden Abstieg der Menschheit, ihres Wohlstandes, ihrer Kultur und ihres so sehr gestörten Verhältnisses zur Natur aufhalten und ihn gar in ruhige Bahnen lenken? – Die Frage ist leicht gestellt, aber sie ist nicht leicht zu beantworten.

Zu viele Faktoren spielen mit, zu viele Köche wollen ihren eigenen Brei kochen und zu viele nationale, politische und persönliche Egoismen versuchen den Wagen in verschiedene Richtungen zu ziehen. Alle diese Dinge unter einen Hut zu bringen, ist sehr viel schwerer, als die wissenschaftlich-technischen Voraussetzungen zu schaffen, die zum gewünschten und sehr notwendigen Ergebnis führen können. Mit trockenen Worten gesagt: Wissenschaft und Technik sind leichter zu dirigieren als menschliche «Vernunft»!

Bevor nun an einen Chemieplan geschritten werden soll, müssen einmal jene unabänderliche Tatsachen genannt werden, die als menschliche Gewohnheiten und Standpunkte, Überzeugungen und sozialpolitische Einstellungen eine so verhängnisvolle Rolle in unserer Gegenwartswelt spielen.

Chemie und Umwelt

Der Mensch lebt heute in einem seltsamen Zwiespalt seines Verhältnisses zur Umwelt der Mitmenschen: Einerseits lebt er in der Herde und profitiert als einzelner mit der Gesamtheit, die wiederum als «Masse» von Strömungen oder Personen gelenkt wird. Andererseits wird der Mensch – wiederum gelenkt – als Individualist emanzipiert, und er glaubt, seine eigene persönliche Welt wäre die maßgebliche Schaltstelle seines Daseins, seiner Handlungen und seiner Ziele.

Der Mensch läßt sich leichter lenken, als er sich selbst eingestehen würde. Aber er verharrt nach dem Gesetz der Trägheit in einer Welt, die ihm seit Jahrzehnten gewohnt ist und die ihm als schön, lebenswert und erstrebenswert durch die Massenmedien, durch die politische und soziale Propaganda und durch die scheinbaren Erfolge und Annehmlichkeiten auch als solche erscheint.

Die Industriegesellschaft der Industrienationen möchte die Vorteile und die Errungenschaften des Industriezeitalters nicht mehr missen. Sie faßt einen freiwilligen Verzicht auf diese Annehmlichkeiten als Zumutung auf und kämpft unter Umständen auch mit schärfsten Mitteln gegen jede Änderung des Lebensstandards und für die Erhaltung von Besitz und angeblicher Lebensqualität. Knapp ein Viertel der Menschheit gehört zu diesen «Bevorzugten», drei Viertel aber sind je zur Hälfte auf dem Wege zu dem Lebensstandard der Bevorzugten oder auf dem Wege zum Hungertode in einer Welt der Arbeits-

losigkeit, des Mangels an den Gütern der Bevorzugten, der Übervölkerung und der unzureichenden Ernährung. Das wohlhabende Drittel der Menschheit ist seltsamerweise nicht zufrieden mit dem durch Forschung, Technik und Industrie erreichten Wohlstand, und sie hört fasziniert auf die Parolen einer Gruppe von Menschen, die ihnen ein noch schöneres Paradies auf Erden versprechen, wenn sie nur die persönlichen Freiheiten, den persönlichen Besitz und die emanzipatorische Individualität aufgeben würden; sie sollen noch mehr «Herde» werden und sich dem Führungsprinzip eines Kollektivs unterstellen. Die sozialistische und schließlich die kommunistische Gesellschaftsform wäre dann das Endziel des menschlichen Zusammenlebens und das Ende der individuellen Freiheit in einem von Funktionären geleiteten und überwachten Herdenstaat.

Der Zwang zum «Guten»

Seltsamerweise ist der Mensch des Industriezeitalters eher bereit, sich dem Zwang einer gesellschaftspolitischen Lebensweise zu unterwerfen, als sich freiwillig gewisse Beschränkungen aufzuerlegen, die ihm und seinen Nachfahren ein Leben ohne Angst besser gewährleisten als die Staatskapitalmonopole der sozialistisch-kommunistischen Herdengesellschaft.

Von der freiwilligen Annahme gewisser Bedingungen und Beschränkungen des Lebens im Industriestaat hängt aber die Zukunft des Menschengeschlechts, seiner Umwelt und des gesamten Biogeschehens auf unserer Erde ab. Ohne diese freiwillige Beschränkung ist auch die allmächtige Chemie machtlos, und die Beschränkungen hängen unmittelbar mit der Forschung, der Technik und der Industrie zusammen.

Es wird auf diese Weise die für unsere und noch mehr für die zukünftige Epoche der Menschheitsgeschichte charakteristische Einheit zwischen Industrie und Wohlstand, zwischen Technik und Kultur, zwischen dem Willen zum Guten und den dazu notwendigen Taten sichtbar und unverkennbar.

Überleben oder nicht überleben?

Drei Hauptbedingungen für das Überleben der Menschheit sind festzulegen: 1. Gesundheit und Schutz der Umwelt; 2. Rationalisierung der Rohstoffe und der Energiequellen; 3. Kontrolle des Bevölkerungswachstums.

Diese drei Punkte sind erstens: vom Menschen zu erkennen, zu würdigen und zu beachten; zweitens: mit allen Mitteln des menschlichen Geistes, der Wissenschaft, der Forschung und der Technik zu realisieren. Das heißt, der Mensch muss sich mit allen ihm als «Krone der Schöpfung» zur Verfügung stehenden Kräften und Mitteln für die Verwirklichung dieser Punkte einsetzen, ja, er muß sich sehr anstrengen, die Mittel zu vergrößern und ihre Basis zu verbreitern; er muß neue Mittel und Wege suchen und finden.

All das wird viel Überwindung und viel Geld kosten. Die Überwindung aufzubringen, ist vielleicht schwerer, als die riesigen Geldmittel zur Verfügung zu stellen, die die Gewährleistung einer sorgenfreien Zukunft der Menschheit beanspruchen werden. Geld ist da! Man suche es in den Profiten der Spekulanten, bei den Nutznießern hoher Zinsen, bei den Riesengewinnen gewisser Industrien und Unternehmen, bei den Gewinnen der Inhaber von Erdölquellen und bei den Inspiratoren und Verantwortlichen der Rüstungen für Krieg und Verderben.

Allein die Ausgaben für Rüstungen in einem einzigen Jahr würden die Kosten einer Sanierung der Umwelt für die Dauer eines Jahres decken, wenn alle Staaten ihre gesamten Rüstungsausgaben koordiniert in den Umweltschutz investieren würden. Es ist klar, daß ein solches Beginnen an den Grundlagen der nationalen Eigenständigkeit, am angeblichen Sicherheitsdenken der Völker und an den wirtschaftlichen Verzahnungen der Industrien rütteln würde, wenn es nicht zu deren radikalen Umsturz führen könnte! – Aber es fragt sich nur, was wichtiger, was besser und was «menschlicher» ist: Untergang durch Krieg oder Umweltverseuchung oder Verzicht auf gewisse, seit Jahrhunderten gewohnte Vorstellungen und damit Aussicht auf eine «reine» Zukunft.

Mensch, Familie, Staat, Kirche

Es werden noch andere Anforderungen an den guten Willen der Menschen gestellt werden müssen, wenn das Programm der Rettung der Menschheit durchgeführt werden soll. Die Bürger der wohlhabenden Industrieländer werden sich in mancher Hinsicht einschränken müssen, sie werden auf Wohlstandsprivilegien verzichten müssen, sie werden etwas einfacher leben müssen und ihre Statussymbole mehr auf geistige als auf materielle Güter umstellen müssen.

Für die Länder und Völker mit explosionsartiger Vermehrung der Bevölkerung werden einschneidende Maßnahmen zur Reduzierung ihrer Vermehrung zu erfolgen haben, auch wenn diese Maßnahmen gegen Gewohnheit, Tradition und Religion verstoßen sollten. Die Religionen der Welt werden sich auf ihre ursprüngliche Reinheit und Einfachheit zurückfinden müssen, auch wenn dies dem Anspruch der Religionsvermittler nicht gefällt. Eine Kirche ohne Menschen ist nicht besser dran als ein Staat ohne Volk. Es ist durchaus nicht einfach, ganze Völker von der Notwendigkeit zu überzeugen, das Kinderzeugen und Kinderkriegen auf ein notwendiges Minimum zu reduzieren. Hier aber können gerade die Religionen und die Kirchen sehr viel dazu beitragen, daß das Ziel erreichbar wird.

Wenn aber Religionen, Kirchen und ihre Repräsentanten sich gegen das Gebot der Menschenrettung stellen, dann müssen sie sich damit abfinden, neben den Taufreden und Taufzeremonien in weitaus höherem Maße Leichen-

reden und Begräbniszeremonien vorzubereiten und auszuüben.

Man hat gesagt, daß Völker, die im Wohlstand der Industriegesellschaft leben, keine Bevölkerungsvermehrung mehr aufweisen, daß also den armen Völkern eben der Wohlstand der Industrievölker gegeben werden soll, um die Explosion ihrer Bevölkerung aufzuhalten. – Dieses Argument ist unsinnig. Würde man es zu einem intensiven Aufstieg der «unterentwickelten», aber sehr geburtenreichen Völker kommen lassen, dann würde der Anstieg der Bevölkerungsrate bedeutend größer sein und schneller erfolgen als die Sättigung mit «Wohlstand», wie die alten Industrievölker ihn haben. Bevor aber die Sättigung erreicht wäre, würde die Menschheit ihren Untergang beschleunigt erleben. Denn die immense Ausweitung der Industrien würde alle jene Erscheinungen ins Ungeheuerliche vermehren, die gerade die Ursache sind für die katastrophale Lage der Menschheit: Luft-, Wasser- und Bodenverseuchung, Ballungen in Städten und Industrieanlagen, Ausbreitung der Drogenabhängigkeit und Sinken von Moral und Anstand.

Dem guten Willen der Menschen bleibt also ein gutes Stück auf dem Wege zur Vernunft und zu einer «menschlichen» Zukunft des Menschengeschlechtes und seiner Umwelt vorbehalten. Was aber kann die Chemie dazu tun?

Die Aufgaben der Chemie

Die Chemie hat die Welt verändert, und sie muß sie noch einmal verändern, um das zu retten, was sie, neben ihren unleugbaren Anteilen am Wohlstand der Menschen, leider auch mitverschuldet hat: die Chemie muß ihre eigenen Nachteile aus der Welt schaffen, sie muß die Nachtseiten des Fortschritts in Lichtseiten wandeln, und sie muß der Menschheit das Vertrauen in ihre Bestimmung als Krone der Schöpfung wiedergeben. So sonderbar es für den Laien klingen mag, so klar sind diese Dinge für den Fachmann, und der Wissende kann nur hoffen, daß Dummheit, Arroganz und Börsartigkeit der Chemie und ihren Zielen keine Riegel vorschieben.

Man möge sich einprägen: Es ist weder Schwarzmalerei noch Bangemacherei, weder Propaganda noch «den-Teufel-an-die-Wand-Malen», wenn hier die Situation der Menschheit in so kräftigen Farben beschrieben und so düstere Töne angeschlagen werden. Es ist pure Wahrheit, und viele Berufene wissen ganz genau, wie die Dinge liegen, aber es gibt so und so viele Gründe, die sie zum Schweigen oder zum Verharmlosen zwingen. Der Verfasser dieser Zeilen darf sich des jenseits von Gut und Böse betrachten.

Die *Chemie* hat nun einige Aufgaben zu erfüllen, und sie muß sich gewissermaßen umstellen, von der Menge zur Qualität und vom Produktionszwang zur Produktionsauswahl. Es ist damit keineswegs daran gedacht, die industrielle Produktion chemischer Güter oder die Beteiligung der Chemie an industriellen, landwirtschaftli-

chen oder sonstigen Verfahren einzuschränken und ganz zu unterbinden. Im Gegenteil! Die chemische Industrie soll sich weiterhin an den Errungenschaften der Industrieepoche beteiligen und sie fördern. Sie soll dies aber in einem Sinne tun, der eine Verschlechterung der Umweltsituation ausschließt, und die chemische Forschung soll dazu die geeigneten Mittel und Wege finden.

Forschung und Realitäten

Grundsatz jeder chemischen Forschung in der Gegenwart und in der näheren Zukunft muß sein, die Ziele in der Verzahnung zwischen tatsächlichem Bedarf und den Erfordernissen der Reinhaltung von Luft, Wasser und Boden zu sehen und sie darauf zu beschränken. Das bedeutet keineswegs einen Stillstand der Forschung. Im Gegenteil! Es gibt so viele ungelöste und dabei äußerst interessante und auch sehr schwierige Probleme, daß so mancher Nobelpreisträger aus solchen Aufgaben heraus zum Zuge käme – und er wäre sicherlich würdiger zur Entgegennahme dieses Preises im Sinne des Stifters als mancher der letzten Preisträger, deren Arbeiten sich auf Gebieten auswirken, die keinesfalls «zum Wohle der Menschheit und zur Verbesserung ihrer Lebensbedingungen» dienen.

Es soll damit keineswegs die geistige und experimentelle Arbeit mancher Forscher herabgewürdigt werden; es wäre aber zu begrüßen, wenn die Intelligenz, die Erfindungsgabe und die experimentelle Geschicklichkeit der Chemiker auf Gebiete beschränkt bliebe, die jede industrielle Produktion, die Energiebeschaffung und die Anwendung industrieller Produkte naturfreundlicher und damit lebensfreundlicher zu gestalten in der Lage wäre. Gehen wir aus von der Versorgung der Menschheit mit Gebrauchsgütern. Ein großer Prozentsatz dieser Güter wird heute auf chemischen Wegen – Plastics, Kunststoffe im allgemeinen, chemische Verfahren in der Keramik, Metallurgie, Textilien, Verpackungsmaterial, Farben, Anstrichstoffe und viele andere – hergestellt. Wir sind im Augenblick mit solchen Produkten versorgt, die Menschheit hat aber noch nicht allerorts daran teilgenommen, und es muß also weiterhin in diesen Sparten produziert werden. Die einschlägigen Industrien haben also keinen Mangel an Aufträgen zu fürchten.

Wer trägt die Schuld an den Umweltproblemen?

Alle diese Verfahren aber sind zum Teil sehr stark an der Verschmutzung der Umwelt (Luft, Wasser und Boden) beteiligt. Nicht einmal ihre Vernichtung nach Gebrauch ist möglich, da sich die Kunststoffe als unglaublich haltbar und abbaueindlich erweisen. Hier liegt eine derartige Fülle von Aufgaben für die chemische Forschung, daß Generationen von Chemikern Ruhm, Ehren und Geld erwerben können, wenn sie sich an die Lösung dieser Probleme machen würden. Man sage nicht, daß dies eine undankbare und des Forschers unwürdige Aufgabe

sei. Auch dem größten Geist und dem geschicktesten Chemiker wird es nichts nützen, wenn er irgendein kompliziertes Eiweißmolekül in seinem Aufbau erkannt hat, aber dann an den Folgen der Umweltverseuchung, etwa an Krebs, stirbt.

Viele, ja praktisch alle Industriezweige sind irgendwie mit der Chemie verbunden. Viele Probleme des Umweltschutzes hängen von der Bewältigung der bei solchen Produktionszweigen auftretenden chemischen Abgase, Abfallstoffe und Nebenprodukte ab, die schwere Belastungen der Umwelt bedeuten. Man denke an unsere Flüsse, an die Müllhalden, an die Smog-Glocken über den Städten, man denke an die überfüllten Krankenhäuser und an die Unzahl jener Kranken, die als «gesund» frei herumlaufen und eine schwere Belastung der sozialen Struktur unserer Gesellschaft bilden.

Es ist vollkommen überflüssig, immer wieder neue Produkte zu erfinden und zu erzeugen, wenn die bisherigen vollkommen ausreichen und nur ihre Quantität mit dem Bedarf steigen muß. Aber die Forschung kann sich mit diesen bisherigen Produkten und ihren Herstellungsmethoden beschäftigen und die Industrien umweltfreundlich machen.

Das gleiche gilt für die Produktion und Anwendung der Mineraldünger und der Schädlingsbekämpfungsmittel. Hier ist ein ungeheures Gebiet noch wenig erschlossen, und dem Forscher wie dem Techniker und dem Verwender bleibt eine Unzahl von Aufgaben, an denen er seine Intelligenz, seine Geschicklichkeit und seinen Ehrgeiz erproben kann.

Die Probleme der Pharmazie geben dem Chemiker ebenfalls zahlreiche Aufgaben zu lösen, und er kann sich hier in einer Richtung betätigen, die nicht so sehr der Massenherstellung von Beruhigungsmitteln, Allergiewirkstoffen in einer einzigen Zusammensetzung, aber in tausenderlei Verpackungen und unter hunderttausend Phantasienamen, sondern vielmehr der Herstellung unschädlicher Heilmittel gegen die Krankheiten aus der Umweltverseuchung im weitesten Sinne richten; also auch gegen den Drogenmißbrauch, gegen Gifte in Luft, Wasser und Boden.

Das Energieproblem

Das brenzlige Energieproblem allein kann zu seiner Lösung die Intelligenz, die Arbeitskraft und die Erfindungskraft von Hunderttausenden von Chemikern beanspruchen. Tatsächlich sind heute schon Forschungen weit fortgeschritten, die, in Zusammenarbeit mit der Physik, das Problem der Energieversorgung unabhängig von Erdöl, Kohle und Wasserenergie weitgehend zu lösen imstande ist, und dies nach umweltfreundlichen Verfahren.

Erdöl und Kohle werden in absehbarer Zeit ausschließlich Rohstoffe der chemischen Industrie sein, und diese Aufgabe ist dem Rohstoff angemessener als die Verbren-

nung zur Wärme- und Energiegewinnung. Die Lösung der Energieversorgung ohne Erdöl, Kohle und Wasserkraft bedeutet einen Wendepunkt in der Geschichte des Industriezeitalters, dessen Bedeutung aber erst nach einigen Jahren voll erkannt werden wird. Für viele Gebiete des Umweltschutzes wird aber der positive Effekt sehr bald zu merken sein, da die Luftverseuchung durch Rauch und Abgase der Fabriken, Heizungen und Verkehrsmaschinen praktisch verschwinden wird und die noch verbleibende Umweltverseuchung durch andere Industriezweige bis dahin auch ausgeschaltet werden kann, wenn die Chemiker sich darauf beschränken, ihre Geschicklichkeit und ihre Arbeitskraft auf *reine* Produktionsmethoden auszurichten. Dies aber ist keineswegs eine Frage der Geschicklichkeit der Chemiker oder ihrer Fähigkeiten, sondern eine Frage der Kostendeckung und des guten Willens der Produzenten.

Die Opfer der Allgemeinheit

Dieser «Gute Wille» wäre mit einiger Nachhilfe der Gesetzgeber sicherlich zu erstellen! Den Regierungen kommt überhaupt eine wichtige Rolle bei der Bewältigung der Umweltschutzproblematik zu. Nicht daß sie die Forschungen dirigistisch beeinflussen sollen; ein Dirigismus ergibt sich aus der Problematik selbst. Aber die Auflagen an die Produzenten können nur mit den Mitteln der Staatsgewalt durchgedrückt werden. Opfer werden selten «von sich aus» gegeben. Erzwungene Opfer sind eben Zwänge und keine Opfer. Ein Opfer muß aber suggestiv zum Opfer gemacht werden, denn die Masse ist nur dann bereit, große Opfer zu erbringen, wenn sie von oben her verlangt und anerkannt werden. So wie der einzelne zum Opfer bereit sein muß und es auch leisten muß, wiederum zum Wohle der Allgemeinheit, so muß auch der Wissenschaftler, der Praktiker, der Techniker und der Produzent heute und morgen bereit sein, Opfer zu bringen. Nur dann besteht die Chance des «Durchkommens», des Überwindens oder gar des Überlebens. Und der Chemiker, die Chemie und die chemische Industrie müssen führend und beispielgebend vorangehen. Die Chemie hat die Welt der Industriegesellschaft, das industrielle Zeitalter und die Epoche des Sozialismus geschaffen. Auf ihren Erfolgen wuchs die Industrie, die Technik, die Weltbevölkerung und der Wohlstand, aber in ihrem Gefolge machten sich auch Demoralisierung und Massenwahn, psychischer Verfall und physischer Notstand breit.

Die Chemie muß sich darauf besinnen, die Schlacken ihrer Läuterung zur irdischen Geistesmacht wegzuschaffen, und sie muß ihr eigenes Bild vom Schmutz der Abfälle ihres Wirkens freimachen.

Es ist kein Pathos und keine Überheblichkeit, wenn gesagt wird, daß die Welt und die Menschheit nur an dem genesen kann, was sie zu dem gemacht hat, das sie heute ist: die *Chemie*.

Chemie, die Chance zum Überleben

Lassen wir die Finger von Versuchen, dem Schöpfer ins Handwerk zu pfuschen und mit den Erkenntnissen der Molekularbiologie, die ohne die Chemie nicht zu dem geworden wäre, was sie heute ist, Tiere und Menschen genetisch zu verändern. Welche Summe von Geist, Arbeit und Geld steckt in diesen «Forschungen», die sich eher als Werk des Bösen dartun werden denn als Spitzenleistungen des Menschengestes. Vergessen wir nicht, daß die vergiftete Luft, das verseuchte Wasser und der mißhandelte Boden eine genetische Veränderung der Lebewesen, einschließlich der Menschen, herbeiführen und in steigendem Maße weiterführen werden, wenn dem nicht Einhalt geboten wird. Und dieser Einhalt kann nur von der Chemie kommen, die Luft, Wasser und Boden wieder natürlich, d.h. rein macht und rein erhält.

Dann wird die rückläufige Mutation des Menschen zum Stillstand kommen, und der Mensch wird sich genetisch aus der reinen Natur heraus wieder regenerieren. Heute

muß man leider sagen, daß er mit wachsender Geschwindigkeit degeneriert! – Verzichteten wir auf die tiefgründigen, aber kaum nutzbringenden Forschungen in der anorganischen und organischen Chemie mit dem Ziele, komplizierte Verbindungen herzustellen bzw. sie zu «entschleiern», wenn dies keinen Nutzen bringt für die Verbesserung unserer Existenzbedingungen auf einer kranken Erde mit kranken Lebewesen.

Man lese einmal die großen weltbedeutenden chemischen Fachzeitschriften: über 95 Prozent sind Arbeiten, in denen mit einem Riesenaufwand und mit großem Fleiß Ergebnisse beschrieben werden, die praktisch überhaupt keinen Wert für unsere Überlebenschance haben. Draußen aber, jenseits der Mauern der Institute, sterben Bäume und Blumen, verenden Tiere und Fische, kranken Menschen und gehen Völker zugrunde. Diesen Untergang aufzuhalten und der Natur zu helfen, den Dreck, den wir verursacht haben, wegzuschaffen und die Natur wieder rein zu machen, das ist die einzige, wahre und dringendste Aufgabe der Chemiker und der chemischen Wissenschaft. Alles andere ist Trug, ist Selbstmord.

Die Sonne soll den steigenden Energiebedarf decken

Prof. Dr. *Félix Trombe* ist Leiter der Forschungsabteilung im französischen Zentrum für wissenschaftliche Forschung (CNRS) und einer der führenden Experten auf dem Gebiet der Sonnenenergie. Er hat die Unesco bei der Aufstellung eines Programms zur internationalen Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Sonnenenergie beraten.

Pierrette Posmowski ist Chefredakteurin der in Paris erscheinenden *Unesco-Features* und interviewte Professor Trombe.

In der gegenwärtigen Energiekrise sind neue Quellen, die lange Zeit in den Bereich der Science-fiction verwiesen worden waren, plötzlich in den Vordergrund gerückt. Mit am häufigsten ist die Rede von der Sonnenenergie. Ist sie inzwischen wirtschaftlich lebensfähig? Welche ihrer Anwendungsformen wäre am schnellsten verfügbar? Und wie müssen Forschung und internationale Zusammenarbeit angelegt sein, damit ihre Erzeugung zu einer lohnenden Aufgabe für die Industrie wird?

Frage: Herr Professor Trombe, wie beurteilen Sie angesichts der Tatsache, daß die Vorräte an fossilen Brennstoffen allmählich zur Neige gehen, die Zukunft der Sonnenenergie bis zum Jahre 2000 im Vergleich mit anderen möglichen Energiequellen, z. B. der Atomenergie? Könnte sie je mehr als ein Ersatz sein?

Professor Trombe: Wie die Dinge liegen, haben wir zur Zeit einen Überschuß an Brennstoffen wie z. B. Kohle, und es wird noch einige Zeit dauern, bis die fossilen Brennstoffe erschöpft sind. Aber zwei neue Faktoren sind ins Spiel gekommen: erstens verteuern sich die

fossilen Brennstoffe in steigendem Maße, und zumindest im Hinblick auf die flüssigen Brennstoffe kann eine Verknappung bis zum Jahre 2000 eintreten. Zweitens sieht es so aus, als ob die saubere Atomenergie, von der man annahm, daß sie in Kürze zur Verfügung stehen werde, noch auf sich warten ließe. So ist es durchaus möglich, daß zwischen den fossilen Brennstoffen und der Atomenergie eine Lücke entsteht, und die Aufgabe, diese Lücke zu schließen, könnte der Sonnenenergie zufallen, die wie die Energie aus Winden, Gezeiten und Wasserfällen als letzte von der Erde verschwinden wird. Das Problem wird noch komplexer durch die fast überall auf der Welt herrschende Angst vor zunehmender Umweltverschmutzung.

Somit hat sich die Sonnenenergie aus einer Art «Zukunftsroman-Energie» zu einer Sache entwickelt, die wir bald wirklich brauchen werden. Wir dürfen uns indessen keiner Selbsttäuschung hingeben: nach dem gegenwärtigen Stand der Dinge ist Sonnenenergie vielleicht sogar zehnmals teurer als die herkömmlichen Energieträger. Während jedoch deren Preise ständig steigen, wird der Preis der Sonnenenergie, bei dem es sich um den

Preis eines Prototyps handelt, ständig zurückgehen, und eines Tages werden sich die beiden Kurven voraussichtlich mit Sicherheit schneiden. Dies wird nun noch früher eintreten, da der Alarm bereits ausgelöst ist: die herkömmlichen Energieträger werden in immer geringerem Maße zur Verfügung stehen – vielleicht müssen die Leute bald Kohle statt Öl für ihre Autos verwenden.

Frage: Da wir gerade über den wirtschaftlichen Aspekt sprechen – welches sind zur Zeit die vorteilhaftesten Verwendungsarten der Sonnenenergie?

Professor Trombe: Die Gebiete, auf denen ich arbeite, z. B. Sonnenöfen und Sonnenhäuser. Ich habe Öfen gebaut, ehe ich mich mit der Erzeugung von Elektrizität befaßt habe, weil ihr Nutzeffekt 60 bis 70 % beträgt. Bei der Wärmeumwandlung dagegen liegt die Leistung nur bei 5 bis 25 %, im Höchstfall bei 30 %. Die Leistung von Sonnenöfen ist also drei- bis viermal so groß wie die anderer Sonnenmaschinen. Der Grund liegt darin, daß keine Umwandlung von Energie erfolgte. Eine sehr heiße Sonne – die Temperatur liegt bei rund 6000 °C – liefert die Wärme; ein Spiegel bündelt die Strahlen, und die durch dieses optische Verfahren erzeugte Energie stellt Hitze dar. So haben wir nach dem Ofen in Mont-Louis – seine Leistung beträgt 50 kW – den zweiten Ofen in Odeillo gebaut, der 1000 kW erzeugt. Zur Zeit sind wir dabei, vereinfachte Systeme für verschiedene Hochtemperaturverfahren zu entwickeln. Hinter all dem steht natürlich die Absicht, gegenüber den klassischen Energiearten wettbewerbsfähig zu werden, die im Haushalt verwendete Elektrizität inbegriffen.

Die Sonnenöfen in Odeillo

Frage: Die beiden Sonnenöfen auf der Mittelmeerseite der Pyrenäen in Mont-Louis und Odeillo, die Sie eben erwähnten, sind die interessantesten Prototypen für die industrielle Zukunft der Sonnenenergie. Was ist ungewöhnlich an ihren Anwendungsmöglichkeiten?

Professor Trombe: Sonnenöfen konzentrieren Lichtenergie und erhitzen dadurch Stoffe auf sehr hohe Temperaturen. Der Apparat selbst, der die Konzentration herbeiführt, bleibt kalt: die Energie wird auf einer vergleichsweise kleinen Fläche erzeugt, die weniger als einen Quadratmeter mißt. Die Energieerzeugung läßt sich sehr rasch einleiten und auch unterbrechen. Sie findet ohne Zuhilfenahme anderer Materialien und ohne chemische Reaktionen statt. Diese Merkmale eröffnen der Sonnenenergie ein breites Spektrum von Anwendungsformen, die mit den traditionellen Mitteln der Energieerzeugung nicht möglich sind. Und da die Sonnenöfen keine Konkurrenz haben, lassen sich ihre Pro-

duktionskosten nicht genau berechnen. Der große Ofen in Odeillo arbeitet weitgehend im Rahmen französischer und ausländischer Verträge und zum Teil auch für die Grundlagenforschung. Seine vielfältigen Anwendungsformen sind teils industrieller Art, z. B. das Testen von Keramik und Metallen, teils dienen sie strategischen Zwecken; andere wieder fallen in den Bereich der Raumfahrt. So testet der Sonnenofen z. B. Verbindungen auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber den großen Energieströmen aufgrund des atmosphärischen Drucks. Sie sehen, das Arbeitsgebiet ist sehr umfassend.

Odeillo liegt in einer der sonnigsten Gegenden Frankreichs, wo der Himmel an die 1200 Stunden im Jahr wolkenlos ist. Würde man die Anlage jedoch in eine noch sonnenreichere Gegend verlegen, z. B. nach Nordchile, wäre ihre Leistung wesentlich höher, da sie 3000 statt 1200 Stunden pro Jahr arbeiten könnte. Außerdem führt der Ofen in Odeillo sehr verschiedenartige Operationen durch, und die Kosten sind entsprechend hoch. Ein ähnlicher Ofen in Chile dagegen könnte sich auf Produktionsarten spezialisieren, die in Frankreich zur Zeit nicht gefragt sind. Die Produktionskosten pro Sonnenstunde lägen so viel niedriger und würden den Wettbewerb mit herkömmlichen, hohe Temperaturen erzeugenden Energiearten erlauben. Sonnenöfen könnten auf diese Weise hochspezialisierte Systeme ersetzen, wie z. B. Hochfrequenz-, Plasma- und Mikrowellenöfen.

Patentierete Sonnenhäuser

Frage: Ein weiteres spektakuläres Anwendungsgebiet der Sonnenenergie ist das Sonnenhaus. Ist es vom wirtschaftlichen Standpunkt aus lebensfähig?

Professor Trombe: Ich glaube fest an die Zukunft der Sonnenhäuser, um so mehr, als in den Industrieländern der private Konsum in den Haushalten bis zu 30 % des Energieverbrauchs ausmacht. In Odeillo stellen wir seit einigen Jahren Versuche an, und die Häuser, die wir dort gebaut haben, sind wirtschaftlich durchaus interessant. Die Wärme-Kilowattstunde, die sie erzeugen, ist viel billiger als die auf herkömmliche Weise produzierten Kilowatt. Das französische Zentrum für wissenschaftliche Forschung hat für diese Häuser mehrere Patente erwirkt. Zur Zeit befinden sich in Odeillo drei weitere Häuser in Bau, und in den nächsten Jahren sollen noch 31 hinzukommen. Sie haben meist vertikale Sonnenenergie-Akkumulatoren an der Südwand (manchmal auch an den nach Ost und West gerichteten Wänden). Diese sammeln die Sonnenwärme ohne Verwendung von Elektrizität. Natürlich haben wir eine zusätzliche Energiequelle in Form von Gas, Strom oder flüssigem Brennstoff für die Tage vorgesehen, an denen die Sonne verdeckt ist.

Frage: Und was geschieht in der Nacht?

Professor Trombe: Die Energie wird in den Betonwänden des Hauses gespeichert, die die Sonnenwärme tagsüber durch Glasscheiben nach genau dem gleichen Prinzip wie ein Treibhaus sammeln. Das Glas läßt nicht nur die direkt einfallenden Strahlen der Sonne durch, sondern auch diffuses Sonnenlicht und selbst Strahlen, die die Erdoberfläche reflektiert – eine unter der Bezeichnung «albedo» bekannte Erscheinung, die insbesondere nach Schneefällen auftritt. Diese einfache Methode der Wärmespeicherung in den Hauswänden bewirkt, daß die Temperatur während der Nacht nur wenig absinkt. Das CNRS besitzt noch andere Patente für Häuser mit mehreren Stockwerken. Hier speichert man die Wärme in einem Wasserbecken auf dem Dach, und dieses Wasser zirkuliert durch ein Leitungssystem und erwärmt das Haus.

Frage: Wird das Wasser auch im Haushalt verwendet?

Professor Trombe: Bis jetzt hat man beides getrennt. Solare Heißwassergeräte müssen in den Häusern noch installiert werden, aber mehrere Architekten sind interessiert, und das Problem wird sicherlich bald eine Lösung finden: den Leuten macht es vielleicht nichts aus, wenn ihre Häuser eine Woche lang einmal etwas kühl sind, aber sie sind bestimmt nicht sehr darauf erpicht, kalt zu baden. Der Bedarf an zusätzlicher Energie, der selbstverständlich von den Wetterbedingungen abhängt, ist eher für die Wirtschaft ein Problem als für Wissenschaftler – die Elektrizitätswerke haben kein allzu großes Interesse am Bau von Stromleitungen, wenn der Verbrauch schwer vorherzusagen und vergleichsweise niedrig sein wird.

Eis durch Strahlung

Frage: Da wir noch beim Thema Wasser sind, könnten Sie vielleicht auch etwas über die Verwendung von Sonnenstrahlen zur Destillierung von brackigem Wasser sagen?

Professor Trombe: Ich kann Ihnen Zahlen aus Chile nennen, wo ich auf diesem Gebiet einige Erfahrungen gesammelt habe. In diesem Lande sind Destillieranlagen, die mit Sonnenwärme arbeiten, 30 bis 40% billiger als Systeme, die Heizöl verwenden. Und wegen des Anstiegs der Ölpreise in jüngster Zeit gilt dies vielleicht auch für viele andere Länder. Ich möchte Ihnen jedoch von einem anderen, ganz außergewöhnlichen Anwendungsbereich für Sonnenenergie berichten. Er ist das Ergebnis von Experimenten, die das CNRS in Odeillo durchführte und die ein junger Forscher in Chile, Jacques Fournier – damals im Rahmen der chilenisch-französischen Kooperation Dozent an der Universität von Santiago –, an-

schließend erweitert und vervollkommen hat. Die Wüstengebiete in Nordchile haben eine besonders reine und durchsichtige Luft, die einen beträchtlichen Wärmeaustausch zwischen Erde und Atmosphäre ermöglichen, der durch Strahlung vor sich geht. Diesen Umstand nutzte Fournier, um allein durch Strahlung und Kühlung große Mengen Eis herzustellen. Er hat dieses Verfahren auch zusammen mit der Verdunstung angewandt, um brackiges Wasser zu entsalzen. Dies ist von besonderer Bedeutung in einem Gebiet, wo eines der entscheidenden Probleme darin besteht, gutes und billiges Wasser für Haushalt, Industrie und Landwirtschaft zu erhalten.

Das Verfahren beruht auf folgendem Prinzip: Man füllt Wasser in Tanks, die vom Boden isoliert sind, um eine Erwärmung zu vermeiden (die mittlere Nachttemperatur des Gebiets liegt bei 5°C); die gegen den Himmel gerichtete Strahlung führt zur Bildung dicker Eisschichten – in dem Dorf Chiu-chiu sind es 50 kg pro Quadratmeter in einer einzigen Nacht und mehr. Dieser Vorgang reinigt das Wasser von gewissen gefährlichen Salzen. Jacques Fournier kann mit eindrucksvollen Zahlen aufwarten: Wasser mit einem Borgehalt von 40 mg/l enthält nach dem Gefrieren nur noch 4 mg. Bei Arsen sinkt der Gehalt von 0,7 mg (ein hoher Anteil, der u. a. Haar- und Zahnausfall verursachen kann) auf 0,1 bzw. 0,15 mg/l. Wegen der geringen Kosten des verwendeten Materials ist das durch Gefrieren gewonnene Wasser viel billiger als dasjenige, das man durch Solaredestillierung erhält: in Chile kostet 1 m³ zehn statt fünfzig Cents. Damit ergeben sich wichtige Perspektiven für die Landwirtschaft in den Wüstengebieten. Im Verlauf seiner Experimente ist es Fournier auch gelungen, etwa 600 kg Tomaten und mehrere hundert kg Gurken zu züchten; auf diese Weise konnte er die Bergarbeiter Nordchiles mit frischem Gemüse versorgen.

Sonnenstrahlen treiben Pumpen an

Frage: Kann die Sonnenenergie auch dazu dienen, Wasser aus der Erde zu pumpen?

Professor Trombe: Sonnenpumpen, die Antriebsenergie erzeugen, sind noch sehr teuer. Nichtsdestoweniger hat man sie in einigen westafrikanischen Ländern installiert – in Niger, Obervolta, Senegal und kürzlich auch in Mauretanien – wo sie eine im wahrsten Sinn des Wortes kultivierende Rolle spielen. Ich habe die von Jean-Pierre Girardier gebaute Masson-Pumpe bei der Arbeit beobachtet, und es ist sehr eindrucksvoll, zu sehen, wie sie trotz niedriger Leistung einen Wüstenstreifen in einen blühenden Ort verwandelt hat, der Menschen und Vieh ernährt. Bei der neuesten Variante der Masson-Pumpe, die in Mauretanien gebaut wurde, haben die Sonnenstrahlungssammler eine Doppelfunktion: sie dienen nicht nur als Wärmequelle für das Antriebsaggregat

der Pumpe, sondern auch als Dach einer Schule. Durch Sparmaßnahmen dieser Art – der oben erwähnte Wand-Akkumulator ist ein weiteres Beispiel – lassen sich die Kosten der Solartechnologie senken. Auf jeden Fall bin ich der Auffassung, man sollte seriösen Forschern die Chance zum Übergang ins Versuchsstadium geben, selbst wenn der Gegenstand ihrer Experimente ungewöhnlich und nicht auf der Stelle praktikabel zu sein scheint. Für die Unesco wäre es eine angemessene Aufgabe, an der Entwicklung von Prototypen mitzuarbeiten.

Frage: Haupthindernis für eine umfassende Nutzung der Sonnenenergie scheinen die hohen Kosten der Anlagen zu sein. Meinen Sie nicht, daß die Zukunft dieser Energieart von dem Interesse abhängig ist, das die Industrie daran zeigt? Bis jetzt ist es anscheinend der begrenzte Markt für Anlagen dieser Art, der sie von einem stärkeren Engagement abhält, sowie der Umstand, daß die Entwicklungsländer nicht über genügend Kapital zum Ankauf dieser Anlagen verfügen.

Professor Trombe: Das ist der Kern der ganzen Angelegenheit. Ehe sich die Industrie nicht für die damit verbundenen Probleme interessiert, kann es keine Massenproduktion und folglich keine Preissenkung geben. Dabei würde ihr dies nur zum Vorteil gereichen: die Produktion solarer Apparate und Anlagen auf breiter Basis hätte mit Sicherheit Rückwirkungen in den Ländern der Dritten Welt, von denen sich viele die für eine eigene Massenproduktion erforderlichen Investitionen nicht leisten kann. Hier stoßen wir noch auf ein weiteres Problem: Die Arbeitszeit der Energieanlagen und ihre rationelle Verwendung. Ein herkömmliches Energiewerk arbeitet rund um die Uhr, ein Sonnenenergiewerk dagegen nur acht von 24 Stunden. Es muß sich demnach in diesen acht Stunden effektiver Arbeit bezahlt machen. Es gibt verschiedene Methoden der Energiespeicherung, die es z. B. ermöglichen, auch während der Nacht Strom zu erzeugen. Und zu dieser Zeit brauchten die Leute

nicht so viel Energie: sie schlafen. Dies ist das sogenannte «Belastungstal», das allen Energieerzeugern bekannt ist.

Die Rolle der Unesco

Auf jeden Fall wäre es sinnlos, Sonnenenergie zu verwenden, wenn man die gleichen Ergebnisse billiger mit herkömmlichen Methoden erzielen könnte. Was wir brauchen – und was äußerst nützlich wäre – ist eine Weltkarte, aus der man den Preis für Heizöl und andere Brennstoffe in den verschiedenen Ländern und deren einzelnen Regionen ersehen kann. Es trifft indessen zu, daß sich in den letzten Jahren die Aussichten für die Sonnenenergie gewandelt haben. Wenn man von den Fakten ausgeht und wenn die Massenproduktion wirklich in Gang kommt, werden viele scheinbare Probleme eine Lösung finden, und man müßte in relativ kurzer Zeit einen bestimmten Grad wirtschaftlicher Lebensfähigkeit erreichen.

Die Unesco kann hierbei durch die Unterstützung von Lehre und Forschung eine wichtige Rolle spielen. Das Universitätszentrum für Aufbaustudien in Sonnenenergie, das kürzlich in Perpignan entstanden ist, wurde z. B. mit ihrer Hilfe eingerichtet. Sie können auch Kontakte herstellen und einen Informationsaustausch zwischen Forschern, Studenten, Spezialisten und Laboratorien überall auf der Welt, die sich mit diesem Problem beschäftigen, organisieren. Des Weiteren kann sie kleine Gruppen von Fachleuten zum Studium spezieller Probleme zusammenführen, aus denen sich weitere Ansatzpunkte für die Forschung ergeben. Dies geschah kurz vor dem großen internationalen Sonnenkongreß, der im Juli 1973 im Unesco-Haus in Paris stattfand. Auf längere Sicht könnte sich die Unesco für die Gründung einer internationalen Kommission für Sonnenenergie einsetzen. Die Hauptsache ist, die Dinge ins Rollen zu bringen. Sobald einmal die «Reisegeschwindigkeit» erreicht ist, werden die Länder der Welt Interesse zeigen, und ich bin sicher, daß wir in diesem Stadium all die Unterstützung erhalten werden, die wir brauchen. Unesco

Lynton McLain *

Umgekehrte Osmose – ein vielversprechendes Reinigungsverfahren für verschiedene Flüssigkeiten

Ein Filterverfahren, das bereits im großen Maßstab und mit Erfolg bei der Entsalzung angewandt wird, wird vielleicht bald auch zur Wiedergewinnung von Chrom in Galvanisieranstalten sowie von Schneidölen führen.

Die aus den physikalischen Eigenschaften halbdurchlässiger Membranen erwachsende Technologie findet jetzt weithin Anwendung in der Elektronik- und Lebensmittelindustrie sowie in Elektrizitäts- und Wasserwer-

ken. Das zeigt die Arbeit der Abteilung für umgekehrte Osmose einer der größten britischen Wasserbehandlungsfirmen, Paterson Candy International (PCI). Diese und drei andere Wasserbehandlungsfirmen haben Forschung in engem Kontakt mit der Atomenergiebehörde in Harwell betrieben. Die dortigen Arbeiten über

* Lynton McLain, *The Engineer*, London

Wasserbehandlung zielten ursprünglich auf die Bewertung von Entsalzungsverfahren als mögliche Lösung der Wassermangelprobleme in Großbritannien und der Welt generell ab.

Weir Westgarth arbeitete mit Harwell über die Entsalzung mittels Destillation zusammen; Simon Carves stellte Erfahrungen in der Gefriertechnik, William Boby in der Elektrodialyse zur Verfügung, und der Portals-Konzern – zu dem Paterson Candy gehört – steuerte seine Kenntnisse über Verfahren der umgekehrten Osmose bei.

Gelöste Substanz wird zurückgehalten

Einfach ausgedrückt, lassen halbdurchlässige Membranen ein Lösungsmittel – im Falle salziger Lösungen Wasser – durch, aber nicht die gelöste Substanz – also das Salz in der Lösung.

Mike Goß, Leiter von PCIs Abteilung für umgekehrte Osmose, sagt: «In den vergangenen zwei Jahren haben wir in dieser Abteilung eine Wachstumsrate von 75 % jährlich erlebt. Zwar erwarten wir nicht, daß dieser dramatische Anstieg in der gleichen Größenordnung weitergeht, doch sind wir ziemlich sicher, daß das Jahr 1974 gegenüber dem Vorjahr einen Zuwachs von 50 % ergeben wird. Dieses Wachstum wird mit verminderter Rate auch in den nächsten paar Jahren anhalten.»

Zu den aufregendsten möglichen Entwicklungen gehört die Anwendung der umgekehrten Osmose auf die Behandlung der Abwässer von Verchromungs- und Vernickelungsanstalten. Es handelt sich darum, die Abflüsse von diesen Anstalten durch halbdurchlässige Membranen ständig umlaufen zu lassen und sie so zu konzentrieren, daß Nickel- und Chromverbindungen wiedergewonnen werden können.

Verschwendung

Goß meint hierzu: «Zur Zeit wird alles Konzentrat verschwendet. Es fließt mehr Nickel ab, als für die Galvanisierung gebraucht wird; daher könnten die Einsparungen in der Industrie enorm sein.»

Vor zehn Jahren nahm die Firma mit den Lieferanten von Galvanisierungsanlagen und -ausrüstungen Gespräche über integrierte Abwasserbehandlung unter Verwendung herkömmlicher Verfahren auf. Jetzt liegt der Akzent auf der umgekehrten Osmose, und «endlich beginnen sie sich zu entschließen, wenigstens darüber zu sprechen», sagt Goß.

Ferner könnte der Fortschritt mit der umgekehrten Osmose auch Maschinenfabriken zugute kommen, ebenfalls um Abwasserprobleme zu lösen und Kostensenkungen herbeizuführen. In PCIs Laboratorium in Laverstoke-Mill sind Arbeiten zur Entwässerung von Schneidölen ohne herkömmliche Filter schon weit vorangeschritten.

Das Verfahren der umgekehrten Osmose würde nicht nur Abwasserprobleme einfach durch Verringerung des Abflußvolumens mildern, sondern würde auch die Qualität des Öls verbessern, das dann wiederverwendet werden könnte. Auf diesem Gebiet läßt sich wahrscheinlich am meisten sparen. Wieviel genau eingespart werden kann, darüber ist im einzelnen noch wenig bekanntgeworden, doch laut Mike Goß sind die mit dieser Entwicklung befaßten Mitarbeiter von den Möglichkeiten «geradezu fasziniert». Er deutete jedoch an, daß das Verfahren in einigen Monaten marktreif sein könne.

Jetzt braucht nur noch die Maschinenbauindustrie soweit gewonnen zu werden, daß sie einer Firma wie PCI ihrerseits ihre Bereitschaft anzeigt, die umgekehrte Osmose nunmehr als einen praktischen Weg zur Lösung ihrer Reinigungsprobleme anzusehen.

Speisewasser

Damit würde der Trend wachsenden Interesses an der Wasserreinigung, der sich letztes Jahr in der Industrie bemerkbar machte, auch hier einsetzen. Mike Goß glaubt, daß endlich «die industriellen Anwender die Vorteile einzusehen beginnen».

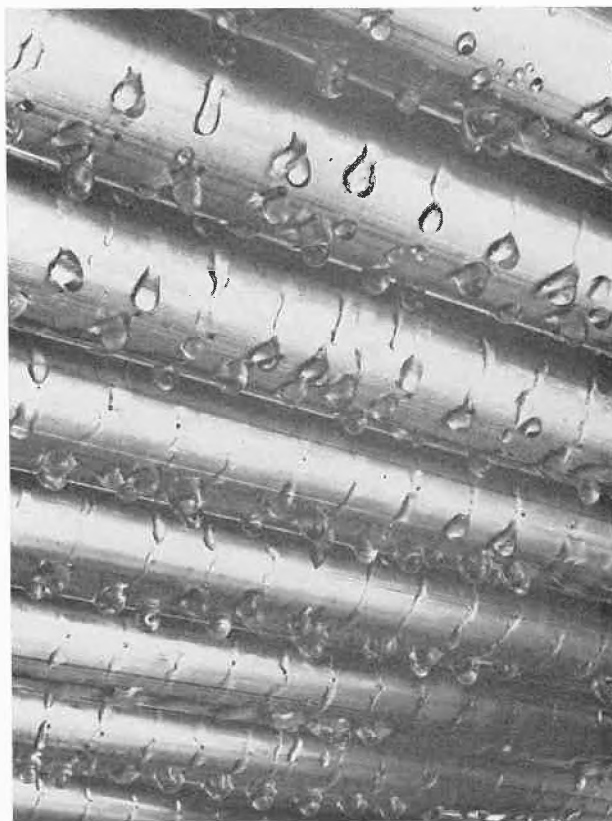


Abb. 1. Tropfen reinen Wassers treten aus einer kommerziellen Umkehrosmose-Anlage aus. Dasselbe Verfahren kann wahrscheinlich schon bald zur Wiedergewinnung teurer Flüssigkeiten dienen

Bis jetzt fand die Wasserreinigung im industriellen Bereich wohl am meisten bei Dampfkesseln Anwendung, mit dem Akzent auf Speisewasser für Kraftwerke.

Goß erklärt: «In Großbritannien haben wir in den letzten paar Jahren allgemein geringe Niederschläge gehabt, und nicht nur die Menge des verfügbaren Wassers, sondern auch seine Qualität hat abgenommen. Die kompakte Natur von Umkehrosmosesystemen – besonders als Mittel der Vorbehandlung von Speisewasser für schon vorhandene, herkömmliche Ionenaustauschanlagen – spielt bei den Überlegungen häufig eine große Rolle. – Der vielleicht anziehendste Vorteil ist jedoch die Reduzierung der Anlagekosten um fast 90 % bei chemischer Wasserbehandlung, wenn man Umkehrosmose anwendet.»

Doch den durchschlagendsten Erfolg in der Wasserbehandlung hatte die umgekehrte Osmose auf dem verfeinerten und hochpräzisen Gebiet der Elektronik. Laut Goß ist dies der größte Marktsektor.

Durch Ausnutzung der ultrafeinen Filterfähigkeit von halbdurchlässigen Membranen, entweder aus Hohlfaser-Polyamid oder Celluloseacetat, ist es möglich, «bedeutende» Einsparungen bei herkömmlichen Submikronfiltern zu erzielen. «In einigen Fällen», fügt Goß hinzu, «amortisiert sich eine vollständige Umkehrosmose-Anlage in weniger als einem Jahr einfach durch Einsparungen bei Submikronfiltern, die Partikeln bis hinab zu 0,4 Mikron zurückhalten, sowie durch die Verminderung der Abwassermenge.»

Auch bei der gegenwärtigen Massenfertigungstechnik für elektronische Bauteile wird Ausschuss jeder Größenordnung beklagt. Daher ist Wasser des allerhöchsten Reinheitsgrades entscheidend wichtig für das Waschen und Spülen von Festkörperschaltkreisen und Halbleiter-elementen nach dem Ätzen. Ohne dieses ist die Halbleiterherstellung praktisch unmöglich.

Wirtschaft

Wirtschaftliche und technische Bedeutung der «Feinchemikalien» für die Pharma-Industrie

Anlässlich einer kürzlichen Pressekonferenz hat Dr. *Pio Guyer*, Leiter der Sparte Chemie und Mitglied der Geschäftsleitung der Siegfried AG, auf die Bedeutung der Feinchemikalien für die Pharma-Industrie hingewiesen; dazu sagte er u. a.:

«In den fertigen Arzneimitteln, wie sie in Form von Tabletten, Dragées, Kapseln usw. verabreicht werden, bilden die sogenannten Wirksubstanzen die für den Heil- und Vorbeugungseffekt verantwortliche Komponente, während gewisse Hilfsstoffe einzig dazu dienen, diese Arzneistoffe bei der Verformung und Konfektionierung in die für den Körper günstigste Verabreichungs- und Resorptionsform zu bringen.

Diese als chemische Verbindungen definierten Wirksubstanzen werden als *pharmazeutische Feinchemikalien* bezeichnet. Nebst den in den Forschungslaboratorien neu entwickelten und patentierten Substanzen gibt es viele Standardverbindungen, sogenannte Generics, welche in den heute verwendeten Arzneimitteln immer wieder vorzufinden sind und damit auch als Bulk-Ware auf dem Markt sind.

Es sind heute etwa 5000 solcher Verbindungen bekannt, von denen aber nur etwa ein Fünftel anwendungstechnisch und damit wirtschaftlich als pharmazeutische Feinchemikalien wirklich eine Bedeutung haben.

Die mehrstufigen und meist recht komplizierten Synthesen dieser Substanzen sind arbeitsintensiv und erfordern ein breites chemisches und technisches Know-How. Die Sparte Chemie der Siegfried AG hat sich auf diesem Gebiet spezialisiert.

Das Verkaufssortiment des Zofinger Unternehmens setzt sich aus zwei Gruppen von Feinchemikalien zusammen:

- Etwa 60 Generics oder Listenprodukte, welche an einen breiten Kundenkreis weltweit verkauft werden.
- Etwa 40 Exklusivprodukte. Es sind dies meist patentierte Wirksubstanzen, teils Zwischenprodukte, die als sogenannte Custom-Manufacturing-Produkte im Auftrage von in- und ausländischen Pharmaunternehmen exklusiv für diese hergestellt werden. Zur gleichen Gruppe gehören natürlich die Wirksubstanzen für die Spezialitäten unserer eigenen Pharma-Sparte.

Die Frage der therapeutischen Verwendung dieser Substanzen ist schwierig zu beantworten. Das Spektrum des Sortiments der Siegfried AG ist sehr breit und teilweise synthesebedingt, doch bilden Produkte zur Pharmakotherapie des Nervensystems die Hauptgruppe, während dieses Unternehmen z. B. keine Antibiotika und Hormone herstellt.

Bei ihren Anlagen in der chemischen Fabrikation liegt der Hauptakzent damit auf der Flexibilität. Zusammen mit einem wohlgeschulten und erfahrenen Stab von Mitarbeitern erlauben Ein- und Mehrzweckanlagen die verschiedenartigsten Syntheseverfahren durchzuführen. Es würde zu weit führen, hier auch nur einen Teil der Reaktionstypen wie Bromierungen, Alkylierungen oder Hydrierungen aufzählen zu wollen, die in Zofingen ausge-

führt werden. Mit wenigen Ausnahmen von kontinuierlichen Verfahren sind praktisch alles mehrstufige Chargenprozesse, die in 2000 bis 4000-Liter-Reaktor- oder Rührkessel-einheiten ausgeführt werden.

Es ist Aufgabe der neu ausgebauten chemischen Entwicklungsabteilung, die technische Durchführbarkeit eines Syntheseweges zu eruieren, vor allem aber durch Ausarbeitung und Optimierung des Verfahrens in ökonomischer Richtung zur Verbilligung der Arzneimittel beizutragen. Während die energetische Seite bei diesen apparate- und arbeitsintensiven Prozessen meist unbedeutend ist, spielt die ökologische Seite auch bei der Synthese von Feinchemikalien eine bedeutende Rolle. Lösungsmittel müssen recycelt oder regeneriert werden, während die wäßrigen Phasen chemisch behandelt werden müssen, bevor sie in die regionale Kläranlage gelangen.

Die an diese Feinchemikalien gestellten Qualitäts- und insbesondere Reinheitsanforderungen bedingen spezielle «In-Preceß»-Kontrollen während des ganzen Herstellungsprozesses. Aufgabe und Verantwortung der Abteilung Qualitätskontrolle ist es hingegen, treuhänderisch darüber zu wachen, daß kein Produkt die Fabrik verläßt, welches qualitätsmäßig nicht mindestens die Bedingungen der diversen internationalen Pharmakopöen bzw. Arzneibücher oder die Spezifikationen der Kunden erfüllen.

Betrachten wir nun die anspruchsvollen mehrstufigen Synthesen dieser Wirkstoffe, die steigenden Forderungen an die Reinheit der Substanzen und die damit zusammenhängende verfeinerte Technologie und den benötigten großen Aufwand für die chemische Fabrikation im totalen, so führen wirtschaftliche Überlegungen dazu, daß viele Pharmaunternehmen nur die pharmazeutische Fabrikation, hingegen nicht die chemische Synthese der Wirkstoffe durchführen. Es sind dies kleinere und mittlere Firmen, deren Bedarfsmenge an einzelnen Wirkstoffen für eine eigene chemische Fabrikation aus den obgenannten Gründen unrentabel ist; andererseits größere Unternehmen, die wohl einen eigenen chemischen Betrieb besitzen, bei deren breitem Spektrum an benötigten Arzneistoffen es jedoch wirtschaftlicher ist, einen Teil der Substanzen nicht in eigener Regie zu fabrizieren. Daraus resultiert ein weltweiter Markt für pharmazeutische Feinchemikalien.

Geographisch gesehen liegen unsere Absatzmärkte damit primär in Industrienationen wie Europa, Nordamerika und Japan, wo eine gut ausgebaute Pharma-Industrie etabliert ist, sowie in Entwicklungsländern mit einheimischen Pharmaproduktionsstätten, welche die Herstellung und Konfektionierung der fertigen Arzneimittel bereits durchführen.»



Abschließend betont Dr. Pio Guyer, daß die Anstrengungen der Siegfried AG für die Zukunft in folgende Richtungen gehen werden:

- Attraktives und flexibles Produktionsprogramm,
- Optimierung der Synthesen in chemischer und technischer Richtung, um hohe Qualitäten unserer Feinchemikalien garantieren und doch zu marktkonformen Preisen herstellen zu können.

Infochemie

Notiz

Neuartiger schwedischer Verschlusstyp für Flüssigkeiten

Als unbedingt luftdicht und zugleich billiger und einfacher als Verschlüsse üblicher Art bezeichnet ein schwedischer Chemiekonzern eine Neukonstruktion. Sie ist für flüssige und zähflüssige Erzeugnisse bestimmt und besteht aus zwei Kunststoffteilen, einer dünnen Membran und einem in den Behälter eingelassenen Boden. Der Verschuß öffnet sich, wenn man auf die Verpackung drückt, und schließt sich von selbst wieder, wenn der Druck aufhört.

Da der Verschuß mit der Verpackung verbunden ist, sind keine losen Teile vorhanden. Er eignet sich, weil er das Füllgut hermetisch abdichtet, für Lebensmittel, medizinische Erzeugnisse und Chemikalien aller Art.

Der unter der geschützten Bezeichnung «Presstop» angebotene neue Verschuß ist in vielen Ländern zum Patent angemeldet.

KemaNord AB, Postbox 5052, S-102 42 Stockholm 5, Schweden.

Bi

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neues Mitglied

Peter Grossmann, dipl. Chem. ETH, Hohlstraße 27, 8004 Zürich

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

Chronik

Ernennungen

Universität Bern. Prof. Dr. Eberhard Schmidt, vollamtlicher außerordentlicher Professor am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, wurde auf den 1. April 1975 als Nachfolger von Prof. Dr. Kurt Huber, der zurückgetreten ist, zum ordentlichen Professor für physikalische Chemie ernannt. – Dr. Hans Ulrich Güdel, Institut für anorganische Chemie, wurde zum Privatdozenten für Anorganische Chemie ernannt. – Prof. Dr. Wolfgang Wiegrebe, ordentlicher Professor für Pharmazeutische Chemie, hat für den Herbst dieses Jahres einen Ruf auf einen Lehrstuhl für Pharmazeutische Chemie an der Universität Regensburg angenommen.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. Florian Scheck, Privatdozent für theoretische Physik, wurde in Anerkennung seiner geleisteten Dienste als Lehrer und Forscher zum Titular-Professor an der ETH ernannt.

Geschäftsleitung der Sandoz AG, Basel. Die Generalversammlung der Sandoz AG, Basel, hat am 15. Mai 1975 davon Kenntnis genommen, daß anstelle von Werner Stauffacher Nationalrat Dr. Hans Letsch neu in den Verwaltungsrat gewählt wird.

Gestorben

Prof. Dr. Walter Feitknecht. In Bern verschied im Alter von 76 Jahren, nach etwa einjährigem Spitalaufenthalt, am 3. Mai 1975 Prof. Walter Feitknecht. Walter Feitknecht hat die Berner Schulen durchlaufen, um an der Universität Bern das Studium der Chemie zu ergreifen.

1922 wurde er – erst 23-jährig – zum Doktor promoviert. Nach Auslandsaufenthalten in London und Pittsburg erhielt er 1930 die *Venia legendi*. 1933 folgte ein Lehrauftrag für analytische Chemie. 1936 wurde er zum Extraordinarius für analytische und angewandte physikalische Chemie ernannt. 1939, nach dem Tode von Volkmar Kohlschütter, übernahm er die Lehrtätigkeit im Bereich der anorganischen und physikalischen Chemie. 1945 erfolgte seine Ernennung zum Ordinarius. Gleichzeitig wurde er zum Direktor des Instituts für anorganische Chemie ernannt.

1946/47 und 1955/56 wirkte Walter Feitknecht als Dekan der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät. Im Studienjahr 1962/63 stand er der Universität Bern als Rektor vor. Auf Ende des Sommersemesters 1969 trat Professor Feitknecht in den Ruhestand.

Professor Feitknecht gilt mit Recht als der Begründer der schweizerischen Festkörperchemie. Sein Lebenswerk galt der Erforschung von Struktur und Reaktivität der festen Stoffe. Bezeichnenderweise galt sein Augenmerk nicht den perfekten Kristallen, wie sie die Natur in seltener Laune anbietet, und auch nicht den Einkristallen, die im Laboratorium gezüchtet werden. Es waren vielmehr die alltäglich anfallenden, unscheinbaren pulverförmigen Stoffe, die sein Interesse fesselten. Daß auch diese Erscheinungsformen der Materie durch gesetzmäßige Ordnung gekennzeichnet sind, hat er bereits zu Beginn seiner Laufbahn durch gründliche und weitgestreute röntgenographische Untersuchungen gezeigt. Die Reaktivität derartiger Stoffe ist aber nicht in ihrer Ordnung begründet, sondern gerade in Abweichungen von dieser Ordnung. So hat sich denn Walter Feitknecht

speziell der Erforschung von Phänomenen der Fehlordnung und der Überstrukturen zugewendet. Dank seinem immensen Wissen war er zu einer synoptischen Erfassung weiter Gebiete prädestiniert. Dabei kam ihm seine Begabung zur intuitiven Erfassung einer Situation zustatten. In diesem Sinne müssen seine Arbeiten über die Struktur der basischen Salze gewertet werden, in denen auf Grund weniger Röntgenaufnahmen das Bauprinzip einer weitverbreiteten Verbindungsklasse mit einem Schlag geklärt wurden. Diese Arbeit muß in den dreißiger Jahren einen gewaltigen Eindruck gemacht haben. Ebenso nachhaltig wirken seine späteren Arbeiten über den Mechanismus von Festkörperreaktionen.

Seine zahlreichen Arbeiten haben Professor Feitknecht nationale und internationale Anerkennung eingebracht. Noch zu Zeiten, da Auslandsreisen von Wissenschaftlern eher selten waren, wurde er öfters nach Deutschland, England und den Vereinigten Staaten von Amerika eingeladen.

Den schweizerischen Chemikern stellte er sich in den Jahren 1960–62 als Präsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft zur Verfügung. Während vieler Jahre war er Mitglied zahlreicher namhafter Kommissionen der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie.

Walter Feitknecht war ein Chemiker besonderer Prägung. Seine Realitätsbezogenheit wurde schon erwähnt. Zu ihr gesellte sich ein ausgesprochener Hang zur Ökonomie: Ökonomie in der Planung und Ausführung von Experimenten, Ökonomie aber auch in der Einteilung der Arbeitszeit. Gutes und rechtzeitiges Disponieren war eine Fähigkeit, die ihm voll zuteil war und die er, mit wechselndem Erfolg, seinen Mitarbeitern zu vermitteln suchte.

Dieses haushälterische Umgehen mit Zeit und Material stand in engem Zusammenhang mit dem ausgeprägten Verantwortungssinn, der unseren verstorbenen Kollegen bei all seinem Tun leitete. Er hat die Verantwortlichkeit in allen Positionen und auf allen Stationen seiner Laufbahn stets voll wahrgenommen. Seine Hauptsorge galt dem anorganischen Laboratorium, das er während fast 25 Jahren sorgfältigen Aufbaues geleitet hat. Er konnte seinen Nachfolgern ein Institut übergeben, das sich in bezug auf vorhandene Einrichtungen mit den übrigen schweizerischen Instituten in jeder Beziehung messen konnte. Dieses stets wache Gefühl der Verantwortung beschränkte sich nicht auf Sachgeschäfte. Es erstreckte sich vielmehr auch auf alles Menschliche und Persönliche, das den Hintergrund der Sachgeschäfte bildete.

Die Universität Bern gedenkt des Verstorbenen als eines Kollegen, der unter voller Wahrnehmung der Verantwortlichkeiten seines Faches die Interessen der Fakultät und der Gesamt-Universität verdienstvoll gefördert hat.

Die schweizerischen Chemiker gedenken seiner als eines tiefgründigen, originellen Chemikers, der die anorganische Chemie wesentlich bereichert hat*.

Wir, seine Schüler, gedenken Professor Feitknechts als eines Mannes, der uns für unseren Weg vieles mitgegeben hat. P. S.

* Vgl. auch *Chimia* 23 (1969) 429, 70. Geburtstag; *Chimia* 13 (1959) 412, 60. Geburtstag.

Professor Placidus Plattner. Im 72. Altersjahr ist Prof. Dr. Placidus Andreas Plattner, ehemals Generaldirektor der F. Hoffmann-La Roche Cie. AG, gestorben. Von 1940 bis 1952 wirkte er an der ETH Zürich, zuletzt als außerordentlicher Professor für organische Chemie. Er folgte dann einem Ruf der Firma Roche, wo er bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1969 als Mitglied der Generaldirektion die For-

schung des Konzerns leitete. Als Wissenschaftler sind ihm bedeutende Beiträge auf den Gebieten Riechstoffe, Hormone und Antibiotika zu verdanken. Die Universität Bern verlieh ihm den Dokortitel der Medizin ehrenhalber; die ETH Zürich ernannte ihn zum Ehrendoktor der technischen Wissenschaften.

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft. 27. Juni 1975: Prof. Dr. *W. Todd Wipke* (Department of Chemistry, Princeton University, USA), Applications of Computers in Chemistry. – 4. Juli 1975: Prof. Dr. *A. Eschenmoser* (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich), Aus Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Synthese (jeweils Freitag, 17.15 Uhr, im mittleren Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie).

Chemische Gesellschaft Zürich. 25. Juni 1975: PD Dr. *H. B. Bürgi* (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), Der strukturelle Verlauf chemischer Reaktionen: Momentaufnahmen. – 9. Juli 1975: Prof. Dr. *Ch. Rüchardt* (Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau), Sterische Effekte in der Radikalchemie (jeweils Mittwoch, 17.15 Uhr, im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Zürich, Rämistraße 76).

Photographisches Kolloquium Zürich. 26. Juni 1975: Dr. *R. Dessauer* (Du Pont de Nemours [Deutschland] GmbH, Neu-Isenburg), Das Du-Pont-Dylus^(R)-Verfahren. – 10. Juli 1975: Prof. Dr. *E. Moisar* (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen und Universität Frankfurt am Main), Neue Vorstellungen über den Aufbau des latenten Bildes in Silberhalogenid-Systemen (jeweils Donnerstag, 17.15 Uhr, im Hörsaal F82, Photographisches Institut ETH, Clausiusstraße 25).

Tagung der International Society of Electrochemistry

Die International Society of Electrochemistry, I.S.E. (früher C.I.T.C.E.) wird vom 6. bis 11. September 1976 in Zürich eine Plenartagung durchführen.

Hauptthemen:

Elektrochemische Verfahrenstechnik

Experimentelle Methoden in der Elektrochemie

Anodische Filme und passivierende Deckschichten

Es sind Sitzungen aller Divisionen der I.S.E. vorgesehen (auch derjenigen außerhalb der Hauptthemen). Außerdem wird im Rahmen der Tagung am 10. und 11. September ein IUPAC-Kolloquium über nicht-isotherme Elektrochemie unter dem Patronat der IUPAC-Kommission für Elektrochemie durchgeführt.

Anmeldetermin für Vorträge: 31. Dezember 1975 (mit einer Zusammenfassung von etwa 75 Worten).

Auskünfte: Dr. O. Doßenbach, Technisch-Chemisches Labor ETH-Z, Universitätstraße 6. CH-8006 Zürich.

Ausland

Va Rassegna Internazionale della Chimica e mac 1975
6–12 Novembre 1975

Quartiere Fiera di Milano

Padiglioni 7–18

Ingresso: Piazzale Porta Carlo Magno

Segreteria Generale: FAST, Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche, Piazzale Rodolfo Morandi, 2, I-20121 Milano.

Tenth International Symposium on Advances in Chromatography
November 3–6, 1975, München

The 61 papers to be presented at the Symposium represent contributions from 15 countries and deal with various aspects of the theory, applications and instrumentation of chromatography; among others 18 papers deal with the biomedical-clinical applications of the technique and seven papers discussing basic new developments are grouped together in a session on New Horizons.

Auskünfte: Prof. Dr. E. Bayer, Chemisches Institut der Universität, Auf der Morgenstelle, D-74 Tübingen.

VIIth International Symposium on Organic Sulphur Chemistry 1976
12. bis 16. Juli 1976

Als Chairman fungiert Prof. Dr. W. Walter, Hamburg. Das Symposium wird von der Gesellschaft Deutscher Chemiker organisatorisch betreut. Zu folgenden Themengruppen werden Diskussionsvorträge angenommen:

1. Synthesis including stereoselectivity
2. Theoretical and structural including physical organic chemistry
3. Natural products
4. Borderlines to inorganic chemistry

Auskünfte: Gesellschaft Deutscher Chemiker, D-6000 Frankfurt am Main 90, Postfach 90 04 40.

Berichte Informationen

Kommunikation als Aufgabe der Wissenschaftler

«Information, Kommunikation, Verständigung»
Ringveranstaltung an der ETH Zürich

«Die Forscher sollen die Öffentlichkeit in verständlicher Weise informieren, wie ihre Arbeit zur Bewältigung der zahlreichen Aufgaben von Gesellschaft und Umwelt beiträgt», sagte der Präsident der ETH Zürich, Professor *Heinrich Ursprung*, bei der Eröffnung der Ringveranstaltung «Information, Kommunikation, Verständigung», einem Ausspruch von Bundesrat *Hürlimann* folgend. Die «Öffent-

liche Wissenschaft» ist ein Anliegen der Hochschule, die sich die Mühe nehmen muß, für die Wissenschaftsjournalisten, die die Kommunikatoren zum Publikum sind, einen Grundstock von Informationen bereitzustellen. Das Interesse der Bevölkerung an Nachrichten aus Forschung und Technik ist groß, wie Leserumfragen zeigen, weit größer, als der bescheidene Platz vermuten läßt, den Presse, Radio und Fernsehen ihnen im Verhältnis zu andern Ressorts wie Politik und Sport zuweisen. Eine stärkere Gewichtung von wissenschaftlichen Themen in den Massenmedien würde die Verständigung zwischen Mensch und Technik, Gesellschaft und Forschung verbessern. Der Referent des ersten Abends, Prof. Dr. *Heinrich Weber*, umriß den

in der Umgangssprache wenig präzisen, in der Forschung aber genau definierbaren Begriff der *Information*. Unter Information versteht man den Bedeutungsgehalt der verschiedenartigen «Zeichen» (Sprache, Schrift usw.), die bei jeder Kommunikation zwischen «Quelle» und «Empfänger» (z.B. Sprecher und Zuhörer) ausgetauscht werden. Die mathematisch-theoretische Analyse der Struktur von Informationen, ihrer «Redundanz» (Überflüssigkeit an Zeichen) und ihres «Rauschens» (Störung und Übertragung) erwies sich als außerordentlich fruchtbar für eine Reihe verschiedener Wissenschaften. Zu diesen gehören nicht bloß die Fernmeldetechnik und Physik, sondern auch die Sprachwissenschaften, die Psychologie und die Biologie. Die Darlegungen von Professor Weber bilden eine Grundlage für die nachfolgenden Beiträge des Zyklus, deren Rahmen angesichts der Interdisziplinarität dieser Fragestellung weit gesteckt ist.

Das Kommunikationsvermögen hat sich über Millionen von Jahren hinweg über einfache Formen beim Tier (Prof. Dr. *Hans Kummer*, 12. Juni) bis zur Komplexität beim Menschen entwickelt. Die Entwicklung der Sprache beim heranwachsenden Kinde läßt diesen Prozeß erahnen (PD Dr. *Etienne Perret*, 29. Mai), denn eines der generellsten Grundgesetze der Biologie besteht darin, daß die individuelle Reifung jedes einzelnen Lebewesens seine stammesgeschichtliche Entwicklung widerspiegelt. Die entwickelte Sprache selber stellt einen Informationsträger unendlicher Komplexität dar, dessen systematische und analytische Erforschung erst den letzten Jahrzehnten zu verdanken ist (Prof. Dr. *Theodor Ebner*, 5. Juni). In der uns vom Alltag bekannten Situation der Kommunikation in kleineren Gruppen lassen sich ebenso allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten erkennen (Prof. Dr. *Hardi Fischer*, 22. Mai) wie in der viel umstrittenen Massenkommunikation (Prof. Dr. *Ulrich Saxer*, 26. Juni). Besondere und vor allem technische Probleme stellen die gegenwärtigen modernen Kommunikationsmittel (PD Dr. *Peter Leuthold*, 19. Juni). Um das immer schwieriger werdende Problem der Informationsverständlichkeit geht es in den letzten beiden Vortragsabenden. Die Wissensvermittlung (Prof. Dr. *Rolf Dubs*, 3. Juli) gehört ebenso zu diesem Problemkreis wie die Informationsvermittlung von der Hochschule zur Öffentlichkeit (Schweizer Klub der Wissenschaftsjournalisten, 10. Juli). PLK

Eine der modernsten Meerwasserentsalzungsanlagen Europas für Capri

Die Mittelmeerinsel Capri bezog bisher das Trinkwasser per Schiff vom Festland. Diese Wasserversorgung war ebenso umständlich wie kostspielig. Vor kurzem nahm auf der Insel eine der leistungsfähigsten Meerwasserentsalzungsanlagen Europas den Betrieb auf. Der Bevölkerung steht somit zum erstenmal eine moderne, relativ billige Wasserversorgung zur Verfügung.

Diese Anlage erstellte im Auftrag des Privatunternehmens SIPPIC die SULZER-Konzerngesellschaft De Pretto-Escher Wyß in Schio (Italien). Für das Engineering war SULZER, Winterthur, verantwortlich.

Die Anlage ist für eine Leistung von 200 m³ Trinkwasser je Stunde und eine Elektrizitätserzeugung von 2,2 MW ausgelegt. Der in einem Dampfkessel erzeugte Dampf von 17 atü und 350°C ist primär die Energiequelle für die Verdampfung von Meerwasser. Das der Entsalzungsanlage zugeführte Meerwasser wird verdampft, und aus dem daraus entstandenen Kondensat wird Trinkwasser gewonnen.

Für die Meerwasserverdampfung ist ein Dampfdruck von nur 1,3 atü erforderlich. Daher wird der erzeugte Hochdruckdampf von 17 atü

in einer Dampfturbine entspannt und zum Antrieb eines Generators verwendet. Der auf diese Weise zusätzlich gewonnene elektrische Strom wird dem öffentlichen Netz zugeführt. S.

Fortschritte auf dem Gebiet der Farbstoff-Ökologie

Erfolgreiches erstes Jahr der ETAD

Im Zeichen wirkungsvoller Fortschritte auf dem Gebiet des Umweltschutzes stand die erste Generalversammlung der ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry), die soeben in Varese (Italien) stattfand. Das Ziel dieses 1974 gegründeten Verbandes mit zur Zeit 14 Mitgliedsfirmen, die in über 100 Ländern tätig sind, ist die möglichst weitgehende Verminderung unerwünschter Wirkungen von Farbstoffen auf die Umwelt. In der kurzen Zeit ihres Bestehens hat die ETAD bereits zahlreiche Kontakte zu Behörden in verschiedenen Ländern aufgenommen und Verbindungen zu Gewerkschaften hergestellt.

Die Erarbeitung von wirkungsvollen toxikologischen, ökologischen und analytischen Methoden in den Labors der Mitgliedfirmen macht Fortschritte. Ein Ergebnis dieser Arbeiten ist die Empfehlung eines einheitlichen Sicherheitsdatenblattes, das die Mitgliedsfirmen in Zukunft für ihre Produkte verwenden werden.

Als ersten wichtigen Schritt zur Erweiterung ihrer Aktivitäten beschloß die Versammlung, baldmöglichst die Aufnahme der Hersteller synthetischer organischer Pigmente in den Verband zu prüfen.

Dr. H. Bertsch, Bayer AG, wurde als Nachfolger von Dr. J. Benz, SANDOZ AG, zum neuen Präsidenten der ETAD gewählt.

Geraffte Prüfdauer für Schnellbrütermaterialien

Die Entwicklung von schnellen Brutreaktoren macht es möglich, die Kernspaltung als Energiequelle auch für eine weite Zukunft zu sichern. Im schnellen Brutreaktor läßt sich nicht nur nutzbare Energie gewinnen, sondern er erzeugt bei seinem Betrieb mehr neuen Brennstoff, als er verbraucht. Dieser Vorgang ermöglicht es, die Brennstoffkosten zu senken und die beschränkten Uranvorkommen besser und damit viel länger zu nutzen.

Eines von den zahlreichen Problemen auf dem Wege zu den schnellen Brutreaktoren ist das Auffinden von geeigneten Materialien für die Bauteile des Reaktorkerns. Diese sind hier durch den dauernden Beschuß mit Neutronen von hoher Geschwindigkeit großen Beanspruchungen unterworfen, was bei verschiedenen der üblicherweise verwendeten Materialien zu einer untragbaren Verkürzung der Lebensdauer führt. Ein wesentlicher Fortschritt in der Ermittlung von brauchbaren Werkstoffen konnte nun in den Laboratorien der amerikanischen General Electric in Schenectady, N. Y., erzielt werden. Durch das Beschießen von Hunderten verschiedener Materialproben mit geladenen Teilchen aus einem Ionenbeschleuniger hoher Leistung gelang es, Bedingungen, wie sie im Kern eines schnellen Brutreaktors vorherrschen, verstärkt zu simulieren. Dabei wurden die Materialproben während nur einer Stunde Prüfdauer jenen Belastungen unterworfen, wie sie im normalen Reaktorbetrieb während eines Jahres auftreten. Der Einsatz dieser Teilchenbeschleuniger und die dadurch gewonnenen Erkenntnisse ermöglichten nach den Worten von Dr. William G. Johnston, Leiter der Versuche, in der Erforschung von Verschleißproblemen an Materialien für schnelle Brutreaktorkerne mindestens zehn Jahre zu gewinnen. G. E.

Bücher

Struktur – Stoff – Reaktion

Von *H.R. Christen*. Allgemeine und anorganische Chemie für Sekundarstufe I. XI + 347 Seiten. Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt am Main 1975. Gebunden.

Gut fundierten Chemieunterricht auf Sekundarschulstufe vermitteln; dies ist das Ziel des soeben erschienenen Lehrbuches. Es bietet einen fortlaufenden Aufbau, der mit der Diskussion des Stoffbegriffes und des Teilchenaufbaus beginnt. Nach einem Kapitel über Luft, Sauerstoff und Verbrennung (ohne Formelsprache) werden chemische Mengengesetze und die Formelsprache eingeführt. Erst viel später wird (nach einem Überblick über die historische Entwicklung) ein Wolkenmodell als zentrales Atommodell eingeführt und angewandt. Weitere Kapitel über Salze, Säuren und Basen, chemisches Gleichgewicht, elektrochemische Reaktionen, Metalle geben dem Schüler einen guten Überblick über die anorganische und allgemeine Chemie. – Fragen verschiedenen Schwierigkeitsgrades nach jedem Kapitel erlauben dem Schüler eine selbständige Überprüfung des Lernfortschrittes. Wichtige Begriffe werden am Ende jedes Kapitels zusammengestellt. Die hervorragende grafische Gestaltung des Buches ermuntert den Schüler zum Weiterlesen. – Grundlage für den Aufbau der Kapitel sind meist einfache, gut ausgewählte Experimente. Der Aufbau der Apparaturen und die Vorgänge während der Reaktion sind auf farbigen Fotografien festgehalten. So wird der Schüler in die Lage versetzt, die vom Lehrer im Unterricht gezeigten Experimente nachträglich gedanklich nachzuvollziehen. Die Versuche sind mit käuflichen Geräten zusammengestellt; so kann der Lehrer nach dem Vorbild des Buches eine Sammlung wichtigster Experimente aufbauen. – Christens neues Lehrbuch geht sehr intensiv auf Probleme der Umwelt ein (erwähnt sei nur das ausgezeichnete Kapitel über Wasser mit theoretischen und praktischen Demonstrationen von Wasseraufbereitung, Reinigungsanlagen usw.). – Wie Diskussionen mit Sekundarlehrern gezeigt haben, sind einige Kapitel vielleicht etwas hoch gegriffen, besonders wenn man berücksichtigt, daß in der Sekundarschulstufe I nur eine Jahresstunde Chemie mit einer Jahresstunde Praktikum (nur für Knaben!) zur Verfügung stehen (Kanton Bern). Das Buch ist jedoch so gestaltet, daß der Lehrer nach seinem eigenen Stoffplan unterrichten kann; gewisse Kapitel des Buches können ohne weiteres gekürzt oder ausgelassen werden, ohne daß der Aufbau darunter leidet. – Vielleicht gibt das Buch einen weiteren Anstoß zur Verbesserung des Chemieunterrichts an der Sekundarschule und zur Erhöhung der Anzahl Chemie-Jahresstunden. – Das Lehrbuch *Struktur – Stoff – Reaktion* von Christen ist geeignet, dem Schüler einen objektiven Begriff der modernen Chemie und ihrer Anwendungen zu geben; dies ist in der heutigen Zeit, in welcher die Chemie stark als «Umweltverschmutzungsfach» abgestempelt wird, von besonderer Bedeutung. W. Stadelmann

The Application of Mathematical Modelling to Process Development and Design

Von *L.M. Rose*. IX + 361 Seiten. Verlag Applied Science Publishers Ltd., Barking 1974. Gebunden £ 12.00.

Die Technik der Anwendung mathematischer Modelle wird für die Untersuchung von Systemen irgendwelcher Art immer mehr verwendet. Im Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens handelt es sich meist darum, das Verhalten von Reaktoren oder Apparaten unter wechselnden Bedingungen zu beschreiben. Es werden aber auch Modelle für ganze Anlagen oder Prozesse aufgestellt. Dr. Rose, der an der ETH auf diesem Gebiet Vorlesungen hält, beschreibt in einem Buch Arten von mathematischen Modellen, die in der Industrie effektiv verwendet worden sind, zum Erfolg führten und ohne die Hilfe von Spezialisten durch den Praktiker angewandt werden können. Neben eigentlichen Reaktormodellen und Modellen für Apparaturen zur Durchführung von Einheitsoperationen werden auch Programme für die Aufstellung von Fließbildern erläutert. Wie der

Autor zeigt, kann die gleiche Technik aber auch für Planung von Anlagen und wirtschaftlichen Optimierungen benützt werden. In einem Anhang werden die gebräuchlichen numerischen Methoden zusammengefaßt. – Der Autor hat versucht, ein großes Fachgebiet übersichtlich darzustellen. Wegen der Komplexität der Materie können die einzelnen Probleme nicht in alle Tiefe diskutiert werden. Ein Literaturverzeichnis hilft jedoch den Interessierten, Detailangaben zu finden. W. Richarz

Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics, Vol. 19: Connective Tissue

By *M.B.G. Mathews*. XII + 318 pages. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 78,-.

Der Autor, ein anerkannter Spezialist auf dem Gebiet der Proteoglykane, behandelt nach einer Einleitung über das Bindegewebe die beteiligten Makromoleküle: Kollagen, Elastin, Glykoproteine und Proteoglykane sowie ihre molekularen Wechselwirkungen. Dabei liegt das Schwergewicht auf einem Vergleich vieler Tierarten und dem Vergleich des Materials aus verschiedenen Bindegeweben innerhalb einer Art oder Klasse. Die Diskussion des dargestellten Materials konzentriert sich auf die Evolution und der Frage, wie die beobachteten Strukturen und Organisationen entstehen und entstanden sind. Dieser breite Überblick macht das Buch sehr wertvoll. Man wird dabei in Kauf nehmen, daß es über einzelne Abschnitte bessere Darstellungen gibt. Einige Abschnitte wie der über die chemische Struktur von Kollagen und über die Kollagenbiosynthese stehen auf dem Stand von 1972. Physikalisch-chemische Aspekte kommen allgemein sehr kurz weg. Jedes Kapitel wird durch eine gute Darstellung der Problemstellungen und der allgemeinen Zusammenhänge eingeleitet. Die Darstellung ist bei aller Fülle des Materials prägnant und flüssig. Dies macht das Buch auch für den Nichtspezialisten interessant. Besonders zu empfehlen ist der Band für biologisch interessierte Leser, die sich einen Überblick über das Gesamtgebiet verschaffen wollen. J. Engel

The Structural Chemistry of Phosphorus

Par *D.E.C. Corbridge*. XIII + 560 pages. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1974. Relié US \$ 96.20.

Cet ouvrage se propose de présenter – et présente effectivement d'une manière excellente – une image très complète des multiples variations structurales réalisées dans le cas du phosphore, élément dont la capacité de former des composés covalents dépasse peut-être celle du carbone. L'exposé est consacré à l'étude et la description des types de structure de l'élément (au moins 12 modifications allotropiques!) et de ses composés, établis essentiellement à l'aide de la résonance magnétique nucléaire, de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie infrarouge et de la chromatographie sur papier. Ce sont les caractéristiques physico-chimiques des types de structure qui sont rapportées et non la description des composés individuels. Cet ouvrage complète donc d'une manière heureuse l'ouvrage encyclopédique *Organic Phosphorus Compounds* édité par Kosolapoff et Maier, consacré à la description des composés individuels et de leurs réactions de formation et transformation. – La nouveauté de la conception du livre de Corbridge se reflète dans le fait que la liste bibliographique (2649 références se rapportant aux travaux parus jusque vers le milieu de 1973) ne comporte que peu de références antérieures à 1920 et seulement quatre (sauf erreur) remontant au XIX^e siècle. Quant à l'esprit de précision dont s'inspire constamment l'auteur citons comme exemple le fait qu'il distingue la valeur moyenne d'une donnée numérique, p.ex. la longueur d'une liaison P–O = 1,54 ± 0,02 Å, de la précision de la mesure d'une longueur de liaison, p.ex. P–O = 1,54 (0,02 Å). L'impression très soignée de l'ouvrage ne comporte que très peu de fautes d'impression; dans les références, il y a quelques erreurs comme «Paukow» au lieu de

«Pankow» (n° 1448) ou «Moisson» au lieu de «Moissan» (n° 1477), mais leur très petit nombre laisse augurer une très grande exactitude dans les très nombreuses données numériques fournies. E. Cherbuliez

Reagents for Organic Synthesis, Vol. 4

By *Mary Fieser and L.F. Fieser*. 623 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1974. Bound £ 12.50.

Das Ehepaar Fieser legt den 4. Band seiner Zusammenstellung von Reagenzien für die organisch-chemische Synthese vor. Der Band enthält Angaben über Herstellung und Verwendung von 687 Reagenzien, die in den Jahren 1970–73 in der Literatur beschrieben worden sind. Davon sind 297 erstmals in den Fieserschen Bänden beschrieben. Ohne Zweifel handelt es sich wieder um ein nützliches Nachschlagewerk, das man konsultieren wird, wenn man mit wohl-bekanntenen Methoden bei einem Syntheseschritt keinen Erfolg hat. Wie gut und wie vielseitig verwendbar die hier beschriebenen Methoden sind, geht aus dem Band nicht hervor. Die Angaben basieren auf der Originalliteratur, die sich meist nur auf eine ganz bestimmte Reaktion bezieht. Ein Vergleich drängt sich deshalb mit einem grundsätzlich ähnlichen Werk auf, das erstmals vor rund neunzig Jahren erschien: Friedländers *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*. In den ersten Bänden war es Friedländer noch möglich, die von ihm gesammelte Patentliteratur kritisch zu kommentieren; in späteren Bänden wurden diese Kommentare immer kürzer und beschränkten sich schließlich auf allgemeine einleitende Überblicke. Das Gebiet wurde für einen einzelnen Autor nicht mehr überschaubar. Eine gleiche Entwicklung ist heute offensichtlich auf dem Gebiete der Reagenzien für organische Synthesen der Fall. H. Zollinger

Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions

Von *P.E.M. Allen und C.R. Patrick*. VI + 587 Seiten. Verlag Ellis Horwood Ltd., Chichester. Gebunden £ 18,00.

Das Buch bietet in den ersten vier Kapiteln (240 Seiten) eine gründliche und teilweise kritische Behandlung der für die Polymerisation relevanten physikalisch-chemischen Prinzipien und Theorien, aufgliedert in allgemeine Grundlagen, diffusionskontrollierte Reaktionen, Formalkinetik von Kettenreaktionen und Thermodynamik von Polymerisationsprozessen. Daran schließt sich ein kurzes Kapitel über Polykondensation an (19 Seiten), gefolgt von einem ausführlichen und instruktiven Abschnitt über die Reaktivität von Radikalen und Ionen (143 Seiten). Den Abschluß bildet ein Kapitel (179 Seiten) über Anwendung der Kinetik in der Polymerisation, mit Untertiteln Kettenstart, Kettenwachstum und Konkurrenzreaktionen. – Die Aufteilung des gesamten Stoffes und der Gewichte ist vielleicht an manchen Stellen unorthodox, hat aber ihre eigene Logik. So werden z.B. in den meisten Kapiteln und Unterkapiteln radikalische und ionische Polymerisation nebeneinander behandelt, und es wird mehr Wert auf Parallelen als auf Unterschiede gelegt. Die Gründlichkeit und Tiefe der Behandlung der verschiedenen zu Hochmolekularen führenden Mechanismen nimmt dabei ab in der Serie radikalisch > ionisch > koordinativ (> Polykondensation). Ein wenig zu kurz gekommen scheint den Referenten das wichtige Problem der Molekulargewichtsverteilungen und ihres Zusammenhanges zur Kinetik, welches im theoretischen Teil etwas steril und im Anwendungsteil praktisch gar nicht behandelt wird. – Abgesehen davon darf das Buch aber als nützliches Konsultationswerk betrachtet werden, das trotz des umfangreichen Angebots an Polymer-Literatur eine Lücke füllt. Es wird sicher in Forschung und Lehre seinen Platz finden.

G. Henrici-Olivé
S. Olivé

Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy

Von *G.F. Kirkbright und M. Sargent*. V + 775 Seiten. Verlag Academic Press Inc., London 1975. Gebunden £ 17.00.

Cet important ouvrage introduit et développe d'une façon fort utile, pour le chimiste analyste ainsi que le généraliste, deux techniques dérivant de la spectroscopie atomique et particulièrement intéressantes

pour l'analyse de traces. La matière qui y est traitée couvre la presque totalité des applications de ces deux méthodes tout en présentant les bases théoriques fondamentales permettant une compréhension aisée des principes de l'absorption et de la fluorescence atomiques. – La structuration de l'ouvrage, en quatorze chapitres, est harmonieuse et l'ensemble de la matière est traité avec une clarté remarquable. – Après une brève introduction, donnant le fondement des deux méthodes, comparant leur avantages et inconvénients ainsi qu'une bibliographie intéressante les articles généraux parus antérieurement (chap. 1), il est donné (chap. 2 à 4) la théorie de l'absorption et de la fluorescence atomiques que l'on aimerait – peut-être – voir davantage développée et discutée. Les chapitres suivants (5 à 11), consacrés aux aspects pratiques (sources lumineuses, flammes, conditions de mesure) et à l'instrumentation, sont par contre, eux, très détaillés. – Accompagnés d'une importante littérature, judicieusement choisie, ces chapitres constituent un précieux outil pour l'analyste. Il en est de même du chapitre 12 traitant et discutant, d'une manière critique, le problème des interférences, ainsi que des chapitres 13 et 14 dans lesquels les auteurs décrivent les applications de ces techniques aux dosages de traces d'éléments. – Il ne fait aucun doute que cet ouvrage permet aux praticiens, ainsi qu'à tous ceux qui s'intéressent à la spectroscopie atomique, de faire le bilan des possibilités actuelles de deux techniques en pleine évolution.

W. Haerdi

Technologie et Chimie des Parfums Naturels

Von *Y.-R. Naves*. XI + 317 Seiten. Verlag Masson & Cie, Paris 1974. Gebunden FF 160.–.

Die Parfümerie hat in den Jahren nach dem Zweiten Weltkrieg eine stürmische Entwicklung genommen, die ihren Niederschlag auch in einer Anzahl moderner Publikationen gefunden hat. Eine Reihe älterer Werke sind zwar in allen Bibliotheken vorhanden, führen jedoch mehr oder weniger eine Art bibliotropen Dornröschenschlafs, aus dem sie nur ab und zu kurz aufgeweckt werden. Dazu gehört auch der bekannte «Naves» aus dem Jahre 1939. Wozu nun der wohlverdiente Ruhestand bei einem nicht ruhenden Geiste führen kann, davon zeugt die vorliegende Ausgabe dieses Werkes. Im Grunde genommen kann man jedoch kaum von einer «Neuaufgabe» sprechen, denn der verflossene Zeitraum von nahezu vierzig Jahren machte eine grundlegende Neufassung notwendig. Diese hat nur noch den äußeren Rahmen sowie das Sujet mit dem ersten Buch gemeinsam. Das zeigt schon der erste flüchtige Blick ins Inhaltsverzeichnis: Unwesentliches wurde fortgelassen oder stark komprimiert (geschichtliche Entwicklung, Materialien), Wichtiges gestrafft (Fabrikationsmethoden) und das Wesentliche erweitert (Technologie, Analytik, Monographien). Was die Gewinnungsprozesse der Riechstoffe aus Naturprodukten anbelangt (ätherische Öle werden nicht abgehandelt!), so findet man wohl schwerlich eine bessere, umfassendere Übersicht als hier. Das russische Verfahren der «Dynamischen Adsorption» beispielsweise habe ich noch in keinem anderen Werke erwähnt gefunden. Es wäre allerdings gut, wenn man es mit Hilfe des leider etwas mageren Stichwortverzeichnisses auch finden würde. Das Prinzip, nach dem die Naturstoffe eingeteilt werden sollten, a) Konkrets usw. aus Blüten, Blättern und Kraut; b) Pflanzliche und c) Tierische Resinoide, ließ sich erwartungsgemäß nicht immer einhalten, da die Übergänge fließend sind. So findet man z.B. die Nelkenknospen unter b), die Pappelknospen unter a); Lentisque-Blätter unter a), Maté-Blätter unter b) u. a. Auch entdeckt der Parfümeur, an den sich das Buch vorwiegend wendet (Vorwort!), leider nur sehr wenig und unvollkommene Geruchsangaben. Dies ist um so bedauerlicher bei der Erwähnung von Extrakten, die er aus seiner täglichen Arbeit gar nicht kennt (Sellerie, Mandel, Azalee, Spargelblüte, Buddleia, Seidelbast, Cascarill, Galanga, Farnwurzel usw.), von denen einige lediglich als ätherische Öle bekannt sind. Ein Hinweis darauf hätte auch den Uneingeweihten auf den mehr literarischen Wert dieser Produkte hingewiesen. Das alles schmälert den Wert des vorliegenden Buches jedoch in keiner Weise, und der Rezensent ist sicher, daß der neue «Naves» seinen Platz neben den übrigen Standardwerken finden wird, die er infolge seines Aufbaus in willkommener Weise ergänzt.

D. Kastner

Organic Reaction Mechanisms 1973

An annual survey covering the literature dated December 1972 through November 1973. By *A. R. Butler* and *M. J. Perkins*. 579 pages. Wiley + Sons Ltd., Chichester 1975. Gebunden £ 19.50.

Der vorliegende achte Band dieser jährlichen Übersichten referiert die zwischen Dezember 1972 und November 1973 über Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie erschienenen Arbeiten (insgesamt etwa 5000). Abgesehen von einigen unwesentlichen drucktechnischen Änderungen ist die Form der früheren Bände beibehalten worden. Die Unterteilung des Stoffes in dreizehn Kapitel (Reaktionen von Aldehyden und Ketonen; Reaktionen von Säuren; Reaktionen freier Radikale; Oxydationen und Reduktionen; Carbene und Nitrene; nukleophile aromatische Substitutionen; elektrophile aromatische Substitutionen; Carbonium-Ionen; nukleophile aliphatische Substitutionen; Carbanionen und elektrophile aliphatische Substitutionen; Eliminierungsreaktionen; polare Additionsreaktionen; Cycloadditionen und molekulare Umlagerungen) ist gleich geblieben. Das in früheren Bänden enthaltene Kapitel über Photochemie ist fallengelassen worden, mit der berechtigten Begründung, daß darüber einige umfassende spezielle Jahresüberblicke bestehen. Wenn der Umfang und die Fülle des referierten Stoffes berücksichtigt werden, so darf den Autoren die Anerkennung dafür ausgesprochen werden, daß es ihnen gelungen ist, die Seitenzahl (579) des Buches den früheren Bänden anzugleichen. Dies konnte durch Straffung der Referate auf die wesentlichen neuen Erkenntnisse erreicht werden. Das Lesen wird dadurch zwar nicht erleichtert, durch zahlreiche gut gesetzte Formelbilder aber unterstützt. Das Buch kann jeder chemischen Bibliothek als wertvolles Nachschlagewerk empfohlen werden.

O. Schindler

Die Chemie der Pyrrole

Band 15 der Serie «Organische Chemie in Einzeldarstellungen». Von *A. Gossauer*. XX + 433 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 158,00.

Seit der grundlegenden Monographie von *H. Fischer* und *H. Orth* ist über Pyrrol keine größere Einzeldarstellung mehr erschienen. Freilich gibt es ganz ausgezeichnete Zusammenfassungen in mehreren bereits klassisch gewordenen oder werdenden Werken über Heterozyklen. So kann man einen guten Teil des benötigten Wissens, sei es im *Elderfield* (Vol. 1, Chapter 6), sei es in weniger bekannten Sammelwerken, wie *Rodds* "Chemistry of Carbon Compounds" (Vol. IV^A, Heterocyclic Compounds, Chapter 4), oder in den entsprechenden Kapiteln von Unterrichtswerken, wie z. B. in *L. A. Paquette*, «Principals of Modern Heterocyclic Chemistry», finden. Der einzige, wenn auch sich nur über fünfzig Seiten erstreckende, mäßige Anlauf einer Einzeldarstellung von Pyrrol findet sich in *Schofield*, "Heteroaromatic Nitrogen Compounds, Pyrroles and Pyridines". Gegenüber den erwähnten Schriften hat *Gossauer* sich mit einem immensen Literaturangebot auseinandergesetzt, das er mit rund 2600 Zitaten bewältigt. Freilich sind wir nicht überall mit der Art der Zitierung einverstanden. Als Beispiel: Für die synthetisch wichtigen Pyrrolmagnesiumhalogenide wird auf eine kaum auffindbare und erst noch italienisch redigierte Zusammenfassung verwiesen. In solchen Fällen wäre eine gewisse Gliederung eines reichen Materials erwünscht. Der Aufbau der Monographie: Nach zwei Kapiteln über Struktur und analytische Methoden folgt eine hervorragende Fassung der Reaktionen des Pyrrols, der ein Kapitel über Pyrrol-Metall-Derivate angegliedert ist, das viele ausgezeichnete Details bringt. Anschließend an einen konzentriert gehaltenen Abschnitt über Pyrrole als Naturprodukte wendet sich *Gossauer* den Synthesen des Pyrrolringes zu. – Getrennt davon erfolgt die Behandlung synthetischer Methoden am Pyrrolring, das naturgemäß ergiebigste Kapitel. – Der Eindruck zusammengefaßt: Ein schier ins Unendliche angewachsenes Material ist hier zusammengetragen und meisterhaft dargestellt. Die Darstellung ist übersichtlich, mit sauberen Formeln und genügend Raum, der die Orientierung erleichtert. Im Vergleich mit andern heterozyklischen Werken eine erfreuliche Arbeit, für die wir dem Autor gratulieren, brauchte das Angehen dieses verzweigten Gebietes doch viel Mut, Ausdauer und eine gründliche Kenntnis.

A. Marxer

Handbuch der Gefährlichen Güter

Bearbeitet und gestaltet im Auftrag der Wasserschutzpolizeidirektion Baden-Württemberg. Von *G. Hommel* und Mitarbeitern. Zweite, überholte und erweiterte Auflage (2. Lieferung). 21 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York. Loseblattform in Plastikordner mit Steckmechanik DM 64,-.

Auf die 1973 erfolgte Vermehrung der Merkblätter von 213 bis 414, die in 1. Auflage erschienen, liegen nun die Merkblätter 1 bis 212 in 2. Auflage vor. Neu geschrieben wurden zudem das Titelblatt, ein Geleitwort des Badisch-Württembergischen Innenministers, ein Vorwort und eine von 10 auf 40 Seiten erweiterte Erläuterung zur Systematik der Merkblätter, ferner das Stoffnamenverzeichnis. Der Mitarbeiterstab wurde um 3 erweitert (Drs. *H. Lüssem*, *C. Rinsema* und Inspektor *A. Rörmak*). Der Gefahrendiamant wurde, gemäß dem seinerzeit geäußerten Vorschlag, abgeändert in die vier Felder: Brand-, Reaktionsgefahr (neu), Gesundheitsgefahr und besondere Anweisungen. Viele wichtige Hinweise wurden eingefügt, z. B. daß bei Unglücksfällen oder Bekämpfungsmaßnahmen unerwünschte Gemische in Kanalisationen geraten können (in einem Werk der chemischen Industrie traten vor Ergreifung geeigneter Maßnahmen innert Jahresfrist einmal 13 Explosionen in Abwasserkanälen auf, d. Ref.). Begreiflicherweise sind nicht alle Angaben vollständig. So wird z. B. erwähnt, daß Dämpfe, die schwerer als Luft sind, nach unten bzw. dem Boden entlang fließen. In Wirklichkeit sind aber oft Winde (aus Wetterfronten oder Thermik) so stark, daß ein rasches Vermischen mit Luft stattfindet und sich Explosionsgemische in die Höhe ausbreiten. Eingefügt sind in die Erläuterungen auch eine Reihe von Definitionen, wie z. B. FP, KP, Flammtemperatur. Nicht alle sind einwandfrei (Dampfdruck, Gramm-Ionen bei pH). Als Zündquellen sollten auch Metallkatalysatoren erwähnt werden. Stark erweitert wurden auch die Transportvorschriften, wobei deutlich wird, wie viele internationale und nationale Codes existieren (warum nicht nur einer?). Noch nicht aufgeführt wurden die neuen, in der Schweiz bereits in Kraft getretenen Straßensignaltafeln für Verbot des Befahrens bestimmter Teilstücke (z. B. Tunnel), wenn gewisse Arten und Mengen gefährlicher Güter befördert werden (z. B. Benzin > 500 kg; Acrolein > 1 kg; Ladung, die Grundwasser gefährden könnte). Weiter gefaßt sind die verschiedenen Gefahrenklassen von Stoffen. Interessant wäre eine tabellarische Zusammenstellung über Arten und Bezeichnung von Giften nach dem neuen Giftgesetz (CH seit 1. 4. 1974). Vermehrte Angaben werden auch über das Verhalten bei Freiwerden von Stoffen mit Luft bzw. Wasser sowie über Sicherheitsmaßnahmen von Fahrzeugbesatzung, Polizei und Rettungskräfte gemacht. Bei der Bergung von Verletzten sollte unbedingt erwähnt werden, daß dies erst geschehen darf, wenn die Retter genügend geschützt gegen allfällige schädigende Einflüsse vorgehen können. In den Merkblättern sind immer noch nicht alle chemischen Formeln korrekt wiedergegeben (falsch z. B. Äthylenimin, Äthylenoxid, Cyclohexan, -ol, -on, Diisopropylbenzol, Furfurol, Propylenoxid, Morpholin, unklar: Schwefeldioxid wasserfrei, im Blatt 71 steht Aceton, statt Diaceton). Die Merkblätter sind um viele Details erweitert worden, 2 erhielten neue, andere erweiterte Adnexe (mit a bezeichnet). Nicht alle Hinweise wären im Sinne des Buches nötig gewesen (z. B. viele Arten von Ammoniumnitrat-Dünger). Schwierig zu beurteilen sind die Geruchsschwellenwerte. Die verschiedenen Literaturangaben schwanken manchmal bis zu 1000 ×. – Die interessante Zusammenstellung von *Hommel* über gefährliche Güter ist bis heute die einzige, so viele Stoffe umfassende geblieben. So ist zu hoffen, daß möglichst viele Personen, die sich mit dem Transport von Gütern, deren Gefahren und der Bekämpfung bei Unglücksfällen befassen müssen, das Werk zur Verfügung haben.

E. Schneiter

Gmelin-Institut

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Frankfurt am Main. 35 Seiten, mit einem Anhang «Sonderdrucke von Veröffentlichungen der Mitarbeiter des Gmelin-Instituts». Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York, November 1974.

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1975

Der Preis im Betrag von 5000 Franken wird im Frühjahr 1976 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 1975 zusammen mit den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten im Doppel an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission, Prof. Dr. W. Simon, Universitätstraße 16, 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 normalerweise als Bewerber nicht in Frage. Auskünfte erteilt der Vorsitzende der begutachtenden Kommission.

In dieser Schrift wird die Organisation und Arbeitsweise des Gmelin-Instituts beschrieben. Im einzelnen werden folgende Themen behandelt: Kuratorium und Leitung des Gmelin-Instituts, Wissenschaftliche Mitarbeiter, Auswärtige wissenschaftliche Mitarbeiter, Auswärtige wissenschaftliche Mitarbeiter für die Gmelin-Bände *Transurane*, Die Stellung des wissenschaftlichen Mitarbeiters im Gmelin-Institut, die Bedeutung des Handbuchs neben maschinellen Dokumentations- und Informationssystemen, Veröffentlichungen des Gmelin-Instituts in den Jahren 1971–1974, Inhalt der in den Jahren 1971–1974 erschienenen Gmelin-Bände, Veröffentlichungen der Mitarbeiter in den Jahren 1971–1974. – Die Auswahl der Sonderdrucke im Anhang wurde so getroffen, daß man einerseits über das Gmelin-Handbuch als Informationsmedium der Anorganischen Chemie Auskunft erhält, andererseits aber auch einiges über die wissenschaftlichen Aktivitäten der Mitarbeiter erfährt. Bei der internationalen Bedeutung des Gmelin-Handbuchs für das Informationssystem der Anorganischen Chemie empfiehlt sich das Studium dieser Schrift für alle, die an der Arbeit des Instituts direkt oder indirekt interessiert sind.
H. Gamsjäger

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse, 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 8, 87. Jahrgang, Zweites April-Heft 1975: Chemie der Phosphoryl-carbene, M. Regitz. – Neue Element-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungen, P. Jutzi.

Nr. 9, 87. Jahrgang, Erstes Mai-Heft 1975: Synthesereaktionen mit Metallatomen bei 10 bis 273°K, P. L. Timms. – Laser-Verdampfung von Metallen und ihre Anwendung zur Synthese von Organometall-Verbindungen, A. Koerner von Gutstorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis und C. R. Eady. – Reaktionen von Metallatomen mit Fluorkohlenstoffverbindungen, K. J. Klubunde. – Übergangsmetall-Atome in der Synthese zweikerniger Komplexe, E. P. Kündig, M. Moskovits und G. A. Ozin. – Photochemie in Matrices und ihre Relevanz für Synthesen mit Atomen, J. J. Turner. – Spektraler Nachweis von Carbonyl-

verbindungen der Lanthanoide und Actinoide, R. K. Shelton und J. L. Slater. – CO-Ligandenaustausch in Carbonylmetallverbindungen und seine Frequenz in $\text{Fe}(\text{CO})_5$, R. K. Shelton und H. Mahnke.

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. 7, 47. Jahrgang, April 1975: Entwicklung von Zyklonenspannungsdampfern für feststoffhaltendes Abwasser, E. Muschelknautz und H. Herold. – Die Trennung feindisperser Stoffe aus Flüssigkeiten durch Filtration und Sedimentation, H. Trawinski.

Nr. 8, 47. Jahrgang, April 1975: Verfahrenstechnik in der Medizin, H. Chmiel. – Neuere Werkstoffe in der medizinischen Technik, H. Heide, K. Köster und H. Lukas. – Verfahrenstechnische Aspekte bei der Entwicklung und dem Betrieb künstlicher Nieren, A. Pasternack.

Nr. 9, 47. Jahrgang, Mai 1975: Aufarbeitung kommunaler Abwässer zu Trink- oder Brauchwasser, R. Rautenbach und H. Hoek. – Die spezifische Phasengrenzfläche in Blasenschichten, W. Gestrich und W. Krauß. – Einfache Untersuchungsmethoden zur Vermeidung von Wärmeexplosionen in Großbehältern, W. Berthold, M. Heckle, H. J. Lüdecke und A. Zieger.

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. 4, 4. Jahrgang, April 1975: Rauschthermometrie – eine neue Temperaturmeßmethode, H. Bixy, R. Hecker und K. F. Rittinghaus. – Schallemissionsanalyse – ein zerstörungsfreies Werkstoffprüfverfahren, R. Bardenheier. – Rostfreie Sonderstähle für die chemische Industrie, St. Nordin. – Der Einsatz von Meehanite-Gußbeisen in Chemieanlagen, E. G. Donaldson. – Stauförderer mit festgelegten Stauplätzen aus dem Baukasten, V. Athanasii. – Extraktionsapparate bei der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen (Teil II), H. Goldacker.

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. 4, 99. Jahrgang, April 1975: Tenside, Teil I. Physikalische Chemie der Tensidlösungen, H. Lange. – Tenside, Teil II. Anwendungstechnische Eigenschaften, H. Andree und P. Krings. – Oberflächenaktive Waschmittelrohstoffe, H. Hartig. – Die Bedeutung von Komplexbildnern und Ionenaustauschern für den Waschprozeß, G. Jakobi und M. J. Schwuger. – Chemische, physikalische und farbmetrische Grundlagen zur Funktion von Bleichmitteln und Weißtönern beim Waschen, H. Bloching. – Ökologie und Rechtsfragen bei Waschmitteln, H. G. Nösler. – Chemie und Technologie des Chemischreinigens, W. Altmann.

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, 62. Jahrgang, April 1975: Der Giraffenhals – Saurier, R. Wild. – Evolution of Sequences within Protein Superfamilies, M. O. Dayhoff, P. J. McLaughlin, W. C. Barker and L. T. Hunt. – Arzneimittel- und Penicillin-Allergie als Modell der Immunologischen Antwort, A. L. de Weck. – An Integrative Analysis of Endotoxic Reactions, M. K. Agarwal. – The Lanthanides as Spectroscopic and Magnetic Resonance Probes in Biological Systems, J. Reuben.

Aktivität, Selektivität und Katalysatorvergiftung bei der Hydrierung von Phenolen an Palladium in Flüssigphase



G. Gut*



R. U. Meier



J. J. Zwicky



Ö. M. Kut

Summary

The effects of catalyst poisoning on activity and selectivity for the liquid phase hydrogenation of phenols were investigated. Two different Langmuir adsorption models can be used to interpret the experimental activity-loss curves with increasing total poison content. Only kinetic runs allow a differentiation between these models. Experimental results show that the poison is very strongly adsorbed and that there is practically no interaction between poison and substrate during the adsorption on the remaining catalyst surface. The selectivity is not affected by increasing poison concentration.

Bei katalytischen Umsetzungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu dem mit Edukt bedeckten Anteil der Oberfläche. Jede weitere Substanz – u. a. auch Produkte –, die auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegt, vermindert die für die Reaktion aktive Oberfläche und führt dadurch zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Wird eine Substanz vergleichsweise stark adsorbiert, so spricht man von einem Kontaktgift oder Inhibitor. Als Maß für die Aktivität hat sich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit und ohne Gift (r_A/r_{A_0}) als zweckmäßig erwiesen. Nachfolgend soll am Beispiel einer Hydrierreaktion untersucht werden, wie Aktivität und Selektivität durch Kontaktgifte beeinflusst werden.

* Prof. Dr. G. Gut,
Technisch-Chemisches Laboratorium ETH, CH-8006 Zürich

Dr. R. U. Meier, dipl. Ing.-Chem.,
J. J. Zwicky, dipl. Chem.-Ing., und
Dr. Ö. M. Kut, dipl. Ing.-Chem.,
wissenschaftliche Mitarbeiter am Technisch-Chemischen
Laboratorium ETH

1. Allgemeine Gesichtspunkte

Bei der Hydrierung einer reinen Flüssigkeit mit darin suspendiertem Katalysator gilt nach Satterfield¹ unter der Annahme, daß die Gleichgewichtskonzentration (c_H^*) des Wasserstoffes in der Lösung erreicht wird, Gl. (1):

$$\frac{c_H^*}{(-r_A)} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_c a_K} + \frac{1}{k_S a_K} \quad (1)$$

(I) (II) (III)

c_H^* ist durch das Henrysche Gesetz gegeben:

$$p_H = K_H^* c_H^* \quad (2)$$

Term (I) entspricht dem Absorptions-, Term (II) dem Diffusions- und Term (III) dem Reaktionswiderstand. Wird der Wasserstoff genügend schnell absorbiert, ergibt sich bei konstantem Wasserstoffdruck (p_H) direkte Proportionalität zwischen Geschwindigkeit ($-r_A$) und Katalysatorkonzentration (m_K ; g/l):

$$m_K = \frac{a_K \varrho_K d_K}{6} \quad (3)$$

Bei hoher Katalysatorkonzentration, hoher Temperatur und niedrigem Druck kann Term (I) nicht mehr vernachlässigt werden; die Gerade 1 in Abb. 1 verflacht sich zu einer Kurve bzw. $1/(-r_A)$ wird proportional zu $1/m_K$. In der Praxis wird sehr oft eine Katalysatorabhängigkeit entsprechend Kurve 2 (Abb. 1) gefunden². Dieses Phänomen ist auf eine partielle Vergiftung der Katalysatoroberfläche zurückzuführen, wie gezeigt werden soll.

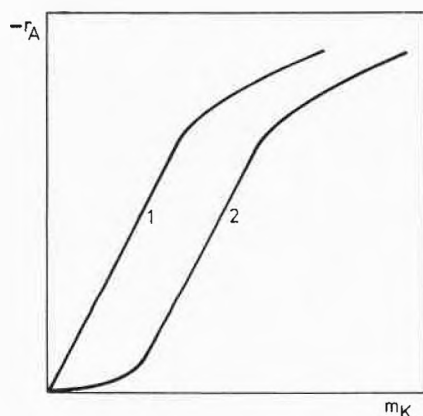


Abb. 1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration (schematisch): 1 ohne Vergiftung, 2 mit partieller Vergiftung

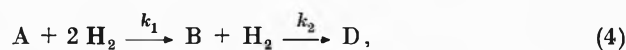
2. Kinetik und Hydrierung von Phenolen

Je nach Katalysator kann bei der Hydrierung von Phenolen das entsprechende Keton in mehr oder weniger guter Ausbeute gewonnen werden. Die Selektivität fällt in der Reihenfolge $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ni}$. Die Hydrierungen verlaufen bis zu relativ hohen Umsätzen nach einem Gesetz 0. Ordnung. Wird von reinem Zwischenprodukt (z. B. Cyclohexanon) ausgegangen, kann ebenfalls ein Gesetz 0. Ordnung festgestellt werden. Dies bedeutet, daß in beiden Fällen praktisch alle aktiven Zentren des Kontaktes durch das Edukt bedeckt werden. Im Falle des Pd wird oft gefunden, daß die Hydriergeschwindigkeit praktisch nicht ändert, wenn das Zwischenproduktmaximum erreicht ist, d. h. die k -Werte für die Hydrierung von Phenol und Cyclohexanon liegen in derselben Größenordnung. Würden beide Verbindungen gleich stark auf der Kontaktfläche adsorbiert, so errechnet sich der Umsatz zum Zwischenprodukt beim Maximum zu 36%. Wie Tabelle 1 und Abb. 2 zu entnehmen ist, wird aber mit Ausnahme der Phenylphenole bedeutend mehr Zwischenprodukt erhalten.

Tabelle 1. Selektivität verschiedener Substrate an Palladium

Substrat	$(c_B/c_{A_0})_{\max}$	$S = \frac{k_1 K_A}{k_2 K_B}$
Phenol	0,76	11
<i>o</i> -Kresol	0,74	8
2,6-Xylenol	0,85	17
2-Isopropyl-5-methylphenol	0,85	17
4-tert. Pentylphenol	0,73	7
4-Phenylphenol	0,29	0,65
2-Phenylphenol	0,33	0,8

Aufgrund experimenteller Daten³ ergab sich für die Kinetik der ersten Stufe Gl. (5) bzw. für die Reaktionsfolge Gleichungen (6–8):



A = Phenol; B = Cyclohexanon; D = Cyclohexanol.

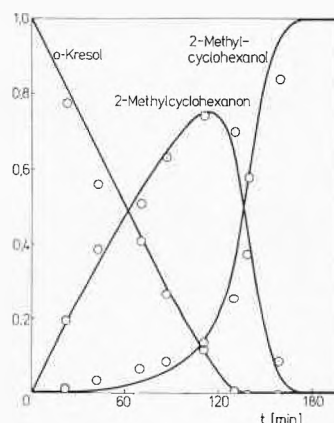


Abb. 2. Hydrierung von *o*-Kresol, Simulation nach Gl. (5). $k_1^* m_K = 0,0166 \text{ min}^{-1}$; $k_2^* m_K = 0,0714 \text{ min}^{-1}$. $K_B/K_A = 0,028$; $K_D/K_A = 0,016$. $c_H = 0,07 \text{ mol/l}$; $K_H = 14 \text{ l/mol}$. $T = 103^\circ\text{C}$; $p = 40 \text{ atü}$. 6% Katalysator

$$-r_A = k_1^* m_K \left[\frac{K_A c_A}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D} \right] \left[\frac{K_H c_H}{1 + k_H c_H} \right]. \quad (5)$$

Wird unter konstantem Wasserstoffdruck gearbeitet, kann Gl. (5) zu (6) vereinfacht werden:

$$-r_A = k_1 m_K \frac{K_A c_A}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D}, \quad (6)$$

$$r_D = k_2 m_K \frac{K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D}, \quad (7)$$

$$r_B = r_A - r_D = \frac{k_1 m_K K_A c_A - k_2 m_K K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D}. \quad (8)$$

Durch Division von Gl. (8) durch (6) ergibt sich (9), wobei die Selektivität⁴ durch Gl. (10) definiert ist:

$$\frac{dc_B}{dc_A} = \frac{k_2 K_B}{k_1 K_A} \left(\frac{c_B}{c_A} \right) - 1 = \frac{1}{S} \left(\frac{c_B}{c_A} \right) - 1, \quad (9)$$

$$S = \frac{k_1 K_A}{k_2 K_B} = \left(\frac{c_B}{c_A} \right)_{\max}. \quad (10)$$

Da k_1 und k_2 ungefähr gleich groß sind, muß $K_A \gg K_B$ sein. Dies bedeutet, daß die Katalysatoroberfläche bis zu einem großen Umsatz praktisch nur mit A bedeckt ist, bzw. erklärt den teilweise linearen Verlauf in Abb. 2, denn für diesen Fall vereinfacht sich Gl. (6) zu (6a):

$$-r_A = k_1, \quad \text{wenn: } K_A c_A \gg [K_B c_B + K_D c_D]. \quad (6a)$$

3. Vergiftung und Kinetik

Für die Hydrierung phenolischer Verbindungen in Anwesenheit eines Katalysatorgiftes stehen zwei mögliche Modelle zur Diskussion.

Modell 1

Wird angenommen, daß zwischen adsorbiertem Gift, dem Edukt und den Produkten eine Wechselwirkung besteht, so ergeben sich Gleichungen (11–13)⁵:

$$-r_A = k_1 m_K \frac{K_A c_A}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D + K_G c_G}, \quad (11)$$

$$r_B = r_A - r_D = \frac{k_1 m_K K_A c_A - k_2 m_K K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D + K_G c_G}, \quad (12)$$

$$r_D = k_2 m_K \frac{K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D + K_G c_G}. \quad (13)$$

Die Aktivität ist durch Gl. (14) definiert:

$$\frac{r_A}{r_{A0}} = 1 - \theta_G = \frac{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D + K_G c_G}. \quad (14)$$

Der Giftbedeckungsgrad (θ_G) und das Verhältnis von Giftkonzentration auf dem Katalysator (c_G^*) zur maximal möglichen Giftkonzentration auf dem Katalysator (c_{GM}^*) sind durch Gl. (15) festgelegt:

$$\theta_G = \frac{c_G^*}{c_{GM}^*} = \frac{K_G c_G}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D + K_G c_G}. \quad (15)$$

Solange Gl. (6a) gilt, kann (14) zu (14a) vereinfacht werden:

$$\frac{r_A}{r_{A0}} = (1 - \theta_G) = \frac{1}{1 + (K_G c_G)/(K_A c_{A0})}. \quad (14a)$$

Der Quotient $(K_G c_G)/(K_A c_{A0})$ stellt hierbei den Vergiftungsparameter (\varkappa) dar. Eine merkliche Aktivitätsverminderung tritt dann auf, wenn der Vergiftungsparameter größer als 0,1 wird (Abb. 3). Aus Gleichungen (11–13) ergibt sich für die Selektivität Gl. (10); dies bedeutet, daß die Selektivität durch adsorbiertes Gift nicht beeinflusst wird.

Modell 2

Wird die Annahme getroffen, das Gift werde vergleichsweise zum Edukt und den Produkten sehr stark adsor-

biert und es bestehe praktisch keine Wechselwirkung zwischen Substrat und Gift^{6,7}, so kann der Reaktionsablauf wie folgt beschrieben werden:

$$-r_A = k_1 m_K \left(\frac{1}{1 + K_G c_G} \right) \left(\frac{K_A c_A}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D} \right) \quad (16)$$

$$r_B = r_A - r_D = \left(\frac{1}{1 + K_G c_G} \right) \left(\frac{k_1 m_K K_A c_A - k_2 m_K K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D} \right) \quad (17)$$

$$r_D = k_2 m_K \left(\frac{1}{1 + K_G c_G} \right) \left(\frac{K_B c_B}{K_A c_A + K_B c_B + K_D c_D} \right) \quad (18)$$

Der Giftbedeckungsgrad (θ_G) ist durch Gl. (19), die Aktivität durch (20) definiert. Für die Selektivität ergibt sich ebenfalls Gl. (10). Der Vergiftungsparameter (\varkappa) (20) ist im Gegensatz zu Modell 1 von der Eduktkonzentration unabhängig. Im Falle einer Flüssigphasenhydrierung in einem Batch-Reaktor bleibt c_G ungefähr konstant, und der Vergiftungsterm in Gleichungen (16–18) nimmt eine konstante Größe < 1 an, was sich rein formal als Verkleinerung von k_1 und k_2 auswirkt.

$$\theta_G = \frac{c_G^*}{c_{GM}^*} = \frac{K_G c_G}{1 + K_G c_G}, \quad (19)$$

$$\frac{r_A}{r_{A0}} = (1 - \theta_G) = \frac{1}{1 + K_G c_G}. \quad (20)$$

Der Unterschied zwischen den beiden Modellen geht aus Abb. 3 und 4 hervor. Er liegt im wesentlichen darin, daß bei Modell 2 die Linearität der c_A -Kurve unabhängig von \varkappa bis zu relativ hohen Umsätzen erhalten bleibt, während bei Modell 1 der zeitliche c_A -Verlauf mit zunehmender Größe von \varkappa immer mehr von einer Geraden abweicht, da in diesem Fall die Aktivität noch von den Konzentrationen des Eduktes und Produktes abhängt [vgl. Gl. (14)].

Am Beispiel der Hydrierung von Phenol wurde geprüft, welches Modell für den vorliegenden Fall zutrifft. Wie

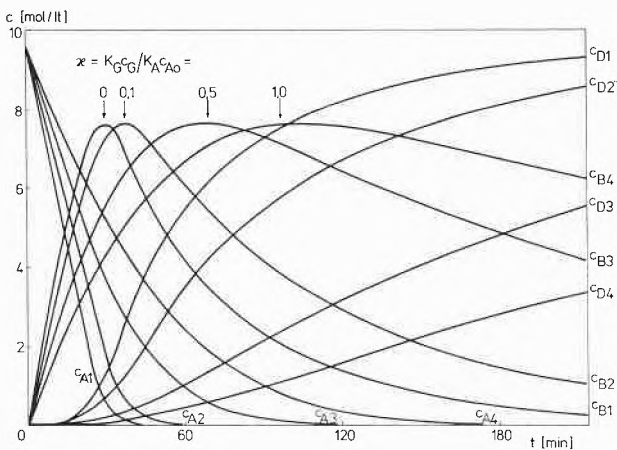


Abb. 3. Einfluß der Giftkonzentration auf die Selektivität bei der Hydrierung von o-Kresol an Palladium, Simulation nach Modell 1, Gleichungen (11–13). $k_1 m_K = 0,35 \text{ min}^{-1}$; $k_2 m_K = 0,37 \text{ min}^{-1}$ $K_B/K_A = 0,08$; $K_D/K_A = 0,2$; $K_G/K_A = 10^3$. $c_{A0} = 9,64 \text{ mol/l}$

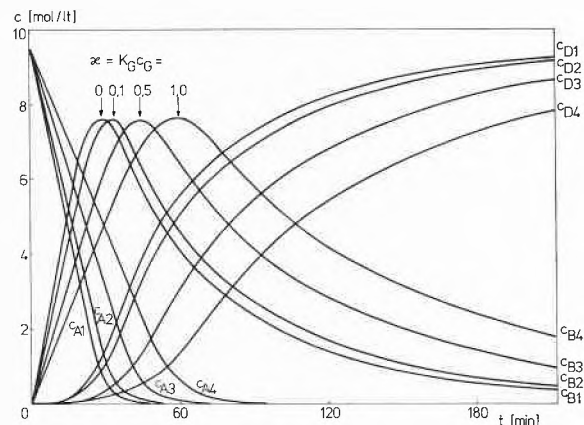


Abb. 4. Einfluß der Giftkonzentration auf die Selektivität bei der Hydrierung von o-Kresol an Palladium, Simulation nach Modell 2, Gleichungen (16–18). $k_1 m_K = 0,35 \text{ min}^{-1}$; $k_2 m_K = 0,37 \text{ min}^{-1}$. $K_B/K_A = 0,08$; $K_D/K_A = 0,2$. $c_{A0} = 9,64 \text{ mol/l}$

Abb. 5 zu entnehmen ist, verläuft die Phenolhydrierung in Anwesenheit von Thiophenol bis zu großen Umsätzen nach einem Gesetz 0. Ordnung. Dieser experimentelle Befund liefert damit einen deutlichen Hinweis für die Gültigkeit von Modell 2.

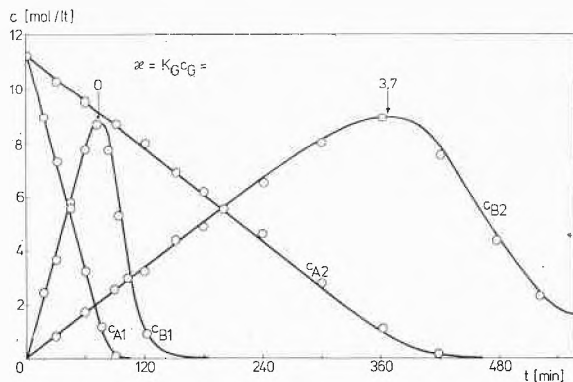


Abb. 5. Hydrierung von Phenol an Palladium mit und ohne Gift [Kurven = Simulation nach Gleichungen (16–18)]. $k_1 m_K = 0,0125 \text{ min}^{-1}$; $k_2 m_K = 0,0307 \text{ min}^{-1}$; $K_B/K_A = 0,04$; $K_D/K_A = 0,008$. $c_{A0} = 11,4 \text{ mol/l}$; $c_{G0} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. $T = 160^\circ\text{C}$; $p = 10 \text{ atü}$. 6% Katalysator

Wird die Aktivität gegen c_G aufgetragen, werden für unterschiedliche κ -Werte Kurvenscharen erhalten* (Abb. 6). Da in der Regel c_G nicht bekannt und bei starker Adsorption des Giftes nur schwer bestimmbar ist, eignen sich solche Kurven nicht zur direkten experimentellen Überprüfung. Als Variable wird daher zweckmäßigerweise c_{G0} eingeführt, wobei der Zusammenhang mit c_G durch Gleichung (21) gegeben ist:

$$c_{G0} = c_G + c_G^* m_K \quad (21)$$

Hierbei bedeutet c_{G0} die Anfangskonzentration des Giftes (mol/l), c_G die Giftkonzentration nach Katalysatorzugabe (mol/l) und c_G^* die Giftkonzentration auf dem Katalysator (mol/g).

Maxted⁸, der Aktivitätsmessungen durchführte, erhielt vorerst einen linearen Zusammenhang zwischen Anfangsthiophengehalt der Lösung (c_{G0}) und Aktivität. Erst bei höheren Giftkonzentrationen bog die Gerade in eine Kurve ein. Wird angenommen, daß der durch Verlängerung der Geraden auf der Abszisse sich ergebende Wert $c_{GM}^* m_K$ entspricht (Abb. 7), so läßt sich aus Gleichungen (14a, 20 und 21) κ/c_G wie folgt berechnen:

Aus den kinetischen Daten (r_A/r_{A0} -Werte) wird die Adsorptionsisotherme (Abb. 8) des Giftes berechnet und durch Linearisieren von Gl. (14a) oder (20) die «Ad-

* Für gleiche Anfangskonzentrationen ergeben sich näherungsweise für beide Modelle identische Kurvenscharen. Da nach Modell 1 [vgl. Gl. (14a)] κ noch c_{A0} enthält, ist eine Differenzierung dann möglich, wenn c_{A0} unterschiedlich gewählt wird.

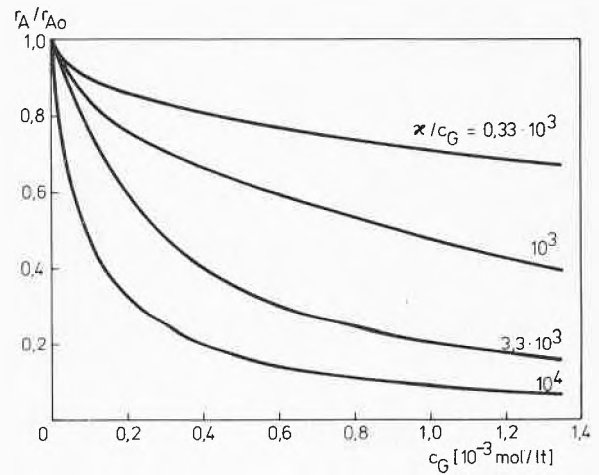


Abb. 6. Einfluß der Giftkonzentration auf die Aktivität für verschiedene Verhältnisse κ/c_G

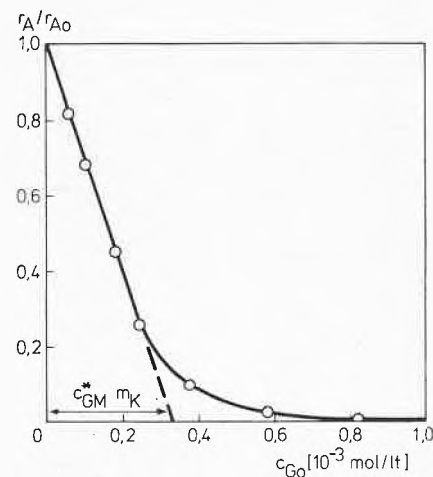


Abb. 7. Zusammenhang zwischen Anfangskonzentration des Giftes und Aktivität (Werte nach Maxted⁸)

sorptionskonstante» $\kappa/c_G = K_G/K_A c_{A0}$ (Modell 1) oder $\kappa/c_G = K_G$ (Modell 2) bestimmt. Für die Meßdaten von Maxted ergibt sich: $\kappa/c_G = 2 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^5 \text{ l/mol}$.

Da sich mit Hilfe der Adsorptionsisotherme c_G berechnen läßt, kann über Gl. (11) (Modell 1) bzw. (16) (Modell 2) der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatormenge für verschiedene Anfangskonzentrationen des Giftes bestimmt werden (Abb. 9A). Diesem theoretischen Verlauf steht der experimentelle Zusammenhang (Abb. 9B) für die Hydrierung von *o*-Kresol gegenüber. Die beiden Abbildungen ergeben eine sehr ähnliche Kurventendenz. Wird die dimensionslose Kenngröße $c_{G0}/(c_{GM}^* m_K)$ eingeführt, ist es möglich, die Abbildungen 9A und 9B direkt miteinander zu vergleichen. Wie Abb. 10 veranschaulicht, ergibt sich für die Vergiftung eines Platinkatalysators mit Thiophen und die Vergiftung eines Palladiumkatalysators mit Schwefelverbindungen (Teer-Kresol) eine praktisch identische Norm-Aktivitätskurve.

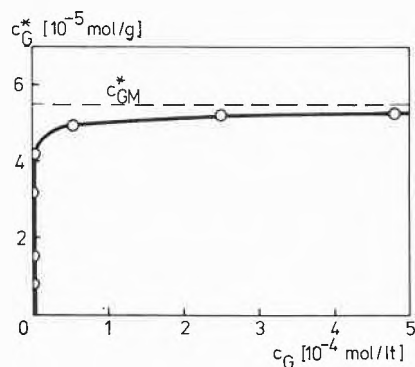


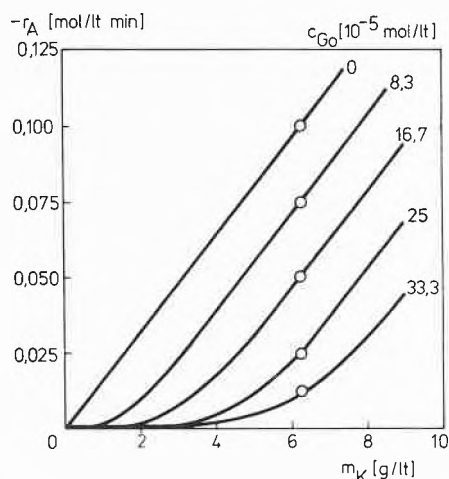
Abb. 8. Adsorptionsisotherme von Thiophen an einem Platin-Katalysator (berechnet aufgrund der von Maxted⁸ gemessenen Kinetik)

4. Schlußfolgerungen

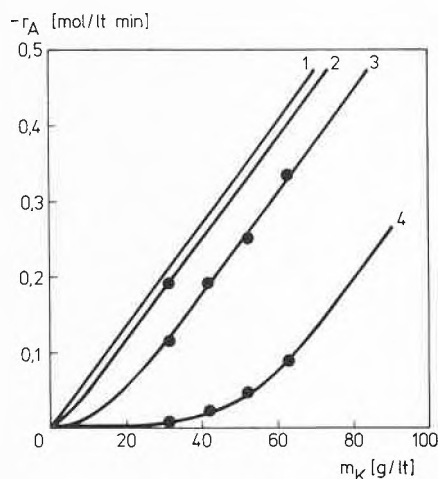
Bei der Hydrierung von Phenolen an Palladium in Anwesenheit von Thiophenol wird durch das Gift nur die Aktivität, nicht aber die Selektivität* des Katalysators verändert. Das von Laidler⁵ postulierte «klassische» Modell 1 der Vergiftung kann für den vorliegenden Fall ausgeschlossen werden. Das Gift inaktiviert vielmehr einen Teil der Oberfläche in der Weise, daß

$$k m_K = k_0 m_K [1 + K_G c_G]^{-1}$$

wird. Da die Größe $K_G c_G$ für eine gegebene Giftkonzentration im Edukt eine Konstante darstellt, wirkt sich das Gift in den Modellgleichungen (Modell 2) nur auf den kinetischen, nicht aber auf den Adsorptionsterm aus. Bis anhin (vgl. z.B. Butt¹⁰) konnte für den von Maxted⁸ beobachteten Aktivitätsverlauf keine plausible Erklärung gegeben werden. Über das Phänomen der vergleichsweise starken Adsorption des Giftes (Modell 2) wird der Aktivitätsverlauf sowie der gezeigte Zusammenhang zwischen Katalysatorkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit hingegen verständlich und ergibt sich als logische Schlußfolgerung.



A) Hydrierung von Krotensäure
Werte nach Maxted⁸



B) Hydrierung von o-Kresol
1 theoretisch
2 Synthese-o-Kresol mit 5% Pd/C entgiftet
3 Synthese-o-Kresol
4 Teer-o-Kresol

* Kral⁹ erhielt für Sorbinsäure sowie für Acetophenon eine Abhängigkeit der Selektivität von der Giftkonzentration. Die Selektivität wurde aufgrund des Wasserstoffverbrauches als $S = k_1/k_2$ definiert und entspricht daher nicht Gl. (10) in der vorliegenden Arbeit.

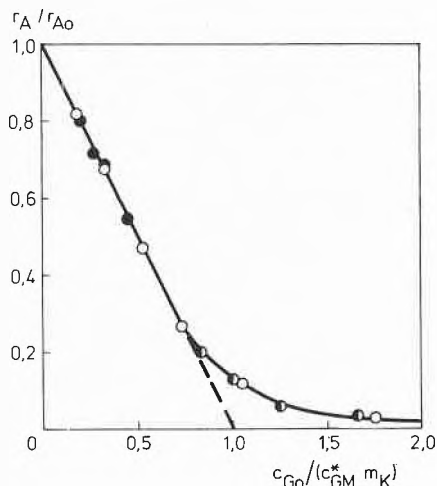


Abb. 10. Dimensionsloser Vergleich der Hydrierung von o-Kresol (Abb. 9B) mit den Messungen von Maxted (Abb. 9A)

○ = Werte nach Maxted⁸
● = Werte Abb. 9B, Kurve 4 ● = Werte Abb. 9B, Kurve 3

5. Literatur

- 1 C.N.Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, S.107, M.I.T. Press, Cambridge/Massachusetts/London 1970.
- 2 D.V.Sokol'skii, *Hydrogenation in Solutions*, S.360, English Translation, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1964.
- 3 R.U.Meier, Diss. ETH-Z Nr. 5337 (1974).
- 4 F.Coussement und J.C.Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belges* 59 (1950) 295.
- 5 K.J.Laidler, in P.H.Emmett, *Catalysis I* (1954) 133, 156, Reinhold, New York.
- 6 A.Wheeler und A.J.Robell, *J. Cat.* 13 (1969) 299.
- 7 T.B.Metcalf, *Chim. et Ind. - Gén. Chim.* 102 (1969) 1300.
- 8 E.B.Maxted, *J. Chem. Soc. (London)* 1947, 624.
- 9 H.Kral, *Chemiker-Ztg.* 91 (1967) 41.
- 10 J.B.Butt, *Catalyst Deactivation*, *Adv. Chem. Ser.* 109 (1972) 259.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigstenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

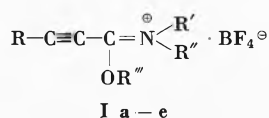
Iminium Substituted Acetylenes as Partners in Cycloaddition Reactions^{1*}

Summary

The synthesis of acetylenic amidium salts, a new class of compounds, by the alkylation of acetylenic amides is described. In their Diels-Alder cycloaddition reaction with cyclopentadiene, acetylenic amidium salts were found to be more reactive dienophiles than ester-activated acetylenes.

Our interest in acetylenes activated by electron-withdrawing groups has led us to study the effect of iminium ethers as substituents on the acetylenic triple bond as compared with ester², cyano and in particular, nitro³ substituents.

We have prepared acetylenic iminium ethers, I, as the first in the class of iminium substituted acetylenes.



I are in fact amidium salts (Table I) being prepared from ready O-alkylation of propiolic amides with

triethyloxonium fluoroborate. The acetylenic substituent R may be varied among *tert*-butyl, phenyl and hydrogen. Particularly characteristic for the activating effect of the iminium ether group is the qualitative comparison of reactivity towards cyclopentadiene at room temperature of **Ib**, *tert*-butyl-nitroacetylene and its ester and nitrile analogs³. From all of these only the nitro and iminium ether acetylenes react under these conditions, the addition of *tert*-butyl-nitroacetylene going to completion in 2 hr³, **Ib** requiring 2 weeks.

Similarly **Ia** undergoes cycloaddition with cyclopentadiene at room temperature within 70 hr and compared to ester functionalized phenylacetylenes⁴ is much faster reacting.

Unsubstituted propiolamidium compounds **Ic** to **e** react instantaneously with cyclopentadiene affording similar norbornadienyl amidium compounds, **II** (Table II) which themselves are useful compounds available for derivatization.

* Received June 2, 1975.

Table I. Acetylenic Amidium Compounds, I

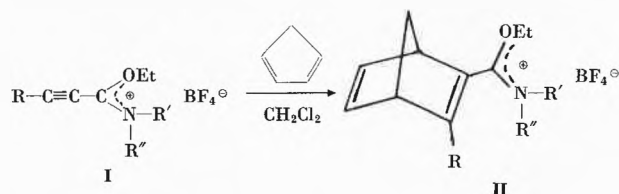
Com- pound	R	R'	R''	R'''	Yield %	mp °C	IR (CH ₂ Cl ₂) cm ⁻¹			¹ H-NMR (δ)				
							C≡C	amidium	other	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	NR'	NR''	R
Ia	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	85	113-115	2205	1640	—	4.90 (q)	1.58 (t)	3.48 (s)	3.73 (s)	7.34-8.08 (m) ^a
Ib	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	98	72-73	2220	1645	—	4.70 (q)	1.52 (t)	3.41 (s)	3.51 (s)	1.43 (s) ^a
Ic	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	93	—	2120	1655	3270 (C≡C-H)	4.83 (q)	1.53 (t)	3.40 (s)	3.63 (s)	4.93 (s) ^b
Id	H	H	CH ₃	CH ₂ CH ₃	84	—	2130	1665	3270 (C≡C-H)	4.88 (q)	1.57 (t)	10.2 (bs)	3.22 (d)	4.70 (s) ^b
Ie^c	H	H	H	CH ₂ CH ₃	71	—	—	—	—	—	—	—	—	—

a) CDCl₃; b) CD₂Cl₂; c) characterized by derivatization

Table II. Cycloadducts of I and Cyclopentadiene, II

R	R'	R''	Yield %	mp °C (decomp.)	¹ H-NMR (δ)					R	H-3,6	H-4,5	H-7
					OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	NR'	NR''	R				
(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	32	135-140	4.47 (q)	1.45 (t)	3.04, 3.33, 3.40, 3.43 ^b (4s)	1.08 (s)	3.95 (m)	6.94 (m)	2.08 (m) ^a		
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	85	122-123	3.90-4.20 (m)	1.31 (t)	3.13 (s)	3.41 (s)	6.96-7.60 (m) ^c	3.90-4.20 (m) ^c	6.96-7.60 (m) ^c	2.38 (m) ^a	
H	CH ₃	CH ₃	87	—	4.30 (q)	1.42 (t)	3.25 (s)	3.33 (s)	7.66 (m)	4.00 (m)	7.00 (m)	2.22 (m) ^c	
H	H	CH ₃	87	—	4.50 (m) ^d	1.46 (t)	9.05 (bs)	3.10, ^b 3.26 (dd)	7.96 (m)	3.95 (m)	6.88 (m)	2.38 (m) ^e	
H	H	H	71	120-123	4.60 (q)	1.50 (t)	8.74 (bs)	9.17 (bs)	8.40 (d)	4.02 (bd)	6.92 (dq)	2.25 (bs) ^a	

a) CDCl₃; b) two sets of non equivalent methyl groups; c) masked; d) non-equivalent methylene; e) CD₂Cl₂



Other Diels-Alder and also 1,3-dipolar cycloaddition reactions of I will soon be reported⁵.

Experimental

The following procedures should serve as examples for the synthesis of acetylenic amidium compounds and their cyclopentadiene cycloadducts.

N,N-Dimethyl-*O*-ethyl-*tert*-butylpropiolamidium tetrafluoroborate

tert-Butylpropiolamide⁶ (0.95 g, 0.0062 mol) and triethyloxonium fluoroborate⁷ (1.20 g, 0.0062 mol) were stirred at room temperature in anhydrous dichloromethane (20 ml) for 20 hr. The solvent was evaporated and the residue digested with anhydrous ether crystallizing a colorless solid which was recrystallized from ethanol/ether as colorless prisms.

Yield: 1.32 g (98%), mp 72 to 73°. Anal. calc. for C₁₁H₂₀NOBF₄: C 49.09; H 7.49; N 5.21. Found: C 48.87; H 7.64; N 5.37.

1-(*N,N*-Dimethyl-*O*-ethylcarboxamidium)-*2*-phenyl-*3,6*-endomethylene-*1,4*-cyclohexadiene

N,N-Dimethyl-*O*-ethyl-phenylpropiolamidium tetrafluoroborate (0.2 g, 0.0007 mol) in CH₂Cl₂ (15 ml) was stirred at room temperature

with an excess (~2 ml) of freshly distilled cyclopentadiene. After 70 hr the triple bond absorption had completely disappeared. The excess diene and solvent were evaporated and anhydrous ether added to the residual oil. Crystallization was induced by scratching after adding a trace of ethyl acetate.

Yield: 0.21 g (85%), mp 122 to 123° (decomposition). Anal. calc. for C₁₈H₂₂NOBF₄: C 60.86; H 6.24; N 3.94. Found: C 61.19; H 5.96; N 3.94.

Bibliography

- 1 Iminium Salts, Part 14. Part 13: H.G. Viehe and P. George, *Chimia* 29 (1975) 209.
- 2 J. Sauer, *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 6 (1967) 16; S. Seltzer in *Advances in Alicyclic Chemistry*, Vol. 2 (H. Hart and G. J. Karabatsos, Ed.), Academic Press, New York 1968, p. 1-57; W. Caruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press, London 1971, p. 115-71.
- 3 V. Jäger and H. G. Viehe, *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 8 (1969) 273.
- 4 R. S. Glass and D. L. Smith, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3712.
- 5 H. G. Viehe and J. S. Baum, to be submitted to the *Journal of Organic Chemistry*.
- 6 J. C. Motte, Dissertation, Université de Louvain, 1974.
- 7 H. Meerwein, *Org. Synthesis* 46 (1966) 113.

Heinz G. Viehe and Jonathan S. Baum

Université de Louvain
Laboratoire de Chimie Organique
Place Louis-Pasteur, 1
B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

Zur Bestimmung von Fließkonstanten in der Dünnschichtchromatographie*

Summary

Evaluating the parameters for continuous-flow-TLC-chambers it is necessary to determine the flow-parameters of the mobile phase. Based upon the classical theory of Cameron and Bell and Washburn two types of mathematical treatment for solvent-flow problems in TLC are discussed and verified experimentally. The so-called integral method computation gives a more precise result of the flow-constants, whereas the differential method shown as a graph immediately indicates changes in the solvent-flow.

Die Beziehung von Cameron und Bell¹

$$z^2 = k \cdot t \quad (1)$$

(z = Abstand Fließmittelauftragungsort-Fließmittelfront; k = Fließkonstante, abhängig von der Art der Dünnschicht und vom Fließmittel; t = Fließzeit seit Entwicklungsbeginn), welche eine vereinfachte Form einer Gleichung von Washburn² über das Fließen von Flüssigkeiten in kapillaren Körpern ist, ergibt nach einer Differenzierung folgenden Ausdruck für die Frontwanderungsgeschwindigkeit v :

$$v = \frac{dz}{dt} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{t}} = \frac{k}{2z} \quad (2)$$

* Eingegangen am 12. Juni 1975.

Die Kenntnis von k -Werten für definierte Dünnschichten und Fließmittel ist u. a. nützlich für die Abschätzung der Fließgeschwindigkeit und damit der Trennzeit bei der Durchlauf-Dünnschichtchromatographie, wo das Fließmittel am Schichtende laufend verdunstet wird.

Bei einer von uns konstruierten Trennkammer, die in einer späteren Mitteilung beschrieben werden soll, ist eine käufliche Dünnschichtfolie F waagrecht angeordnet (Abb. 1). Ihr gebogenes Ende ragt in den Fließmitteltank T . Auf diese Art werden Störungen im Fließmittelnachschub, wie sie häufig bei Verwendung eines Steges aus Filterpapier auftreten, vermieden. Der Fließmittelspiegel kann im Tank auf konstanter Höhe gehalten werden.

Bei dieser Anordnung ist es schwierig, den Zeitpunkt $t = 0$ des Entwicklungsbeginnes und den Ort $z = 0$ der Eintauchlinie der Schicht in das Fließmittel genau zu bestimmen. Eine genaue Ortsbestimmung hingegen ist auf dem waagrechteten Teil der Schicht möglich. Die experimentelle Bestimmung von k muß deshalb unter folgenden einschränkenden Bedingungen vorgenommen werden: ein beliebiger, genau fixierbarer Punkt P_0 im

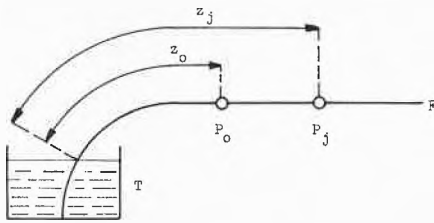


Abb. 1. Integrales Verfahren; T = Fließmitteltank, F = Dünnschichtfolie, die übrigen Symbole sind im Text erläutert

waagrechten Teil der Schicht sei um die Strecke z_0 von der Eintauchlinie entfernt. P_0 werde von der Fließmittelfront nach der Zeit t_0 erreicht. Die Werte von z_0 und t_0 seien nicht bekannt. Die Fließmittelfront erreicht nach den Zeiten t_j weitere, exakt vermeßbare Punkte P_j , die sich in den Abständen z_j von der Eintauchlinie befinden. Meßbare Größen sind die Strecken $(z_j - z_0)$ und die zu ihrem Durchlaufen benötigten Zeiten $(t_j - t_0)$.

Im folgenden werden zwei Verfahren erläutert, um die Fließkonstante unter den obenerwähnten einschränkenden Bedingungen zu bestimmen.

1. «Integrales» Verfahren

(1) wird auf die Punkte P_0 und P_j angewendet:

$$z_j^2 = k \cdot t_j,$$

$$z_0^2 = k \cdot t_0,$$

und die Differenz gebildet:

$$z_j^2 - z_0^2 = (z_j + z_0)(z_j - z_0) = k(t_j - t_0). \quad (3)$$

Mit

$$z_j = z_0 + (z_j - z_0)$$

und den Definitionen

$$(z_j - z_0) = a_{j0}$$

$$(t_j - t_0) = t_{j0}$$

folgt aus (3)

$$(2z_0 + a_{j0})a_{j0} = kt_{j0}$$

oder

$$a_{j0}^2 + 2a_{j0}z_0 - kt_{j0} = 0. \quad (4)$$

Da die Meßwerte a_{j0} und t_{j0} mit Meßfehlern behaftet sind, wird in (4) ein Korrekturglied, das Residuum r_j , eingeführt.

Werden die Meßdaten für n verschiedene Punkte $P_1, P_2, P_3 \dots$ aufgenommen, gelangt man zu einem System von n Gleichungen mit zwei zu bestimmenden und n residualen Unbekannten r_j :

$$\begin{aligned} a_{10}^2 + 2a_{10}z_0 - kt_{10} - r_1 &= 0, \\ a_{20}^2 + 2a_{20}z_0 - kt_{20} - r_2 &= 0, \\ &\vdots \\ a_{n0}^2 + 2a_{n0}z_0 - kt_{n0} - r_n &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Durch fünf Substitutionen

$$\gamma_j = a_{j0}^2; \quad x_1 = z_0; \quad a_{1j} = 2a_{j0}; \quad x_2 = -k; \quad a_{2j} = t_{j0} \quad (6)$$

gelangt man vom speziellen (5) zum allgemeinen Fall (7), der nach 3 gelöst werden kann:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{21}x_2 + \gamma_1 &= r_1, \\ a_{12}x_1 + a_{22}x_2 + \gamma_2 &= r_2, \\ &\vdots \\ a_{1n}x_1 + a_{2n}x_2 + \gamma_n &= r_n. \end{aligned} \quad (7)$$

Die Fehlerminimalisierungsbedingung nach dem Gauß-Algorithmus lautet:

$$\sum_{j=1}^n r_j^2 = \text{minimal.}$$

Quadrieren der einzelnen Zeilen von (7) und anschließende Summierung liefert

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n r_j^2 &= x_1^2 \sum_{j=1}^n a_{1j}^2 + x_2^2 \sum_{j=1}^n a_{2j}^2 + 2x_1x_2 \sum_{j=1}^n a_{1j}a_{2j} \\ &+ 2x_1 \sum_{j=1}^n a_{1j}\gamma_j + 2x_2 \sum_{j=1}^n a_{2j}\gamma_j \end{aligned} \quad (8)$$

und kann unter Verwendung des skalaren Produkts für n -dimensionale Vektoren \vec{e} und \vec{f}

$$(\vec{e} \cdot \vec{f}) = (\vec{f} \cdot \vec{e}) = \sum_{j=1}^n e_j \cdot f_j$$

mit $\vec{e} = (e_1, e_2 \dots e_n)$ und $\vec{f} = (f_1, f_2 \dots f_n)$

übersichtlich geschrieben werden als

$$\begin{aligned} (\vec{r} \cdot \vec{r}) &= (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1)x_1^2 + (\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2)x_2^2 + (\vec{\gamma} \cdot \vec{\gamma}) + \\ &2(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2)x_1x_2 + 2(\vec{a}_1 \cdot \vec{\gamma})x_1 + 2(\vec{a}_2 \cdot \vec{\gamma})x_2 \end{aligned} \quad (9)$$

mit z. B.

$$a_1 = (a_{11}, a_{12} \dots a_{1n}).$$

Alle skalaren Produkte auf der rechten Seite von (9) sind durch die Meßgrößen festgelegt, wie aus den Definitionen (6) ersichtlich ist. $(\vec{r} \cdot \vec{r})$ hängt also nur von x_1 und x_2 ab.

Die Minimalisierungsbedingungen

$$[\partial(\vec{r} \cdot \vec{r}) / \partial x_1]_{x_2} = 0,$$

$$[\partial(\vec{r} \cdot \vec{r}) / \partial x_2]_{x_1} = 0$$

führen zu den beiden Normalgleichungen

$$0 = \frac{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1)}{E_{11}}x_1 + \frac{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2)}{E_{12}}x_2 + \frac{(\vec{a}_1 \cdot \vec{\gamma})}{E_{13}},$$

$$0 = \frac{(\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_1)}{E_{21}}x_1 + \frac{(\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2)}{E_{22}}x_2 + \frac{(\vec{a}_2 \cdot \vec{\gamma})}{E_{23}},$$

deren Auflösung

$$x_2 = (E_{13}E_{21} - E_{23}E_{11}) / (E_{22}E_{11} - E_{12}E_{21}),$$

$$x_1 = -(E_{12}x_2 + E_{13}) / E_{11} \quad (10)$$

ergibt.

Als Kontrolle für die Güte der Ausgleichung kann das mittlere Residuum $\bar{\varrho}$ eingeführt werden. ϱ_1 sei das Residuum der j . Gleichung in (7) nach dem Einsetzen der durch obiges Verfahren ermittelten Werte x_1 und x_2 . Dann gilt

$$\bar{\varrho} = \sqrt{\sum \varrho_i^2} / n \leq \varrho_{\max}$$

Je kleiner $\bar{\varrho}$, um so genauer sind die berechneten Werte.

2. «Differentialles» Verfahren

Im ebenen Teil der Schicht sind zwei Marken P_0 und P_z vorgegeben (Abb. 2), deren Distanzen von der Eintauchlinie z_0 bzw. z betragen. Zu den Zeiten t_0 bzw. t_z werden die Punkte von der Fließmittelfront erreicht. Meßbar seien ebenfalls nur Orts- und Zeitdifferenzen, also $(t_z - t_0)$ und $(z - z_0)$. Wandert die Front weiter, so erreicht sie nach der Zeit t_{z+x} die Marke P_{z+x} .

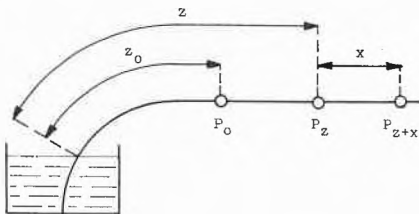


Abb. 2. Differentialles Verfahren; Erklärungen im Text

Mit den Definitionen

$$\Delta z = z - z_0,$$

$$\Delta t_z = t_z - t_0$$

läßt sich eine Gleichung analog (4) formulieren:

$$\Delta t_z = \frac{2z_0}{k} \Delta z + \frac{1}{k} (\Delta z)^2. \tag{11}$$

Wird in (11) anstelle von Δz das Argument $(\Delta z + x)$ eingesetzt, d.h. das Zeitintervall berechnet, das das Fließmittel benötigt, um von P_0 nach P_{z+x} zu wandern,

$$\Delta t_{z+x} = \frac{2z_0}{k} (\Delta z + x) + \frac{1}{k} (\Delta z + x)^2,$$

so ergibt die Differenz zu (11)

$$t_{z+x} - t_z = \frac{2x}{k} \Delta z + \frac{2z_0 x}{k} + \frac{x^2}{k} \tag{12}$$

die Zeit für die Wanderstrecke x wieder.

Sofern $x = \text{konstant}$, ist (12) eine lineare Gleichung:

$$t_{z+x} - t_z = b \cdot \Delta z + a \tag{13}$$

mit

$$a = \frac{2z_0 x + x^2}{k},$$

$$b = \frac{2x}{k}. \tag{14}$$

Eine Gerade vom Typ (14) wird experimentell erhalten, wenn n äquidistante Punkte vorgegeben werden und die Zeiten für die dazwischen liegenden Teilstrecken gemessen werden. Im rechtwinkligen Koordinatensystem werden auf der Abszisse die Δz -Werte, auf der Ordinate beim Ort des Intervallbeginns die zum Durchlaufen eines (oder mehrerer) Intervalls benötigten Zeiten eingezeichnet (Abb. 3). Für alle Punkte mit derselben Inter-

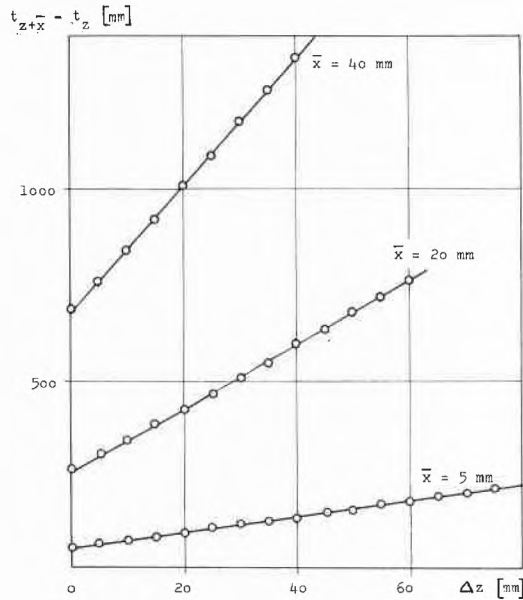


Abb. 3. Experimentelle Werte und Ausgleichsgeraden für verschiedene Intervalle \bar{x} nach dem differentiellen Verfahren

vallzahl (also $x = \text{konstant!}$) müssen sich Geraden ergeben, aus denen durch lineare Regression die ausgeglichenen Größen \bar{b} und \bar{a} berechnet werden können. Daraus ergeben sich die Unbekannten als

$$\bar{k} = \frac{2\bar{x}}{\bar{b}}; z_0 = \frac{\bar{a} \cdot \bar{k}}{2\bar{x}} - \frac{\bar{x}}{2}; \text{ mit } x = \bar{x} \pm \Delta \bar{x}. \tag{15}$$

3. Beispiel

Alle Berechnungen wurden auf einem Computer Hewlett-Packard 2114 A ausgeführt. Die Meßwerte (Tabelle 1) wurden für ein Stück DC-Alurolle Kieselgel 60 F 254 Merck bei 20° mit wassergesättigtem Toluol als Fließmittel erhalten.

Das integrale Verfahren liefert folgende Werte:

$$\bar{\varrho} = 14,93; z_0 = 20,8 \text{ [mm]}; k = 4,83 \pm 0,05 \text{ [mm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}\text{]}.$$

Mit dem differentiellen Verfahren wurden aus denselben Meßwerten für verschiedene Intervalle \bar{x} die Werte in Tabelle 2 erhalten.

Der große Vorteil des auf der linearen Regression basierenden differentiellen Verfahrens liegt darin, daß ein sich

Tabelle 1. Meßwerte

a_{j_0} [mm]	t [sec]	a_{j_0} [mm]	t [sec]	a_{j_0} [mm]	t [sec]	a_{j_0} [mm]	t [sec]
0	0	20	258	40	677	60	1261
5	51	25	346	45	802	65	1431
10	113	30	446	50	946	70	1618
15	181	35	557	55	1097	75	1813
						80	2018

Tabelle 2. Mit dem differentiellen Verfahren erhaltene Werte

\bar{x} [mm]	\bar{a}	\bar{b}	z_0 [mm]	k [mm ² · sec ⁻¹]
5,0 ± 0,3	48,0 ± 1,3	2,08 ± 0,03	20,6 ± 2,2	4,80 ± 0,30
20,0 ± 0,3	251,2 ± 1,9	8,38 ± 0,05	20,0 ± 0,8	4,77 ± 0,08
40,0 ± 0,3	669,2 ± 2,4	16,73 ± 0,10	20,0 ± 0,6	4,78 ± 0,05

während des Versuchs ändernder k -Wert graphisch sofort als trendhafte Abweichung von einer Geraden erkannt werden kann. Ein Nachteil ist, daß Längen- und Zeitmeßfehler für die relativ kleinen x -Intervalle stark ins Gewicht fallen. Dem kann zwar durch Verwendung größerer x -Werte begegnet werden; allerdings wird dann die Aussagekraft durch die sinkende Anzahl Meßwerte verringert. Beim integralen Verfahren läßt sich dagegen aus der graphischen Darstellung t_{j_0} gegen a_{j_0} kaum etwas herauslesen. Punkto Genauigkeit übertrifft jedoch dieses Verfahren das differentielle, weil sich Meßfehler bei den im Vergleich längeren Strecken und Zeiten weniger auswirken können.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Kredit Nr. 252671) ermöglicht.

Literatur

- 1 Cameron und Bell, *J. Physic. Chem.* 10 (1906) 658.
- 2 E. W. Washburn, *Physic. Rev.* 17 (1921) 273, 374.
- 3 E. Stiefel, *Numerische Mathematik*, B. G. Teubner, Stuttgart 1965.

M. Schweingruher, Y. Cramer, H. Arm *

Institut für organische Chemie der Universität Bern

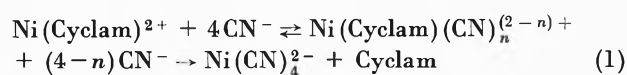
* Adresse: Institut für organische Chemie, Erlachstraße 9a, 3000 Bern 9.

Complexes with macrocyclic ligands, VII': Demetallation of Ni²⁺ macrocyclic complexes by cyanide ions *

Summary

The reaction of cyanide with Ni²⁺ macrocyclic complexes proceeds in two separated steps. In a first reaction one can observe the rapid formation of cyanide adducts with 1:1 and in some instances 1:2 stoichiometry, the spectra and stabilities of which are here reported. In the second step the cyanide adducts react with more CN⁻ to give Ni(CN)₄²⁻ and the free ligand. Our results indicate striking differences in rates as well as in mechanisms for the demetallation of the 12-, 13- and 14-membered macrocyclic Ni²⁺ complexes by cyanide ions.

Although the reaction of CN⁻ with Ni²⁺ macrocyclic complexes has often been used for preparative purposes to displace and isolate the ligand², no kinetic study of it has yet been presented. During our investigations on complexes with such macrocyclic tetraamines (Cyclam³) we have observed that the rates at which the demetallation (1) occurs, strongly depend on the size of the



* Received June 12, 1975

macrocyclic ring and on the presence or absence of substituents⁴⁻⁶. This preliminary communication reports similarities and dissimilarities found when CN⁻ reacts with the Ni²⁺ complexes of 1,4,7, 10-tetraazacyclododecane (Cyclam 12), 12,12-dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecane (DCyclam 13), 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (Cyclam 14) and 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (4 Me Cyclam 14). These compounds include on one side complexes with different ring sizes and thus different strains on the coordinated metal ion, on the other side complexes with different degrees of substitution at the coordinating nitrogen atoms. Both factors together are known to determine the structure and geometry at the metal ion. The yellow diamagnetic Ni²⁺ complexes of DCyclam 13⁷ and Cyclam 14⁸ have been shown by X-ray structure analysis to be square planar, whereas the blue complex of Cyclam 12 with weak absorption bands at 356 nm ($\epsilon = 17.1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and 570 nm ($\epsilon = 9.6 \text{ cm}^{-1}$) contains octahedrally coordinated Ni²⁺. 4 Me Cyclam 14 forms

two complexes with Ni^{2+} ^{6, 9, 10}. One obtained from the reaction of Ni^{2+} and the free ligand has a square pyramidal structure in the crystalline state

$(\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{C}_{4v}))^{11}$, the other synthesized by alkylation of $\text{Ni}(\text{Cyclam 14})^{2+}$ with methyl iodide in DMSO/KOH is square planar

$(\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{D}_{4h}))^{12}$.

In spite of the differences in their structures all complexes react with CN^- to give pink or mauve cyanide adducts, whose properties such as spectra and stabilities can be studied, whenever the second step of (1) is slow enough. The spectra of the adducts were measured on a Techtron 635 or on a Cary 118 spectrophotometer and are presented in Table 1. Spectrophotometric titrations and in some instances Job curves were used to study the complexation of CN^- with $\text{Ni}(\text{Cyclam})^{2+}$. These results are also collected in Table 1.

Table 1. Absorption spectra and stability constants of the cyanide adducts of $\text{Ni}(\text{Cyclam})^{2+}$ at 25° and $I = 0.2$

Compound	$\lambda, \text{nm} (\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\log K$
$\text{Ni}(\text{Cyclam 12})\text{CN}^+$	510 (10), 780 (7)	$> 3^{\text{a)}}$ b)
$\text{Ni}(\text{DCyclam 13})\text{CN}^+$	a)	2.18 ^{c)}
$\text{Ni}(\text{Cyclam 14})\text{CN}^+$	342 (45.9), 490 (19.7)	4.29 ^{d)}
$\text{Ni}(\text{Cyclam 14})(\text{CN})_2$	480 (10.6), 730 (7.5)	~ 2.4
$\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{D}_{4h})\text{CN}^+$	368 (98), 558 (54)	7.11
$\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{D}_{4h})(\text{CN})_2$	e)	3.76
$\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{C}_{4v})\text{CN}^+$	390 (108), 610 (55)	$> 3^{\text{a)}}$ b)

a) Following step too fast to obtain accurate values; b) Job curves indicate 1:1 stoichiometry; c) determined kinetically; d) $\log K = 4.26$ at 25° and $I = 0.1$, F. P. Hinz & D. Margerum, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2941; e) solubility too low.

The 1:1 compounds of $\text{Ni}(\text{Cyclam 14})^{2+}$, $\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{D}_{4h})^{2+}$ and $\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{C}_{4v})^{2+}$ exhibit two bands in the visible part of their spectra with molar absorptivities between 20 and $108 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, which could indicate pentacoordination of the metalion. The 1:2 adducts of $\text{Ni}(\text{Cyclam 14})^{2+}$ and $\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{D}_{4h})^{2+}$ having low intensity bands ($\epsilon \ll 10 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) are probably octahedral. Both types of geometry have previously been observed for the cyanide adducts of other macrocyclic complexes¹³.

The second step of (1) is slower than the formation of the adducts and can be followed spectrophotometrically either by classical means or stopped flow techniques, monitoring the optical density at 268 nm where $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ strongly absorbs. Most of our measurements were done under pseudo-first order conditions, using a large excess of cyanide. Some typical values for k_{obs} are given in Table 2 for three different $[\text{CN}^-]$.

For $\text{Ni}(\text{Cyclam 12})^{2+}$, $\text{Ni}(\text{DCyclam 13})^{2+}$ and $\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{C}_{4v})^{2+}$ the pseudo-first order rate constants increase with $[\text{CN}^-]$ increasing from 10^{-3} to 10^{-1}M . Plots of $\log k_{\text{obs}}$ as a function of $\log [\text{CN}^-]$ show that the slope changes from up to three at low $[\text{CN}^-]$ to lower values reaching unity slope in some instances at high $[\text{CN}^-]$. From the pH-dependence of k_{obs} it is clear that HCN is also a reactive species. These observations closely resemble those made on similar reactions between CN^- and other Ni^{2+} complexes and can be explained by similar mechanisms¹⁴. $\text{Ni}(\text{Cyclam 14})^{2+}$ and $\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{D}_{4h})^{2+}$, however, significantly differ in their reactivity toward CN^- when compared to the macrocyclic complexes just described and the other Ni^{2+} complexes studied so far. In the case of $\text{Ni}(\text{Cyclam 14})^{2+}$ k_{obs} increases linearly from 5.10^{-4}M to about 10^{-2}M to reach a broad maximum. At higher $[\text{CN}^-]$ we then find an inhibition by CN^- , which follows the rate law (2). The pH-dependence of k_{obs} for the inhibited

$$d[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]/dt = k_{\text{obs}}[\text{Ni}(\text{Cyclam 14})^{2+}]/[\text{CN}^-] \quad (2)$$

reaction additionally indicates that between pH 10.5 and 12.5 k_{obs} consists of a pH independent term and one proportional to $[\text{OH}^-]$. The role of OH^- could be explained either by assuming a reactive hydroxide complex or by postulating a conjugate base formed by deprotonation of one of the coordinated amino groups. This would in some way correspond to the reverse of the mechanism postulated for the formation of macrocyclic complexes, for which the conjugate base is needed to reach the square planar geometry⁵. An other indication that the conjugate base of the dicyanide adduct of $\text{Ni}(\text{Cyclam 14})^{2+}$ could play an important role is the fact that $\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{D}_{4h})^{2+}$ although forming stable 1:1 and 1:2 cyanide complexes does not react with further CN^- to the products at a measurable rate.

Table 2. Pseudo-first order rate constants k_{obs} for the demetallation of $\text{Ni}(\text{Cyclam})^{2+}$ at 25° , $I = 0.2$ and $\text{pH} = 10.5$

Compound	$-\log k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$ at		
	$[\text{CN}^-] = 10^{-3} \text{M}$	$[\text{CN}^-] = 10^{-2} \text{M}$	$[\text{CN}^-] = 10^{-1} \text{M}$
$\text{Ni}(\text{Cyclam 12})^{2+}$	3.42	2.0	0.95
$\text{Ni}(\text{DCyclam 13})^{2+}$	1.2	-3	
$\text{Ni}(\text{Cyclam 14})^{2+}$	5.0	4.45	5.35
$\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{C}_{4v})$		3.25	2.25
$\text{Ni}(\text{4MeCyclam 14})(\text{D}_{4h})$		> 7	

The large differences observed in the kinetics and the rates of the demetallation of the macrocyclic complexes studied are striking in view of the formation of very similar intermediates and products.

References

- 1 Part VI is the last ref. in 4.
- 2 D.H. Busch, *Helv. Chim. Acta*, Fasciculus extraordinarius Alfred Werner (1967) 174; N. Curtis, *Coord. Chem. Rev.* 3 (1968) 3; L. F. Lindoy and D. H. Busch in *Preparative Inorganic Chemistry* (Ed. W. L. Jolly), Vol. 6, New York 1971, p. 1.
- 3 Cyclam is here used as abbreviation for all cyclic amines.
- 4 Th. Kaden, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 617; 54 (1971) 2307; R. Buxtorf and Th. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1035; L. Hertli and Th. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1897; W. Steinmann and Th. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta*, in press.
- 5 Th. A. Kaden, *Proc. XVI ICCO, Dublin 1974*, p. 3.46.
- 6 R. Buxtorf, W. Steinmann and Th. A. Kaden, *Chimia* 28 (1974) 15.
- 7 J. Whaters and K. Whittle, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 155.
- 8 B. Bosnich, R. Mason, P. Pauling, G. B. Robinson and M. L. Tobe, *Chem. Commun.* 1965, 97.
- 9 E. K. Barefield and F. Wagner, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2435.
- 10 F. Wagner, M. Mocella, M. D'Aniello, A. Wang and E. K. Barefield, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 2625.
- 11 M. D'Aniello, M. Mocella, F. Wagner, E. K. Barefield and J. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 192.
- 12 E. K. Barefield, F. Wagner, M. T. Mocella and M. J. D'Aniello, *Proc. XVI ICCO, Dublin 1974*, p. 4.39.
- 13 Y. M. Curtis and N. F. Curtis, *Austr. J. Chem.* 18 (1965) 1933.
- 14 R. G. Pearson and D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1167; G. B. Kolski and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1125; G. K. Pagenkopf, *J. Coord. Chem.* 2 (1972) 129; G. K. Pagenkopf, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1591; E. J. Billo, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2783.

Liselotte Hertli and Thomas A. Kaden

Institut für Anorganische Chemie der Universität,
CH-4056 Basel, Switzerland

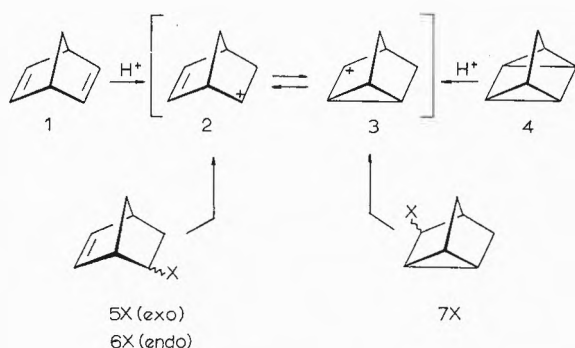
Double Addition of Fluorosulfuric Acid to Norbornadiene and Quadricyclane*

Summary

The same mixture of exo-2-exo-5-(11) and endo-2-exo-5-norbornadiyl (12) bisfluorosulfates is formed when norbornadiene or quadricyclane is treated with an excess of HSO_3F in SO_2ClF at -100° . This observation is rationalized by a mechanism that does not involve the 5-norbornen-2-yl \rightleftharpoons nortricyclyl cation rearrangement. Classical 5-substituted 2-norbornyl cations are possible intermediates.

Introduction

The 5-norbornen-2-yl cation intermediate (2) has been postulated to intervene in solvolysis of 5-norbornen-2-yl and nortricyclyl derivatives (5X, 6X, 7X)¹ and in acid additions to norbornadiene (1) and quadricyclane (4)².



Product analysis as well as label scrambling experiments indicate that the cationic intermediate 2, if formed, equi-

librates partially or completely with the nortricyclyl cation intermediate 3. This latter cation is expected to be much more stable than 2 since 7X derivatives are more stable than 5X and 6X derivatives (by about 1 Kcal/mol³) and because the secondary cation 3 benefits from the strong stabilization (about 20 Kcal/mol) of the favorably oriented cyclopropane ring⁴. If the homoconjugative stabilization in 2 is not larger than in 3-cyclopenten-1-yl⁵ or 3-cyclohexen-1-yl cations⁶, one predicts cation 3 to be at least 10 Kcal/mol more stable than the 5-norbornen-2-yl cation 2⁷. This energy gap implies that solvent and nucleophile effects (ion pairing phenomena) on the solvolysis of 5X, 6X, and 7X derivatives and acid additions to norbornadiene and quadricyclane must play a dominant role in the formation of the norbornenyl products 5X if 2 is formed. An other alternative could be that 2 being too high in energy, is never formed as a true intermediate together with 3 in usual, non-photochemical⁹ conditions; the 5X products would then arise from 3 directly or from cationic intermediates different from 2 or 3, or from non-ionized intermediates. Possible intermediates could be substituted norbornyl cations formed by protonation of the double bond of 5X and 6X derivatives. All the numerous experiments reported thus far do not exclude such an hypothesis. An experiment where the 5-norbornen-2-yl cation 2 is generated as a long lived species or, at least, as a true intermediate should be extremely instructive. With this goal in mind we have studied the protonation of norbornadiene and quadricyclane in super-acids and wish to report our preliminary results.

* Received June 13, 1975.

Table 1. NMR spectra of solutions of 11 and 12 in HSO₃F/SO₂ClF/CD₂Cl₂ (Bruker HX 90, FT mode, deuterium lock: CD₂Cl₂)

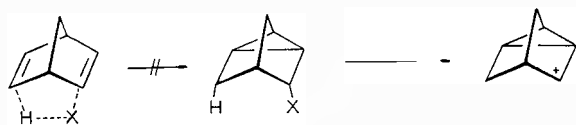
	Compound	δ in ppm (relative intensity; multiplicity; coupling constant in Hz)
¹ H-NMR (-70°) ref.: $\delta_{\text{CDHCl}_2} =$ 5,3 ppm $\delta_{\text{TMS}} = 0,0$ ppm	11 (major)	5,0 (2H; bt); 2,85 (2H; bs); 1,95 and 1,8 (5-6H; m)
	12 (minor)	5,3 (bm); 3,0 to 1,2 (bm)
¹³ C-NMR (-70°) ref.: $\delta_{\text{CD}_2\text{Cl}_2} =$ 53,6 ppm $\delta_{\text{TMS}} = 0,0$ ppm	11 (73 ± 3%)	92,7 (2C; d; 164 ± 2); 41,1 (2C; d; 155 ± 3); 32,4 (2C; t; 135 ± 3); 31,6 (1C; t; 130 ± 3)
	12 (27 ± 3%)	93,5 (1C; d; 165 ± 5); 89,7 (1C; d; 165 ± 5); 41,8 (1C; d; 155 ± 5); 40,2 (1C; d; 155 ± 5); 33,1 (1C; t; 130 ± 10); 30,4 (2C; t; 130 ± 10)
¹⁹ F-NMR (-56°) ref.: $\delta_{\text{SO}_2\text{ClF}} =$ -99,1 ppm [26] $\delta_{\text{CFCl}_3} = 0,0$ ppm	11 (74 ± 3%)	-38,5 (s)
	12 (26 ± 3%)	-38,7 (s); -37,3 (s) -41,8 (HSO ₃ F)

s = singlet; d = doublet; t = triplet; m = multiplet; b = broad.

Results and Discussion

Recently, Olah and coworkers have prepared the nortricyclyl cation **3** as a stable, directly observable species by dissolving the nortricyclanol (7-OH) in "magic-acid" (SbF₅/HSO₃F)¹⁰. When the quadricyclane **4** is treated in similar conditions, we obtained a black mixture containing only traces of nortricyclyl cation **3** together with polymerized material. Using the same mixture of SbF₅/HSO₃F/SO₂ClF to protonate norbornadiene or 5-norbornen-2-ols (5-OH, 6-OH) yellow solutions were obtained whose ¹H-NMR spectra were quite similar to that reported in figure 1, and displayed signals at $\delta < 5,3$ ppm (see table 1). This observation is not consistent with a classical cation of type **2**. Moreover, no trace of the known nortricyclyl cation **3** could be detected in the mixtures obtained¹¹.

The electrophilic addition of protic acids (HX) to olefins has long been considered to involve intermediates with carbocation character¹². Protonation of one double bond of norbornadiene is expected to yield a cationic intermediate¹³ of type **2** that can formally isomerize into **3**. The fact that no trace of **3** could be observed in the solution obtained by protonation of norbornadiene with magic-acid suggests that (a) the direct formation of **3** does not occur and (b) if the homoallyl cation **2** is formed, its isomerization into the corresponding cyclopropyl-carbinyl cation **3** is not competitive with other processes yielding the observed mixture.



When CD₂Cl₂ solutions of norbornadiene or quadricyclane were extracted with a 5 to 10-fold excess of

HSO₃F in SO₂ClF at -100° (under vacuum), we obtained clean, slightly yellow solutions whose ¹H-, ¹³C- and ¹⁹F-NMR spectra were respectively identical (see table 1). The ¹H-NMR spectrum stays unchanged in the range of -110° to +10°. At 20° fast decomposition is observed. This spectrum (see figure 1) indicates the presence of a mixture of compounds whose main contributor must have a symmetrical structure or at least, must be equilibrated rapidly on the NMR time scale. Signal integration shows 2 : 2 : 5-6 ratios for the three broad peaks at $\delta = 5,0; 2,85$ and 1,9 ppm respectively. This suggests an eventual bisprotonation. The ¹³C-NMR spectrum (see table 1) confirms the presence of one main product of symmetrical structure and of a minor product of unsymmetrical structure. The non-proton decoupled ¹³C-NMR spectrum proves that two protons have been added to the norbornadiene or to the quadricyclane by protonation with an excess of HSO₃F. The δ (¹³C) values correlate the δ (¹H) values and are inconsistent with classical dicationic species. Non-classical, highly stabilized dications could not be excluded before measuring the ¹⁹F-NMR spectra of those solutions. Those spectra (see table 1) display the expected signals for SO₂ClF and HSO₃F plus three singlets that can be attributed to a symmetrical bis-fluorosulfate (major) and to a un-

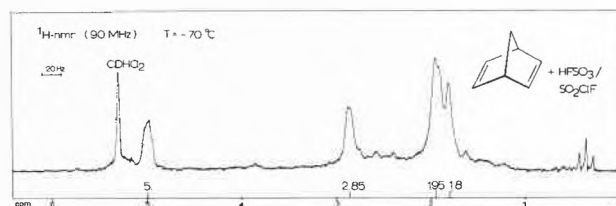


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of the mixture of 11 and 12 in HSO₃F/SO₂ClF/CD₂Cl₂ (the triplet at $\delta = 0,3$ ppm is an impurity [grease]).

symmetrical bis-fluorosulfate (minor)¹⁶. Thus, the ¹⁹F-NMR spectra strongly indicate that covalent products are formed by treatment of norbornadiene and quadricyclane with an excess of super acid such as HSO₃F.

The structures **11** and **12** for the bis-fluorosulfates are deduced by comparison of the ¹H-NMR spectra (see fig.1) with those published for the corresponding diols¹⁸. **11** and **12** are consistent with the exocis addition of protic acids (HX) to the double bond of norbornadiene and with the reported data on acid additions to 5-norbornen-2-yl derivatives¹⁹. The absence of stable, bishomoaromatic 2-norbornen-7-yl cation²⁰ in the solution obtained when using an excess of SbF₅/HSO₃F/SO₂ClF seems to exclude the formation of 2,7-disubstituted norbornane derivatives. Nevertheless, those derivatives can be formed in less acidic media¹⁸.

Quenching experiments with H₂O yielded very low yield of the corresponding diols. Attempts to isolate the bis-fluorosulfates **11** and **12** have failed thus far²¹.

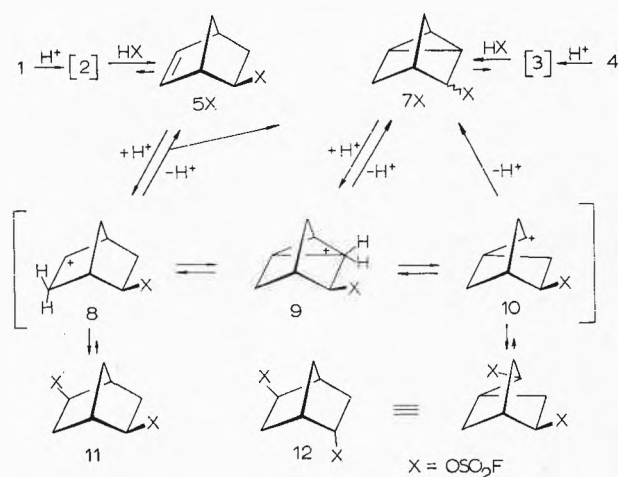
The mechanism outlined in scheme 1 is proposed to rationalize the formation of **11** and **12**. It is supported by the following experimental results. When one mole of HSO₃F is used to protonate one mole of norbornadiene or one mole of quadricyclane, different mixtures of 5-OSO₂F and 7-OSO₂F are formed. By increasing the amount of HSO₃F, 5-OSO₂F reacts rapidly and yields the 3 : 1 mixture of **11** and **12**, thus confirming the existence of equilibrating intermediates **8** and **10**. 7-OSO₂F adds one mole of HSO₃F much slower than 5-OSO₂F, and in presence of a large excess of acid, yields the same mixture of **11** and **12** (by ¹H-NMR and ¹⁹F-NMR). Due to the inductive effect of the substituent in C(2), the centre C(6) is the most probable site of proton attack on **5X** and **6X**. It appears therefore, that the centre C(2) of 7-OSO₂F is protonated to yield the bridged cation **9** that leads to the observed products **11** and **12**. One cannot tell whether the non-classical ion **9** is a true intermediate or

not. It may well relax into the classical 5-substituted norbornyl cations **8** and **10**. According to Brown^{14, 24}, a non-classical bridged cation should yield a **11** : **12** ratio close to 1 : 1 (a ratio of 3 : 1 is found). The hypothesis of classical cation intermediates seems to be supported by the following observations. The treatment of exo-2-deuterio-endo-5-norbornen-2-ol with an excess of HSO₃F in SO₂ClF furnished a solution whose ¹H-NMR spectrum was quite similar to the one reported in figure 1, except for the signal integration that gave 1 : 2 : 5-6 ratios for the three main peaks. By heating this solution up to 20°, no change could be detected in these ratios. This striking observation does not exclude an equilibration of **11** and **12**; nevertheless it indicates that dissociation of **11** and **12** into cationic species undergoing hydrogen or carbon scrambling is a very slow process in HSO₃F/SO₂ClF. At 10°, no line broadening could be detected in the ¹H-NMR spectrum of a mixture of **11** and **12**, thus indicating a minimum energy barrier of 14 to 15 Kcal/mol for a process equilibrating the bis-fluorosulfates.

Temperature dependence studies of the ¹⁹F-NMR spectra of the mixture of **11** and **12** in an excess of HSO₃F/SO₂ClF showed a larger line broadening for the signal assigned to the exo-fluorosulfate of **12** (δ = -38,7 ppm) than for the other fluorosulfate signals (δ = -38,5 and -37,3 ppm) when increasing the temperature (-20° to 10°). This result indicates that the exo-fluorosulfate of **12** exchanges faster with HSO₃F than the exo-fluorosulfates of **11** and the endo-fluorosulfate group of **12**. This observation also shows that the rearrangement **10** ⇌ **9** ⇌ **8** is slower than the exchange of the exo-fluorosulfate of **12** with the medium, thus indicating that the classical norbornyl cation **10** is slightly more stable than the non-classical norbornyl cation **9**.

According to the mechanism outlined in scheme 1 the norbornenyl-nortricyclyl rearrangement (**2** ⇌ **3**) is not necessary to rationalize the isomerization of **5X** and **7X** products. This process could be acid catalyzed and proceed *via* 5-substituted norbornyl cation intermediates of type **8** and **10**. 1,2-eliminations and 1,3-eliminations²⁵ would compete to yield the **5X** and **7X** products respectively, as observed in buffered solvolysis of **5X**, **6X** and **7X** derivatives¹. Our mechanism could also rationalize the label scrambling observed during solvolysis of **5X** and **6X** derivatives, if the 5-substituted norbornyl cation intermediates **8** and **10** equilibrate with the nortricyclyl cation intermediate **3**. In particular, the occurrence of equilibrating **8** ⇌ **10** could be responsible of the partial tritium scrambling between C(3,7) and C(6) in the 5-norbornen-2-yl acetate obtained in buffered acetolysis of 3-exo-t-5-norbornen-2-yl brosylate^{1b}. Norbornadiene and quadricyclane react with HCl and DCl and are found to furnish the same mixture of 5-Cl and 7-Cl. This observation^{2b} is also rationalized by our mechanism, although it does not exclude the other mechanisms proposed.

Scheme 1



Conclusion

The 5-norbornen-2-yl cation (2) could not be prepared as a stable species by protonation of norbornadiene in super acids such as HSO_3F or $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ in SO_2ClF . A mixture of covalent 2,5-norbornanediyl bis-fluoro-sulfates 11 and 12 is formed instead. If the first cationic intermediate formed is 2, it is an unstable species that does not isomerize into the stable nortricycyl cation 3, but reacts further with the medium. Our results conform with theoretical expectations on the stabilization of 2 (an asymmetrical bis-homocyclopropenyl cation) by homoconjugation. This homoconjugative stabilization appears to be small in contrast to the one observed in the isomeric 2-norbornen-7-yl cation (a symmetrical bis-homocyclopropenyl cation).

Because the same mixture of 11 and 12 is obtained by double addition of HSO_3F to norbornadiene and quadricyclane or by HSO_3F addition to the monofluorosulfates 5- OSO_2F and 7- OSO_2F , it is proposed that the same equilibrating 5-substituted norbornyl cations 8 and 10 are common intermediates. It is suggested that those intermediates (or their corresponding ion-pairs) can intervene in the product equilibration and label scrambling processes observed when solvolysing 5-norbornen-2-yl derivatives or when adding acids of type HX to norbornadiene or quadricyclane.

Acknowledgements

The authors wish to thank Professor Dr. H. Dahn (FN 2.772.72) and the "Fonds national suisse de la recherche scientifique" (FN 2.0440.73) for financial support. We are also grateful to Professor Dr. J.-P. Kintzinger and Mr. C. Delseth for help in recording some NMR spectra.

- 1 a) P. Vogel, R. Delseth and D. Quarroz, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 508 and references cited therein;
b) C. C. Lee and E. C. F. Ko, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 8032;
c) H. C. Brown, M. Ravindranathan and E. N. Peters, *ibid.* 96 (1974) 7351.
- 2 a) T. C. Morrill and B. E. Greenwald, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2769 and references cited therein;
b) E. F. Magoon and L. H. Slaugh, *J. Organomet. Chem.* 55 (1973) 409.
- 3 P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1700; S. Winstein and E. M. Kosower, *ibid.* 81 (1959) 4399.
- 4 W. J. Hehre and P. C. Hiberty, *ibid.* 96 (1974) 302; D. S. Kabakoff and E. Namanworth, *ibid.* 92 (1970) 3234; V. Buss, P. v. R. Schleyer and L. C. Allen, *Top. Stereochem.* 7 (1973) 253; R. D. Bach, J. H. Siefert, M. T. Tribble, R. A. Greengard and N. A. LeBel, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 8182.
- 5 M. Saunders and R. Berger, *ibid.* 94 (1972) 4049.
- 6 G. Seybold, P. Vogel, M. Saunders and K. B. Wiberg, *ibid.* 95 (1973) 2045.

- 7 Unless there is a special stabilizing effect such as homoaromaticity, a secondary homoallyl cation is estimated to be at least 10 Kcal/mol less stable than the corresponding allyl cation^{5, 6}. From the values of the rotation barriers found in secondary cyclopropylcarbonyl⁴ and allyl cations⁸, the stabilization of a secondary carbenium ion by a bisected cyclopropyl group or by a vinyl group can be estimated to about 20 Kcal/mol.
- 8 N. I. Allinger and J. H. Siefert, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 752; P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders and J. C. Rosenfeld, *ibid.* 91 (1969) 5174.
- 9 W. Kirmse and R. Siegfried, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2754.
- 10 G. A. Olah and G. Liang, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 3792; G. A. Olah, G. Liang, K. A. Babiak and R. K. Murray, jr., *ibid.* 96 (1974) 6794; G. A. Olah and G. Liang, *ibid.* 97 (1975) 1920.
- 11 Several investigators have made analogous observations: P. Ahlberg, private communication; J. D. Nichols, Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University, 1971.
- 12 P. B. D. de la Mare and R. Bolton, *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, Elsevier, New York, N. Y., 1966.
- 13 One-step 1,2-dipolar cycloadditions of hydrogen chloride and trifluoroacetic acid to norbornene derivatives have been excluded as a possible mechanism that avoids the formation of a true norbornyl cation intermediate¹⁴. Molecular orbital symmetry rules also are unfavorable for a one-step molecular addition of protic acid to olefins¹⁵.
- 14 H. C. Brown and K.-T. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 600, 2469.
- 15 R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 152.
- 16 The ¹⁹F-NMR spectrum of the stable 2-hydroxy-5-norbornen-2-yl cation¹⁷ obtained by protonation of 5-norbornen-2-one in HSO_3F does not display those extra peaks.
- 17 H. G. Richey, jr. and R. K. Lustgarten, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3136.
- 18 P. Ayras and J. Paasivirta, *Suomen Kemistilehti B* 42 (1969) 61; J. Paasivirta, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2200; J. W. H. Faber, *Chem. Abstr.* 68 (1968) 21 600 q.
- 19 J. Meinwald, J. K. Crandall and P. G. Gassman, *Tetrahedron* 18 (1962) 815; E. Kantolahti, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 2667.
- 20 M. Brookhart, A. Diaz and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3135.
- 21 Solvolysis of 5-norbornen-2-yl brosylates in non-buffered CF_3COOH or $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ furnished also 2,5-norbornanediyl derivatives²². Addition of acids different from HSO_3F to norbornadiene and 5X, 6X derivatives is well documented. Depending upon the acidity and the experimental conditions various mixtures of disubstituted norbornanes can be formed together with the usual 5X and 7X derivatives^{2, 18, 19, 23}.
- 22 P. Vogel and J.-M. Sonney, unpublished results.
- 23 N. H. Werstiuk and T. Kadai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 1613.
- 24 H. C. Brown, B. G. Gnedin, Ken'ichi Takeuchi and E. N. Peters, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 610; H. C. Brown, *Acc. Chem. Research* 6 (1973) 377.
- 25 N. H. Werstiuk, *Canad. J. Chem.* 53 (1975) 26.
- 26 P. A. W. Dean and R. J. Gillespie, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 7260.

Daniel Quarroz, Jean-Marie Sonney
and Pierre Vogel

Institut de chimie organique de l'Université
2, rue de la Barre
CH-1005 Lausanne (Switzerland)

Vortragsreferate

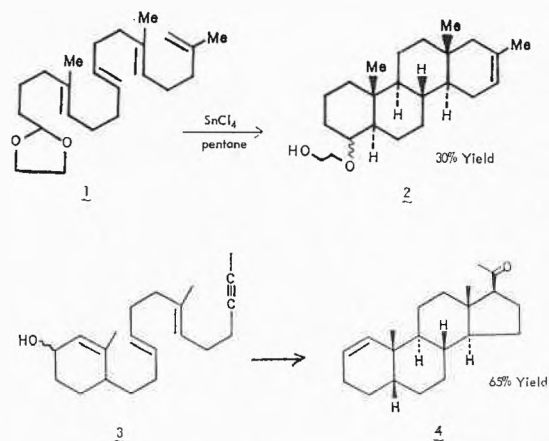
Schweizerische Chemische Gesellschaft

Frühjahrsversammlung in Bern, Freitag, 18. April 1975
Symposium über Bioorganische Chemie

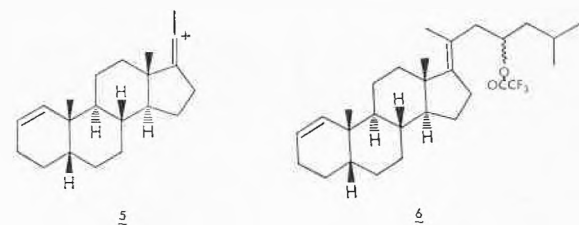
William S. Johnson (Stanford University, Department of Chemistry, Stanford, California 94303, USA)

Application of Biomimetic Polyene Cyclizations to Steroid Synthesis

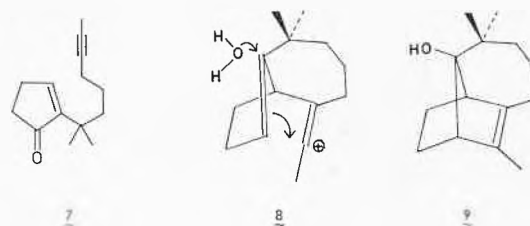
Previous methods of effecting steroid total synthesis have relied largely on step-by-step annulations. The biomimetic strategy takes advantage of the possibility of producing several rings at once by the cationic ring closure of acyclic chains having appositely placed trans olefinic bonds.¹⁻¹⁴ The process is related to the biological cyclization of squalene oxide, and may be regarded as intramolecular oligomerization. Groups which have been used successfully for the initiation of these cyclizations include (a) the acetal function, illustrated by the single step conversion of the substance 1 into the D-homosteroid 2,³ and (b) the allylic alcohol function, exemplified by the conversion of the substituted cyclohexenol 3 into substance 4, which contains the completed steroid nucleus and is easily converted into progesterone.¹¹ This latter example employs the methylacetylenic



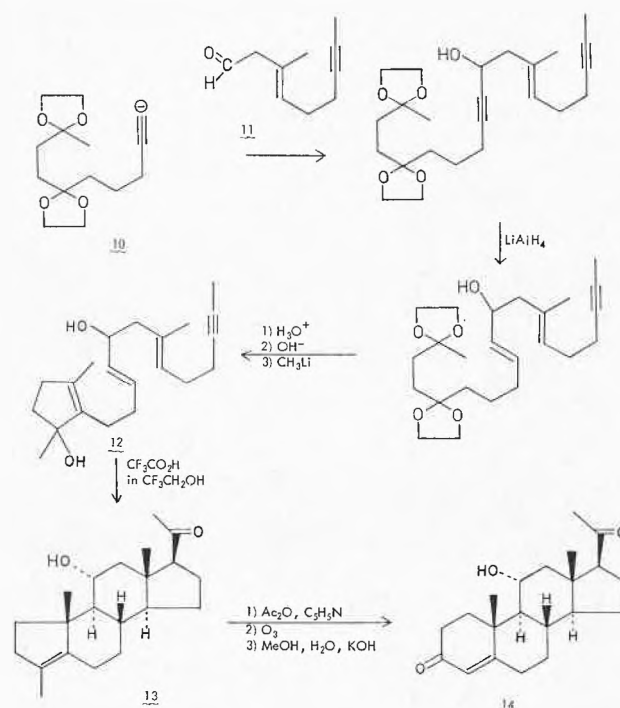
terminating group which results in formation of a five-membered ring presumably *via* the intermediacy of vinyl cation 5. Such cations react with a variety of nucleophiles, including olefins as illustrated by the conversion of 3, by trifluoroacetic acid-catalyzed cyclization in the presence of isohexene, to give the substance 6 having the cholesterol-like side chain.¹⁵



It was discovered, incidentally, that such vinyl cations can react intramolecularly with appropriately disposed olefinic bonds. Thus the cyclopentenol 7, on treatment with trifluoroacetic acid, is converted, probably *via* the cation 8, into the bridged ring compound 9 in 75% yield.¹⁶ This discovery has led to a short total synthesis of longifolene in five steps from 9.¹⁶



The stereospecific cyclization of the trienynol 12 to give the tetracyclic substance 13 has led to a total synthesis of 11- α -hydroxyprogesterone (14),¹⁷ which is known to be convertible (*ca.* 50% overall yield in six steps) into hydrocortisone acetate. The scheme is outlined in the accompanying flow sheet. The aldehyde 11 is produced in four steps from acrolein, and the acetylene 10 in three steps from 2-methylfuran. Although the yields for a number of the steps have not yet been optimized, the overall yield of 14, at the present stage of refinement, is 9.6% in 16 steps from acrolein and 2-methylfuran.



The author wishes to acknowledge the work of his collaborators who deserve the major credit for the work reported in this communication. Thanks are also due the National Institutes of Health and the National Science Foundation for financial assistance.

References:

- W. S. Johnson, *Accounts of Chemical Research* 1 (1968) 1.
- W. S. Johnson, M. F. Semmelhack, M. U. S. Sultanbawa and L. A. Dolak, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 2994; W. S. Johnson, T.-t. Li, C. A. Harbert, W. R. Bartlett, T. R. Herrin, B. Staskun and D. H. Rich, *ibid.* 92 (1970) 4461.
- W. S. Johnson, K. Wiedhaup, S. F. Brady and G. L. Olson, *ibid.* 90 (1968) 5277, 96 (1974) 3979.
- W. S. Johnson, C. A. Harbert and R. D. Stipanovic, *ibid.* 90 (1968) 5279.
- W. S. Johnson, N. P. Jensen, J. Hooz and E. J. Leopold, *ibid.* 90 (1968) 5872.

- 6 S. J. Daum, R. L. Clarke, S. Archer and W. S. Johnson, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 62 (1969) 333.
- 7 W. S. Johnson and T. K. Schaaf, *Chem. Commun.* 1969, 611.
- 8 W. S. Johnson, M. B. Gravestock, R. J. Parry, R. F. Myers, T. A. Bryson and D. H. Miles, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 4330.
- 9 W. S. Johnson, M. B. Gravestock and B. E. McCarty, *ibid.* 93 (1971) 4332.
- 10 G. D. Abrams, W. R. Barlett, V. A. Fung and W. S. Johnson, *Bioorganic Chemistry* 1 (1971) 243.
- 11 R. L. Markezich, W. E. Willy, B. E. McCarty and W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 4414; B. E. McCarty, R. L. Markezich and W. S. Johnson, *ibid.* 95 (1973) 4416.
- 12 D. R. Morton, M. B. Gravestock, R. J. Parry and W. S. Johnson, *ibid.* 95 (1973) 4417; D. R. Morton and W. S. Johnson, *ibid.* 95 (1973) 4419.
- 13 P. A. Bartlett and W. S. Johnson, *ibid.* 95 (1973) 7501; P. A. Bartlett, J. I. Brauman, W. S. Johnson and R. A. Volkmann, *ibid.* 95 (1973) 7502.
- 14 G. D. Prestwich and J. N. Labovitz, *ibid.* 96 (1974) 7103.
- 15 W. S. Johnson, C. Pietruszewski and M. B. Gravestock, unpublished observations.
- 16 R. A. Volkmann, G. C. Andrews and W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, in press.
- 17 W. S. Johnson, S. Escher and B. Metcalf, unpublished observations.

Summarized by the author

Christoph Tamm (Universität Basel)

Was wissen wir heute über Cytochalasine?

In den letzten Jahren sind unabhängig voneinander in drei Laboratorien (ICI, England; Shionogi, Japan; Universität/Sandoz, Basel) aus Kulturen verschiedener Mikroorganismen, zum Teil Schimmelpilzen, eine Reihe von bisher unbekanntem Stoffen isoliert worden. Diese chemisch eng verwandten Verbindungen gehören einem neuartigen Strukturtypus an, der zuerst am Institut für Organische Chemie der Universität Basel erkannt wurde. Eine hochsubstituierte hydrierte Isoindolon-Einheit ist mit einem 11- bis 14gliedrigen Makrocyclus verknüpft. Der große Ring kann carbocyclisch oder heterocyclisch (Lacton oder Kohlensäurediester) sein. Die Cytochalasine, insbesondere Cytochalasin B (Phomin), weisen ganz neuartige biologische Aktivitäten auf, die für die Zellbiologie – auch im Hinblick auf die Erforschung bösartiger Zellen (Tumoren usw.) – von größter Bedeutung sind. Sie hemmen z. B. die Spaltung des Cytoplasmas in Kulturen von Säugetierzellen, wobei eine normale Zellkernteilung (Mitosis) stattfindet, die Spaltung des Zellplasmas (Cytokinese) aber blockiert bleibt. Cytochalasin B beeinflusst auch die Zellbewegung, welche die Grundlage der Morphogenese ist. Diese ist z. B. für die Fähigkeit von Geweben, sich nach Verletzungen zu regenerieren, verantwortlich. Die merkwürdigste Aktivität von Cytochalasin B betrifft die Fähigkeit, Zellkerne auszustoßen, was z. B. die «Entkernung» einer Art von Zellen vor der Verschmelzung (Fusion) mit anderen Zellen ermöglicht. Da die Cytochalasine nicht nur chemisch, sondern sich auch für die Biologie und Medizin als hochinteressant erweisen, beschäftigen wir uns an der Universität Basel einerseits mit ihrer Biogenese, d. h. mit der Frage, wie die Zelle diese Stoffwechselprodukte synthetisiert, und andererseits mit ihrer Teil- und Totalsynthese auf rein chemischem Wege. Versuche mit radioaktiven Isotopen (Tritium und Kohlenstoff-14) sowie den Isotopen Kohlenstoff-13 und Stickstoff-15 markierten biogenetischen Vorläufern haben gezeigt, daß die Cytochalasine aus der Aminosäure Phenylalanin, Essigsäure-Einheiten und Methionin aufgebaut werden. Weitere Studien haben bereits auch Aussagen über die Zwischenstationen des Biosyntheseweges und Einzelheiten über die Reaktionsmechanismen, welche die Bausteine zusammenfügen, erlaubt. Daraus ließ sich ein gemeinsames Biogeneschema für alle Cytochalasine entwerfen.

Bei den Versuchen zur chemischen Synthese der Cytochalasine *in vitro* sind methodische Probleme zu lösen, die von allgemeinem Interesse sind, wie etwa die Herstellung eines großgliedrigen Lactons aus einer Carbonsäure mit einer sterisch gehinderten tertiären Hydroxylgruppe. Die stereospezifische Synthese eines polyfunktionellen Systems, wie es die Cytochalasine darstellen, ist eine außerordentlich schwierige Forschungsaufgabe. Fernziel ist die Entwicklung von Methoden zur gezielten Herstellung modifizierter Verbindungen, um einen Einblick in die Beziehung zwischen chemischer Struktur und biologischer Wirkung zu gewinnen. Autoreferat

Charles Weißmann (Universität Zürich, Institut für Molekularbiologie, Hönggerberg, 8049 Zürich)

Gezielte Mutagenese

Wir haben eine Methode entwickelt, die es gestattet, Erbmaterial (Nukleinsäure) an ausgesuchten, genau umschriebenen Stellen abzuändern, d. h. zu mutieren. Das Verfahren wurde vorerst am Erbmaterial eines einfachen Virus, Q β , angewendet. Wir haben Mutationen in denjenigen Bereichen der Nukleinsäure erzeugt, die nicht (wie die bisher untersuchten Gene) für Proteine kodieren und deren Funktion unbekannt ist. Eine dieser Mutationen erwies sich als letal, eine andere beeinträchtigt die Replikation der Nukleinsäure, ergibt aber dennoch vermehrungsfähige Viren; eine weitere Mutation, ebenfalls letal, bewirkt, daß die vom Virus normalerweise gesteuerte Proteinsynthese nicht mehr zustandekommt. Diese zielgerichteten Eingriffe am Erbmaterial erlauben einen neuen Einblick in den Zusammenhang zwischen Struktur und Funktion der Nukleinsäure. Die Methode wird nun erweitert, um Änderungen auch am genetischen Material höherer Organismen auszuführen. Autoreferat

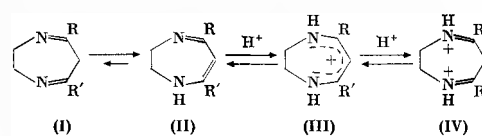
Seminar des Instituts für Organische Chemie, Universität Bern

25. April 1975

Douglas Lloyd (University of St. Andrews, Department of Chemistry, St. Andrews, Fife, Scotland)

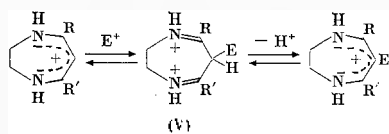
Dihydrodiazepines

2,3-Dihydro-1,4-diazepines (II) are most commonly made by reactions of 1,2-diamines with 1,3-dicarbonyl compounds, but alternative products sometimes result from these reactions and optimum conditions need to be discovered.¹ An attempt to provide an alternative mode of preparation from diamines and β -chlorovinylaldehydes was not successful but instead led to a very convenient method for the preparation of 2,3-disubstituted quinolines.²



Dihydrodiazepines exist preferentially in the conjugated form (II) rather than as bisanils (I). They are very strong bases and very readily form dihydrodiazepinium cations (III) [pK (II) \rightleftharpoons (III) (R = R' = Me) = 13.5]. On the other hand the dication (IV) is formed only in very strong acid; for example when R = R' = Me, the dication only predominates in > 70% sulphuric acid. The monocation is thus the predominant species over a very wide pH range and it has been calculated that it has a stabilisation energy approaching 20 kcal/mol.³

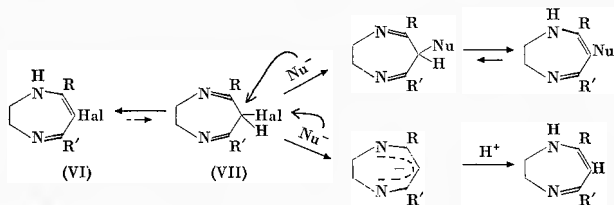
Because of its stability the dihydrodiazepinium cation is not easily destroyed and it undergoes electrophilic substitution reactions such as deuteration, halogenation, nitration and protodehalogenation. Reactions proceed *via* a Wheland type intermediate (V). It is interesting that these reactions may involve electrophilic attack by one cation on another cation. Dihydrodiazepinium cations thus resemble benzene derivatives in this chemistry. The analogy may be taken further in that the nitro-derivatives may be reduced to amines which closely resemble arylamines in their properties.



E^+ = electrophile

Unlike halogenobenzenes, however, 6-halogenodihydrodiazepines (VI) wherein R and $R' \neq H$ react readily with nucleophiles such as amines or alkoxide ions. The reaction may take one of two courses, leading either to substitution of the halogen atom by the nucleophile or alternatively by hydrogen.

It is quite unexpected that the 6-position of (VI) should be readily attacked by nucleophiles and it is thought that reaction involves the tautomer (VII), present in very small amount. Replacement of the halogen atom by hydrogen involves initial attack by the nucleophile on the halogen atom itself. The course of the reaction depends largely on steric factors. If R , R' or the nucleophile are large, protodehalogenation is the preferred reaction; if they are small normal nucleophilic substitution is preferred.



(Nu^- = nucleophile)

The unsubstituted dihydrodiazepine (II, $R = R' = H$) has only recently become readily available, thanks to an alternative method of preparation,⁴ and shows a number of differences in its properties from substituted dihydrodiazepines.⁵ As an example its 6-bromo-derivative is quite unaffected by nucleophiles. It is thought that in this case there is effectively none of the bisanil tautomer (VII) so that reaction with a nucleophile cannot ensue. In general formation of the bisanil (VII) from the normal form (VI) involves loss of the stabilisation energy due to conjugation in the latter, but if R and R' are large there may be some compensation by loss of crowding in (VI) between R , R' and the halogen atom on formation of a tetrahedral centre at C(6). If $R = R' = H$, there is no such compensation since there is minimal crowding in the conjugated form, so there is no appreciable concentration of the bisanil form.

NMR studies (both 1H and ^{13}C) on these molecules have been most revealing, showing clearly the delocalisation and charge distribution in the conjugated part of the molecules and also indicating that the methylene groups form a half-chair which is rapidly inverting at room temperature. Summarized by the author

1 For a recent review see: D. Lloyd, H. P. Cleghorn and D. R. Marshall, *Adv. Heterocyclic Chem.* 17 (1974) 1.

2 J. M. F. Gagan and D. Lloyd, *Chem. Comm.* 1967, 1043; *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 2488.

3 D. Lloyd and D. R. Marshall, *Chem. & Ind.* 1972, 335.

4 D. Lloyd, H. McNab and D. R. Marshall, *Synthesis* 1973, 791.

5 D. Lloyd, H. McNab and D. R. Marshall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1975, in press.

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

12. Juni 1975

Dr. K. Knop (Vortragender), M. T. Gale und Dr. J. P. Russell (Laboratorien RCA Ltd., Badenerstrasse 569, 8048 Zürich)

Farbenphotographie ohne Farbstoffe und ohne Silber: die Wiederentdeckung von Woods Beugungsgitter-Farbenphotographie für «Micropublishing»

Einleitung

Die Farbenphotographie wird heute durch ein einziges prinzipielles Verfahren dominiert, das subtraktive Farbmischen in drei überlagerten, verschiedenfarbigen dünnen Schichten. Jede der drei Schichten kontrolliert eine der drei Grundfarben der menschlichen Farbwahrnehmung (Rot, Grün, Blau), indem sie diese Farbe absorbiert («subtrahiert»). Der gewaltige Erfolg des Verfahrens beruht u. a. auf der hohen Empfindlichkeit und der großen Farbgröße, die sich realisieren lassen. Nachteilig sind der relativ hohe Preis und die für viele Anwendungen ungenügende Langzeitstabilität. Vierzig Jahre nach der erfolgreichen kommerziellen Einführung dieses Farbfilms scheint uns die Frage berechtigt, ob nicht prinzipiell andere Verfahren der Farbenphotographie dank neuen technischen Entwicklungen eine Chance haben.

Bei der Durchsicht der zahlreichen älteren Vorschläge zur Farbenphotographie findet man ein im Jahre 1899 von R. W. Wood patentiertes Verfahren¹ zur Farbspeicherung, das im Prinzip der heutigen «farbcodierten Bildebenen-Holographie» entspricht und das dank dem Laser sehr elegant realisiert werden kann. Das Verfahren beruht auf der Beugung von Licht an Strichgittern. Das Farbbild wird gespeichert in Form eines feinen Oberflächenreliefs in einem transparenten Medium (Plastik), was unmittelbar einen niedrigen Preis, hohe Langzeitstabilität und billige Reproduktion (durch Prägen, ähnlich wie bei Schallplatten) gewährleistet. Allerdings sind im Moment die Herstellungskosten für das erste Bild (Prägestempel) relativ hoch, und zudem erfordert das Auslesen ein spezielles Lesegerät. Man denkt daher an eine Anwendung im Bereich des «Micropublishing»,² wo von ein und derselben Information zahlreiche Kopien benötigt werden.

Farbcodiertes Bildebenen-Hologramm

Ein einfaches Bildebenen-Hologramm (zunächst ohne Farbcodierung) wird am anschaulichsten als ein optisches Beugungsgitter beschrieben, dessen Amplitude ortsabhängig gemäß der Bildinformation variiert. Da Amplitude und Beugungswirkungsgrad gekoppelt sind, läßt sich das Bild rekonstruieren, indem man zum Auslesen das gebeugte anstelle des üblichen transmittierten Lichts benutzt. Abb. 1

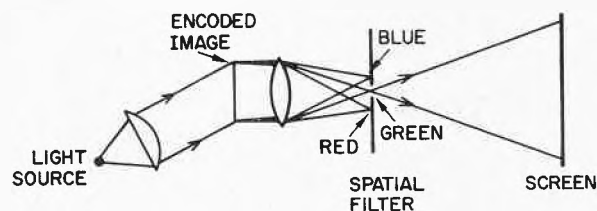


Abb. 1. Projektor für farbcodierte Bildebenen-Hologramme

zeigt den optischen Aufbau eines solchen Lesegeräts. Das Hologramm wird mit weißem Licht unter dem Winkel α beleuchtet und das in die erste Beugungsordnung geworfene Licht von der Abbildungslinse gesammelt. Hologramm- und Bildschirmenebene sind aufeinander fokussiert. Ein Spalt in der vorderen Brennebene der Abbildungslinse blockiert Licht aus unerwünschten Beugungsordnungen, kann aber gleichzeitig auch dazu verwendet werden, um das Bild in einer bestimmten Spektralfarbe entstehen zu lassen. Dazu muß der Spalt eng genug gewählt werden, um nur einen Teil des in der Spaltebene erzeugten Spektrums durchzulassen. Die zentrale Wellenlänge λ_p ist gegeben durch die bekannte Beugungsformel

$$\lambda_p = d_p \cdot \sin \alpha,$$

wobei d_p die Gitterkonstante des verwendeten Gitters ist. Durch Überlagerung von drei solchen einfachen Bildebenen-Hologrammen mit verschiedenen Gitterkonstanten d_R, d_G, d_B , welche so gewählt werden, daß jedes der drei Hologramme eine der drei Grundfarben Rot, Grün, Blau erzeugt, lassen sich auf additive Weise farbige Bilder rekonstruieren.

Die qualitätsbestimmenden Eigenschaften dieser Art von Bildaufzeichnung (Linearität, Farbbereich, Auflösungsvermögen, Helligkeit usw.) sind durch rein geometrische und physikalische Parameter bestimmt und lassen sich mit hoher Genauigkeit berechnen und optimieren. Theoretisch wie auch praktisch zeigt sich, daß die beschriebenen farbcodierten Hologramme in allen diesen Eigenschaften den bestehenden Farbmaterialebenen mindestens ebenbürtig sind.

Experimentelles

Die holographische Herstellung solchermaßen farbcodierter Bildebenen-Hologramme zeigt Abb.2. Zwei kohärente Wellen interferieren unter einem Winkel, der so gewählt ist, daß in der Aufnahmeebene ein Strichmuster mit der gewünschten Gitterkonstante d_p entsteht (Abb. zeigt d_G). Im senkrecht einfallenden Strahl befindet sich

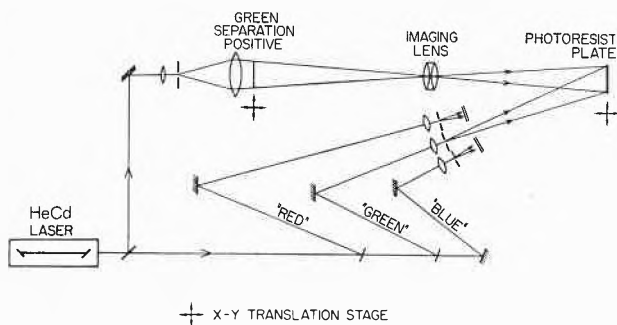


Abb. 2. Holographische Aufnahme-Apparatur



Abb. 3. Experimentelles Lesegerät

zudem eine Abbildungsoptik, die den entsprechenden positiven Farbauszug scharf in die Aufnahmeebene abbildet. Drei solche Belichtungen pro Bild werden überlagert. Nach der Entwicklung entsteht das gewünschte Oberflächenrelief. Von diesem wird galvanisch ein Metallnegativ erzeugt, welches zum Einprägen des Reliefs in Plastik unter Druck und Wärme verwendet wird. 40 Bilder im Format $10 \times 14 \text{ mm}^2$ ergeben ein «Microfiche», welches im Lesegerät (Abb. 3) ausgelesen werden kann. Das Lesegerät wird betrieben mit einer Standard-Halogenlampe (150 W) und erzeugt genügend Helligkeit, um bei vollem Tageslicht benützt werden zu können. Das Lesegerät könnte ohne weiteres kompatibel für herkömmliche Mikrofilme gebaut werden.

Literatur

- 1 R. W. Wood, *Nature* 60 (1899) 199.
- 2 M.T. Gale, K. Knop and J.P. Russell, *The Journal of Micrographics* 8 (1975) 225.

Autoreferat

Praxis Technik Industrie

Die physikalische und mathematische Durchleuchtung der chemischen Reaktionen und ganzer Prozesse, das Ablösen des überlieferten «Know how» durch das «Know why» überführten in den Nachkriegsjahren auch in Europa die traditionsreiche Chemische Technologie in das moderne

Chemie-Ingenieur-Wesen.

Diesen Umschichtungs- und Neuorientierungsprozess hat auch die Forschung und Entwicklung in der chemischen Industrie durchgemacht; aber auch an der Hochschule wurde der Unterricht den neuen Forderungen an die Absolventen angepaßt (*Chimia* 29 [März 1975] 148) und die Forschung auf diesem Gebiet intensiviert.

Einige Beispiele der Behandlung von Problemen aus dem Gebiet des Chemie-Ingenieurs mit modernen mathematischen und physikalischen Hilfsmitteln (siehe auch Seite 295) sollen in dieser und der nächsten Nummer der *Chimia* zeigen, in welcher Richtung sich das Fachgebiet entwickelt. Alle diese zum Teil spektakulären Methoden dürfen aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß für das Chemie-Ingenieur-Wesen solide Grundkenntnisse in der Chemie eine *conditio sine qua non* sind. Auch der Chemie-Ingenieur kann die von der Chemie gesetzten Grenzen nicht sprengen.



Determination of Contact Angles and Interfacial Tension from the Shape of Sessile Interfaces

By S. Hartland and S. Ramakrishnan *

Introduction

In 1883 Bashforth and Adams calculated the shapes of axisymmetric sessile drops from the governing differential equations using the radius of curvature, b , at the apex of the drop as the unit of length. The shape was characterised by a constant, $B^2 = cb^2$, where $c = \Delta \rho g / \sigma$, $\Delta \rho$ being the density difference between phases, σ the interfacial tension and g the acceleration due to gravity. Values of B^2 between 0.125 and 100 were used ($0.35 < B < 10$). More recently we have recalculated the dimensions in our laboratory (Hartland and Hartley, 1975) using $c^{1/2}$ as the unit of length, over a much wider range of B between 0.01 and 1000. Tables are presented

which give the radial distance $X = xc^{1/2}$, the vertical distance $Z = zc^{1/2}$, the arc length $S = sc^{1/2}$, the surface area $A = ac$ and volume of revolution $V = vc^{3/2}$, in terms of the angular declination θ for different values of B .

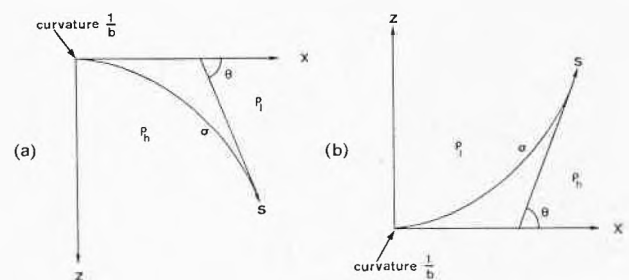


Figure 1. Notation for sessile interface

- a) Pressing downwards
b) Pressing upwards

* Stanley Hartland
Professor of Interfacial Phenomena

Sundaresan Ramakrishnan
Department of Industrial and Engineering Chemistry
Swiss Federal Institute of Technology, 8006 Zürich

The symbols are defined in Figure 1a which shows a sessile drop pressing downwards. When the drop is lighter than the surrounding liquid the densities ρ_h and ρ_l are interchanged so the drop presses upwards as shown in Figure 1b. In both cases $\Delta\rho$ is equal to $\rho_h - \rho_l$.

The excess pressure within the apex of the drop is $2\sigma/b$ and so at a depth z the excess pressure is $2\sigma/b + z(\rho_h - \rho_l)g$. According to Laplace (1806) the excess pressure within a curved fluid-liquid interface is $\sigma/r_1 + \sigma/r_2$, where r_1 and r_2 are the two principal radii of curvature, which for an axisymmetric surface are given by:

$$\frac{1}{r_1} = \frac{d\theta}{ds} \text{ and } \frac{1}{r_2} = \frac{\sin\theta}{x} \quad (1)$$

In dimensionless form the equations governing the shape of a sessile interface are thus:

$$\frac{d\theta}{dS} = \frac{2}{B} + Z - \frac{\sin\theta}{X} \quad (2)$$

with the geometrical relationships:

$$\frac{dX}{dS} = \cos\theta \text{ and } \frac{dZ}{dS} = \sin\theta \quad (3)$$

At the apex the boundary conditions are:

$$X = Z = S = A = V = \theta = 0 \quad (4)$$

$$\text{and } \frac{d\theta}{dS} = \frac{\sin\theta}{X} = \frac{1}{B} \quad (5)$$

In addition we may write:

$$\frac{dA}{dS} = 2\pi X \text{ and } \frac{dV}{dS} = \pi X^2 \sin\theta \quad (6)$$

These equations may be numerically integrated with respect to S using a Runge-Kutta technique to yield corresponding values of X, Z, S, A, V and θ .

Analytical integration yields:

$$V = \pi X^2 (Z + 2/B - 2 \sin\theta/X), \quad (7)$$

which may also be determined from a force balance on the volume of revolution V .

From the definition of X and Z it follows that:

$$\sigma = \Delta\rho g (x/X)^2 = \Delta\rho g (z/Z)^2, \quad (8)$$

so if X or Z can be predicted and x or z experimentally measured the interfacial tension σ may be immediately obtained if $\Delta\rho$ is known.

The above equations indicate that any one variable is a function of two others so X , for example, is a function of Z and θ . At the equator where θ is fixed and equal to 90° , X_{90} is only a function of Z_{90} or alternatively X_{90} is a function of Z_{90}/X_{90} . This ratio is equal to z_{90}/x_{90} which may be experimentally determined.

At the contact circle denoted by the subscript c, θ_c is a function of X_c and Z_c so if we know σ and $\Delta\rho$ and

experimentally measure x_c and z_c the contact angle θ_c may be predicted if the interfacial tension is known. Introducing the diameter at the equator shows that θ_c is a function of X_c/X_{90} and Z_c/X_{90} which are equal to x_c/x_{90} and z_c/x_{90} respectively. These ratios are independent of σ and so θ_c may be predicted from experimental measurements of x_c, z_c and x_{90} alone.

There are many methods for measuring contact angles and interfacial tension based on these principles using the shapes of sessile interfaces. The following methods are described here:

- Dimensions at Equator and Contact Circle
- Maximum Height
- Capillary Rise
- Maximum Bubble Pressure

Capillary rise is included as the shape of an internal meniscus is identical with that of a sessile interface. Their success depends on the accuracy with which it is possible to make the experimental measurements and the sensitivity of the relationship employed. For example, values of z_{90} are less accurate than those of x_{90} since it is difficult to exactly locate the horizontal plane in which the equator lies. Small sessile drops always tend to be spherical between the apex and the equator, so the ratio Z_{90}/X_{90} is always close to unity and the value of X_{90} cannot be accurately predicted.

Dimensions at Equator and Contact Circle

Interfacial tension

The dimensions at the equator of a sessile drop are shown in Figure 2. The variation of X_{90} and Z_{90} with X_{90}/Z_{90} is illustrated in Figure 3. Linear interpolation

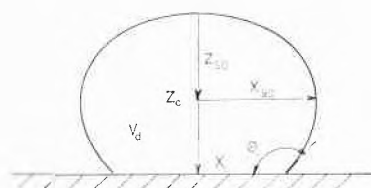


Figure 2. Illustration of dimensions at contact circle and equator of sessile drop

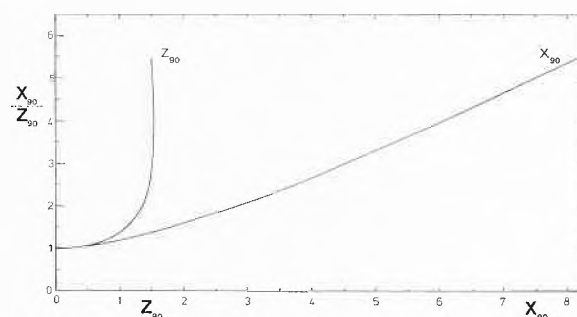


Figure 3. Variation of X_{90} and Z_{90} with ratio X_{90}/Z_{90} for a sessile drop

between values of X_{90}/Z_{90} and X_{90} gives good results when $X_{90} > 1$. From experimental measurements of z_{90} and x_{90} the ratio X_{90}/Z_{90} ($= x_{90}/z_{90}$) may be determined and the interfacial tension σ calculated from:

$$\sigma = \Delta \rho g (x_{90}/X_{90})^2 = \Delta \rho g (z_{90}/Z_{90})^2 \quad (9)$$

using the values of X_{90} and Z_{90} deduced from Figure 3. For values of X_{90}/Z_{90} between 1.0 and 1.07 values of X_{90} and Z_{90} increase from zero to 0.6 so a small error in X_{90}/Z_{90} gives rise to a large error in X_{90} or Z_{90} . Consequently, the method is not suitable for small drops.

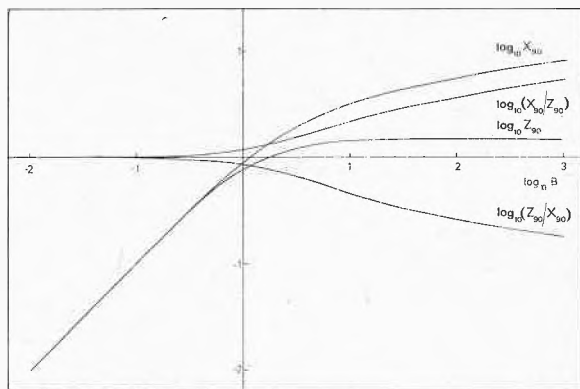


Figure 4. Variation of $\log_{10} Z_{90}$, $\log_{10} X_{90}$, $\log_{10} Z_{90}/X_{90}$ and $\log_{10} X_{90}/Z_{90}$ with $\log_{10} B$ between -2 and 3 for sessile drops

Figure 4 shows that values of X_{90} , Z_{90} and B are almost identical for $B < 0.1$ and only when $B > 1$, does the drop shape differ appreciably from that of a sphere.

In order to measure x_{90} and z_{90} , the solid on which the sessile drop rests must not be wetted by the liquid so that θ_c is greater than 90° and an equator exists.

Tawde and Parvatikar (1951 and 1954), and Parvatikar (1958), tabulated values of $2/X_{90}^2$ in terms of Z_{90}/X_{90} from the data of Bashforth and Adams (1883). Staicopolus (1963) computed values of X_{90}^2 for values of X_{90}/Z_{90} in steps of 0.001 between 1.002 and 2.189.

Instead of the ratio Z_{90}/X_{90} involving the dimensions at the equator, it is also possible to use ratios such as Z/X , $X/V^{1/3}$ and $Z/V^{1/3}$, involving the dimensions at the contact circle. Thus, Z is a function of $X/V^{1/3}$ and $Z/V^{1/3}$, and if we measure x_c , z_c and v_d it is possible to obtain Z_c from the ratios $x_c/v_d^{1/3}$ and $z_c/v_d^{1/3}$ which are numerically equal to $X_c/V_d^{1/3}$ and $Z_c/V_d^{1/3}$. Knowing Z_c , the interfacial tension follows from equation 8. However, the value of Z_c is very sensitive to the values of $X_c/V_d^{1/3}$ because the lines of constant $Z_c/V_d^{1/3}$ tend to be vertical and consequently a small error in the experimental ratios $x_c/v_d^{1/3}$ and $z_c/v_d^{1/3}$ gives rise to a large error in $z_c (\Delta \rho g / \sigma)^{1/2}$.

In order to overcome this objection, Z_c may be replaced by X_c , X_{90} or V_d and other figures constructed with $X_c/V_d^{1/3}$ or $Z_c/V_d^{1/3}$, for example, replaced by Z_c/X_c or

Z_c/X_{90} . The three variables in any one figure may themselves be interchanged and $X_c/V_d^{1/3}$ or $Z_c/V_d^{1/3}$ for example used as a parameter. This involves interpolation within the numerical values of $X_c/V_d^{1/3}$ or $Z_c/V_d^{1/3}$ which reduces their accuracy, but they will still be more accurate than the experimental values of x_c/v_d or z_c/v_d . It does not affect the accuracy of the graphical representation and in any case, interpolation is required between the lines of the graphs, whether these are at constant $X_c/V_d^{1/3}$ or $Z_c/V_d^{1/3}$. Once again, the final accuracy depends on the accuracy of the experimental measurements and the sensitivity of the dependent variable (e.g. X_c or Z_c) to the independent variables (e.g. $X_c/V_d^{1/3}$ and $Z_c/V_d^{1/3}$).

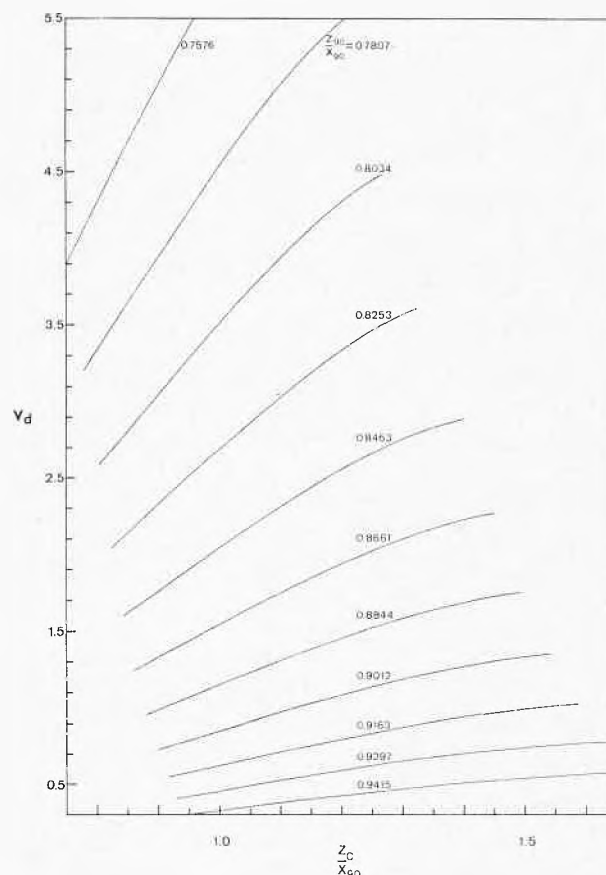


Figure 5a. Variation of V_d with Z_c/X_{90} for different values of parameter Z_{90}/X_{90} for sessile drops

Since constant values of Z_{90}/X_{90} correspond to constant values of B , the ratio Z_{90}/X_{90} may be used as a parameter. Figures 5a and 5b give the variation of V_d with Z_c/X_{90} and X_c/X_{90} for different values of the parameter Z_{90}/X_{90} . If the experimental drop volume is accurately known these figures may be used for calculating the interfacial tension from:

$$\sigma = \Delta \rho g (v_d/V_d)^{2/3}. \quad (10)$$

Contact Angles

For a sessile drop the angle θ is a function of the dimensions X and Z , so at the contact circle between a drop and a horizontal solid surface as shown in Figure 2, the contact angle θ_c is a function of X_c and Z_c . If we measure the dimensions x_c and z_c , we can calculate X_c and Z_c , knowing the interfacial tension σ and density difference $\Delta\rho$, and hence obtain θ_c . Again θ_c is a function

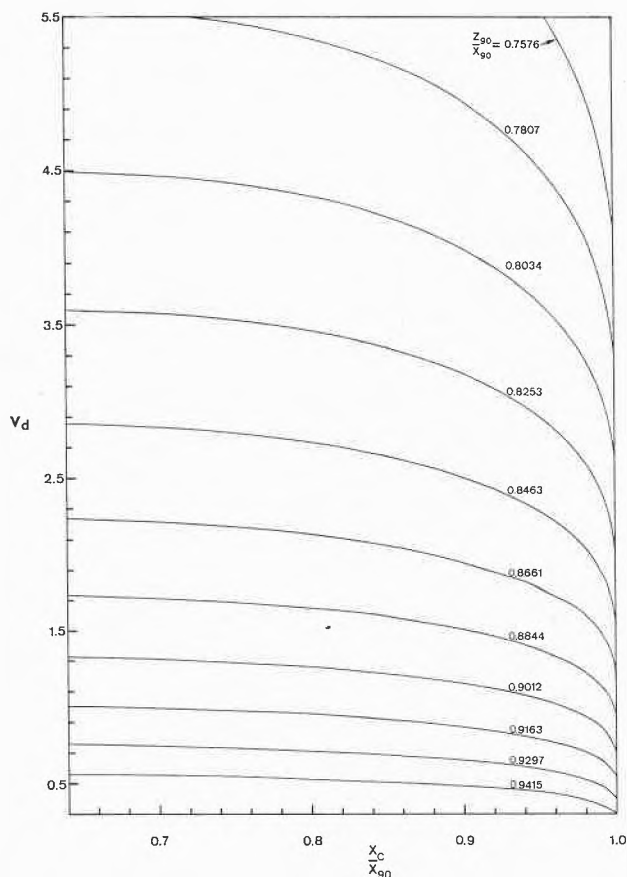


Figure 5b. Variation of V_d with X_c/X_{90} for different values of parameter Z_{90}/X_{90} for sessile drops

of X_c and the drop volume V_d , or of Z_c and V_d . If we measure v_d and x_c or z_c we can thus obtain θ_c from these figures knowing the value of $\Delta\rho g/\sigma$. However the dimensions x_c and z_c can probably be obtained more accurately than the drop volume v_d .

For small contact angles of less than about 10 degrees, the ratio $Z/\sin\theta$ is almost entirely a function of X and largely independent of θ and Figure 6 shows the relationship between X and $Z/(X \sin\theta)$. The ratio $Z/(X \sin\theta)$, (equal to $z/(x \sin\theta)$), is independent of the physical properties and relatively insensitive to the value of X . Thus if $X_c = x_c (\Delta\rho g/\sigma)^{1/2}$ can be estimated and x_c and z_c measured accurately the ratio $z_c/(x_c \sin\theta_c)$ can be read off from Figure 6 and the value of $\sin\theta_c$ accurately obtained.

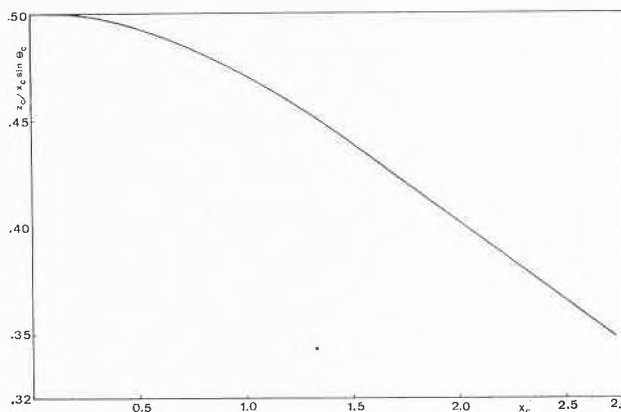


Figure 6. Variation of $Z_c/(X_c \sin\theta_c)$ with X_c for sessile drops with small contact angles θ_c less than 10 degrees

Should the contact angle be known the ratio $z_c/(x_c \sin\theta_c)$ may be experimentally obtained and the interfacial tension σ evaluated from the corresponding value of $x_c (\Delta\rho g/\sigma)^{1/2}$.

When θ_c is less than 90° it is relatively easy to measure x_c and z_c accurately but when θ_c is greater than 90° it is easier to measure x_{90} rather than x_c . Since θ is a function of B and Z and we have established that B is a function of X_{90} it follows that θ_c is a function of X_{90} and Z_c as shown in Figure 7a.

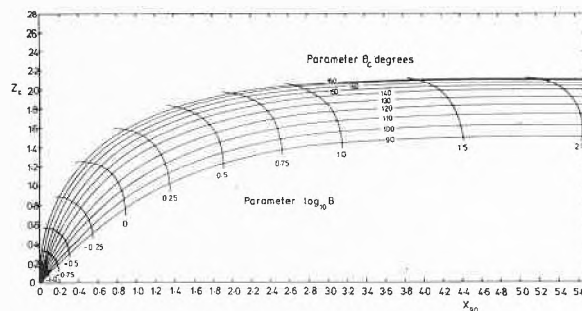


Figure 7a. Variation of Z_c with X_{90} for different values of the parameter θ_c between 90° and 180° for sessile drops. Values of the parameter $\log_{10} B$ between -1 and 2 are also shown

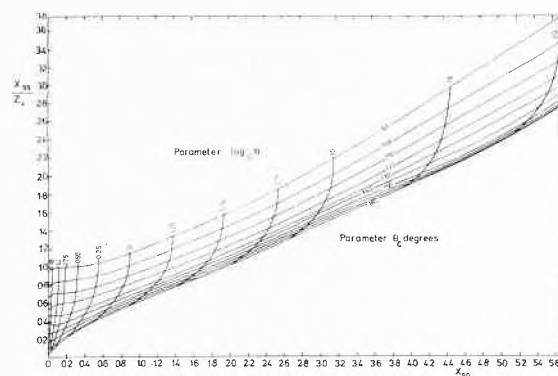


Figure 7b. Variation of ratio X_{90}/Z_c with X_{90} for different values of the parameter θ_c between 90° and 180° for sessile drops. Values of the parameter $\log_{10} B$ between -1.5 and 2 are also shown

Knowing $\Delta \rho g/\sigma$ it is then possible to obtain θ_c from measurements of the maximum value of x and z , namely x_{90} and z_{90} . Values of B are also shown in this figure and for large drops ($B > 10$), the value of Z_c is virtually constant for a given value of θ_c even though X_{90} steadily increases. The contact angle, θ_c is most sensitive to values of X_{90} and Z_c when B is of the order of 1.

A more linear relationship may be obtained by plotting X_{90}/Z_c against X_{90} , as shown in Figure 7b. When θ_c is near 180° the curves tend to be close together, so it is difficult to determine contact angles accurately in this region.

Small drops are highly spherical and so we may write:

$$X_c/Z_c = \sin \theta_c / (1 - \cos \theta_c) \quad (11a)$$

and

$$X_c/Z_{90} = \sin \theta_c, \quad (11b)$$

which enable θ_c to be determined from experimental measurements of the ratios x_c/x_{90} and x_c/z_c . Figures 8a and 8b show that the ratios Z_c/X_c and X_c/Z_c are vir-

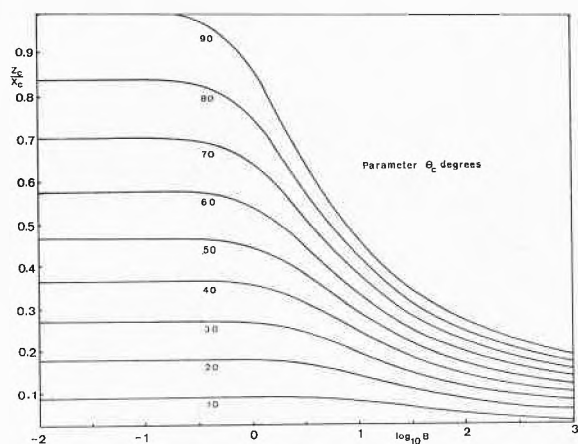


Figure 8a. Variation of ratio Z_c/X_c with $\log_{10} B$ for different values of the parameter θ_c between 10° and 90° for sessile drops

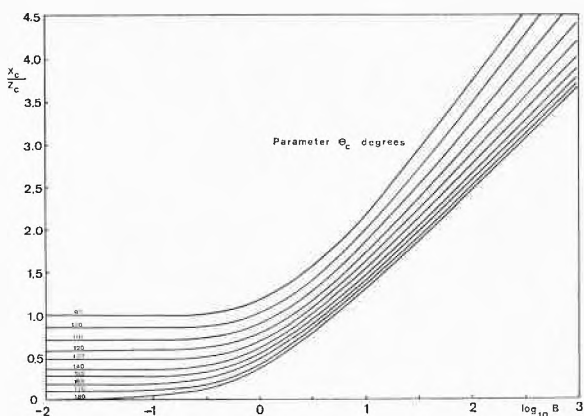


Figure 8b. Variation of ratio X_c/Z_c with $\log_{10} B$ for different values of the parameter θ_c between 90° and 180° for sessile drops

tually independent of drop size for $0 < \theta_c < 170^\circ$ when $B < 0.1$. Figures 9a and 9b show this is also substantially true for the ratio X_c/X_{90} and Z_c/Z_{90} in the range of

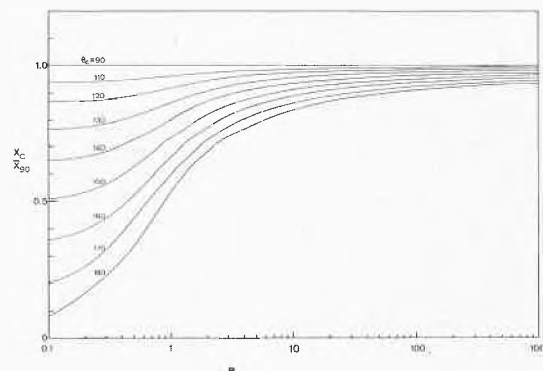


Figure 9a. Variation of X_c/X_{90} with $\log_{10} B$ for different values of θ_c between 90° and 180° for sessile drops

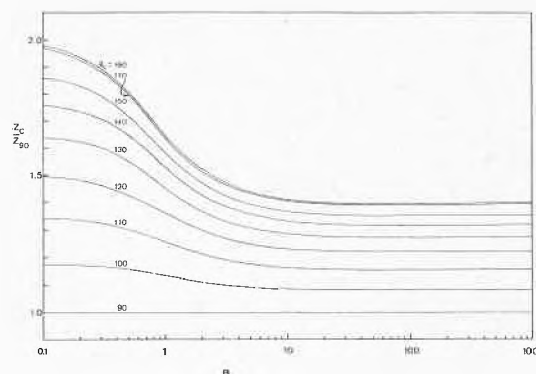


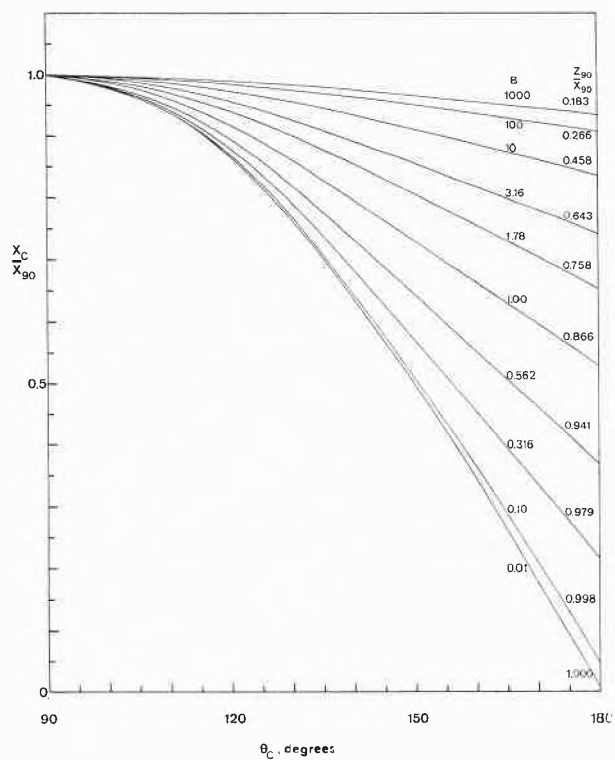
Figure 9b. Variation of Z_c/Z_{90} with $\log_{10} B$ for different values of θ_c between 90° and 180° for sessile drops

$90^\circ < \theta_c < 120^\circ$, but for $120^\circ < \theta_c < 180^\circ$ the ratios become more and more dependent on B . When $\theta_c = 180^\circ$ the relationship between X_c/X_{90} and B is:

$$X_c/X_{90} = B (2/3)^{1/2}, \quad (12)$$

which may be obtained by equating the weight of the spherical drop and the vertical force due to the excess pressure acting over the contact circle.

The variation of X_c/X_{90} and Z_c/Z_{90} with θ_c between 90° and 180° for different values of B is presented by Staicopolus (1967). Before the contact angle θ_c can be read from such graphs, the value of B must first be obtained from a cross plot of B versus X_{90} , Z_{90} , or the ratio Z_{90}/X_{90} , shown in Figure 4. It is therefore more direct to use the variation of X_c/X_{90} and Z_c/Z_{90} with θ_c between 90° and 180° for different values of Z_{90}/X_{90} , as shown in Figures 10a and 10b (the corresponding values of B also being shown). Alternatively, one may use the variation of X_c/X_{90} and Z_c/Z_{90} with Z_{90}/X_{90} for different values of θ_c between 90° and 180° , as shown in Figures 11a and 11b.



10a. Variation of X_c/X_{90} with θ_c between 90° and 180° for different values of Z_{90}/X_{90} (corresponding to constant values of B) for sessile drops

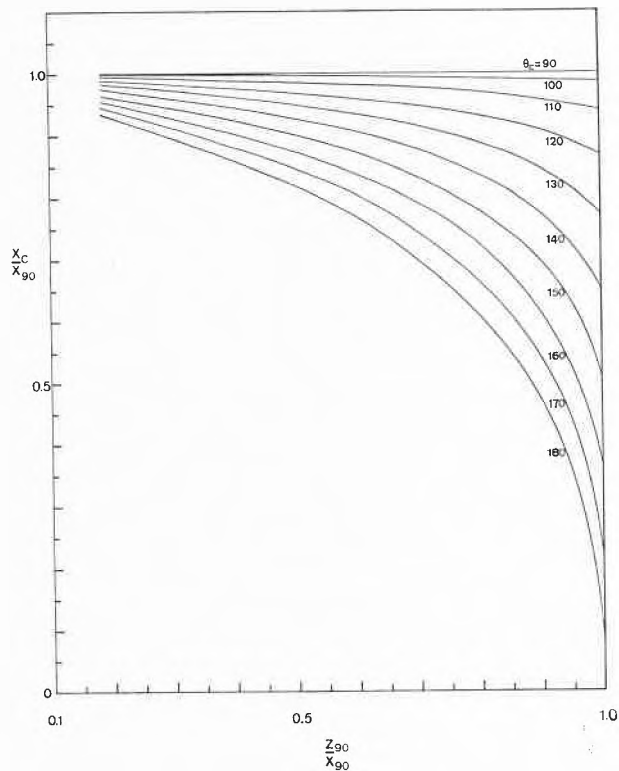


Figure 11 a. Variation of X_c/X_{90} with Z_{90}/X_{90} for different values of θ_c between 90° and 180° for sessile drops

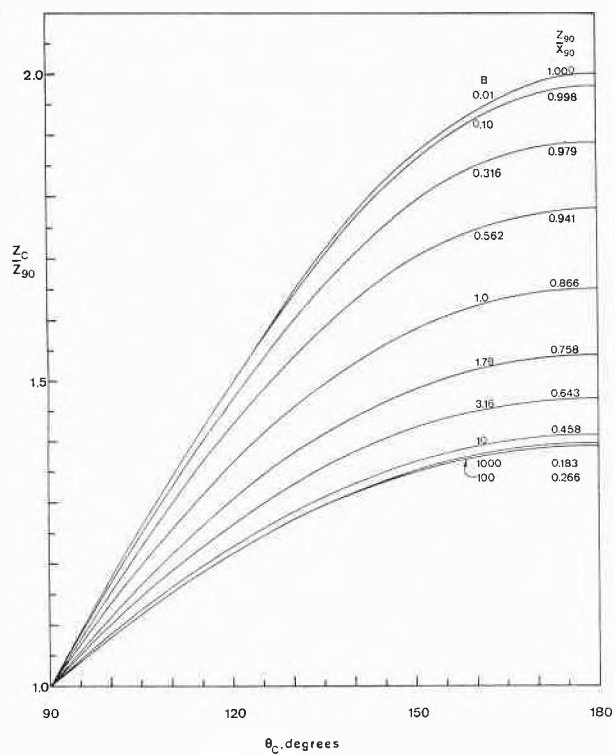


Figure 10b. Variation of Z_c/Z_{90} with θ_c between 90° and 180° for different values of Z_{90}/X_{90} (corresponding to constant values of B) for sessile drops

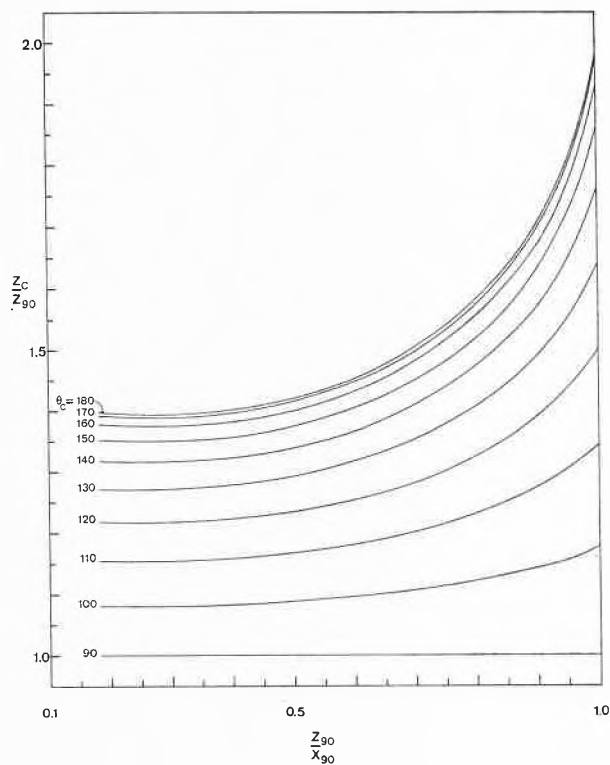


Figure 11 b. Variation of Z_c/Z_{90} with Z_{90}/X_{90} for different values of θ_c between 90° and 180° for sessile drops

Using ratios of dimensions has the advantage that it is not necessary to know the values of $\Delta\varrho$ and σ . From experimental measurements of x_c , z_c , x_{90} and z_{90} the ratios X_c/X_{90} , Z_c/Z_{90} and Z_{90}/X_{90} may be immediately obtained, being equal to x_c/x_{90} , z_c/z_{90} and z_{90}/x_{90} respectively.

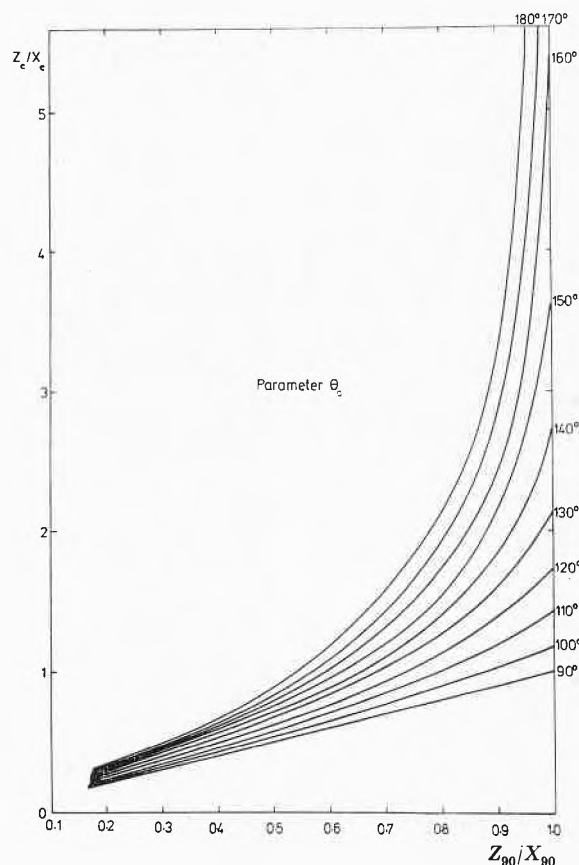


Figure 12a. Variation of Z_c/X_c with Z_{90}/X_{90} for different values of θ_c between 90° and 180° for sessile drops

Figure 12a illustrates the variation of the ratio of the dimensions at the contact circle, Z_c/X_c with those at the equator Z_{90}/X_{90} for different values of θ_c between 90° and 180° . Figure 12b shows the variation of Z_c/X_{90} with Z_{90}/X_{90} for values of θ_c between 90° and 180° . Since Z_c is the total height of the drop, Z_c/X_{90} represents the ratio of the maximum dimensions of the drop.

It is possible to introduce the drop volume V_d , as shown in Figures 13a and 13b which give the variation of X_c/Z_c with $V_d^{1/3}/Z_c$ for different values of θ_c between 20° and 180° , and V_d/X_{90}^3 with Z_{90}/X_{90} for different values of θ_c between 90° and 180° . From experimental measurements of x_{90} , z_{90} and v_d for a sessile drop, the ratios z_{90}/x_{90} ($= Z_{90}/X_{90}$) and v_d/x_{90}^3 ($= V_d/X_{90}^3$) may be obtained and hence the contact angle θ_c from Figure 13b. Parvatikar (1967) tabulates values of Z_{90}/X_{90} and V_d/X_{90}^3 for values of θ_c between 125° and 155° in 5° intervals obtained from the data of Bashforth and Adams at 22 values of cb^2 between 0.125 and 32.00.

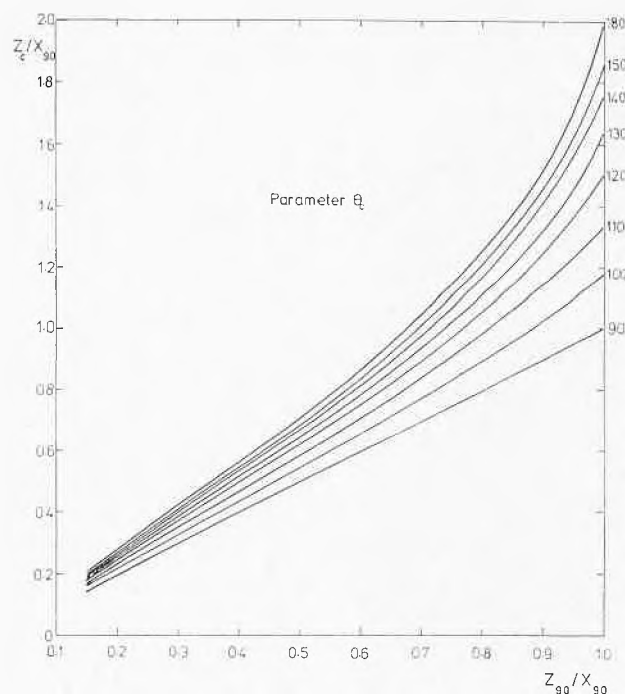


Figure 12b. Variation of Z_c/X_{90} with Z_{90}/X_{90} for different values of θ_c between 90° and 180° for sessile drops

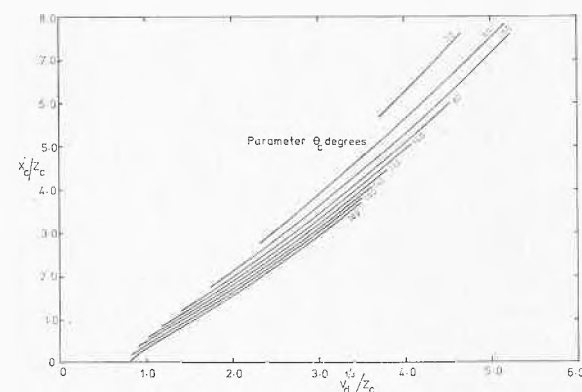


Figure 13a. Variation of X_c/Z_c with $V_d^{1/3}/Z_c$ for different values of θ_c between 20° and 180° for sessile drops

Figures 14a and 14b show the variation of $V_d^{1/3}$ with Z_c/X_{90} and X_c/X_{90} for different values of θ_c . If the interfacial tension is known these figures enable the contact angle to be obtained from experimental measurements of v_d , x_{90} , z_c and x_c . Alternatively, should the contact angle be known, the interfacial tension may be determined.

Maximum Height

A property of the sessile drop solutions is that the value of Z at a given angle θ increases to a maximum as B and V increase and then slowly decreases. The maximum value of Z , denoted by Z_{\max} is illustrated in Figure 15a and the variation of Z_{\max} with θ_c is shown in Figure 15b.

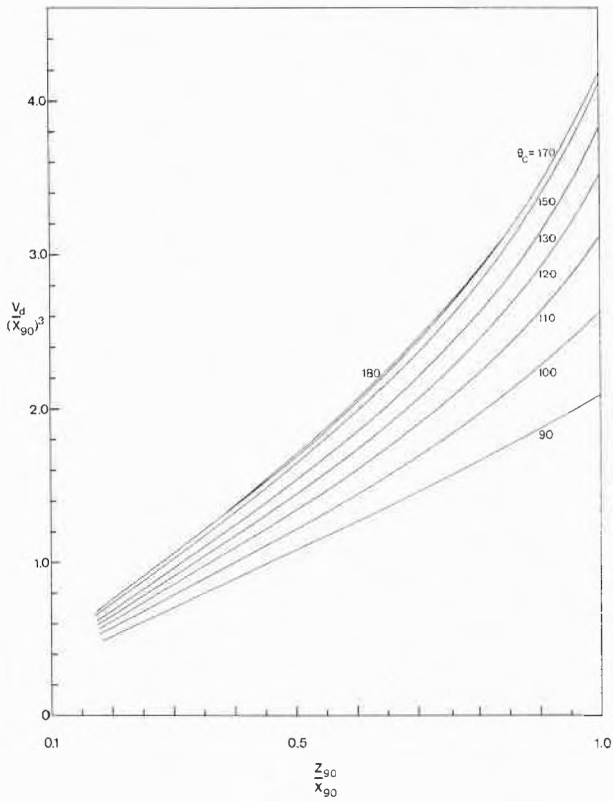


Figure 13b. Variation of V_d/X_{90}^3 with Z_{90}/X_{90} for different values of θ_c between 90° and 180° for sessile drops

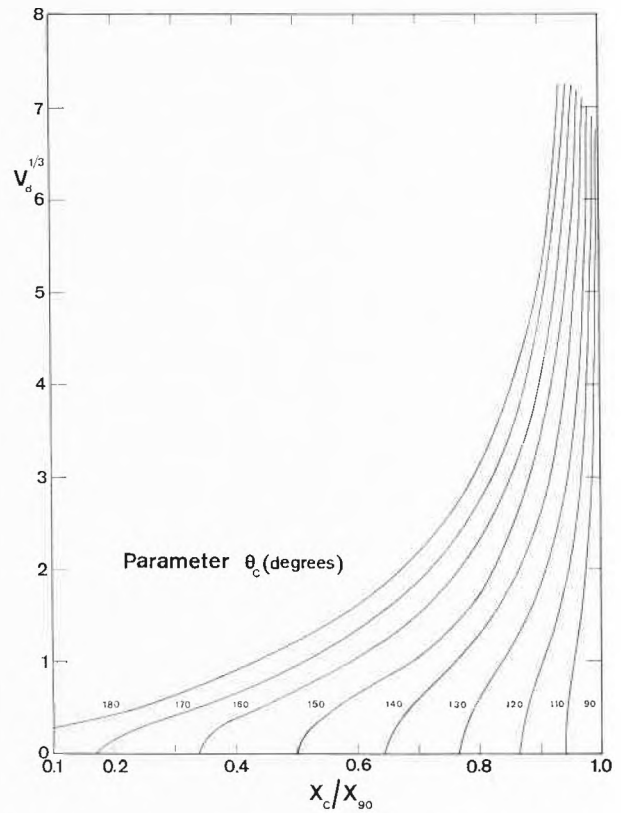


Figure 14b. Variation of $V_d^{1/3}$ with X_c/X_{90} for different values of θ_c for a sessile drop

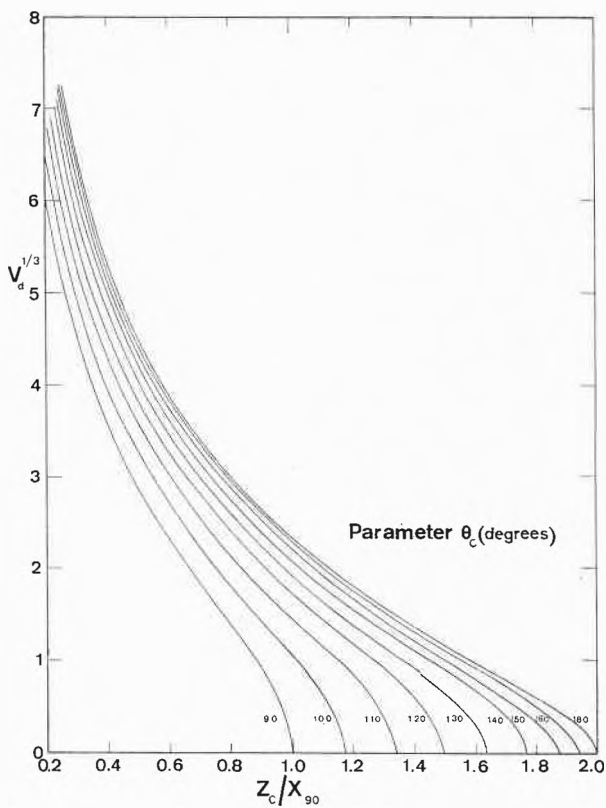


Figure 14a. Variation of $V_d^{1/3}$ with Z_c/X_{90} for different values of θ_c for a sessile drop

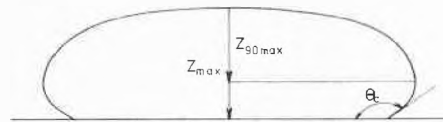


Figure 15a. Illustration of maximum height and height above equator for a sessile drop

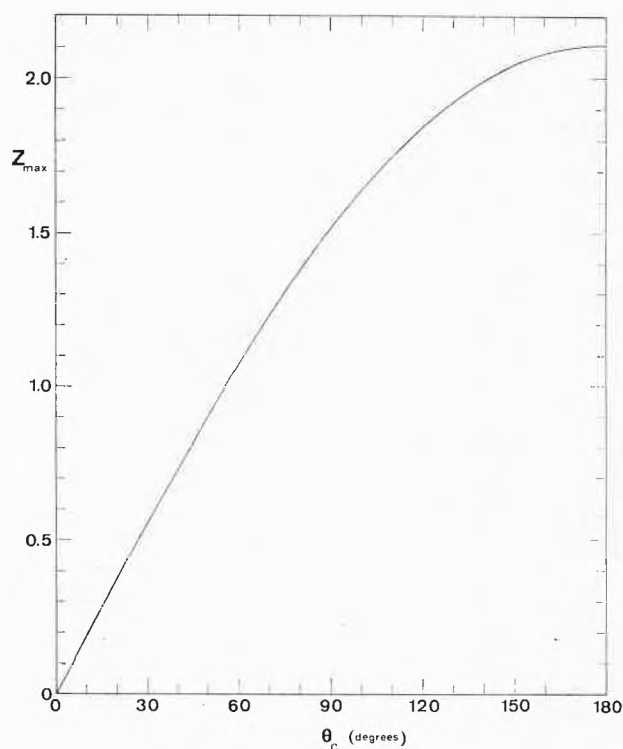
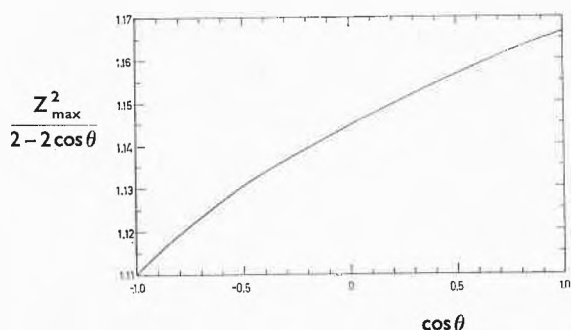
Contact Angle

If we experimentally measure z_{max} by increasing the volume of a liquid drop on a horizontal surface until the height begins to decrease, we can obtain Z_{max} knowing $\Delta\rho g/\sigma$, and hence determine the contact angle θ_c from Figure 15b.

Very large three-dimensional drops approximate to a two-dimensional surface, and when B approaches infinity the limiting value of Z is given by:

$$Z = \sqrt{2} (1 - \cos \theta)^{1/2}. \tag{13}$$

However, the maximum value of Z is not identical with this limiting value, as shown in Figure 16 which gives the variation of $Z_{max}^2 / (1 - \cos \theta)$ with $\cos \theta$ for values of θ between 0° and 180° . Furthermore, as Z decreases from its maximum value, it still remains greater than $\sqrt{2} (1 - \cos \theta)^{1/2}$, even for very large values of B and V . This makes it impractical to use the limiting value of

Figure 15b. Variation of Z_{\max} with θ_c for sessile dropsFigure 16. Variation of $Z_{\max}^2 / 2(1 - \cos \theta)$ with $\cos \theta$ for values of θ between 0° and 180° for sessile drops

Z . Values of Z_{\max} however, occur for values of B between 100 and 1000 corresponding to drop volumes V between 1 and 10.

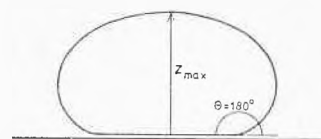
Interfacial Tension

If we know the contact angle, and experimentally measure z_{\max} , we can obtain the corresponding value of Z_{\max} from Figure 15b and determine the interfacial tension from:

$$\sigma = \Delta \rho g (z_{\max} / Z_{\max})^2. \quad (14)$$

Figure 15b shows that Z_{\max} (and hence z_{\max} for a given fluid-fluid system) is largest when θ is 180° , so that the fractional error in the experimental value of z_{\max} is then minimized. It also shows that Z_{\max} is most accurate and

not very sensitive to θ in this region. This condition can be reproduced experimentally using a surface which is completely unwetted by the drop. However, it is usually easier to separate the drop from the surface by a thin draining film which ensures that the effective contact angle is always exactly 180° , as shown in Figure 17. The

Figure 17. Illustration of maximum value of Z for a sessile drop separated from solid surface by a thin draining film so $\theta_c = 180^\circ$

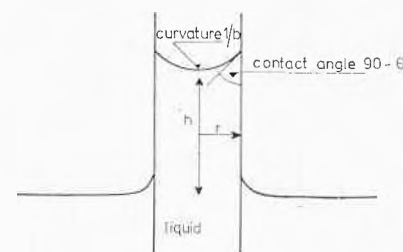
rate of drainage of the film increases as its viscosity decreases, (Reynolds, 1883), so for surface tensions it is usually best to employ an air bubble immersed in the liquid as it is difficult to maintain an air film beneath a liquid drop. Similarly, for interfacial tensions between two liquids, the more viscous liquid may be employed in the film. The maximum height, z_{\max} , is of course independent of which fluid is dispersed since Z_{\max} is only a function of the value of $\Delta \rho g / \sigma$ and the contact angle, which, in this case, is 180° measured through the drop. At the equator of a very large sessile drop, equation 13 shows that $Z_{90\max} = \sqrt{2}$, so we may write:

$$\sigma = \Delta \rho g z_{90\max}^2 / 2, \quad (15)$$

where, as shown in Figure 15a, $Z_{90\max}$ is the maximum height of the apex above the equator. This equation is deceptively simple because the drop volumes required to justify its use are prohibitively large, as described above.

Capillary Rise

Figure 18 shows a sessile interface in a capillary tube of radius r , when the contact angle between the liquid and the wall is $90 - \theta_c$.

Figure 18. Sessile interface in capillary tube of radius r with contact angle $90 - \theta_c$ and capillary rise h

The difference in pressure across the apex of the interface is $2\sigma/b$ and equating this to the gravitational pressure difference $\Delta \rho g h$ gives in dimensionless form:

$$B = 2/H, \tag{16}$$

where $H = h (\Delta \rho g / \sigma)^{1/2}$ and $B = b (\Delta \rho g / \sigma)^{1/2}$.

Contact Angle

Equation 16 is exact and enables us to determine B from experimental measurements of the capillary rise, h if we know $\Delta \rho g / \sigma$. The dimensionless radius of the capillary tube, $R = r (\Delta \rho g / \sigma)^{1/2}$ is equal to the value of X_c for the sessile interface at the contact circle where it meets the wall.

Knowing B and X_c it is thus possible to determine θ_c (and hence the contact angle $90 - \theta_c$) from the tabulated values of B , X and θ . Figure 19a illustrates the relationship between H and X_c for different values of the parameter θ_c .

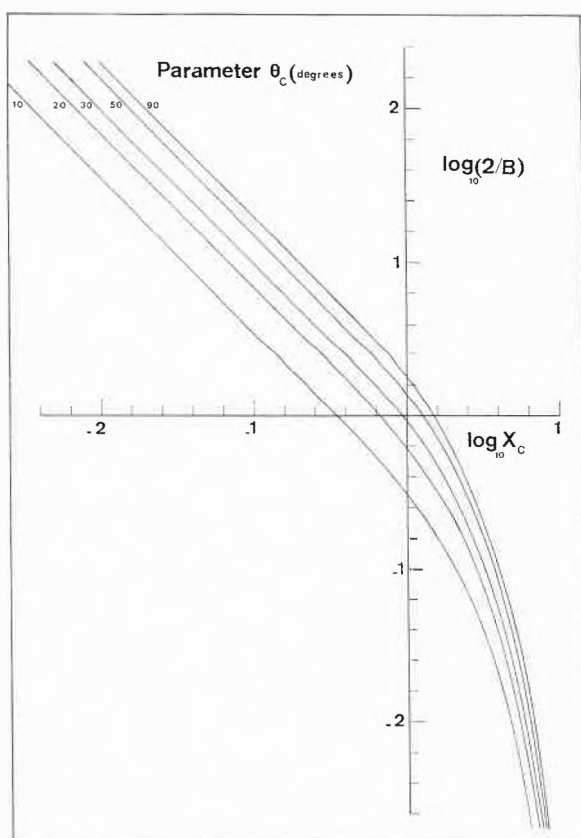


Figure 19a. Variation of capillary rise $H = h (\Delta \rho g / \sigma)^{1/2}$ with tube radius $X_c = r (\Delta \rho g / \sigma)^{1/2}$ for different values of the contact angle θ_c between 10° and 90° (where $H = 2/B$)

Interfacial Tension

If the contact angle and hence θ_c is known, the interfacial tension may be determined. Multiplying both sides of equation 16 by the radius of the capillary tube, r gives:

$$B X_c = 2 r / h, \tag{17}$$

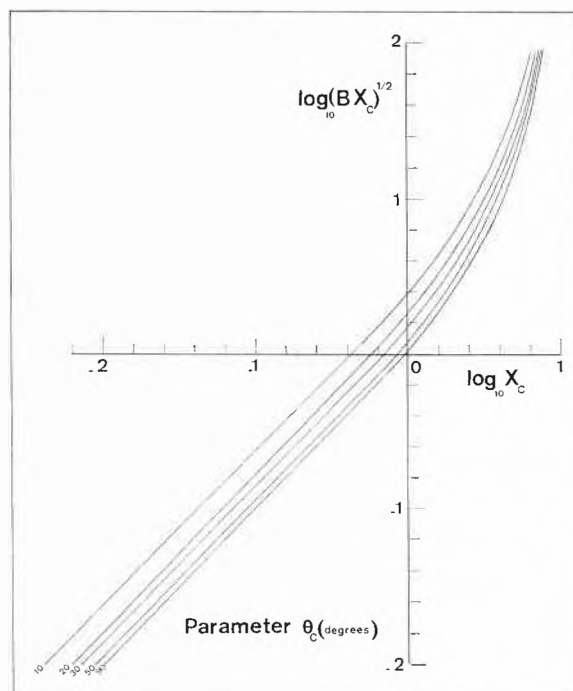


Figure 19b. Variation of $(B X_c)^{1/2}$ with X_c for different values of the contact angle θ_c between 10° and 90° . For a capillary tube of radius r , $X_c = r (\Delta \rho g / \sigma)^{1/2}$ and $B X_c = 2 r / h$ where r is the capillary rise

since $r (\Delta \rho g / \sigma)^{1/2}$ is now equal to X_c . For a sessile interface B is a unique function of θ_c and X_c and so is the product $B X_c$. The variation of $(B X_c)^{1/2}$ with X_c for different values of the parameter θ_c is shown in Figure 19b. From experimental measurements of r and h we can determine $B X_c$ using equation 17 and hence obtain X_c from Figure 19b, from which the interfacial tension may be calculated using:

$$\sigma = \Delta \rho g (r / X_c)^2. \tag{18}$$

If the contact angle is zero (so $\theta_c = 90^\circ$), as is usually assumed, the equation becomes:

$$B X_{90} = 2 r / h \tag{19}$$

and

$$\sigma = \Delta \rho g (r / X_{90})^2. \tag{20}$$

For values of X_c less than 1 the variation of X_{90} with $(B X_{90})^{1/2}$ is almost linear with unit slope. Sugden (1921) suggested an iterative procedure for determining X_{90} from known values of h by guessing values of σ to yield estimates of B from equation 16. From these X_{90} can be obtained from Figure 19b and hence new values of σ calculated from equation 20 which enable the original estimates to be adjusted accordingly until agreement is reached. Introducing the product $B X_{90}$ enables X_{90} to be calculated directly. Figure 19b shows that B , X_{90} and $(B X_{90})^{1/2}$ become identical when X_{90} is small. For very small tubes equation 19 may be written:

$$\sigma = \Delta \rho g h r / 2, \tag{21}$$

and equation 16 also reduces to this expression when the contact angle is zero, so $b = r$. However, for non-zero contact angles b is never equal to r , no matter how small the tube is, and the interfacial tension cannot be determined unless the contact angle is known.

Maximum Bubble Pressure

As shown in Figure 20, the excess pressure, Δp in the base of a sessile bubble of density ρ_l formed at the lower end of a vertical tube of radius r immersed in a liquid of

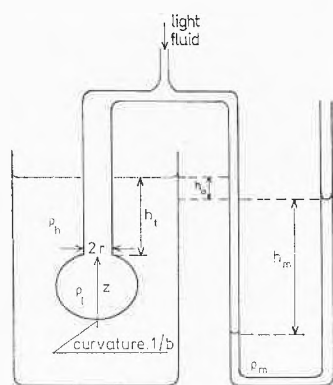


Figure 20. Notation for measurement of excess pressure in base of sessile bubble

density ρ_h is $2\sigma/b + (\rho_h - \rho_l)gz$. Normally, the theory described below applies to a bubble of insoluble gas immersed in a liquid, but in principle it could apply to a drop of an immiscible light liquid immersed in a heavy liquid. Initially, b is large and z is small: as the volume of the bubble is increased, b first decreases and then increases and the value of z steadily increases. For very small tubes the gravitational term may be neglected and the minimum value of b is r so the maximum excess pressure is $2\sigma/r$. For larger tubes the excess pressure passes through a maximum at particular values of b and z related to the tube radius, r , and physical properties, ρ_h, ρ_l and σ of the system. This excess pressure can be experimentally measured, being given by:

$$\Delta p = h_m(\rho_m - \rho_l)g - h_t(\rho_h - \rho_l)g - h_a(\rho_l - \rho_a)g, \quad (22)$$

where h_t is the length of the tube immersed in the heavy liquid, h_m the manometric head, h_a the height of the upper surface of the manometric fluid below the free surface of the liquid, ρ_m the density of the manometric fluid and ρ_a the density of air.

This may be re-expressed as:

$$\Delta p = \Delta h(\rho_h - \rho_l)g, \quad (23)$$

where

$$\Delta h = (h_m - h_t) + h_m(\rho_m - \rho_h)/(\rho_h - \rho_l) - h_a(\rho_l - \rho_a)/(\rho_h - \rho_l) \quad (24)$$

is the equivalent net hydrostatic head.

It is convenient to employ the heavy fluid in the manometer and to arrange for its upper surface to be level with the free liquid surface, so $\rho_m = \rho_h$ and $h_a = 0$ when:

$$\Delta h = h_m - h_t, \quad (25)$$

that is, the difference between the manometer reading and length of tube immersed in the liquid. In either case we may write:

$$2\sigma/b + (\rho_h - \rho_l)gz = \Delta h(\rho_h - \rho_l)g, \quad (26)$$

where Δh is defined by equation 24 or 25. In dimensionless form this becomes:

$$\frac{X}{(2/B + Z)_{\max}} = \frac{r}{\Delta h_{\max}}, \quad (27)$$

where $X = rc^{1/2}$, $Z = zc^{1/2}$, $B = bc^{1/2}$ and $c = (\rho_h - \rho_l)g/\sigma$ as before, the subscript max denoting the maximum values of Δh and $2/B + Z$.

By interpolation in the tables giving the shape of a sessile drop we can obtain the maximum value of $2/B + Z$ for a given value of X and hence the ratio $X/(2/B + Z)_{\max}$. According to equation 27 this ratio is equal to $r/\Delta h_{\max}$ which can be experimentally determined. Knowing $r/\Delta h_{\max}$ we can thus obtain the corresponding value of X and hence determine the surface or interfacial tension from:

$$\sigma = \Delta \rho g r^2 / X^2. \quad (28)$$

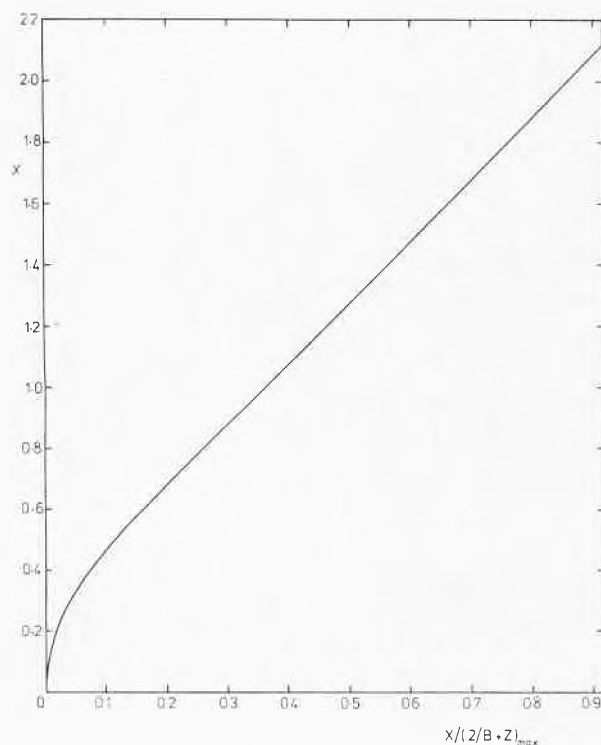


Figure 21. Variation of $X/(2/B + Z)_{\max}$ with X for a sessile bubble. The ratio $X/(2/B + Z)_{\max}$ is equal to $r/\Delta h_{\max}$ where r is the radius of the tube and Δh_{\max} is the maximum bubble pressure (expressed as head of liquid). The value of X is $rc^{1/2}$, where $c = \Delta \rho g/\sigma$

Sugden (1922, 1930) tabulates values of $2/X(2/B + Z)_{\max}$ for values of $X/\sqrt{2}$ between 0 and 1.5 and an iterative procedure is necessary to determine σ from the experimental values of r and h . Values of X and $X/(2/B + Z)_{\max}$ are plotted in Figure 21. For values of X between 0.65 and 2.1 the value of X is given to better than 1% by the simple expression:

$$X = 2r/\Delta h_{\max} + 0.28, \quad (29)$$

where $r/\Delta h_{\max}$ is the experimentally determined value of $X/(2/B + Z)_{\max}$.

For small values of X the maximum pressure occurs when the bubble is hemispherical with radius $B = X$ and the gravitational pressure Z may then be neglected, the ratio $r/\Delta h$ being equal to $X^2/2$. This approximation is accurate to better than 0.3% when $X < 0.1$ and to better than 0.01% when $X < 0.01$.

Conclusions

It is thus possible to measure surface and interfacial tensions using all the methods described above but contact angles cannot be determined from the maximum bubble pressure. This method can be difficult to use even for surface tensions as it is sensitive to surface ageing. However, with care all the methods described yield surface tensions to better than 0.1 dyn/cm, the accuracy for interfacial tensions being somewhat lower. The most accurate method is probably that of capillary rise provided that one can be certain that the contact angle is indeed zero. Contact angles can be accurately predicted from the dimensions at the equator and contact circle. This method also yields good results for surface and interfacial tensions even when surface ageing occurs, being particularly useful for molten metals.

Notation

a	surface area measured from apex of sessile interface
$A = ac$	dimensionless a
b	radius of curvature at apex of sessile interface
$B = bc^{1/2}$	dimensionless b
c	$\Delta \rho g/\sigma$ constant characterising physical properties
g	acceleration due to gravity
h	capillary rise
h_a	height of upper surface of manometric fluid below free surface of liquid
h_m	manometric head
h_t	length of tube immersed in heavy liquid

Δh	equivalent net hydrostatic head
$H = hc^{1/2}$	dimensionless h
Δp	pressure difference
r	radius of tube
r_1, r_2	principal radii of curvature
$R = rc^{1/2}$	dimensionless r
s	arc length measured from apex of sessile interface
$S = sc^{1/2}$	dimensionless s
v	volume of revolution measured from apex of sessile drop
$V = vc^{3/2}$	dimensionless v
x	radial distance from axis of symmetry of sessile drop
$X = xc^{1/2}$	dimensionless x
z	vertical distance from apex of sessile interface
z_d	height of sessile drop
z_{\max}	maximum value of z
$Z = zc^{1/2}$	dimensionless z

Greek Symbols

θ	angle of inclination of sessile interface to horizontal
$\pi = 3.14159$	
ρ_a	density of air
ρ_h	density of heavy fluid
ρ_l	density of light fluid
$\Delta \rho = \rho_h - \rho_l$	density difference
σ	interfacial tension

Subscripts

90	value where $\theta = 90^\circ$
a	air
c	contact circle
d	drop
h	heavy fluid
l	light fluid
m	manometer
t	tube
max	maximum

References

- Bashforth F. and J.C. Adams, *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, Cambridge University Press, London 1883.
- Hartland S. and R.W. Hartley, *The Shape of Axisymmetric Fluid-Liquid Interfaces*, Elsevier, Amsterdam 1975.
- Laplace P.S., *Mécanique Céleste*, Supplement to Vol. X, Paris 1806.
- Parvatikar K.G., *Indian J. Physics* 32 (1958) 174.
- *J. Coll. Int. Sci.* 23 (1967) 274.
- Reynolds O., *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 177 (1886) 157.
- Staicopolus D.N., *J. Coll. Sci.* 18 (1963) 793.
- *J. Coll. Int. Sci.* 23 (1967) 453.
- Sugden S., *J. Chem. Soc. Trans.* 119 (1921) 1483.
- *J. Chem. Soc. Trans.* 121 (1922) 858.
- *The Parachor and Valency*, Routledge, London 1930.
- Tawde N.R. and K.G. Parvatikar, *Indian J. Physics* 25 (1951) 475.
- *Indian J. Physics* 28 (1954) 345.

Wirtschaft

Die schweizerische chemische Industrie bekennt sich zur freien Marktwirtschaft

In Zeiten, da sich die Anzeichen eines wirtschaftlichen Stillstandes in der schweizerischen chemischen Industrie mehren (Rückgang in Ausfuhr und Produktion), erwartete man mit einer gewissen Spannung die Stellungnahme von Dr. *Louis von Planta*, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, anlässlich der Generalversammlung 1975 dieser Gesellschaft. Diese Stellungnahme fiel eindeutig zugunsten der freien Marktwirtschaft selbst in Krisenzeiten aus, und es dürfte von allgemeinem Interesse sein, auf einige Punkte zurückzukommen:

«Die schweizerische chemische Industrie hat in den Jahren seit Kriegsende ihr wirtschaftspolitisches Konzept auf zwei Prinzipien aufgebaut. Im nationalen Rahmen hat sie sich zur freien Marktwirtschaft bekannt und für sich im Verhältnis zum Staat ein größtmögliches Maß an Freiheit und damit auch an Pflichten und Verantwortung beansprucht. Im internationalen Verhältnis ist sie für einen uneingeschränkten weltweiten Warenaustausch und Zahlungsverkehr eingetreten. Diese Postulate entsprachen nicht nur einer ideellen Überzeugung, sie waren auch wirtschaftlich begründet, denn kaum ein anderer Industriezweig in der Schweiz ist so sehr mit der Weltwirtschaft verknüpft wie die chemische Industrie.»

Nach einem Hinweis auf die verschiedenen Schwierigkeiten, mit denen sich dieser Industriezweig heute konfrontiert sieht, fuhr Dr. von Planta fort:

«In dieser Situation müssen die Bemühungen unseres Landes und jedes einzelnen Unternehmens dort einsetzen, wo begründete Aussicht auf Erfolg besteht. Mit unseren Bestrebungen sollten wir uns aber im Rahmen unserer bewährten Grundsätze bewegen. Wenn wir uns zum Prinzip der freien Marktwirtschaft bekannt haben, so bedeutet dies nicht ein Bekenntnis zu einem Wirtschaftssystem, das uns ein sicheres jährliches Wachstum von einigen Prozenten garantiert, sondern zu einem System, das uns gestattet, unsere Unternehmungen in möglichster Freiheit zu führen, und zwar in guten wie auch in schwierigen Zeiten. Es ist bedauerlich, wenn heute Unternehmer bereit sind, diese Grundsätze, die ihnen ein Vierteljahrhundert lang nützlich waren, wegen einer nun seit einigen Monaten herrschenden Rezession über Bord zu werfen. Diese gesunde und finanziell konsolidierte Situation der meisten Unternehmungen unserer Branche sollte uns in die Lage versetzen, vornehmlich aus eigenen Kräften und mit eigenen Mitteln die gegenwärtigen Schwierigkeiten zu meistern.»

Sodann analysierte Dr. von Planta die Unterstützung, die die chemische Industrie seitens des Staates erhoffen kann, um anschließend zu drei Problemen der Gegenwart Stellung zu nehmen:

«Einer Lösung bedarf auch das Liquiditätsproblem. Zufolge Absatzschrumpfungen, Lageraufbau und schlechter Zahlungsmoral der Kunden können durchaus gesunde und bilanzmäßig gut konsolidierte Firmen in Liquiditätsschwierigkeiten geraten. Wir müssen verhindern, daß aus solchen Gründen wirtschaftlich nicht gerechtfertigte Betriebsschließungen oder Konzentrationen erfolgen. Es wird Sache der Banken, mit Unterstützung der Nationalbank, sein müssen, Lösungen zu finden, die es entsprechenden Firmen erlauben, die Durststrecke zu überbrücken.»

Hinsichtlich der Sozialpolitik stellen wir keineswegs die Forderung, daß das bis anhin Erreichte im heutigen Zeitpunkt abgebaut werden soll, doch muß man sich auch auf diesem Gebiet Rechenschaft geben, daß sich die Wirtschaft zur Zeit in einer Phase der Stagnation befindet und daß deshalb auch im weiteren Ausbau der Sozialpolitik eine Pause eingelegt werden muß. Diese wird ja zum allergrößten Teil von der Wirtschaft finanziert; die entstehenden Lasten müssen für sie tragbar sein und dürfen sie nicht zum Erlahmen bringen. Die gegenwärtigen Belastungen haben nun aber die obere Grenze erreicht. Wenn ich für eine Periode des Stillhaltens plädiere, so gilt dies nicht für die Arbeitslosenversicherung, deren Ausbau einem dringenden Bedürfnis entspricht und welcher auch von der Wirtschaft befürwortet werden muß.

Ähnliche Überlegungen gelten für den Umweltschutz. Gerade die chemische Industrie hat sich sehr positiv eingestellt zu einem aktiven Umweltschutz, und sie hat selbst auch große Investitionen zugunsten der Ökologie gemacht. Sie hat auch konstruktiv am Entwurf zu einem Bundesgesetz über den Umweltschutz mitgearbeitet. Ich möchte mich hier im einzelnen zu diesem Gesetzesentwurf nicht aussprechen, doch spielen gerade auf diesem Gebiet die finanzielle Tragbarkeit und die Verhältnismäßigkeit eine wesentliche Rolle. Wir leisten der Schweiz einen schlechten Dienst, wenn wir durch unverhältnismäßige Forderungen die künftige Existenz speziell mittlerer und kleinerer Firmen unserer Branche gefährden.»

Schließlich meinte Dr. von Planta zu den im Kongreßhaus Davos anwesenden Vertretern der chemischen Industrie:

«Damit komme ich zu den Maßnahmen der Selbsthilfe, die jedes einzelne Unternehmen treffen muß. Vorerst müssen wir unsere Prioritäten neu setzen. Das frühere Dogma des Wachstums als Zielsetzung tritt in den Hintergrund, und unsere heutigen Zielsetzungen müssen sein: Durchhalten und Konsolidierung des Erreichten, Aufrechterhaltung der Rentabilität und Liquidität unter veränderten Verhältnissen sowie Sicherstellen unserer

Lieferbereitschaft für die Zukunft. Dieser Katalog setzt sich aus offensiven und defensiven Elementen zusammen. Die Hauptstärken unserer Industrie liegen in der Qualität unserer Produkte, der Zuverlässigkeit in der Auslieferung und in der Aggressivität und Flexibilität unserer Verkaufsorganisationen. Diese Stärken müssen wir uns unbedingt bewahren. In diesem Sinne sollten wir unsere Forschung vorantreiben und auf diesem Gebiet keinen Abbau aus kurzfristigen Spargründen vornehmen. Im Gegenteil sollten wir uns vermehrt anstrengen, neue Produkte zu schaffen, um unsere Marktpositionen halten zu können. Wir müssen uns auch intensiv um die Erschließung neuer Märkte bemühen und damit dem im Gange befindlichen weltwirtschaftlichen Strukturwandel Rechnung tragen. Wir müssen ferner alles daran setzen, um unsere preisliche Konkurrenzfähigkeit zurückzugewinnen. Wir werden nicht um organisatorische Strafmassnahmen in unseren Betrieben herumkommen, und eine Mäßigung des vielleicht etwas zu luxuriösen Lebensstils wird sich aufdrängen.

Betrachten wir nüchtern die Situation und unsere Möglichkeiten, so dürfen wir feststellen, daß trotz aller Schwierigkeiten kein Grund zu Panik für unsere Industrie vorhanden ist.

Wenn wir vielleicht vom plötzlichen und intensiven Auftreten gewisser Entwicklungen überrascht worden sind, so muß uns dies Anlaß sein zum Denken und Überdenken. Was wir heute brauchen ist Ruhe, Würde und Mut. Wir spüren alle den Wandel, und wir wollen vor ihm die Augen nicht schließen, aber wieviel Wandel haben wir, die heute Lebenden, und die, die vor uns da waren, schon durchgestanden. Zusätzlich zu dem von uns selbst

Erschaffenen, nämlich all die positiven Elemente, die in unseren Unternehmen stecken, haben wir einen geordneten Staat und ein gutes soziales Klima, das uns während langen Jahren Arbeitsfriede geschenkt hat.

Um Ruhe, Würde und Mut ausstrahlen zu können, bedarf es aber auch eines klaren Führungswillens, d. h. der Bereitschaft zur Übernahme von Pflichten und Verantwortungen auch in schwierigen Zeiten. Wenn vor Jahresfrist an dieser Stelle die Mitbestimmung im Sinne der Mitentscheidung auf Unternehmensebene abgelehnt worden ist mit der Begründung, eine solche führe zu Einbrüchen in die klare Entscheidungshierarchie, so bedeutet dies heute, daß die Unternehmensleitungen die klare Verantwortung für das Durchhalten übernehmen müssen, und unter diese Verantwortung fallen auch die Pflichten den Mitarbeitern gegenüber.

Lassen Sie mich schließen: Wir haben in der Vergangenheit den Kampf mit harten Tatsachen nie gescheut, und wir sind dabei stärker geworden. Es gibt heute keine Gründe, um deretwillen wir einen Kampf mit neuen Tatsachen zu scheuen hätten. Wir müssen uns bewußt sein, daß die heutige Wirtschaftslage von verschiedenen Kreisen als Anlaß benützt wird, die Richtigkeit und Zweckmäßigkeit unseres Wirtschaftssystems in Frage zu stellen. Es liegt an uns, zu beweisen, daß unser Wirtschaftssystem auch in schwierigen Zeiten für alle beteiligten und interessierten Kreise, nämlich Mitarbeiter, Kapitalgeber und Staat, das beste ist und die günstigsten Voraussetzungen für das Überleben unserer Industrie bietet. Unabdingbar bleibt aber eine Voraussetzung: Wir dürfen unsere Nerven nicht verlieren und müssen ruhig Blut bewahren.»

Infochemie

Generalversammlungen

CIBA-GEIGY AG

Die CIBA-GEIGY AG hielt am 28. Mai 1975 ihre ordentliche Generalversammlung ab.

Der Bericht über das Geschäftsjahr 1974 wurde von der Versammlung genehmigt. Er verzeichnet eine Steigerung des Konzernumsatzes um 15% auf 9345 Millionen Franken. Der Umsatz des Stammhauses stieg um 18% auf 3520 Millionen Franken. Der Reingewinn der CIBA-GEIGY AG belief sich auf 115,4 Millionen Franken. Dem Vorschlag auf eine Dividende von 22 Franken pro Aktie bzw. Partizipationsschein auf das Aktien- und Partizipationsscheinkapital von total 475 Millionen Franken wurde zugestimmt und Verwaltungsrat und Direktion Décharge erteilt.

In seiner Präsidentialadresse wies Dr. L. v. Planta auf die Schwierigkeiten hin, die infolge der im zweiten Halbjahr 1974 einsetzenden und noch immer andauernden Wirtschaftsrezession und der Überbewertung des Schweizer Frankens gegenüber dem Dollar und anderen Leitwährungen für das Unternehmen entstanden sind. Dank produktmäßiger und geographischer Diversifikation sollte es CIBA-GEIGY gelingen, mit den Rezessionsproblemen aus eigener Kraft fertig zu werden. Das Währungsproblem aber, auf welches das Unternehmen keinen Einfluß habe, könne die Rentabilität ernsthaft in Frage stellen. Wörtlich führte Dr. v. Planta aus: «Wir haben uns für ein Wirtschaftssystem eingesetzt, das dem Unternehmen größtmögliche Freiheit zur Entfaltung der eigenen Initiative läßt, allerdings unter

gleichzeitiger Bereitschaft, die der Freiheit inhärenten Pflichten zu übernehmen. Diese grundsätzlichen Postulate, die wir in Zeiten guten Geschäftsganges erhoben haben, müssen sich nun auch in einer schwierigen Periode bewähren. Dies bedeutet aber, daß wir heute gegenüber unserer schweizerischen Regierung keine Forderungen stellen dürfen, die auf die Zukunft gerichtet im Widerspruch zu unseren grundsätzlichen Auffassungen über unsere Wirtschaftsordnung stehen.» Ferner wies Dr. v. Planta darauf hin, daß die Ciba-Geigy für 1975 keine Entlassungen aus Gründen der derzeitigen Rezession vorsehe.

In einem den Problemen der Forschung gewidmeten Referat wies Dr. H. J. Heller, Mitglied der Konzernleitung, auf die hohe Bedeutung hin, welche die Unternehmensleitung der Forschung für CIBA-GEIGY zumißt. Die Firma gibt heute rund 700 Millionen Franken oder 8% ihres Konzernumsatzes für Forschung und Entwicklung aus und steht damit im internationalen Vergleich in den vordersten Rängen.

SANDOZ AG

Das Grundkapital der SANDOZ AG wird von 195 Millionen Franken auf 222 857 000 Franken erhöht, und zwar durch Ausgabe von 105 714 Namen- und 5714 Inhaberaktien zu je 250 Franken nominal. Ferner erfährt das Partizipationsscheinkapital eine Erhöhung durch die

Ausgabe von 3900 Inhaber-Partizipationsscheinen zu 250 Franken nominal. Außerdem sieht die SANDOZ auch angesichts der schwieriger gewordenen wirtschaftlichen Lage nicht vor, im laufenden Jahr rezessionsbedingte Entlassungen zu verfügen. Diese Beschlüsse und die für die Firmenangehörigen beruhigende Zusicherung standen im Brennpunkt der von Verwaltungsratspräsident Carl Maurice Jacottet geleiteten 80. ordentlichen Generalversammlung vom 15. Mai 1975.

Der Konzernumsatz 1974 setzt sich wie folgt zusammen:

	1973 in Millionen Franken	1974 in Millionen Franken	%
Farben	1183,9	1330,6	+ 12,4
Pharma	1906,7	2051,4	+ 7,6
Agro/Ernährung	525,7	619,0	+ 17,7
Total	3616,3	4001,0	+ 10,6

Roche - Sapac

Der globale Umsatz der Roche- und Sapac-Gruppen hat sich im Jahre 1974 um 9,3% auf 5048,7 Millionen Franken erhöht. Der Statistik der Erfolgsrechnung der Gruppe kann entnommen werden, daß der Verkaufserlös von 4616 Millionen auf 5048 Millionen Franken anstieg. Der Rohertrag erhöhte sich von 2952 auf 3249 Millionen Franken. Der Gesamtertrag für 1974 wird mit 3275 Millionen Franken ausgewiesen. Nach Abzug des Personalaufwandes (1491 Millionen), der Abschreibungen und Wertberichtigungen (453 Millionen) und des übrigen Aufwandes (808 Millionen) verbleibt ein gegenüber dem Vorjahr (552 Millionen) leicht verminderter Gruppenerfolg von 521 Millionen Franken. Der Personalbestand der Roche- und Sapac-Gruppe erhöhte sich von 34900 auf 37200.

Der Statistik der Mittelfußrechnung 1974 sind folgende wichtige Daten zu entnehmen: Gruppenerfolg 521,7 Millionen, Abschreibungen 251,1 Millionen, Cash-flow 772,8 Millionen, Zunahme der Rück-

stellungen und Anteile von Drittaktionären 18,8 Millionen. Auf der Seite der Verwendung der Mittel sind folgende Positionen zu finden: Dividenden von Roche und Sapac 73,9 Millionen, Sachinvestitionen 515,9 Millionen, Beteiligungen und übrige Aktiven 19,7 Millionen, Um- und Neubewertungen 15,1 Millionen, Abnahme der Darlehen 6,6 Millionen. Die liquiden Mittel bildeten sich um 164 Millionen zurück, die Forderungen um 63,7 Millionen, während sich bei den Vorräten eine Zunahme von 283,3 Millionen ergab. Die totale Netto-Zunahme des Betriebskapitals beziffert sich mit 160,4 Millionen Franken.

Die Generalversammlung vom 19. Juni 1975 beschloß unter der Leitung des Verwaltungsratspräsidenten D. A. W. Jaun die Ausschüttung einer auf 550 Franken (Vorjahr 525 Franken) erhöhten Dividende pro Aktie und Genußschein zu beantragen. Der Gewinn- und Verlustrechnung ist zu entnehmen, daß der Bruttoertrag des Warenkontos sich auf 321 Millionen Franken beläuft. Der Ertrag der Beteiligungen und Zinsen steht mit 59 Millionen Franken zu Buche. Die Generalunkosten werden mit 206 Millionen Franken angegeben, die Amortisationen mit 95 Millionen Franken. Der Wohlfahrtsstiftung werden 7 Millionen Franken überschrieben. Der Gewinn beläuft sich schließlich auf 72374283 Franken. Mit dem Saldo von 6,874 Franken stehen der Generalversammlung 79,248 Millionen Franken zur Verteilung zur Verfügung. Es wird vorgeschlagen, 38,72 Millionen Franken für die Dividendenauszahlung vorzusehen, 3,294 Millionen Franken an die Stiftung der Firma für Mitarbeiter-Gewinnbeteiligung, 8 Millionen an das Reservekonto II, 20 Millionen an das Reservekonto I, 1,447 Millionen an die statutarischen Gewinnbeteiligungen, 750000 Franken für die Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz und 250000 Franken für Forschungsprojekte an schweizerischen Hochschulen zu überweisen.

Auch bei Sapac erhöhte Dividende

Dem Geschäftsbericht der Sapac Corporation, Ltd., Kanada, ist zu entnehmen, daß sich der Reingewinn für das vergangene Geschäftsjahr auf 14,826 Millionen Franken belief. Die Dividende wird auch bei dieser Gesellschaft von 525 auf 550 Franken pro Aktie erhöht.

Kernenergie-Streiflichter

Atompolitik

Entgegen anderslautenden Meldungen trifft es nicht zu, daß Schwedens Regierung die Weiterführung des nationalen Kernenergieprogrammes vorerst sistiert hat. Der schwedische Industrieminister hat für die nuklearen Aktivitäten der staatlichen Kernforschungsgesellschaft AB Atomenergi im Fiskaljahr 1975/76 Mittel von 66,2 Millionen Kronen beantragt, gegenüber 57,9 Millionen Kronen im Vorjahr. Der größte Teil dieses Geldes soll für Arbeiten im Gebiete der Leichtwasserreaktoren benützt werden, um das breitangelegte Kernenergie-Bauprogramm Schwedens zu unterstützen. Gegenwärtig stehen in Schweden 11 Kernenergiewerke in Betrieb, im Bau oder in Planung. Zudem hat die Regierung kürzlich beschlossen, daß für die Inbetriebnahme bis 1985 noch zwei weitere Blöcke dazukommen sollen. Außerhalb dieser 66,2 Millionen Kronen stehen im Fiskaljahr 1975/76 zwei weitere staatliche Beiträge im Zusammenhang mit der Kernenergie, nämlich 15 Millionen Kronen für die Fortsetzung der Abklärungen im Hinblick auf einen wirtschaftlichen Abbau der Uranlagerstätten von Ran-

stad und 6,9 Millionen Kronen für internationale Zusammenarbeit.

Kernenergiewerke

Neben den drei im Betrieb befindlichen kleineren Anlagen mit vorwiegend Prototypcharakter steht nun in Italien als erstes kommerzielles Kernenergiewerk Caroso (Siedewasserreaktor, 840 MW) vor der Vollen- dung. Vier weitere Einheiten von je rund 1000 MW (2 Siedewasser- und 2 Druckwasserreaktoren) wurden von der staatlichen ENEL schon in Auftrag gegeben und sollen in Tarquinia bzw. Termoli erstellt werden.

Nach Aussagen des ENEL-Präsidenten, Professor Arnol- do M. Angelini, sehen die weiteren nuklearen Pläne Italiens wie folgt aus: In der Fünfjahresperiode 1975-79 sollen Kernenergiewerke mit einer Gesamtleistung von 14000 bis 20000 MW in Auftrag gegeben werden. Von 1980 bis 1984 ist die Bestellung von weiteren 27000 bis 36000 MW nuklearer Kapazität in Aussicht genommen.

Bereits hat das Industrieministerium die ENEL beauftragt, Standorte für 20 nukleare Einheiten mit Baubeginn bis 1988 zu suchen.

Das amerikanische Advisory Committee on Reactor Safeguards hat erstmals dem Gesuch eines Reaktorherstellers um Genehmigung eines Referenzentwurfs für standardisierte Sicherheitsberichte, dem General Electric Standard Safety Analysis Report (Gessar), zugestimmt. Es wird damit gerechnet, daß die Nuclear Regulatory Commission (NRC) dieser standardisierten Gessar-Auslegung einer BWR-6-Anlage für 1220 MW ebenfalls ihre Zustimmung geben wird. Damit erhielt dann ein Betreiber, der ein Kernenergiewerk nach dem Gessar-Design bauen will, eine grundsätzliche Bewilligung für das nukleare Dampferzeugersystem, ohne dafür sämtliche Stufen des Genehmigungsverfahrens durchlaufen zu müssen. Dies könnte eine Zeitersparnis von bis zu sechs Monaten ergeben. Außerdem könnten für künftige Anlagen bei der Ausarbeitung von Sicherheitsberichten zwischen 40 und 50 Mannjahre eingespart werden.

Da die schweizerischen «Kernkraftwerke Leibstadt», Kaiseraugst und Graben mit Siedewasserreaktoren von General Electric ausgerüstet werden, sind die folgenden Angaben von James R. Birlie (General Manager of International Operations der Nuclear Division von GE) von besonderem Interesse. Insgesamt habe GE bisher Aufträge für 102 Siedewasserreaktoreinheiten verbuchen können und ihre Lizenznehmer deren 22. Die in Betrieb stehenden BWR-Energiewerke des GE-Typs hätten insgesamt eine Kapazität von fast 21 000 MW; darunter befinden sich vier Einheiten der 1000 MW-Klasse. Die in acht Ländern in Betrieb stehenden 39 BWR-Anlagen hätten bisher in über 160 Reaktorjahren mehr als 250 Milliarden Kilowattstunden erzeugt. Dies seien mehr Reaktorjahre und Erfahrungen als für alle übrigen US-Leichtwasserreaktor-Lieferanten zusammen. Birlie wies ferner auf den Erfolg der Baulinie BWR-6 hin, welche auch in Leibstadt, Kaiseraugst und Graben zum Einsatz kommen wird. In weniger als drei Jahren seien 40 BWR-6-Systeme bestellt worden. Mit dem Bau der ersten solchen Anlagen von je 1290 MW ist kürzlich in den USA nach Vorliegen der entsprechenden Bewilligungen begonnen worden.

Sicherheit und Strahlenschutz

Im Institut für chemische Technologie der Kernforschungsanlage Jülich (KFA) wurden erstmals in der

BRD hochaktive Spaltproduktlösungen aus der Wiederaufbereitung abgebrannter Brennelemente verfestigt und zu einem Glasblock verschmolzen. Nach heutigem Wissen birgt dieses Verfahren das kleinste Risiko bei der Endlagerung von radioaktiven Abfällen, weil sowohl die Möglichkeit der Verteilung in die Luft als auch der Auflösung im Wasser denkbar gering ist. Gleichzeitig wird am Kernforschungszentrum Karlsruhe dem Langzeitverhalten von Glas unter Einwirkung von Strahlen, insbesondere dem Einfluß hochenergetischer Alphastrahlung, nachgegangen. Dabei soll durch ein Zeitrafferexperiment die Wirkung dieser Strahlen auf verschiedene Glasarten geprüft werden, in die je Gramm Glasmasse 2,7 Curie Curium-242 eingeschmolzen wurden. Dieses Experiment ermöglicht es, die in 1000 Jahren zu erwartenden Strahlungseffekte schon nach 2 Jahren sichtbar zu machen.

Fusion

Robert Hirsch, Direktor für Fusions-Forschung der Energy Research and Development Administration (ERDA), sagte kürzlich einen Zeitplan voraus, nach welchem die Entwicklung der Kernfusion auf Grund des Magneteinschlußverfahrens ablaufen könnte:

- Ende der siebziger Jahre sollte es den USA, Japan und der UdSSR möglich sein, in einem Tokamak Reaktorbedingungen zu erreichen.
- Für ungefähr 1980 wird in den USA der erste Fusionsprozeß mit Freisetzung einer thermischen Leistung von etwa 10 MW erwartet. Euratom werde dieses Stadium voraussichtlich 1982 und Japan 1985 erreichen, während die UdSSR ein System von über 10 thMW schon 1982 haben sollten.
- Als nächsten Schritt würde man an in den USA Ende der 80er Jahre ein experimentelles Fusionssystem zur Erzeugung von Elektrizität haben.
- Nicht nur in den USA, sondern auch in der UdSSR, den EG und Japan würden voraussichtlich in den 90er Jahren Demonstrationsanlagen für die Elektrizitätserzeugung gebaut.
- Der kommerzielle Einsatz der kontrollierten thermonuklearen Fusion nach dem Magneteinschlußverfahren wäre dann im 21. Jahrhundert möglich.

Was die Laserfusion anbetrifft, meinte Hirsch, daß es bis etwa 1983 möglich sein sollte, auf Laborbasis zu einer positiven Energiebilanz zu gelangen. A. C. Mey

Kurzberichte aus Industrie und Handel

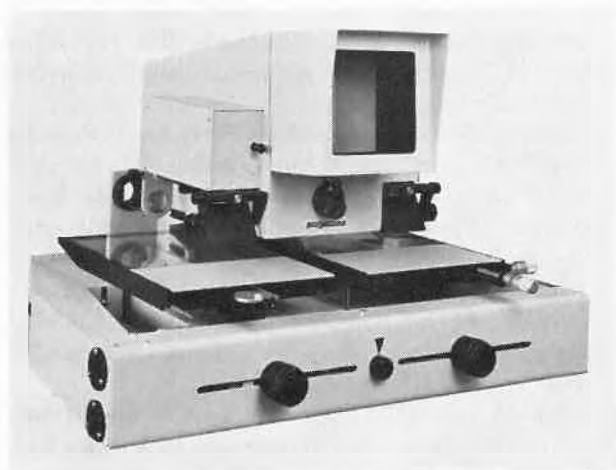
Ein optisches Gerät zur Textkontrolle von bedruckten Packmitteln in der pharmazeutischen Industrie

Der Projectina-Universal-Vergleichsprojektor ist ein optisches Präzisionsinstrument zur Prüfung von Beipackprospekten, Faltschachteln und Etiketten für pharmazeutische Produkte. Es dient zum Vergleich der Originale mit den Drucken und Nachdrucken sowie zur Nutzenkontrolle. Kleinste Abweichungen im Text und Bild können rasch und sicher festgestellt werden.

Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip des projizierten Überdeckungsvergleichs mit in der Frequenz stufenlos regulierbarem Bildwechsel zwischen Original und Prüfling. Abweichungen vom Originaltext werden dabei durch Bildsprünge und Flackern sichtbar und können auf diese Art lokalisiert werden, ohne daß die Person, die mit dem Gerät arbeitet, mit der Textsprache oder dem Textinhalt vertraut zu sein braucht.

Die Projektion der Texte auf eine quadratische Mattscheibe von 175×175 mm erlaubt bei 2,5facher Vergrößerung den Überblick über ein gegenstandseitiges Gesichtsfeld von 70×70 mm.

Für kleinere Texte oder zur Beobachtung von Details kann auf die Vergrößerung $5 \times$ mit Gesichtsfeld 35×35 mm umgeschaltet werden, ohne daß dabei neu fokussiert werden muß (konstanter Arbeitsabstand).



Projectina-Textlesegerät

Das Original und das Vergleichsblatt werden auf zwei nebeneinanderliegende horizontale Tischplatten gelegt. Für das Einpassen der beiden Texte kann der rechte Tisch mittels Meßspindeln in X- und Y-Richtung bewegt werden. Mit dem linken Tisch kann eine Drehbewegung X vorgenommen werden. Diese drei Parameter erlauben eine einwandfreie Textüberdeckung.

Der Projectina-Universal-Vergleichsprojektor kann auf Wunsch zusätzlich mit einer Fernsehkamera gekoppelt mit einem Monitor ausgerüstet werden.

Projectina AG, Postfach 115, CH-9435 Heerbrugg, Tel. 071 72 20 44

Neue Schmalgetriebe

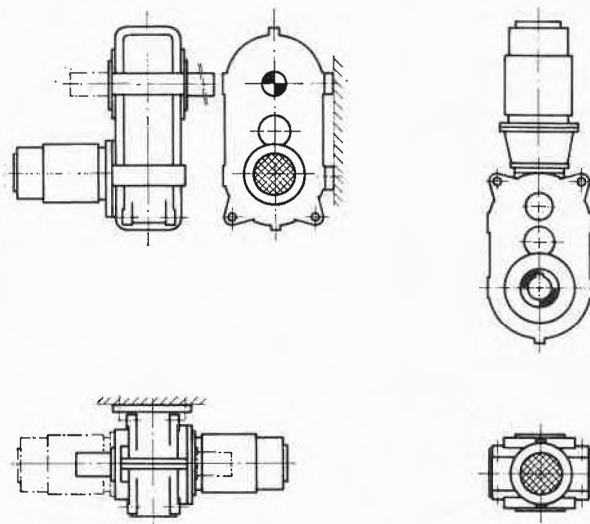
Kissling stellt eine neue Getriebereihe vor. Es handelt sich um Stirnrad- und Kegelstirnradgetriebe von besonders schmaler und flacher Form. Trotz reduzierten Dimensionen erbringen diese Getriebe eine größere Leistung dank optimaler Aufteilung der Übersetzung und

genauester Berechnung aller Teile. Zahnräder aus Materialien von höchster Güte bieten Gewähr für eine lange Lebensdauer.

Die neuen Kissling-Schmalgetriebe sind ausgerüstet mit parallel oder rechtwinklig angeordneten Wellen sowohl für waagrechte als auch für senkrechte Einbaulage. Motoren jeglicher Bauart können direkt an das Getriebe geflanscht werden, wobei der Übertrieb stets über eine Zahnkupplung erfolgt. Die Lagerung der Antriebswelle ist stark genug, um bei separat aufgestelltem Motor die Leistungsübertragung mittels Keilriemen zu erlauben.

Bei den neuen Kissling-Getrieben sind auf der austreibenden Seite zwei Varianten vorgesehen; entweder freie Abtriebswellen oder durchgehende Bohrung mit Keilnute bei den Aufsteckgetrieben. Diese Stirnrad- und Kegelstirnrad-Schmalgetriebe erbringen eine Ausgangsleistung von 80 bis 800 mhp bei einem Untersetzungsbereich von 1 : 4,7 bis 1 : 143 in regelmäßigen Abstufungen. Die Schmierung erfolgt durch Ölbad.

Wie die seit Jahrzehnten bewährten Kissling-Antriebsaggregate zeichnet sich auch die neue Getriebereihe durch stabile, zweckmäßige und äußerst wirtschaftliche Bauweise aus.



Maschinenfabrik L. Kissling & Co., Postfach, CH-8052 Zürich, Tel. 01 50 24 00

Vitatron Photometer RRP (Reaction Rate Photometer)

Vitatron hat ein neues Modell konzipiert, mit dem Enzymaktivitäts-, Substrats- (Endpunktmessung) sowie normale kolorimetrische Bestimmungen ausgeführt werden können.

Dieses Gerät wird für mittlere bis kleinere Laboratorien sowie Arztpraxen empfohlen. Natürlich eignet sich das RRP-Photometer auch für die Notfallstation in Großlaboratorien.

Für alle Methoden (freie Reagenzienwahl) und alle Ansätze (Mikro, Halbmikro, Makro) ist es das ideale Gerät für das klinische Labor. Das RRP hat einen vierfach manuellen thermostatisierbaren Küvettenhalter für alle handelsüblichen Küvetten, und ein zweiter thermostatisierbarer Küvettenhalter erlaubt auch die Thermostatisierung der Proben außerhalb des Photometers.

Der neue, im Gerät eingebaute Enzymaktivitätsrechner zeichnet sich besonders dadurch aus, daß er den Extinktionsverlauf kontinuierlich verfolgt. Während der Meßzeit von 20 Sekunden wird die mittlere

Extinktionsänderung gemessen und diese mit einem einstellbaren Faktor multipliziert. Die Enzymaktivität kann somit in U/l auf der Digitalanzeige direkt abgelesen werden. Der Enzymrechner arbeitet nach dem Integrationsprinzip. Dieser ist anderen Rechnern, die nach der Mehrpunktmethode arbeiten, an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit überlegen, da Störeinflüsse, sei es gerätetechnischer oder chemischer Art, durch das Integrationsprinzip kompensiert werden. Für enzymatische Substratkonzentrationsbestimmungen wird während der Meßzeit von 2 oder 8 Minuten die Extinktion wie eine Endpunktbestimmung gemessen. Die Extinktionsdifferenz, multipliziert mit einem einstellbaren Faktor, gibt dann direkt die Substratkonzentration auf der Digitalanzeige an.

Natürlich, wie bei allen Vitatron-Geräten, sind Ausgänge für Schreiber und Printer (BCD-Code 1248) vorhanden.

Das reichhaltige Programm für Vitatron-Photometer-Zubehör erlaubt eine vielseitige Anwendung. So sind verschiedene Absaugkvetten, Absaugpumpen, Printer und Schreiber vorhanden.



Photometer RRP

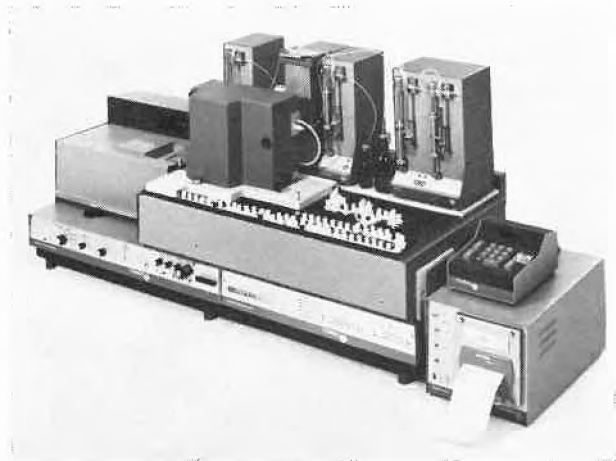
IG Instrumenten-Gesellschaft AG, Räfelstraße 32, CH-8045 Zürich, Tel. 01 66 33 11 (R. Bischofberger)

Ein neues automatisch-kinetisches Enzymsystem

Vitatron hat ein neues System zur Automation von Enzymaktivitäts- und Substratsbestimmungen entwickelt: das automatische kinetische Enzymsystem AKES II.

AKES II zeichnet sich aus durch:

- sehr hohe Probendurchsätze pro Zeiteinheit
- Serumvolumen 5 bis 100 µl
- Totalvolumen 450 bis 800 µl
- verschiedene Reaktionskontrollen mit Fehlercodeausdrucker
- Probenidentifikation mit Hilfe eines BCD-Codelesers und somit direkte Zuordnung zu einer Tagesnummer.
- Die Probenbehälter bleiben geschlossen.
- Nützliche Automatisierung:
 - die anfallenden Resultate bestimmen das Tempo der Maschine
 - kontinuierliche Messung des Reaktionsverlaufes durch Integration
 - frei wählbare Einstellung der tolerierten Linearitätsabweichung
 - eventuell auftretende Störungen werden audiovisuell gemeldet.



AKES-Analysensystem

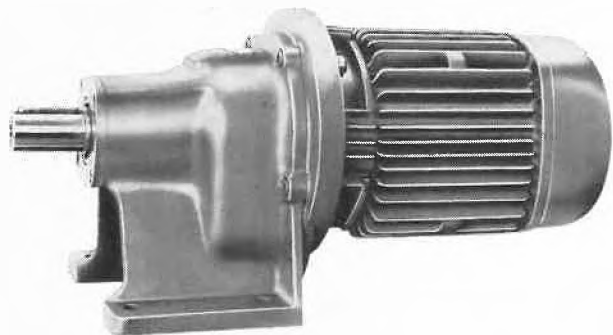
AKES II zeichnet sich vor allem durch seinen hohen Automationsgrad und die Qualität der Analysenresultate aus.

IG Instrumenten-Gesellschaft, Räfelstraße 32, CH-8045 Zürich, Tel. 01 66 33 11 (R. Bischofberger)

Besondere Getriebe für Temperaturen von -70° bis +200 °C

Die Verfahrenstechnik arbeitet im Bereich von extremen Grenzwerten und muß deshalb auf zuverlässige Antriebssysteme bauen können, die zudem kurzfristig verfügbar sind. Hohe und tiefe Temperaturen erfordern entsprechende Schmiermittel, Dichtungen, Isolationen, Schutzanstriche und Anschlüsse.

Die Kissling-Stirnrad-, Schnecken-, Planeten- und Kegelstirnrad-Getriebe sind gebaut für einwandfreie Anwendung in Tiefkühlräumen, Trockenöfen, Extraktionskammern usw. Kissling-Antriebskomponenten zeichnen sich durch hohe Zuverlässigkeit sowie lange Lebensdauer aus und sind trotzdem anspruchlos in der Wartung. Kissling-Getriebe sind vielseitig anwendbar und können mit Kurzschlußanker-, Gleichstrom-, Öl- und Luftmotoren zusammengesetzt werden.



Kissling-Stirnradgetriebe Typ U-25

Maschinenfabrik L. Kissling & Co., Postfach, CH-8052 Zürich, Tel. 01 50 24 00

Konstante Temperaturbäder für Temperatur-Eichung und Versuche

Die Kontrolle der Verarbeitungsparameter ist eine Notwendigkeit in der modernen Industrie. Sogar bei der serienmäßigen Verarbeitung kann eine genaue Temperaturüberwachung entscheidend sein.

Das Thermocal-Eichbad ist dank Kombination von unübertroffenen

physikalischen Eigenschaften, ausgezeichneter Wärmeübertragung und großer Wärmekapazität der fluidisierenden Feststoffe ein hervorragendes System für die Temperatureichung und Tests über große Temperaturbereiche.

Thermocal-Eichbad für alle Wärmebehandlungen, wie z.B. zur Eichung von Thermoelementen, Thermometern, Temperaturfühlern, Transmittern und ähnlichen Teilen.



Hinzu kommen thermische Prüfungen temperaturempfindlicher Teile und Materialien, z.B. Halbleiter, Transduktoren und andere elektronische Teile. Forschung und Entwicklung, Labor und Betrieb bedienen sich gleichermaßen dieser Möglichkeit zur Lösung von Temperaturproblemen.

Die konstante Badtemperatur und das schnelle Durchfahren des gesamten Temperaturbereichs sind besondere Forderungen an ein derartiges Verfahren. Die Sicherheit im System und die Sauberkeit für den Bedienenden ermöglichen das Arbeiten in allen Temperaturbereichen.

Die große Typenauswahl der Thermocal-Eichbäder ermöglicht praktisch alle Thermotests und Wärmebehandlungen sowie – durch ein spezielles Zubehör – die Anpassung an jeden Einsatzfall.

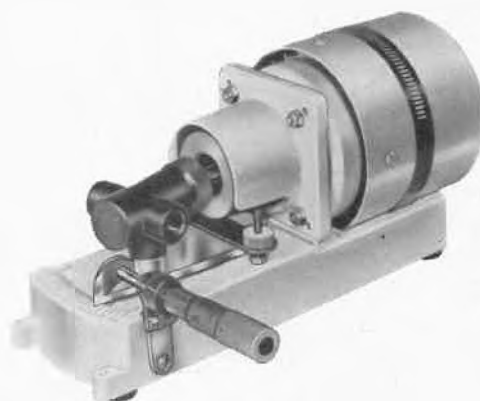
Oertli AG, Vogelsangstraße 27, CH-8307 Effretikon, Tel. 052 3256 21

Präzisionsdosierpumpen

F.M.I.-Dosierpumpen für Labors, Pilotanlagen und Fabrikationsbetriebe können überall dort eingesetzt werden, wo es auf hochgenaue Abmessungen und Dosierungen ankommt. Dank verschiedenen Materialkombinationen in den Pumpenköpfen können sowohl wässrige Lösungen, Öle, Fette und Klebstoffe wie auch Gase befördert werden. Deswegen eignen sich die F.M.I.-Dosierpumpen für die verschie-

densten Anwendungen, wie z. B. für Probeentnahmen aus Autoklaven und Reaktoren, Kontrollen von pH-Wert und Bakterienpegel bei der Wasserbehandlung, Dosierung von Zweikomponenten-Klebstoffen, Vitaminzugabe für Viehfutter, Speisung von Niederdruckkammern, usw.

Die F.M.I.-Dosierpumpe kommt dank einzigartiger Konstruktion ohne spezielle Dichtstellen und Ventile aus. Sie kann horizontal als Tisch- und vertikal als Wandmodell verwendet werden. Die Förderrichtung ist beliebig. Der Kolben beschreibt während des Betriebes gleichzeitig eine Dreh- und eine Hin- und Herbewegung. Die Durchflußmenge hängt vom Kolbenhub ab und kann in beiden Richtungen von 0 bis 100% stufenweise variiert werden, wobei eine ständige Meßgenauigkeit von $\pm 0,1\%$ eingehalten wird.



F. M. I.-Dosierpumpe Typ RP-D

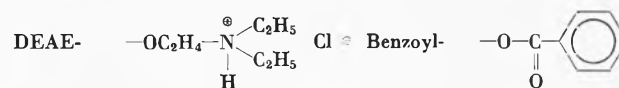
Die leicht auswechselbaren Pumpenköpfe aus korrosionsfesten Materialien sind einzeln und in folgenden Kombinationen erhältlich: Zylinder aus nichtrostendem Stahl, Polypropylen oder Penton wahlweise mit Kolben aus nichtrostendem Stahl oder Keramik.

Matkemi AG, Erlenstraße 27, CH-4106 Therwil, Tel. 061 7348 22

BD-Sephadex zur Chromatographie von Transfer-Ribonukleinsäure RNS

BD-Sephadex als neues Derivat von Sephadex (Hersteller Pharmacia Fine Chemicals) ist speziell zur Fraktionierung von Transfer-RNS entwickelt worden und ergänzt die bereits bekannte Poly-U-Sephadex 4B zur Trennung der *m*-RNS.

BD-Sephadex ist ein lipophiles Derivat von DEAE-Sephadex A-25. Beide Gruppen, die Benzoyl- und die Diäthylaminoäthyl (DEAE)-Gruppe, sind direkt an die Glucosemoleküle der vernetzten Dextranmatrix substituiert. Die Verschiebbarkeit der Glykosyl-hydroxyl-Gruppen und der hohe Grad der Vernetzung ergeben ein starres Gel.



- Hohe Kapazität für *t*-RNS und aromatische Derivate von Oligonukleotiden (sechsmal größer als bei BD-Cellulose), nämlich 20 mg *t*-RNS/ml Bettvolumen.
- Hohe Durchflußrate.
- Sehr gute Reproduzierbarkeit.
- Leichte Handhabung in Bettform.

BD-Sephadex ist als gefriergetrocknetes Pulver in 100-g-Packungen erhältlich.

IG Instrumenten-Gesellschaft AG, Räfelstraße 32, CH-8045 Zürich, Tel. 01 66 33 11 (Chs. Müller)

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Dr. Jean-Jacques Duruz, 4, rue de Hesse, 1204 Genf
 Peter Günther, dipl. Chemiker HTL, Stockenstrasse 13,
 8802 Kilchberg
 Alexander Handke, dipl. Chemiker HTL, Hintergasse 10,
 8640 Rapperswil

Richard P. Senn, dipl. Chemiker HTL, Neudorfstrasse 49,
 8810 Horgen

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

Chronik

Ehrungen

Otto-Nägeli-Preis 1975. Der mit 100 000 Franken dotierte Otto-Nägeli-Preis wurde Prof. Dr. Max Burger, Ordinarius für Biochemie am Biozentrum der Universität Basel, verliehen. Er erhielt diesen Preis für seine Arbeiten über die Zusammenhänge zwischen dem Geschehen im Zellinnern und an der Oberfläche sowie für die Entwicklung von Methoden, die erlauben, kleinste Veränderungen in der Oberflächenstruktur zu verfolgen.

Arthur D. Little Award. Prof. Dr. Wilhelm Simon, ordentlicher Professor für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, wurde anlässlich seiner Gastvorlesungen an der Northeastern University, Boston, Massachusetts, USA, mit dem Arthur D. Little Award ausgezeichnet.

Ernennungen

Universität Basel. Prof. Dr. Edgar Heilbronner erhielt für seine Beiträge zur physikalisch-organischen Chemie den Doktor *honoris causa* der Naturwissenschaften der Universität Durham.

Universität Bern. Folgende Oberassistenten, die am Institut für Anorganische Chemie tätig sind, erhielten Lehraufträge: Dr. Gion Calzaferrri, für anorganische Photochemie; Dr. Hans E. Siegenthaler, für elektroanalytische Chemie; Dr. Urs Krähenbühl, für Radiochemie für Organiker und Biochemiker.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Die Herren Dr. med. und Dr. phil. Christian Schlatter und Dr. med. Gerhard Zbinden wurden zu ordentlichen Professoren befördert. Sie werden gemeinsam die

Leitung des neuen Institutes für Toxikologie übernehmen. Professor Schlatter wird Vorsteher der chemischen Abteilung, Professor Zbinden Leiter der biologischen Abteilung des neuen Instituts, welches gemeinsam vom Bund (ETH Zürich) und vom Kanton Zürich (Universität Zürich) getragen wird.

Ciba-Geigy AG, Basel. An der diesjährigen Generalversammlung vom 28. Mai 1975 haben die Herren Lord Harvey of Prestbury, Prof. Dr. A. von Muralt, Dr. S. Schweizer und C. A. Suter ihren Rücktritt als Mitglieder des Verwaltungsrates erklärt. Eine Zuwahl neuer Mitglieder in den Verwaltungsrat wurde nicht vorgesehen.

Rücktritte

Universität Bern. Prof. Dr. Peter von Tavel, vollamtlicher Professor für physikalisch-chemische Methoden der makromolekularen Chemie und Direktor des Theodor-Kocher-Instituts, wird auf den 30. April 1976 in den Ruhestand treten.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. H. Wehrli, Privatdozent für Chemie organischer Naturstoffe, wird auf den 1. Oktober 1975 zurücktreten. – Dr. Markus Fierz, ordentlicher Professor für theoretische Physik, wird auf den 1. Oktober 1975 zurücktreten.

Gestorben

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Am 30. April 1975 starb im Alter von 51 Jahren Prof. Dr. Josef Rudinger, ordentlicher Professor für Molekularbiologie. Ein Nachruf folgt in der August-Nummer.

Veranstaltungen

Schweizerisches Komitee für Chemie
 Comité Suisse de la Chimie (CSC)

Tagungskalender: Ausgabe 3. Quartal 1975

1975

August	25./29.	4. Internationales Symposium für Carotinoide, Bern
September	5./6.	87. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie, Bulle
	26.	Vorstandssitzung SCG
Oktober	3./4.	Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (im Rahmen der Versammlung der SNG), Aarau

November 5. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie, Zürich

November 15. Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes: «Grundlagenforschung in der chemischen Industrie», Basel

1976

Februar 6./7. Tage der Chemie, Zürich

April Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (Festakt zum 75. Jubiläum), Basel

September Schweizerischer Chemiker-Verband: «Symposium über intermolekulare Wechselwirkungen», Interlaken

1977

Mai Schweizerischer Chemiker-Verband: «6. Internationales Makromolekulares Symposium», Interlaken
 Juni

September 27. 7.ILMAC und 5.Schweizerisches Treffen für
 Oktober -1. Chemie, Basel.

«SIA-Fortbildungskurs: „Stoffaustausch, verbunden mit chemischer Reaktion“»

23./25. Oktober 1975, CH-5600 Lenzburg

Kursprogramm

Diffusion in ruhenden und strömenden Medien

(Prof. Dr. P. Graßmann)

Molekulardiffusion. Turbulente Diffusion. Konvektiver Transport. Allgemeine Stofftransportbilanzgleichungen. Übung

Stoffaustauschtheorien

(Prof. Dr. F. Widmer)

Gleichgewichtsbeziehungen. Zweifilmtheorie. Turbulenztheorien. Übung

Physikalischer Stoffaustausch durch Grenzflächen

(Prof. Dr. W. Richarz)

Messung und Korrelation von Stoffaustauschzahlen. Einflüsse von Temperatur und oberflächenaktiven Stoffen. Analogien. Übung

Stoffaustausch mit chemischer Reaktion

(Prof. Dr. J. R. Bourne)

Lösung der Stofftransportgleichung mit gleichzeitiger, homogener Reaktion. Schnelle und langsame Reaktionen und Zwischengebiet. Übung

Dimensionierung von Zweiphasenreaktoren

(alle Dozenten)

Höhen von Übergangs- und Reaktionseinheiten. Ideale Austauschstufen

Fallstudie und Schlußdiskussion

(alle Dozenten)

Lernziel: Es sollen die Grundlagen für die Dimensionierung eines Zweiphasenreaktors vermittelt werden. Es werden vor dem Kurs Manuskripte und Unterlagen verteilt.

Auskünfte: Prof. Dr. W. Richarz,
 Technisch-Chemisches Laboratorium ETH,
 Universitätstraße 6, 8006 Zürich.

Conversion of Refuse to Energy (CRE)

First International Conference and Technical Exhibition

Montreux, Switzerland, 3-5 November, 1975

Parallel zu dieser Konferenz findet die erste CRE-Ausstellung statt, welche einen praktischen Ausgleich zum wissenschaftlichen Vortragsprogramm schafft.

Auskünfte: C. D. Herrmann, Konferenz-Sekretär, P.O. Box 511,
 CH-8021 Zürich.

Ausland

Abwasserbiologischer Kurs (Fortbildungskurs)

vom 6. bis 10. Oktober 1975

an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt München

Leitung: Prof. Dr. M. Ruf

8 München 22, Kaulbachstraße 37

Jahrestreffen 1975 der Verfahrens-Ingenieure

Karlsruhe

30. September bis 2. Oktober 1975

Veranstalter: VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) gemeinsam mit der Fachgemeinschaft Apparatebau im Verein Deutscher Maschinenbauanstalten (VDMA) und der Forschungs-Gesellschaft Verfahrens-Technik e. V.
 158. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen.

Auskünfte: Verein Deutscher Ingenieure, Abt. TO, 4 Düsseldorf 1,
 Postfach 1139.

Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle

Die Arbeitsgruppe «Operations Research und Systemtechnik» in der Fachgruppe Verfahrenstechnik des SIA organisiert für die Woche vom 22.9. bis 27.9.1975 in Weggis/Luzern einen Dechema-Fortbildungskurs mit dem obengenannten Titel.

Auskünfte: Dr. Ing. R. Lierau, c/o F. Hoffmann-La Roche & Co. AG,
 Abt. Ing. CIT, 4002 Basel.

Sixth Annual Symposium on Recent Advances in the Analytical Chemistry of Pollutants

April 21-23, 1976, in Vienna, Austria

Informations: Sixth Annual Symposium on Recent Advances in the Analytical Chemistry of Pollutants, P.O. Box 182, CH-4013 Basle, Switzerland.

3. Internationales CAMAG-Symposium über Dünnschicht-Chromatographie

10. bis 12. September 1975 in London

unter dem Vorsitz von Alan A. Boulton, Director of Psychiatric Research, University Hospital Saskatoon, Canada

Die Themengruppen des dritten CAMAG-Symposiums sind: 1. Theoretische und praktische Aspekte der DC, Nachweisverfahren. 2. Quantitative Aspekte der DC. 3. Verbindung der DC mit anderen Physikalisch-chemischen Techniken.

Das 3. Internationale CAMAG-Symposium wird gemeinsam organisiert von der Zeitschrift *Laboratory News Europe*, 78, Wigmore Street, London W1, England, und CAMAG, Homburgerstraße 24, 4132 Muttenz (Schweiz), von wo detaillierte Informationen erhältlich sind.

11th International Symposium on Chromatography

National Exhibition Centre, Bickenhill, near Birmingham from the 5th to 9th July, 1976

Papers on all aspects of chromatography and associated techniques will be considered for inclusion in the programme, although the main emphasis will be on gas chromatography and high performance liquid chromatography. An exhibition of chromatographic and other scientific apparatus will be held in conjunction with the meeting.

Further information: Executive Secretary, Chromatography Discussion Group, Trent Polytechnic, Burton Street, Nottingham, NG1 4BU, United Kingdom.

Berichte Informationen

Vermehrte Verwendung der Nutzen-Kosten-Analyse für wasserwirtschaftliche Projekte

Ergebnisse einer Tagung an der ETH Zürich

Am 4./5. Juni trafen sich auf Einladung der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie (VAW) an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich über 100 Fachleute zu einer Vortragstagung über Nutzen-Kosten-Analysen in der Wasserwirtschaft.

Auch im kapitalintensiven Wasserbau wird die Finanzierung immer mehr zum zentralen Problem, und Planer wie Politiker sind gezwungen, die Investitionen optimal einzusetzen. Bei den Werken der Wasserversorgung, der Abwasserbeseitigung, beim Flußbau, der Wasserkraftnutzung und den Bauten für den Hochwasserschutz sind Ziele und Auswirkungen häufig nicht oder nur schwer in Franken und Rappen auszudrücken. Wie können die Bewertung eines verschmutzten oder eines reinen Alpensees, der Hochwasserschutz einer Siedlung oder die langfristige Sicherung unserer Trinkwasserreserven mit den dazu nötigen finanziellen Aufwendungen verglichen werden?

Die Nutzen-Kosten-Analyse (NKA) will die positiven und negativen Auswirkungen eines Projektes möglichst vollständig beschreiben und gegenüberstellen. Sie erreicht dies durch eine Bewertung der Auswirkungen in Geldwerten. Die Referate und Diskussionen zeigten auf, wie unterschiedlich die NKA als Methode in den einzelnen Teilgebieten der Wasserwirtschaft Fuß gefaßt hat. In der Beurteilung von Wasserkraft- und Bewässerungsprojekten für Entwicklungsländer gehört sie schon fast zu den Standardkriterien, während sie in der Wasserversorgung und im Hochwasserschutz – trotz beachtlicher methodischer Fortschritte – nur vereinzelt angewendet wird. Im Gewässerschutz und in der gewässergebundenen Erholung ist sie als Entscheidungsgrundlage überhaupt umstritten. Die Schwierigkeiten liegen insbesondere bei der befriedigenden Erfassung und Bewertung des Nutzens. Deshalb wurde gefordert, entsprechende Pilotstudien zu intensivieren und die NKA so zu ergänzen, daß sie über die an ihr oft kritisierte kommerzielle Sicht hinausführt. Außer dem volkswirtschaftlichen Nutzen sollte sie auch andere Vor- und Nachteile für die Gesellschaft transparenter machen. PLK

Energie aus Müll

Mit zunehmender Ausbeute und Erschöpfung bislang ergiebiger Rohstoffvorkommen bei gleichzeitig steigendem Bedarf werden auch schwieriger zu nutzende Rohstoffquellen interessant. Eine solche, bisher kaum beachtete Rohstoffquelle ist der Müll.

Wheelabrator Frye Inc. (WFI), Partner und Lizenznehmer in den USA für Müllverbrennungsanlagen, System Von Roll, hat am 19. Mai 1975 mit der Jersey Central Power & Light Company einen Vertrag über die Lieferung von elektrischer Energie abgeschlossen. Die Jersey Central Power & Light Company ist eine führende Elektrizitätsgesellschaft im Bundesstaat New Jersey. Das 25-Jahres-Abkommen sieht die Lieferung von annähernd 1 Million MWh/Strom/Jahr an die Jersey Central Power & Light Company vor, welcher in einem müllgefeuerten Energiewerk der WFI erzeugt wird.

Der Baubeginn dieser Anlage ist noch abhängig von der Betriebsbewilligung des Staates New Jersey und der US-Bundesregierung sowie den noch ausstehenden Müll-Lieferverträgen. Diese projektierte Anlage dürfte in ihrer Art die größte auf der Welt sein, welche ausschließlich mit Müll gefeuert wird. Ein thermisches Energiewerk von gleicher Größe würde vergleichsweise einen Verbrauch von über 200 Millionen Liter Öl/Jahr aufweisen. Die budgetierten Gesamtkosten des Müllkraftwerkes betragen 66 Millionen US-\$. In einer

ersten Ausbautappe sollen täglich 2000 t, im Endausbau gar 4000 t Müll/Tag verarbeitet werden.

Nach der Anlage Saugus im Bundesstaat Massachusetts wird dies das zweite Müllkraftwerk sein, das in den Vereinigten Staaten unter Von-Roll-Lizenz gebaut wird. Die Anlage Saugus befindet sich zur Zeit in der Endmontage und wird noch dieses Jahr den Betrieb aufnehmen. Sie wird täglich 1500 t Kehrriech von etwa 500 000 Einwohnern verarbeiten und den dabei erzeugten Dampf im Gegenwert von etwa 60 Millionen Litern Öl/Jahr der General Electric (GE) für die Stromerzeugung liefern.

von Roll AG, Departement Umwelttechnik
Uraniastraße 31/33, 8021 Zürich

Archäometrie, ein neuer Arbeitskreis

Das Material, aus dem ein antikes Fundstück hergestellt ist, die Technik seiner Herstellung und seine Form geben wertvolle Auskünfte auf viele kulturhistorische Fragestellungen. Die fachkundige Untersuchung solcher Fundstücke vereint Wissenschaftler der verschiedensten Disziplinen: Chemiker, Radiochemiker, Mineralogen, Geologen, Keramiker und natürlich Archäologen finden sich zu Arbeiten auf dem Gebiet der sogenannten «Archäometrie» zusammen.

Anlässlich einer interdisziplinären Arbeitstagung wurde auf Anregung der Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) ein wissenschaftlicher «Arbeitskreis Archäometrie» gegründet. Vorangegangen waren einjährige gemeinsame Arbeiten von Wissenschaftlern aus Berlin, Freiburg und Lyon, an denen mehrere Institute der Freien Universität Berlin sowie die Bundesanstalt für Materialprüfung beteiligt waren und die von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert wurden.

Einzelfragen, mit denen sich die Archäometrie beschäftigt, sind u. a. Probleme der Probenahme, die Beeinflussung von Zusammensetzung und Eigenschaften durch Lagerung im Boden, die modellmäßige Rekonstruktion des Herstellungsverfahrens oder die Beziehungen zwischen Herstellungsweise und Formgebung. GDCh

Sowjetische Wissenschaftler: Kernenergie notwendig, sicher und zuverlässig

In der Nummer vom 23. Mai 1975 der kommunistischen Zeitung *Voix Ouvrière* (Genf) findet sich ein Bericht über einen Besuch, den eine Delegation der schweizerischen Partei der Arbeit der Sowjetunion abstattete. Bei dieser Gelegenheit hätten auch Gespräche mit führenden Wissenschaftlern des staatlichen Komitees für Atomenergie stattgefunden. Vor 21 Jahren sei das erste russische Kernenergiewerk eingeweiht worden, und heute gäbe es große Kernenergiewerke in Woronesch, Leningrad, Kursk, in der Ukraine, in Armenien, aber auch in Sibirien und im Ural.

Auf die Strahlengefahr angesprochen, haben die russischen Gesprächspartner diese als nicht-existent bezeichnet, sofern die Sicherheitsvorschriften genau beachtet würden. Statistisch gesehen gäbe es in der Nuklearindustrie weniger Zwischenfälle und Unfälle als in irgendeiner anderen Industrie. In der Umgebung des Kernenergiewerkes Woronesch habe man die Radioaktivität zwei Jahre vor Baubeginn gemessen und dann wieder ein Jahr nach der Inbetriebnahme. Die zweite Kontrolle habe weniger hohe Werte ergeben. Nach eingehenden Untersuchungen sei man darauf gestoßen, daß diese Tatsache auf das Einstellen der Versuchsexplosionen in der Atmosphäre zurückzuführen sei.

Die radioaktiven Abfälle könne man verglasen und im Untergrund ablagern.

Kernenergiewerke könnten ohne weiteres in 3 oder 5 km Abstand von Städten gebaut werden, was für die Fernheizung sogar von Vorteil sei. In Leningrad habe man eine neue Siedlung in unmittelbarer Umgebung des Kernenergiewerkes gebaut, und es bestehe dort eine große Nachfrage nach Wohnungen. Was die Fernheizung anbetreffe, so werde die Stadt Bilibino durch ein Kernenergiewerk beheizt, womit die Luftverschmutzung vermieden werde.

Die schweizerischen PdA-Vertreter hätten ihren sowjetischen Gesprächspartnern immer wieder die Frage gestellt, ob die Kernenergie wirklich nötig, sicher und zuverlässig sei, was mit einem dreifachen, mit Überzeugung ausgesprochenen Ja beantwortet wurde. Könne man wirklich annehmen, daß Wissenschaftler und Akademienmitglieder im Dienste des Volkes die Verantwortung für den Bau von Kernenergiewerken übernommen hätten, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt wären? SVA

Erweiterte Anwendungsmöglichkeiten für die Supraleitung

Verschiedene Anlagen wie Kernfusionsreaktoren und MHD-Generatoren, welche für die künftige Elektrizitätserzeugung entwickelt werden, arbeiten mit stärksten Magnetfeldern und hohen Stromdichten in ihren elektrischen Leitersystemen. Die ganz speziellen Anforderungen an Leitfähigkeit und magnetisches Verhalten von Leitermaterialien solcher Anlagen führten zur Verwendung von Supraleitern. Diese neue Generation von Stromleitern nutzt die physikalische Eigenschaft einiger Metalle, die darin besteht, daß sie bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes ($-273,16^{\circ}\text{C}$) dem Fließen von Strom praktisch keinen Widerstand entgegensetzen.

Bisher hat sich die Legierung von Niob und Zinn als Supraleiter mit den besten elektrischen Eigenschaften erwiesen. Sprödigkeit und Widerstand gegen seine mechanische Verformung schränkten jedoch die Verwendungsmöglichkeiten des ausgezeichneten Leiters bis heute stark ein. Forschern der amerikanischen General Electric und der Intermagnetics Corp. ist es nun gemeinsam gelungen, ein neues Verfahren zur Herstellung von supraleitenden Drähten aus Niob-Zinn zu entwickeln. Dabei haben sie Stäbchen aus reinem Niob mit einem Kupfermantel umgeben und durch ein Ziehverfahren Drähte im Durchmesser von 0,2 bis 4 mm hergestellt, welche Hunderte von einzelnen Niob-Adern enthalten. In einem zweiten Schritt wird diesen Drähten Zinn aufgetragen, welches dann in einem Ofen durch die Kupfermatrix diffundiert und sich mit dem Niob zur gewünschten Legierung verbindet. Der so entstandene Supraleiter läßt sich ohne Beschädigung zu Spiralen mit wenigen Millimetern Durchmesser winden. Seine supraleitenden Eigenschaften behält er bei Umgebungstemperaturen bis zu maximal 12°K und magnetischen Einwirkungen, deren Grenzwert bei ungefähr 50 000 Gauß liegt.

Gegenüber den bisher erhältlichen Niob-Zinn-Flachbandleitern weist die neue Kabelkonfiguration zudem eine wesentliche Verbesserung der magnetischen Stabilität auf. Sie ermöglicht es, Magnetfelder viel schneller aufzubauen, und bleibt auch unter dem Einfluß rasch ändernder Felder supraleitend. Der zulässige Stromfluß im neuen Kabel beträgt je nach Durchmesser 90 bis 1500 Ampères. Diese guten magnetischen Eigenschaften, verbunden mit der hohen Flexibilität des Niob-Zinn-Kabels, dürften die Anwendung der Supraleitung in zahlreichen neuen Gebieten stark beschleunigen.

ATAG-Informationen
Allgemeine Treuhand AG
Abteilung Information und Technische Vereinigungen
Schauplatzgasse 21, 3001 Bern

Schweizerische Gesellschaft Pro Technorama

Jahresbericht 1974

An der GV 1975 führte Professor H. Weber in seinem Vortrag «Laser – physikalische und technische Anwendungen, heutiger Stand und Zukunftsaspekte» ein interessantes, in die Zukunft weisendes technisches Gebiet vor.

Die Betriebsrechnung schloß mit einem Einnahmenüberschuß von gegen 20 000 Franken ab, womit unser Vermögen auf über 45 000 Franken angestiegen ist. Der Stiftung Technorama der Schweiz wurde wiederum ein Beitrag von 40 000 Franken an die Betriebskosten überwiesen.

Das wichtigste Ereignis im Berichtsjahr war der Beschluß des Kantonsrates des Kantons Zürich, der Stiftung Technorama der Schweiz folgende Beiträge zu gewähren:

- fünf Millionen Franken an den Bau des Technoramas der Schweiz,
- 200 000 Franken pro Jahr als Defizitgarantie für die Betriebskosten.

Nachdem die Privatwirtschaft und die Stadt Winterthur ihre materielle Mithilfe schon früher zugesagt hatten und auch das Bauland zur Verfügung steht, gilt es, die letzte Lücke in der Finanzierung zu schließen. Hierzu haben wir um einen Bundesbeitrag über sechs Millionen Franken nachgesucht. Die diesbezüglichen Verhandlungen hatten schon 1970 zu einem Bundesratsbeschluß geführt, in dem der Bundesrat eine Botschaft an die Eidgenössischen Räte zur Subventionierung des Vorhabens in Aussicht stellte, sobald die Restfinanzierung sichergestellt werden könne. Diese Voraussetzung kann mit dem Beschluß des Kantons Zürich als erfüllt betrachtet werden. Das zuständige Departement des Innern sah sich aber veranlaßt, die in Aussicht gestellte Botschaft von weiteren Bedingungen abhängig zu machen. So wird unter anderem im diesbezüglichen Schreiben vom 30. September 1974 ein neuer Kostenvorschlag verlangt, in dem die Ausstellung des BIGA «Mensch und Arbeit» sowie die geplante, eventuell an das Technorama angebaute Werkmeisterschule des Arbeitgeberverbandes Schweizerischer Maschinen- und Metall-Industrieller zu berücksichtigen seien. Im weiteren wird ausgeführt, daß eine abschließende Stellungnahme des EDI erst erfolgen könne, wenn für das Projekt 75 wiederum eine Expertise der ETH Zürich vorgelegt und überdies Gutachten von namhaften, unbeteiligten Museumsfachleuten beigebracht werden könnten.

Der Mitgliederbestand betrug zu Ende des Berichtsjahres 1764 Einzelmitglieder (Vorjahr 1790), 71 Vereine (70) und 187 Firmen (190).

Pro Technorama

Ein Jubiläum bei Plüß-Stauffer

Am 10. Juni 1975 konnte bei der Plüß-Stauffer AG in Oftringen, zusammen mit Kunden des einschlägigen Bereiches und Vertretern verschiedener Institutionen, so z. B. der Handelskammer Deutschland-Schweiz und der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, in zeitgemäß bescheidenem Rahmen, ein 25-jähriges Vertreterjubiläum gefeiert werden.

Plüß-Stauffer vertritt insgesamt über 50 ausländische Chemieproduzenten aus 11 Ländern. Die Produkte der Kali-Chemie ergänzen die Chemikalienpalette des Oftringer Unternehmens auf ideale Weise.

Ipharmex

Die Ipharmex, fand vom 19. bis 22. Juni 1975 zum dritten Mal in Basel statt, wo sie 1968 gegründet worden war. Es nahmen 123 Aussteller aus 9 Ländern teil.

Es wurden über 4000 Eintrittskarten verkauft. In dieser Zahl nicht eingeschlossen sind die Messeintritte der über 600 Kongreßteilnehmer und die Freikarten, die in großer Zahl – namentlich auch an Berufsschulen – abgegeben wurden.

Im Gespräch mit den Ausstellern war zu vernehmen, daß das Interesse der Besucher allgemein sehr rege war und der Messeerfolg mehrheitlich positiv beurteilt wird.

Eine starke internationale Ausstrahlung hatte auch der vom Schweizerischen Apothekerverein parallel zur Ipharmex veranstaltete Kongreß über «Zukunftsprobleme des Gesundheitswesens und des Apothekerberufs in Westeuropa».

Zu einem Höhepunkt wurde der abschließende offizielle Tag mit der Zusammenfassung der Kongreßarbeit durch Jean-Pierre de Crayen-

cour, Direktor e. h. bei der EG-Kommission in Brüssel, und der Festansprache von Denis de Rougemont, Direktor des europäischen Kulturzentrums in Genf, der für die Rettung Europas mehr Sinn für das Maß, ein kontinentales Denken, einen föderativen Aufbau Europas nach oben und die Wiederbelebung der Region nach unten forderte. Die nächste Ipharmex findet im Herbst 1976 in Genua statt. I.

Schweizerische Gesellschaft für Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie

Die Gesellschaft hat in ihrer GV vom 14. April 1975 einen neuen Vorstand gewählt. *Präsident*: Paul Zwiker, Obipektin AG, 9220 Bischofszell. Z.

Bücher

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

8. Auflage

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie

Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. System-Nr. 39: *Seltenerdelemente*, Teil C: *Die Verbindungen*. Lieferung 1, Hauptredaktor: M. Bergmann. VIII, XVIII + 437 Seiten. Gebunden DM 591,-. Lieferung 2, Hauptredaktor: M. Bergmann. VI, XV + 299 Seiten. Gebunden DM 478,-.

Der erste der beiden vorliegenden Bände wurde Prof. Dr. Werner Fischer gewidmet und behandelt die Hydride und Oxide der Seltenen Erden. Nach einem einführenden Kapitel mit vergleichenden Angaben über Hydride, Deuteride und Tritide werden die H_2 -Partialdruckisothermen, die Zustandsdiagramme, die Darstellung sowie die kristallographischen, mechanischen, thermischen, magnetischen, elektrischen und optischen Eigenschaften der Hydride beschrieben. In dem den Oxiden vorbehaltenen Teil wird zunächst auf Oxidmoleküle in der Gasphase oder in Edelgasmatrix eingegangen. Darauf folgt ein Abschnitt mit vergleichenden Angaben hinsichtlich Darstellung und Eigenschaften von Se_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 und Ln_2O_3 ($Ln =$ Symbol für Lanthaniden). In einem kurzen Abschnitt wurden experimentelle Ergebnisse über M_2O_3 -Phasen ($M =$ Symbol für Seltenerdelemente) mit geringem O-Defizit zusammengestellt. Eine ausführliche Diskussion der einzelnen Oxide beschließt die 1. Lieferung. – Im zweiten Band werden die Hydroxide, die Oxo- und Hydroxoverbindungen sowie Stickstoffverbindungen behandelt. Dabei wird den lösungs-chemischen Befunden viel Platz eingeräumt, doch vermisst man gelegentlich die kritische Sichtung. So werden z. B. beim Lanthanhydroxid Löslichkeitsprodukte angegeben, die sich um 17 Größenordnungen unterscheiden. Differenzen von diesem Ausmaß können keinesfalls auf Teilchengrößeneffekte zurückgeführt werden, sondern lassen eindeutig auf grobe Fehler – sei es der Messung oder der Berichterstattung – schließen. Von den Stickstoffverbindungen werden die Nitride, Imide, Amide, Azide, Nitrite und Nitrate erfaßt, wobei letztere am meisten Platz beanspruchen. Die häufige Einschaltung von Kapiteln mit vergleichenden Angaben trägt sehr zur Übersichtlichkeit der Darstellung bei.

Hauptwerk. Teil C: *Die Verbindungen*. Hauptredaktor: H. Bitterer. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Lieferung 2: *Verbindungen von Zinn und Schwefel bis Zinn und Radium*. VI, XVI + 300 Seiten. Gebunden DM 477,-. Lieferung 3: *Zinn. Verbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen*. VI, XX + 206 Seiten. Gebunden DM 361,-.

Mit den beiden Lieferungen C2 und C3 der System-Nummer 46 «Zinn» wird die Besprechung der Verbindungen des Zinns fortgesetzt. In Band C2 werden die Verbindungen mit Schwefel, Selen, Tellur, Polonium, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut behandelt. Band C3 enthält die Doppel- und Komplexsalze des Zinns mit Alkali- und Erdalkalimetallen. In beiden Bänden wurde jedem Kapitel eine Zusammenfassung in deutscher und englischer Sprache vorangestellt. Dadurch wird eine schnelle Übersicht über Ergebnisse und Probleme der in dem betreffenden Abschnitt behandelten Verbindungen ermöglicht. Die Literatur wurde bis 1972 vollständig berücksichtigt, spätere Arbeiten wurden jedoch nur mehr teilweise ausgewertet. Die Literaturzitate sind für jeden Unterabschnitt gesondert zusammengestellt; dies erleichtert einerseits das Auffinden der gesuchten Stelle, führt aber dazu, daß besonders wich-

tige Review-Artikel vielfach zitiert werden müssen. Es fällt auf, daß bei den Abschnitten «Chemisches Verhalten» häufig sehr alte Arbeiten berücksichtigt wurden. Offensichtlich überholte Ansichten werden aber unter Hinweis auf neuere Literatur korrigiert. – Man fragt sich, ob es sich bei dem ungeheuren Aufwand, den die Neuauflage des Gmelin-Handbuches erfordert, nicht gelohnt hätte, gleich eine englische Übersetzung mitzuliefern und so der internationalen Bedeutung des Handbuches in vermehrtem Ausmaß Rechnung zu tragen.

H. Gamsjäger

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

8. Auflage

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie

Kohlenstoff, Teil C3. Hauptredaktoren: R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch und A. Kotowski. VI, VIII + 160 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Gebunden DM 226,-.

Hauptwerk. Teil C: *Die Verbindungen*, Lieferung 4: *Alkohole, Äther, Ketone, Säuren*. Hauptredaktor: K. v. Baczko. VI, VIII + 236 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 376,-.

System-Nr. 14: *Kohlenstoff*. Teil D: *Die Verbindungen*. Lieferung 2: *Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen*. Hauptredaktor: Dieter Koschel. VI, XVI + 386 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 520,-.

Die drei kurz nacheinander erschienenen Gmelin-Bände *Kohlenstoff* greifen zum Teil sehr stark in Bereiche der organischen Chemie über. Der erste Band, C3, ist ausschließlich dem chemischen Verhalten von CO_2 gewidmet. Zunächst werden die thermodynamischen Daten der homogenen Reaktion $CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO$ zusammengestellt, gefolgt von einer Übersicht über Kinetik und Mechanismen der CO_2 -Reduktion an verschiedenen graphitischen Kohlenstoff-Formen. Anschließend werden in neunzehn kleinen Abschnitten die für die Reaktion $2 CO(gas) \rightarrow CO_2(gas) + C(fest)$ aktiven Katalysatoren behandelt. Die nächsten 50 Seiten bilden ein mit Tabellen reich befrachtetes Lexikon über das System CO_2 -Wasser und verschiedene wasserhaltige polynäre Lösungen von CO_2 . Das letzte Drittel des Bandes befaßt sich mit der Kohlensäure und ihren Ionen. Als wichtigste Stichworte sind hier zu erwähnen: «Konstitution wässriger Lösungen», «Das Carbonat-Ion», «Das Hydrogencarbonat-Ion», «Elektrochemisches Verhalten». In übersichtlicher Weise wird hier ein umfangreiches Datenmaterial tabellarisch zusammengefaßt. Ein letzter kurzer Abschnitt schließlich ist den Peroxokohlensäuren gewidmet.

Band C4 behandelt weitere Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen, in den ersten vier Kapiteln die Radikale CH_3O und CH_2O^- , HCO und HCO^+ , CHO_2 und CO_2^- sowie $HOCO_2$ und CO_3^- . Neben Angaben über Bildungsreaktionen und thermodynamische Daten enthalten diese Kapitel eine Sammlung von spektroskopischen Eigenschaften. Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure beanspruchen den Hauptteil des Bandes C4. Diese drei Kapitel sind gleich aufgebaut, indem zunächst die Darstellungsreaktionen zusammengestellt sind, gefolgt von Angaben über Molekülstruktur und Molekülspektren sowie der physikalisch-chemischen Eigenschaften der wasserfreien Säuren. Es schließt sich eine ausführliche Präsentation der Eigenschaften wässriger Lösungen an mit einem knappen Anhang über das komplex-chemische Verhalten.

Band D2 schließlich referiert auf 386 Seiten ausschließlich über einkernige Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. Gegenstand der ersten 90 Seiten sind die Radikale CX, CX₂, CHX, CX₃, CHX₂, CH₂X unter Einschluß der verschiedenen gemischten Halogenide wie CHFCl usw. Der Schwerpunkt dieser Kapitel liegt auf der Wiedergabe der spektroskopischen Eigenschaften der diversen Radikale. Tetrahalogenmethane beanspruchen ungefähr 300 Seiten, wobei auch hier im Vordergrund die Datensammlungen über strukturelle und spektroskopische Eigenschaften stehen.

Die einschlägige Literatur ist in allen drei Bänden bis 1972 ausgewertet, teilweise sind auch Arbeiten von 1973 und sogar 1974 berücksichtigt.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk. Band 17, Teil 2: *Nickel-Organische Verbindungen*. Hauptredaktor: A. Slawisch. VI, VIII + 402 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 618,-.

Der vorliegende Gmelin-Band behandelt einkernige, über mehr als drei C-Atome an den organischen Liganden gebundene Nickel-organische Verbindungen sowie die mehrkernigen metallorganischen Verbindungen dieses Elementes. In systematischer Weise ist der Stoff nach der direkt an das Zentralion gebundenen Anzahl C-Atome gegliedert, bei den einkernigen Komplexen von C₃ bis C₆, bei den mehrkernigen von C₁ bis C₁₀. Die Behandlung der einzelnen Verbindungsgruppen und individueller Substanzen beginnt mit einer recht eingehenden Beschreibung der Darstellung. Die diversen physikalisch-chemischen Größen der einzelnen Verbindungen werden sehr ausführlich, oft in übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt. Molekülstrukturen sind häufig durch entsprechende Figuren mit Angaben über Abstände und Winkel illustriert. Die Literatur ist bis Ende 1973 verarbeitet, sehr oft werden aber noch neuere Publikationen zitiert, beispielsweise die Wernerschen Arbeiten über Tripeldecker-Sandwich-Verbindungen.

A. Ludi

Techniques and Applications of Plasma Chemistry

By John R. Hollahan. VIII + 401 Seiten. Verlag John Wiley, Chichester 1974. Gebunden £ 12.00.

Das Buch enthält zehn von verschiedenen Wissenschaftlern aus Hochschul- und Industrielaboratorien geschriebene Kapitel nebst einem Anhang. Dabei stehen die Anwendungen der in ihrer Art einzig dastehenden Eigenschaften nicht-isothermer Niederdruckplasmen (Elektronentemperatur $T_e \approx 10^4$ - 10^6 °K, Neutralgastemperatur $T_g < 1000$ °K) klar im Vordergrund. Hochtemperatur-Gleichgewichtsplasmen, wie sie in manchen Fällen als Wärmequellen Verwendung finden, werden nicht behandelt. – Das erste Kapitel faßt die physikalisch-theoretischen Grundlagen zusammen und diskutiert als Beispiel die Hochfrequenzentladung in Molekülgasen (H₂, O₂). Der Organiker findet einen Übersichtsartikel über Synthesen im Niederdruckplasma und zwei kürzere Aufsätze über organische Polymere. Besonderes Interesse verdient die Anwendung im Plasma erzeugter Polymere zur Entsalzung von Wasser (Kapitel 6). – Zwei Kapitel befassen sich mit der Oberflächenbehandlung anorganischer und organischer Festkörper (z. B. Härten von Stahl durch Nitrierung, Vergüten von Fasern). Die gleiche Problematik wird teilweise auch in den Abschnitten über die Vorbereitung von Präparaten für verschiedene mikroskopische Techniken und für Analysenzwecke berührt (z. B. Veraschung organischer Materialien in Sauerstoffplasmen). – Besondere Bedeutung kommt der Anwendung der Plasmatechnologie in der Halbleiterelektronik zu (Kapitel 9), wobei auch ökonomische Aspekte diskutiert werden. Der Anhang enthält in einer bündigen Form die wichtigsten Hinweise betreffend Wahl und Zusammenstellung von Apparaturen für die Hochfrequenzentladung. Zusätzlich sind auch in jedem Kapitel die speziellen experimentellen Einrichtungen gut beschrieben. – Zusammenfassend sei festgestellt,

daß das Buch den Leser nicht nur auf übersichtliche Weise in das Gebiet einzuführen vermag, sondern auch als praktisches Hilfsmittel für den Experimentator dienen kann.

H. R. Oswald

Natural Products Chemistry, Volume 1

Edited by K. Nakanishi, T. Goto, S. Natori und S. Nozoe. X + 562 pages. Verlag Academic Press Inc., Publishers, New York 1974. Gebunden US \$ 32.50.

Das vorliegende Werk umfaßt die Kapitel Physikalisch-chemische Daten für Strukturstudien (K. Nakanishi), Mono- und Sesquiterpene (S. Nozoe), Diterpene (K. Nakanishi), Sester-, Tri- und höhere Terpene (S. Ito) sowie Steroide (K. Nakanishi). Dabei werden jeweils – soweit sie zum Verständnis der Zusammenhänge erforderlich sind – ausgewählte historische Aspekte und dann aber vor allem neuere bis neuste Ergebnisse aus den bereits angesprochenen Fachgebieten dargestellt. Das Gebiet der Terpene wird in seiner ganzen Mannigfaltigkeit präsentiert. Bedingt durch den Umfang des Buches, mußte bezüglich Stoffwahl selbstverständlich eine Auswahl getroffen werden. Dieses nicht sehr leichte Unterfangen ist den Verfassern der Terpenabhandlungen in hohem Maße gelungen, indem sowohl der analytisch-biogenetisch wie auch der synthetisch interessierte Leser voll und ganz auf seine Rechnung kommt. Dem Leser wird die Aufgabe überdies sehr erleichtert durch eine geradezu bilderbuchartige Darstellung (sehr viele Formeln bei einer Beschränkung des Textes auf ein absolut notwendiges Minimum) und eine ausgezeichnete graphische Gestaltung. Demgegenüber sind beim Kapitel Steroide einige Vorbehalte zu machen. So werden einerseits zu viele historische Reminiszenzen gemacht und andererseits sind die subjektiven Interessen des Verfassers eine Spur zu stark berücksichtigt worden. Das hier gesagte mag abschließend an zwei Beispielen illustriert werden. So wird über die klassischen Arbeiten auf dem Vitamin-D-Gebiet einmal mehr ausführlich berichtet, währenddem die diesbezüglich neusten Entwicklungen, d. h. die in den Stellungen 1 und 25 zusätzlich hydroxylierten D-Vitamine, praktisch kaum erwähnt werden. Ebenso erschiene es wünschenswert, wenn z. B. das Gebiet der bereits als klassisch zu geltenden Steroidtotalsynthese oder das umfassend behandelte Gebiet der Sterine und Ecdysone in einem reduzierteren Umfang dargestellt worden wären. Ein solches Vorgehen hätte es dann eventuell ermöglicht, die partial-synthetischen Arbeiten zur Erschließung von 19-Nor-Steroiden, die in der Steroidchemie einen gewichtigen Platz einnehmen, in den Band einzubauen. Als letzter kritisch zu würdigender Punkt ließe sich allenfalls noch diskutieren, ob eine auf 25 Seiten beschränkte Abhandlung der Instrumentalanalyse dem Leser des sonst gelungenen Werkes etwas zu bieten hat oder ob dieser Teil zugunsten der Steroide oder des fehlenden Autorenregisters hätte fallengelassen werden können.

H. Wehrli

Digitale Elektronik – Grundlagen und Praxis

Eine Einführung für Naturwissenschaftler. Von G. Durcansky. XII + 209 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1975. Broschiert, keine Preisangabe.

In allen Gebieten der Wissenschaft und der Technik wird heute die digitale Elektronik in zunehmendem Maße zur Verarbeitung und Umformung von Meßwerten sowie für Steuerungen und Regelungen eingesetzt. Auch die verschiedenen Sparten der Chemie können sich diesem Trend nicht entziehen. Obwohl Entwurf, Aufbau und Unterhalt solcher elektronischer Schaltungen im Regelfall nicht zu seinen Aufgaben gehören, muß sich der Chemiker doch mit diesem Problemkreis befassen, wenn er den Anschluß an den heutigen Stand der Technik nicht verlieren will. Insbesondere sollte er mit den grundlegenden Konzepten der digitalen Elektronik vertraut sein und die einschlägige Terminologie wenigstens soweit beherrschen, daß er im Bedarfsfall seine Probleme und Bedürfnisse dem Spezialisten ohne allzugroße Schwierigkeiten mitteilen und dessen Lösungsvorschläge verstehen und beurteilen kann. – Das vorliegende Buch erscheint hervorragend geeignet, den Anfänger in die Grundlagen der Schaltungs- und Gerätetechnik einzuführen, da beim Leser nur jene Vorkennt-

nisse vorausgesetzt werden, die heute in allen technischen Berufen zur Grundausbildung gehören. Von diesem relativ tiefen Niveau ausgehend, werden die Grundlagen der digitalen Elektronik erarbeitet, wobei die knappe, aber klare Darstellungsweise angenehm auffällt. Die ersten Kapitel sind der Darstellung digitaler Größen und ihrer Verknüpfung gewidmet. Weiter werden digitale Speicherbauelemente, diskrete Bauelemente und diskrete Schaltungen besprochen. In der zweiten Hälfte werden typische Schaltungen mit logischen Elementen, Systeme zur Kommunikation mit der Außenwelt, Übertragungsprobleme, Störquellen und Stromversorgungen behandelt. – Wer sich in das Gebiet der digitalen Elektronik einarbeiten muß, wird gerne zu diesem Buch greifen, das ihn bis zu jenem Punkt führt, an dem er den Anschluß an die weiterführende Spezialliteratur findet. Aufgrund der beachtlichen didaktischen Fähigkeiten des Autors erscheint es auch als «Feierabendlektüre» für jene geeignet, die lediglich ihre technische Allgemeinbildung verbreitern wollen. T. Clerc

Inhibitors of Nucleic Acid Synthesis

By H. Kersten and W. Kersten. *Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics*, Vol. 18. VI + 183 pages. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 68,-.

Hemmstoffe der Nukleinsäuresynthese finden Verwendung in der Medizin als antibakterielle und antivirale Therapeutika, in der Forschung als Hilfsmittel zur Aufklärung der Biosynthese der Nukleinsäuren. In den wenigsten Fällen sind die molekularen Mechanismen der Hemmwirkung bekannt. Im neuen Band dieser bekannten Reihe aktueller Monographien werden alle bislang gefundenen Hemmstoffe der Nukleinsäuresynthese in vier Gruppen eingeteilt: I. Hemmer der DNS-Synthese, II. Hemmer der RNS-Synthese mit Wirkung auf die DNS-Matrize, III. Hemmer der RNS-Synthese mit Wirkung auf die Polymerase, IV. Hemmer, welche bei den Vorstufen oder in die Regulation der Nukleinsäuresynthese eingreifen. Von jedem Hemmstoff werden folgende Eigenschaften besprochen: 1. Vorkommen, biologische und chemische Eigenschaften, 2. molekularer Wirkungsmechanismus, 3. spezielle biologische Aktivitäten. Das besondere Verdienst dieser Monographie liegt darin, daß hier zum erstenmal in detaillierter Art die Eigenschaften der Hemmstoffe der Nukleinsäurebiosynthese zusammengestellt werden, wodurch eine wichtige Voraussetzung zum Verständnis der molekularen Wirkung dieser Antibiotika geschaffen wird. Das Literaturverzeichnis ist mit etwa 900 Titeln (nachgeführt bis Ende 1972) dementsprechend umfangreich, obschon die Autoren keinen Anspruch auf Vollständigkeit der Zitate erheben. Die Auswahl der Literatur orientiert sich an der zentralen, ungelösten Frage, wie die chemische Struktur von Antibiotika die physiko-chemischen Eigenschaften von Makromolekülen so beeinflussen kann, daß biologisch bedeutsame Nukleinsäure-Protein-Wechselwirkungen spezifisch verändert werden. Auch die biologischen Wirkungen der Antibiotika-Applikation werden unter diesem Gesichtspunkt diskutiert. Die klare Gliederung des Stoffes und der sachliche Stil erleichtern das Verständnis. Schade ist, daß das Schlagwortverzeichnis nur Namen von Hemmstoffen und keine Funktionen oder methodische Begriffe enthält. A. Boschetti

Formale Kinetik

Von H. Mauser. 367 Seiten. Bertelsmann, Fachverlag, Düsseldorf 1974. Broschiert DM 78,-.

Das Buch von H. Mauser untersucht, dem Titel entsprechend rein formal, eine große Zahl von einfachen und komplexen chemischen Reaktionssystemen, die alle sorgfältig und detailliert durchgerechnet werden. Es ergibt sich daraus ein ausführliches und klares Handbuch für den Kinetiker. Es umfaßt in einem ersten Teil (105 Seiten) einfache Reaktionen, Gleichgewichtsreaktionen, Parallel- und Folgereaktionen, je verschiedener Ordnung, in Systemen mit maximal drei Elementarreaktionen und behandelt die Stationarität und Quasistationaritätsannahme. In einem zweiten Teil (84 Seiten) werden

photochemische Systeme untersucht: Berechnung der Quantenausbeuten in knapp 30 verschiedenen, komplexen Systemen und detaillierte mathematische Analyse. Auf den nachfolgenden 150 Seiten wird sodann ausführlich die Auswertung experimenteller Daten besprochen: die Bestimmung linear unabhängiger Teilreaktionen, die Bestimmung der Reaktionsordnung, die Auswertung mit den integrierten Zeitgesetzen oder anhand der Differentialgleichungen, sowohl bei direkter Konzentrationsmessung wie auch bei Messungen linear korrelierter, physikalischer Größen, wie die Extinktion und die Leitfähigkeit. Durchwegs wird kritisch auf die Schwierigkeiten solcher kinetischer Analysen hingewiesen. Dem Buch ist ein Fließschema vorangestellt, in welchem die Wechselwirkung zwischen Hypothese (Modell), Experiment und Auswertung deutlich wird. Das Schema dient gleichzeitig als Inhaltsübersicht zum Buch. – Mit der großen Zahl von schätzungsweise über 100 detailliert berechneten Reaktionssystemen hat der Autor ein sehr nützliches Werk geschaffen, das zudem sehr klar, systematisch und einheitlich geschrieben ist. Durch die weitgehende Verwendung reduzierter (dimensionsloser) Größen und deren graphischer Veranschaulichungen vermag der Praktiker Zusammenhänge rasch zu erkennen. – Schade, daß der Autor nicht die durch das SI-System definierte Größe der Reaktionslaufzahl benützt. Seine «kinetische» Reaktionslaufzahl x entspricht der nach SI definierten Reaktionslaufzahl ξ (im Buch als λ geschrieben), dividiert durch das Volumen. Im Buch ist ξ die reduzierte (dimensionslose) Reaktionslaufzahl x/a_0 (mit a_0 als Referenzkonzentration). Dieser Einwand ist nicht schwerwiegend, sind doch alle gebrauchten Größen und Einheiten in der Einleitung klar definiert. – Nachdem dieses Buch u. a. Handbuchcharakter besitzt, ist drucktechnisch zu kritisieren, daß die Titel und damit die verschiedenen Systembezeichnungen im Text untergehen und schwer auffindbar sind. Im übrigen ist aber der Satz sehr klar und, soweit feststellbar, enthalten die vielen mathematischen Ausdrücke kaum Druckfehler. – Das vorliegende Buch füllt eine ausgesprochene Lücke in der Literatur zur chemischen Kinetik und sollte als Handbuch in Griffweite jedes chemischen Kinetikers und jedes Ingenieurchemikers stehen. R. E. Bühler

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie

4., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von E. Bartholomé et al. Band 4: *Verfahrensentwicklung und Planung von Anlagen, Dokumentation*. XV + 728 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1975. Gebunden.

Band 4 stellt den Abschluß der Behandlung der Grundlagen der chemischen Technik dar: Schwergewicht liegt auf der Entwicklung großtechnischer Verfahren: dabei werden nach zwei einleitenden Kapiteln über Verfahrensentwicklung und Planung und Bau von Chemieanlagen die wichtigsten Methoden der Netzplantechnik vorgestellt (CPM, PERT und MPM). Die folgenden Kapitel sind der Regelung von Anlagen gewidmet: Regelungstechnik und Regelung verfahrenstechnischer Anlagen. Einen breiten Raum nehmen die immer wichtiger werdenden Rechenmethoden ein: 6 Kapitel behandeln die Themen Rechnen mit Digitalrechnern, Digitalrechner, Aufbau und Arbeitsweise, Prozeßrechner, Analogrechner, Erstellung von mathematischen Modellen und Regressionsanalyse. Weitere Kapitel sind Optimierung chemischer Anlagen und Dokumentation. Ein in Deutsch und Englisch gehaltenes umfangreiches Gesamtregister der Bände 1 bis 4 beschließt den Band. Wie die ersten drei Bände konnten auch für den vierten Band erstklassige Fachleute gewonnen werden. Der Stoff wird übersichtlich gegliedert in kompakter Form dargeboten. Die gewählten Beispiele sind durchaus als repräsentativ zu bezeichnen und helfen die oft komplexen Zusammenhänge zu erhellen. Einheiten und Symbole entsprechen weitgehend den Empfehlungen und Vorschriften des SI bzw. der IUPAC – Ausnahmen bestätigen auch hier die Regel (z. B. wird an Stelle von K auch noch °K und grd verwendet, Wärmeleitkoeffizienten werden unnötigerweise mit den Einheiten $\text{kJ/m}^2\text{hK}$ neben den korrekteren $\text{kJ/s m}^{-2}\text{K}$ versehen, es wird auch von «Zahlen» gesprochen, wo es sich um dimensionsbehaftete Koeffizienten handelt. Unschön ist auch die Verwendung von Ein-

heiten außerhalb des SI, wie z.B. Seite 265, wo man noch das kp findet, was dann zur Folge hat, daß die in Tabelle 13, S. 265 aufgeführten Gleichungen dimensionsfalsch sind! Leider halten sich auch nicht alle Autoren an die Symbollegende von Seite 4: so verwendet U. Wagner im Kapitel Verfahrenentwicklung für die Fläche mit konstanter Boshaftigkeit das Symbol F anstelle von A !). Gesamthaft gesehen ist auch der 4. Band eine imposante Arbeit, ein Werk, das gleichermaßen durch die gediegene äußere Aufmachung – Druck,

Papier und Einband sind von makelloser Qualität – wie auch durch seinen Inhalt besticht. Die vielen Abbildungen und Tabellen sowie die ausführlichen und bis 1973 führenden Literaturzusammenstellungen runden den Gesamteindruck ab. Der Band dürfte ganz speziell alle in der Planung von Chemieanlagen beschäftigten Chemiker und Ingenieure ansprechen, darüber hinaus aber auch vielen weiteren in der Industrie und im Handel Tätigen willkommenes Nachschlagewerk sein.

P. Jakober

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 10, 87. Jahrgang, Zweites Mai-Heft 1975: Schwefelatome als Liganden in Metall-Komplexen, H. Vahrenkamp. – D-Penicillamin – Herstellung und Eigenschaften, W. M. Weigert und Mitarbeiter.

Nr. 11, 87. Jahrgang, Erstes Juni-Heft 1975: Stabilität, Struktur und Reaktivität von ternären Cu^{2+} -Komplexen, H. Sigel. – Die Raumstruktur der Actinomycine, H. Lackner.

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, 47. Jahrgang, Mai 1975: Die Kläranlage der BASF AG in Ludwigshafen am Rhein, H. Engelhardt und Mitarbeiter. – Qualitätskontrolle von Kläranlagen-Abläufen, H.-J. Joschek und W. Koch. – Formalkinetisches Modell für den biologischen Abbau von industriellem Abwasser, H.-J. Joschek und Mitarbeiter. – Abwasserreinigung in der chemischen Industrie, Probleme und Erfahrungen, W. G. Haltrich. – Entgiftung und Aufarbeitung von Härtesalz-Rückständen, W. Müller und L. Witzke.

Nr. 11, 47. Jahrgang, Juni 1975: Intensivere Sicherheitsbetrachtungen durch methodisches Konstruieren, G. Pahl. – Überlegungen des Anlagenbauers zur Sicherheit von Anlagen und Einrichtungen bei der Berechnung, der Konstruktion und der Abnahme, G. Kremer. – Überlegungen des Überwachers zur Sicherheit von Anlagen und Einrichtungen der Chemie, K.-A. Ebert.

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. 5, 4. Jahrgang, Mai 1975: Die Abwasser- und Schlammbehandlung in der BASF-Kläranlage, Dipl.-Ing. H. Engelhardt und Mitarbeiter. – Zur Entwicklung zentraler Faulgasanlagen, Dipl.-Ing. R. Rasch. – Beispiele moderner Abwasserreinigung, Dr. W. Christ. – Belüftungsuntersuchungen zur Verbesserung der Qualität von Abwasser, Dr. L. Placzek. – Verschiedene Systeme zur Belüftung von Grund- und Oberflächenwasser, Dr. B. Mörgeli und Dipl.-Ing. J. C. Ginocchio. – Möglichkeiten zur Lösung industrieller Abwasser- und Abluftprobleme, Dipl.-Ing. E. Frank. – Direkt-potentiometrische Messung der Ionen F^- , Cl^- , CN^- , S^{2-} , NO_3^- und NH_4^+ in Gewässern und Abwässern, Dipl.-Ing. chem. F. Oehme. – Radiometrische Luftstaubmessung von Emissionen und Immissionen, A. Kosmowski.

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. 5, 99. Jahrgang, Mai 1975: Über den Mechanismus der biologischen Persistenz von halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, H.-J. Knackmuß. – Die Anwendung der Membranseparation in der Aufbereitung industrieller Abwässer, K. Stenger und Mitarbeiter. – Problematik der Hochtemperatur-Abfallbehandlung, R. Rasch. – Die Hydroformylierung mit Mangan- und Rheniumcarbonyl-Katalysatoren, B. Fell und J. Shanshool.

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, 62. Jahrgang, Mai 1975: Critical Species, Including Man, Within the Biosphere, J. Cairns, jr. – Interstellar Molecules in the Galaxy, G. Winnewisser. – Fernerkundung von Meereisdynamik und Wassertemperaturen mit Satelliten, H. Kaminski. – Ecology and Evolution of Agonistic Behavior in Stomatopods, R. L. Caldwell and H. Dingle. – Transmissionselektronenmikroskopie von gesteinsbildenden Mineralien, W. F. Müller. – Living-Polymerisation und enzymatische Polysaccharidsynthese, B. Pfannenmüller.



busag clichés

3172 Niederwangen-Bern

Tel. 031 / 55 17 55

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Zum Ablauf der Wittig-Reaktion: zyklische oder ringoffene Zwischenstufen? *

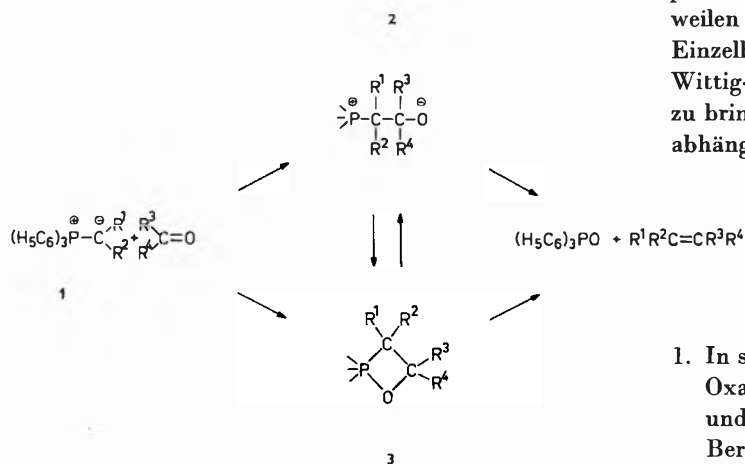
Summary

By means of low temperature phosphorus nmr-spectroscopy Wittig reaction intermediates have been studied. The cyclic (oxaphosphetane) structure of ylid/aldehyde adducts has been confirmed, though it cannot be ruled out that they are generated *via* a transient zwitterionic (betaine) intermediate. Analogous adducts derived from α -metallated phosphine oxides (PO activated olefination) as well as «betaine ylides» (SCOOPY procedure), however, clearly prefer open-chain structures, the formation of an OLi linkage acting as the driving force.

Hinsichtlich des mechanistischen Schaltplanes der Wittig-Reaktion hatte sich, nach anfänglicher Unsicherheit¹, längst eine einhellige Meinung durchgesetzt: die Vereinigung eines Phosphor-Ylids **1** mit einer Carbonyl-

Komponente liefere vorab einmal ein β -Phosphonioalkoholat-Zwitterion **2** («Phosphor-Betain»). Nach dieser ersten Etappe werde dann ein Zwischenhalt eingelegt, und es bedürfe verschärfter Reaktionsbedingungen, um den Kurzschluß der Ladungen und die Ausbildung des Oxaphosphetan-Vierlings **3** zu erzwingen. Dieser wiederum zerfalle sogleich weiter zu den Endprodukten Phosphinoxid und Olefin.

Vedejs et al.² haben das Problem neu aufgerollt. Sie haben mittels magnetischer Phosphorresonanzspektroskopie einige Addukte aus Triphenylphosphonio-äthylid (Äthyliden-triphenyl-phosphoran) und Carbonyl-Verbindungen beobachten und ihnen eindeutig Oxaphosphetan-Struktur zuordnen können. Offen blieb einstweilen die Frage nach der Allgemeingültigkeit dieser Einzelbefunde. Außerdem galt es, die Stereochemie der Wittig-Reaktion^{3,4} mit der neuen Sachlage in Einklang zu bringen. Systematische Untersuchungen, die wir unabhängig begonnen haben, mögen zur Klärung beitragen.



* Diese Arbeit wurde im Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg begonnen und nach längerer Unterbrechung in Lausanne fortgeführt. Für finanzielle Unterstützung sorgten in verdankenswerter Weise die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn/Bad Godesberg, und der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern (Projekte 2.456.71 und 2.0530.73). Einen besonderen Beitrag leistete die Alexander-von-Humboldt-Stiftung, Bonn/Bad Godesberg, durch die Gewährung eines Stipendiums an A. P. (Mitglied des Instituts für organische Chemie und Biochemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, CSSR) in den Jahren 1969 und 1970.

Eingang des Manuskriptes bei der Redaktion: 18. Juni 1975.

1. In salzfreiem Medium lassen sich bei -78° stets nur Oxaphosphetane (δ_{31P} im Bereich -50 bis -70 ppm) und niemals Betaine (Resonanzsignale erwartet⁵ im Bereich $+10$ bis $+30$ ppm) erkennen. Diese Feststellung betrifft auch das Anfangsglied der Reihe, das Addukt aus Triphenylphosphoniomethylid und Formaldehyd^{6,7} (**3**; $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$: $\delta_{31P} = -60$ ppm⁸).
2. Manchmal bleibt der Oxaphosphetan-Ring (**3**) auch in Gegenwart löslicher Lithium-Salze erhalten; insbesondere wenn – in Tetrahydrofuran etwa – für gute Solvataion des Metalls gesorgt wird (Beispiel: $LiJ + 3$; $R^1, R^2 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5$, $R^4 = H$: $\delta_{31P} = -52$ ppm). In der Mehrzahl der Fälle (insbesondere in Diäthyläther) sind jedoch Addukte mit geöffnetem Ring begünstigt. Wir formulieren ihre Struktur gemäß (4), um ihrer Schwerlöslichkeit sowie dem Salzeinfluß auf Geschwindigkeit^{9,10} und Stereo-

selektivität¹⁰ der Olefin-Bildung Rechnung zu tragen.

Die faßbaren Zwischenstufen der Horner-Variante sind ausnahmslos Derivate des tetrakoordinierten Phosphors (etwa **5**: $\delta_{31P} = +36$ ppm).



Bei Behandlung mit Organolithium-Reagenzien werden aus **3** zunächst α -metallierte Oxaphosphetane (etwa **6**: $\delta_{31P} = -54$ ppm) erhalten, die sich jedoch bei -78° langsam, bei -20° rasch in Triphenylphosphonio- β -lithiumoxyalkylide («Betain-ylide», etwa **7**: $\delta_{31P} = +12$ ppm) umwandeln.



3. Wie auch immer die Oxaphosphetane (**3**) im einzelnen entstehen mögen: laut Hammett-Reaktionskonstante ρ (+1,1; vgl. Abb. 1) ist der dorthin führende Übergangszustand noch recht polar¹¹, und dem Ylid fällt die Rolle eines Nucleophils zu.

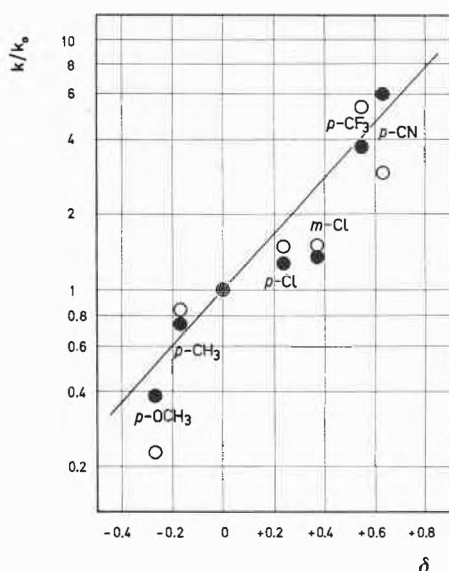


Abb. 1. Geschwindigkeiten der Addukt-Bildung aus Ylid **1a** ($R^1 = R^2 = H$; helle Kreise) und **1b** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$; dunkle Kreise) mit substituierten Benzaldehyden (*p*-Anisaldehyd, *p*-Tolylaldehyd, Benzaldehyd, *m*- und *p*-Chlorbenzaldehyd sowie *p*-Cyanbenzaldehyd und *p*-Trifluormethylbenzaldehyd), angetragen gegen die Substituentenkonstanten σ

Man braucht somit nicht zur Senkrechtlüberlappung (« $2_a + 2_s$ ») Zuflucht zu nehmen², wenn man mit den für perizyklische Reaktionen aufgestellten Symmetrieregeln ins reine kommen will. Statt dessen könnte man nun annehmen, dem Oxaphosphetan (**3**) sei obligatorisch eine Betain-Zwischenstufe (**2**), die auch bei -100° rasch durchlaufen werde, vorgelegt¹², oder aber es dürften sich die Reaktanden dank Konfigurationswechselwirkung¹³ unmittelbar und trotzdem in bequemster Annäherung (« $2_s + 2_s$ ») zum Vierring vereinigen. Zu einem noch einfacheren Ausweg führt die Überlegung, man habe es mit einer nichtperizyklischen, polaren *syn*-Addition der Gruppen P^\oplus und C^\ominus zu tun, sofern sich das Ylid nur in vollständig $d_\pi p_\pi$ -entkoppelter, zwitterionischer Form anlagert.

References

- G. Wittig, H. D. Weigmann und M. Schlosser, *Chem. Ber.* **94**, (1961) 676, insbesondere 680; G. Wittig und A. Haag, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1535, insbesondere 1537.
- E. Vedejs und K. A. J. Snoble, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** (1973) 5778; sowie persönliche Mitteilung.
- M. Schlosser, *Topics in Stereochemistry* **5** (1970) 1.
- A. S. Arora und I. Ugi, in Houben/Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (Herausgeber: E. Müller), Band 5/1b, S. 872-93, Verlag Thieme, Stuttgart 1972.
- M. Schlosser, T. Kadibelban und G. Steinhoff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **743** (1971) 25.
- M. Schlosser und D. Coffinet, *Synthesis* **1971**, 380.
- Das gleiche Zwischenprodukt entstand bei der Einwirkung von Kaliumhydrid in Gegenwart geringer Mengen Menthol (als K-Überträger!) auf β -Hydroxyäthyl-triphenyl-phosphonium-bromid bei -78° .
- Bruker 90-HX, 2000 Durchläufe, Triphenylphosphin als innerer Standard. Chemische Verschiebungen durch Hinzuzählen von -6 ppm, umgerechnet auf 65prozentige H_3PO_4 als Nullmarke; entgegen unseren früheren Gepflogenheiten⁵ betrachten wir jetzt chemische Verschiebungen nach geringerem Feld als positiv und nach höherem Feld als negativ.
- M. Schlosser und K. F. Christmann, *Angew. Chem.* **76** (1964) 683; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* **3** (1964) 636.
- M. Schlosser und K. F. Christmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **708** (1967) 1.
- Wäre die anfängliche positive Partialladung des Carbonyl-Kohlenstoffs im Übergangszustand vollständig gelöscht, dürfte man eine Reaktionskonstante ρ nahe bei $+3,0$ erwarten (vgl. z. B. P. Geneste, G. Lamaty und J. P. Roque, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **91** [1972] 188).
- Wegen bindungsgekoppelter («through-bond») Wechselwirkungen müßten freilich noch zusätzliche Randbedingungen erfüllt sein. Wir verdanken Professor R. Huisgen, München, eine genaue Durchleuchtung dieses Sachverhaltes.
- N. D. Epiotis, *Angew. Chem.* **86** (1974) 825; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* **13** (1974) 751.

Manfred Schlosser**, Alois Piskala, Claudio Tarchini und Huynh Ba Tuong

Institut de Chimie Organique de l'Université
rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

** Autor, an den Korrespondenz zu richten ist.

Helicenes: The Photochemical Ring-Closure of Polymer-Supported 1,2-Diarylethylenes: Hexahelicene- and benzo [c] phenanthrene-2-carbaldehyde*

Summary

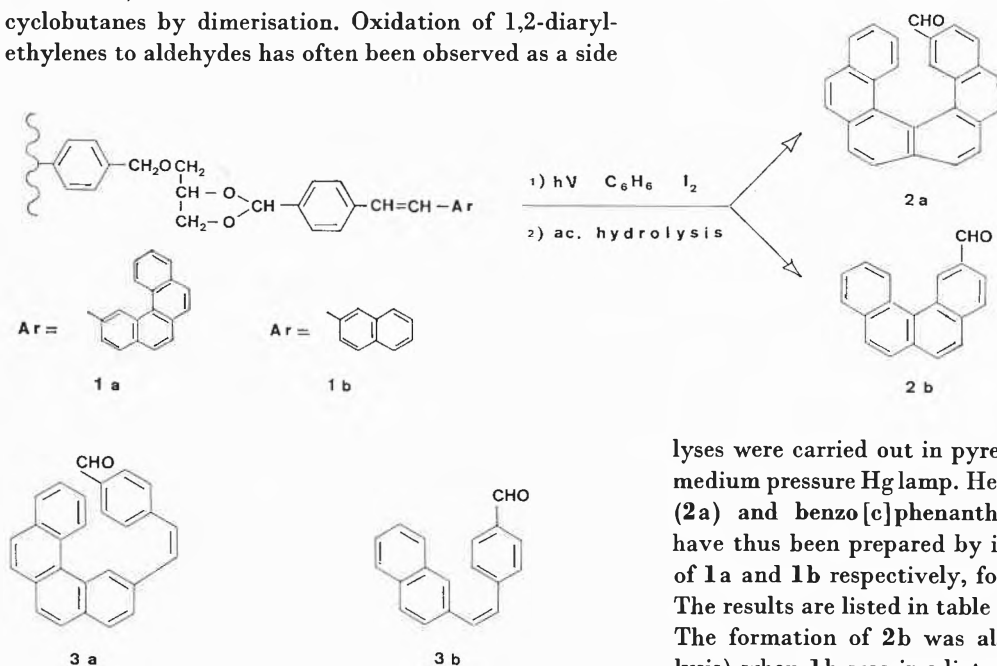
Photolysis of a suspension ($C_6H_6; I_2$) of 1-(4-formylphenyl)-2-(2-benzo [c]phenanthryl)ethylene and 1-(4-formylphenyl)-2-(2-naphthyl)ethylene anchored on a styrene-divinylbenzene copolymer (**1a** and **1b**), followed by hydrolysis, yielded hexahelicene-2-carbaldehyde (**2a**) and benzo [c]phenanthrene-2-carbaldehyde (**2b**) respectively. The photochemical ring-closure leading to **2b** was also observed when the substituted polymer **1b** was irradiated in the absence of a solvent.

The helicenes¹ and lower benzologues can be prepared in good to excellent yields by the photochemical ring-closure of appropriate 1,2-diarylethylenes and bis(arylvinyl)arenes. The reaction is carried out in dilute solution (< 0.01 M) in the presence of a catalytic amount of iodine. A low concentration of the product to be cyclised is essential, to avoid the formation of tetrasubstituted cyclobutanes by dimerisation. Oxidation of 1,2-diarylethylenes to aldehydes has often been observed as a side

reaction. But in a few cases, the photocyclisations susceptible to lead to the helicenes, show a relatively high regioselectivity. Asymmetric photosyntheses of helicenes induced either by a chiral substituent or by circularly polarized light, have been reported.

The many problems raised by the photosynthesis of the helicenes led us to attempt to carry out these reactions on polymer supports.

A preliminary investigation has indeed shown that the cyclisation takes place by irradiation of a well stirred suspension of the anchored 1,2-diarylethylene in benzene, containing a small amount of iodine. The photo-



lyses were carried out in pyrex, using a Hanovia 450 W medium pressure Hg lamp. Hexahelicene-2-carbaldehyde (**2a**) and benzo [c]phenanthrene-2-carbaldehyde (**2b**) have thus been prepared by irradiation of a suspension of **1a** and **1b** respectively, followed by acid hydrolysis. The results are listed in table 1.

The formation of **2b** was also observed (after hydrolysis) when **1b** was irradiated as a dry powder, i.e., in the absence of a solvent.

Table 1

Polymer-supported 1,2-diarylethylenes: photolyses in suspension				1,2-Diarylethylenecarbaldehydes: photolyses in homogeneous solution		
Substituted polymer	Time of irradiation ^a	Time of hydrolysis ^b	% Overall yield ^c	Starting material ^d	% Overall yield ^c	% yield of the photocyclisation
1a	4 h	60 h	5 (2a)	3a	14 (2a)	57 (2a)
1b	4 h	60 h	24 (2b)	3b	13 (2b)	61 (2b)

^a **1a** 0.47 g; **1b** 0.37 g. Suspensions in C_6H_6 (800 ml) containing a trace of I_2 .

^b Refluxing in a mixture of 1 N HCl, MeOH and C_6H_6 (1 : 1 : 10).

^c Calculated for the sequence: chloromethylated polymer → **2a** or **2b**. Polymer: «Fluka» chloromethylated Merrifield copolymer styrene-2% divinylbenzene containing 0.7 milliequivalents of Cl per g.

^d Solutions in C_6H_{12} containing a trace of I_2 . **3a** 0,035 g, C_6H_{12} 750 ml, 1 h 15' irradiation; **3b** 0,033 g, C_6H_{12} 550 ml, 1 h 30' irradiation.

* Preliminary Communication. Received July 7, 1975.

The procedure described by Leznoff and coll.² was used, with small experimental modifications, to prepare the required anchored 1,2-diarylethylenes.

For comparison purposes, the 1,2-diarylethylene-4'-carbaldehydes were isolated by hydrolysis of 1a and 1b and photolysed in homogeneous solution (C₆H₁₂; I₂). The photocyclisation of stilbenecarbaldehydes has been reported recently by Leznoff and coll.^{2b,3}

The final products were purified by column chromatography (Silica-gel; C₆H₆) and characterised by their n.m.r. and mass spectra.

The experimental conditions used for the synthesis and the photocyclisation of the polymer-supported 1,2-diarylethylenes have not been optimised yet. However, encouraged by the preliminary results reported above, we now plan to study in detail the different problems raised in this communication.

Acknowledgements

The financial support of the «Fonds de la Recherche Fondamentale Collective» is gratefully acknowledged. One of us (M.G.) is indebted

to the «Administration Générale de la Coopération au Développement (A.G.C.D.)» for the award of a fellowship.

References

- 1 See, e.g., R.H.Martin, *Angew. Chem. (Internat.Ed.)* 13 (1974) 649, and references therein.
- 2 a) C.C.Leznoff and J.Y.Wong, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 3756;
b) J.Y.Wong, C.C.Leznoff and C.C.Manning, *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 13 (1974) 666.
- 3 C.Manning and C.C.Leznoff, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 805.

Jean-Marie Vanest, Mohamed Gorsane,
Valery Libert, Jacques Pecher and
Richard H.Martin *

Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences
Université Libre de Bruxelles
50, avenue F.-D.-Roosevelt
B-1050 Bruxelles, Belgium

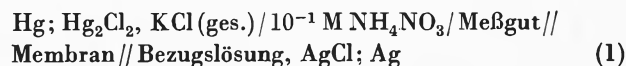
* Author to whom enquiries should be addressed.

Enantiomere-selektives Verhalten in Membranen eines chiralen, elektrisch neutralen Ionophors *

Summary

A chiral, electrically neutral carrier is shown to possess enantiomer-selective properties in complexation with α -phenylethyl ammonium ions. As measured in e.m.f. and transport experiments, the selectivity for one enantiomer over the other amounts to 8%.

Unter gewissen Voraussetzungen^{1,2} ist die Ionenselektivität von Flüssigmembranen, die aus einem elektrisch neutralen Liganden (Ionophor, Carrier) in einer in Wasser schwer löslichen organischen Phase bestehen, durch die Komplexbildung des Ionophors mit den Ionen gegeben. So läßt sich die EMK der Meßkette



für den Spezialfall der Anwesenheit von zwei einwertigen Kationen X und Y im Meßgut wie folgt beschreiben:

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_X + \frac{K_{YT}}{K_{XT}} a_Y \right), \quad (2)$$

wobei: EMK: Potentialdifferenz der Meßkette (1)
E₀: konstant angenommenes Bezugspotential
a_X, a_Y: Aktivitäten der Ionen X und Y im Meßgut
RT/F: Nernst-Faktor
K_{XT} K_{YT}: Komplexbildungskonstanten der Ionen X und Y mit dem Ionophoren T im Meßgut

* Eingegangen am 11. Juli 1975.

Bei der Verwendung eines chiralen Ionophoren L und enantiomeren Ionen F und \bar{F} im Meßgut sind grundsätzlich diastereomere Komplexe FL und $\bar{F}L$ mit $K_{FL} \neq K_{\bar{F}L}$ zu erwarten. Wird das Meßgut mit einer bestimmten Aktivität a_F durch ein solches des enantiomeren Ions gleicher Aktivität a \bar{F} ersetzt, so ist eine EMK-Änderung $\Delta \text{EMK} = \text{EMK}_F - \text{EMK}_{\bar{F}}$ zu erwarten:

$$\Delta \text{EMK} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{FL}}{K_{\bar{F}L}} \right). \quad (3)$$

Obwohl verschiedentlich elektrisch neutrale, chirale Liganden hergestellt wurden^{3,4,5}, die zum Teil ausgeprägte Enantiomere-selektivität in Verteilungssystemen aufweisen³, konnte bisher beim Einsatz solcher Ionophore in Membranen kein enantiomere-selektives elektromotorisches Verhalten nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den auf Verteilungssystemen beruhenden passiven Transporten⁶ berichten wir hier über enantiomere-selektive Ionentransporte, die durch elektrische Potentialdifferenzen an Membranen hervorgerufen werden. In Anlehnung an Arbeiten von A. von Rechenberg⁵ wurde der in Abb. 1 wiedergegebene Ligand hergestellt (vgl. 7).

Mit PVC-Membranen der Dicke 0,1 mm (33,0 Gewichts-% PVC hochmolekular, 66,1 Gewichts-% o-Nitrophenyl-octyläther, 0,5 Gewichts-% Ligand, 0,4 Gewichts-% Natriumtetraphenylborat), die entsprechend früheren

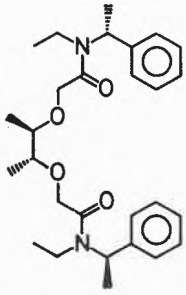


Abb. 1
Enantiomerelektiver Ionophor
Die vier Chiralitätszentren besitzen
die absolute Konfiguration R;
der Ligand besitzt die Symmetrie C_2

Angaben hergestellt wurden und zur Messung gelangten⁸, sind mit α -Phenyläthylammoniumionen im Meßgut an der Meßkette (1) die in Tabelle 1 aufgeführten EMK-Werte ermittelt worden.

Tabelle 1. Mit Meßkette (1) gemessene Potentialdifferenzen in mV. Meßgut: 10^{-1} , 10^{-2} und 10^{-3} M (R)-, (S)- und (RS)- α -Phenyläthylammoniumchlorid in Kaliumacetat/Essigsäure-Puffer (pH = 4,4; 25 °C)

	Analytische Konzentration an α -Phenyläthylammoniumchlorid			Steilheit der Elektrodenfunktion (mV) 10^{-3} M \rightarrow 10^{-2} M
	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	
(R)	157,1	94,9	39,9	55,0
(S)	154,6	92,7	37,7	55,0
(RS)	155,8	93,8	38,7	55,1
Δ EMK (mV)	$2,5 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	Vertrauensgrenzen: 95%
$K_{FL}/K_{\bar{FL}}$	$1,10 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	

Aus der letzten Kolonne dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Meßkette entsprechend Gl. (2) auf α -Phenyläthylammoniumionen anspricht. Für eine Zunahme der Konzentration um einen Faktor 10 wird eine um rund 55 mV positivere EMK gemessen, was in befriedigender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 59,2 mV für eine Aktivitätszunahme um eine Größenordnung steht. Für das (R)-Enantiomere wird durchschnittlich eine um $2,27 \pm 0,07$ mV (Vertrauensgrenze: 95%) positivere EMK gemessen. Dies entspricht einer Bevorzugung $K_{FL}/K_{\bar{FL}}$ von $1,092 \pm 0,003$ (F: R; \bar{F} : S; Vertrauensgrenze: 95%).

Auf Grund dieser Bevorzugung des (R)-Enantiomeren durch den Ionophoren ist beim Anlegen einer Potentialdifferenz an die untersuchte Membran eine bevorzugter elektrodialytischer Transport desselben Enantiomeren zu erwarten (vgl. dazu⁹).

Der eindeutige Nachweis einer Enantiomerelektivität durch Messung der optischen Aktivität wäre nicht einfach. Wir haben deshalb das eine reine Enantiomere des α -Phenyläthylamins mit ^3H und das andere mit ^{14}C markiert. Das Verhältnis der Enantiomeren wurde dann

durch Bestimmung des Verhältnisses $^3\text{H}/^{14}\text{C}$ ermittelt. Um das Ergebnis zu sichern, wurden die Versuche einerseits mit dem ^3H -(R), ^{14}C -(S)- und andererseits mit dem ^{14}C -(R), ^3H -(S)-Enantiomeren-Paar durchgeführt (vgl. Tabelle 2). Durch diese Arbeitsmethodik, welche die Messung des optischen Drehungsvermögens zu umgehen erlaubt, ist es möglich, die Chiralitätsunterschiede mit kleinen Mengen nachzuweisen und genau zu bestimmen (vgl. auch¹⁰).

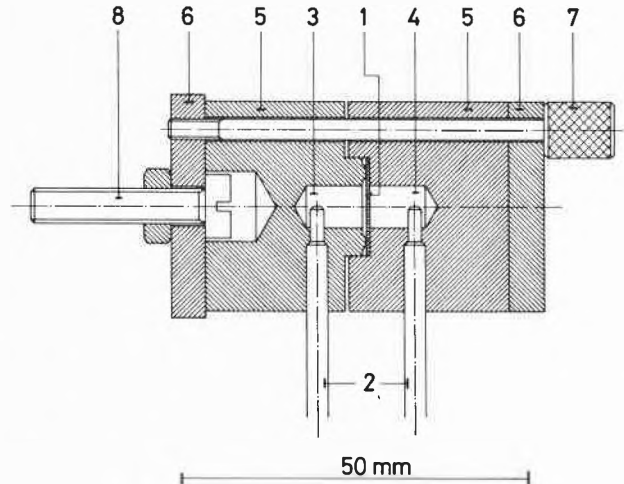


Abb. 2. Elektrodialysezelle

- 1: Membran
- 2: Elektroden: Ag/AgCl
Angelegte Spannung: 1 bis 2 Volt
Durchschnittliche Stromstärke: $1,5 \mu\text{A}$
Transportdauer: etwa 1 Stunde
- 3: Kathodenkammer: Halbkammervolumen: $230 \mu\text{l}$
 $200 \mu\text{l}$ 10^{-3} M racemisches Gemisch, inaktiv
- 4: Anodenkammer: Halbkammervolumen: $230 \mu\text{l}$
 $200 \mu\text{l}$ 10^{-3} M racemisches Gemisch, radioaktiv
Spezifisch meßbare Aktivitäten von α -Phenyläthylammoniumchlorid:
 ^{14}C -(R): $9,4 \cdot 10^{10}$ ipm/Mol
 ^{14}C -(S): $9,4 \cdot 10^{10}$ ipm/Mol
 ^3H -(R): $7,1 \cdot 10^{10}$ ipm/Mol
 ^3H -(S): $10,8 \cdot 10^{10}$ ipm/Mol
Scintillator: Butyl-PBD (Giba-Geigy AG, Basel)
Flüssig-Scintillator-Spektrometer: Mark I (Nuclear Chicago)
- 5: Zellenblock (Teflon)
- 6: Zellenhalterung
- 7: Schrauben zur Zellenabdichtung (4 Stück)
- 8: Befestigung an Schüttelvorrichtung [Durchmischung in den beiden Kammern durch Schütteln der Zelle (etwa 5 Hz)]

Für die elektrodialytischen Versuche ist die in Abb. 2 dargestellte Anordnung verwendet worden. Durch ^3H - und ^{14}C -Markierung der Enantiomeren (vgl. Tabelle 2) ließ sich der enantiomerelektive Transport verfolgen. In guter Übereinstimmung mit den EMK-Messungen (vgl. Tabelle 1) ergibt sich eine Bevorzugung $K_{FL}/K_{\bar{FL}}$ von $1,07 \pm 0,013$ (F: R; \bar{F} : S; Vertrauensgrenze: 95%).

Erwartungsgemäß ist beim Überprüfen der Transportselektivität mit einem achiralen Ionophoren T (Ligand I in ⁹) ein Wert $K_{FT}/K_{\overline{FT}}$ von $1,01 \pm 0,02$ (Vertrauensgrenze: 95 %) gefunden worden.

Tabelle 2. Resultate der elektrodialytischen Transportversuche mit doppelt indizierten racemischen Gemischen von α -Phenyläthylammoniumchlorid. Vertrauensgrenzen für alle Werte: 95 %

Markierung des racemischen Gemisches	Verhältnis ³ H/ ¹⁴ C des racemischen Gemisches vor dem Transport	der transportierten Ionen	$K_{FL}/K_{\overline{FL}}$
(R): ¹⁴ C (S): ³ H	$1,151 \pm 0,009$	$1,078 \pm 0,012$	$1,067 \pm 0,015$
(R): ³ H (S): ¹⁴ C	$0,747 \pm 0,006$	$0,799 \pm 0,018$	$1,070 \pm 0,026$

Gewichteter Mittelwert für $K_{FL}/K_{\overline{FL}}$: $1,068 \pm 0,013$

Die vorliegenden Daten zeigen, daß durch den Einbau von chiralen Ionophoren in geeignete Membrane ein enantiomerenselektives elektromotorisches Verhalten sowie eine Anreicherung eines Enantiomeren durch Membrantransporte erreicht werden kann, wie dies vor einiger Zeit vorgeschlagen wurde¹¹.

Die vorliegende Arbeit ist durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.1070.74) unterstützt worden. Z. C. dankt für ein Stipendium im Rahmen des S. E. A.

Literatur

- 1 G. Eisenman in R. A. Durst (Ed.), *Ion-Selective Electrodes*, NBS Special Publication 314, Washington 1969.
- 2 W. Simon, W. E. Morf und P. Ch. Meier, *Structure and Bonding*, Vol. 16, Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1973.
- 3 R. C. Helgeson, K. Koga, J. M. Timko und D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 3021; L. R. Sousa, D. H. Hoffman, L. Kaplan und D. J. Cram, *ibid.* 96 (1974) 7100; G. Dotsevi, Y. Sogah und D. J. Cram, *ibid.* 97 (1975) 1259.
- 4 B. Dietrich, Thèse, Université Louis-Pasteur, Strasbourg 1973.
- 5 A. von Rechenberg, Dissertation ETH Zürich, Nr. 5326 (1974).
- 6 M. Newcomb, R. C. Helgeson und D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 7367.
- 7 D. Ammann, R. Bissig, M. Guggi, E. Pretsch, W. Simon, I. I. Borowitz und L. Weiß, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) im Druck.
- 8 D. Ammann, E. Pretsch und W. Simon, *Analytical Letters* 7 (1) (1974) 23. G. J. Moody, R. B. Oke, J. D. R. Thomas, *Analyst* 95 (1970) 910.
- 9 P. Wuhmann, A. P. Thoma und W. Simon, *Chimia* 27 (1973) 637.
- 10 W. A. Bonner, P. R. Kavasmanek, F. S. Martin und J. J. Flores, *Science* 186 (1974) 143.
- 11 E. Pretsch, D. Ammann und W. Simon, *Research/Development*, 25(3) (1974) 20; W. Simon, *Eastern Analytical Symposium*, New York, November 18–20, 1970; Abstracts, p. 23.

Andrew P. Thoma, Zvezdana Cimerman*, Ulla Fiedler**, Davor Bedeković, Marc Guggi, Pierre Jordan, Kurt May, Ernő Pretsch, Vladimir Prelog und Wilhelm Simon***

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8006 Zürich

* Institut za Medicinska Istraživanja, Moše Pijade 158, Zagreb, Jugoslawien.

** Adv. f. Analytisk Kemi, Kemicentrum, Lund 7, Schweden.

*** Autor, an den Korrespondenz zu richten ist.

Stability of Gold(I) Complexes with Triphenyl Derivatives of Group V Elements and with Dimethylchalconides*

Summary

Formation constants of AuClL and AuBrL complexes have been obtained by potentiometric titrations of Au(MeCN)₂⁺ in acetonitrile at -20 °C (L = PPh₃, AsPh₃, SbPh₃, PPh₂Me, PPhMe₂, Me₂S, Me₂Se, Me₂Te, MeNC, ArNC). Au⁺ behaves as a typical class B metal. A general linear relation between log K's of corresponding AuXL complexes suggesting that AuBr discriminates better than AuCl between soft ligands, breaks down when considering each family of ligands. Au(diolefin)₂⁺ complexes are not sufficiently more stable than Au(MeCN)₂⁺ to be isolated, however they may be obtained in the solid state by treating a solution of Et₄NAuCl₂ in acetone by AgClO₄ in the presence of excess diolefin.

Dismutation of Au(I) into Au(III) and Au(0) severely restricts the scope of its aqueous chemistry. Stable Au⁺ species were however obtained in acetonitrile^{1,2}. Sawyer et al.² have measured the stability constants of several anionic complexes and of Au(NH₃)₂⁺ and Au(py)₂⁺.

* Received July 15, 1975.

The formation constants of the chlorocomplexes in acetonitrile³ and in dimethylsulfoxide⁴ have also been reported. In a previous communication dealing with the redox reaction between Au(III) and triphenyl derivatives of group V elements, we reported the formation constants of several AuL₂⁺ complexes⁵. We have extended these measurements to equilibria of the type



where L is a neutral ligand (PPh₃, AsPh₃, SbPh₃, PPh₂Me, PPhMe₂, Me₂S, Me₂Se, Me₂Te, MeNC, ArNC) and X is Cl or Br.

A solution of [Au(MeCN)₂]⁺ClO₄⁻ in acetonitrile at -20 °C was titrated under nitrogen up to the first equivalence point by Et₄NX, then the potentiometric titration was continued with L (Figure 1).

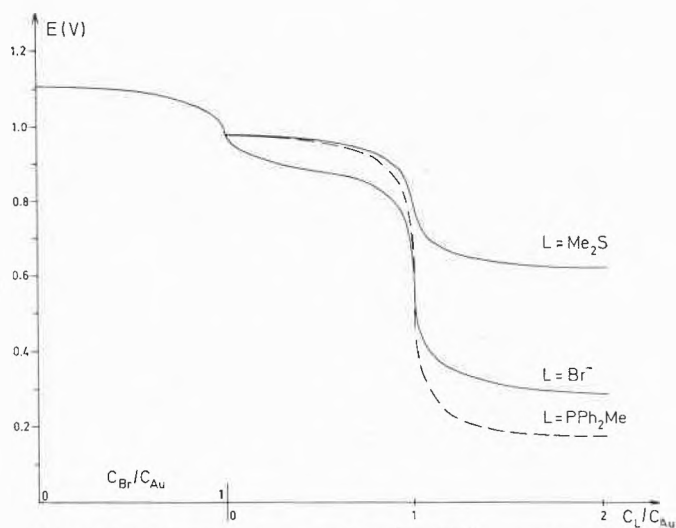


Fig. 1. Potentiometric titration of $\text{Au}(\text{MeCN})_2^+$ in acetonitrile at -20°C by Bu_4NBr , and "mixed" titrations by Br^- followed by L (PPh_2Me or Me_2S)

The indicating gold electrode obeyed Nernst's law ($E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = +1.282\text{V vs. SCE}$). The constants $K_1 = [\text{AuX}]/[\text{Au}][\text{X}]$ and $K_2 = [\text{AuXL}]/[\text{AuX}][\text{L}]$ were calculated by using the equation $E = E^0 + 0.053 \log c_{\text{Au}} / (1 + [\text{X}]K_1 + [\text{X}][\text{L}]K_1K_2)$ and the following approximations: 1) before the first equivalence point, AuX is the main complex in solution; 2) between the first and second equivalence point, one has a mixture of AuX and AuXL ; 3) after the second equivalence point, AuXL is the main species of Au (I).

The stoichiometry of the complexes was deduced from the abscissa of the drop in potential of the titration curves and AuXL was isolated in the solid state from more concentrated solutions in several cases (PPh_3 , AsPh_3 , SbPh_3 , MeNC , Me_2S). No corrections for ion pairing were necessary as eq. 1 involves non ionic species.

Table 1. Stability constants of gold(I) complexes in acetonitrile at -20°C

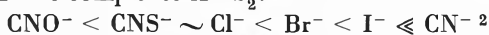
L	AuClL K_2^a	AuBrL K_2	AuL_2 β_2
Cl^-	$3.8 \cdot 10^7$		$2.0 \cdot 10^{19}$
Br^-		$2.0 \cdot 10^9$	$1.6 \cdot 10^{22}$
MeNC	$5.3 \cdot 10^{14}$	$4.2 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{22}$
$1,3\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}^d$	$1.1 \cdot 10^{13}$	$1.4 \cdot 10^{12}$	$9.9 \cdot 10^{18}$
PPh_3	$1.3 \cdot 10^{14}$	$5.6 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{22}$
PPh_2Me	$4.9 \cdot 10^{15}$	$2.1 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^{24}$
PPhMe_2	$5.4 \cdot 10^{16}$	$2.2 \cdot 10^{16}$	$1.8 \cdot 10^{26}$
NPh_3	$< 10^3$	$< 10^3$	$< 10^3$
AsPh_3	$1.1 \cdot 10^{13}$	$4.1 \cdot 10^{12}$	
SbPh_3	$8.3 \cdot 10^{12}$	$5.8 \cdot 10^{11}$	c
Me_2S	$8.7 \cdot 10^8$	$2.1 \cdot 10^7$	
Me_2Se	$6.1 \cdot 10^{10}$	$1.2 \cdot 10^9$	c
Me_2Te		$7.6 \cdot 10^{12}$	c
Cod^b	$< 10^3$	$< 10^3$	$< 10^3$

^a Relative error: 3 to 10%. ^b 1,5-cyclooctadiene. ^c reduction to metallic gold occurs. ^d ArNC in text.

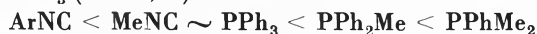
In the case of PPh_3 , Muetterties et al.⁶ have identified the complex $\text{Au}(\text{PPh}_3)_3^+$ in dichloromethane at -80°C . However in acetonitrile and for ratios $2 < \text{L}/\text{Au} < 3$, 3-coordinated species seem to be present in negligible amounts compared to AuL_2^+ in the case of PPh_3 , PPh_2Me and PPhMe_2 .

The results are summarized in Table 1 ($\beta_2 = [\text{AuL}_2]/[\text{Au}][\text{L}]^2$) were obtained by direct titration of Au^+ by L . The following stability sequences are obtained by collecting all the results available to date:

anionic complexes AuX_2^- :

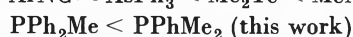
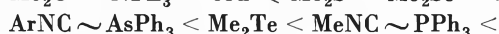


cationic complexes AuL_2^+ :



(this work)

neutral complexes AuXL :



They are typical of a class B metal: the complexes are more stable when the nature of the donor atom of the ligand varies in the orders $\text{N} < \text{P}$ and $\text{O} < \text{S}$; π -ligands as CN^- and MeNC are high in the series. For the three tertiary phosphines reported, the stability increases with the basicity of the substituents.

Jørgensen and Pouradier found a linear relation between $\log \beta_2(\text{AuX}_2^-)$ and $\log \beta_2(\text{AgX}_2^-)$ in aqueous solution⁷. A similar correlation may be found by plotting

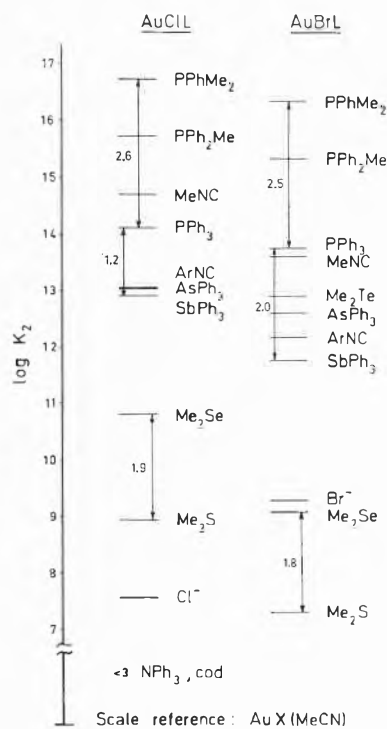


Fig. 2. Stability constants $K_2 = [\text{AuXL}]/[\text{AuX}][\text{L}]$ in acetonitrile at -20°C

$\log K_2(\text{AuBrL})$ vs. $\log K_2(\text{AuClL})$. The function is linear: $\log K_2(\text{AuBrL}) = -3.3 + (1.2 \pm 0.1) \log K_2(\text{AuClL})$ (the correlation factor is 0.99).

The slope of this linear relation suggests that AuBr discriminates more than AuCl between the 9 soft ligands reported. However this relation breaks down when considering each family of ligands (Figure 2). Indeed if $\Delta \log K_2$ is greater for AuBrL in the case of MPh_3 ($M = \text{P, As, Sb}$), it is about equal to $\Delta \log K_2(\text{AuClL})$ for the different phosphines and for $\text{Me}_2\text{S}-\text{Me}_2\text{Se}$.

Unfortunately equilibrium 1 is not shifted enough to the right in acetonitrile to isolate AuCl (diolefin) or $[\text{Au}(\text{diolefin})_2]\text{X}$. However we could isolate the cationic complex $[\text{Au}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$ by reacting $\text{Et}_4\text{NAuCl}_2$ or $\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{cod})^9$ in acetone with excess cycloocta-1,5-diene in the presence of AgClO_4 .

Experimental

The titrations were performed in acetonitrile under nitrogen at $-20.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ and $\mu = 0.05$ (Et_4NClO_4) using a Metrohm E388 compensator and the cell $\text{Au}/[\text{Au}(\text{MeCN})_2]\text{ClO}_4 \sim 10^{-3}\text{M} + \text{Et}_4\text{NCl}$ or Et_4NBr (1:1) + L + Et_4NClO_4 0.05 M/ Et_4NClO_4 0.05 M/ KClO_4 , $\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$. The reference electrode was built with the aid of Bravo's and Iwamoto's data⁸. Pure Au(I) solutions were obtained by dissolving $[\text{Au}(\text{MeCN})_2]\text{ClO}_4$ ¹ in acetonitrile or by anodic oxidation of a gold foil (McKee-Pedersen constant potential coulometer). The validity of the different approximations used for calculating K_2 is

justified by the constancy of the potentials: For example in fig. 1 ($L = \text{Br}^-$), $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0$ calculated is constant for $c_{\text{Br}^-}/c_{\text{Au}} < 1$, $0.053 \log K_2/K_1 = \text{constant}$ for $1 < c_{\text{Br}^-}/c_{\text{Au}} < 2$, $0.053 \log K_1/K_2 = \text{constant}$ for $c_{\text{Br}^-}/c_{\text{Au}} > 2$.

We acknowledge the generous support of the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique through grant 2.829.73. R.R. thanks the Société Académique Vaudoise for financial support during his stay at the University of Venice.

References

- 1 Von G. Bergerhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327 (1964) 139.
- 2 A. D. Goolsby and D. T. Sawyer, *Anal. Chem.* 40 (1968) 1978.
- 3 O. Bravo and R. T. Iwamoto, *Inorg. Chim. Acta* 3 (1969) 663.
- 4 T. E. Suarez, R. T. Iwamoto and J. Kleinberg, *Inorg. Chim. Acta* 7 (1973) 458.
- 5 R. Roulet, Nguyen Quang Lan, W. R. Mason and G. P. Fenske Jr., *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2405.
- 6 E. L. Muetterties and C. W. Aleganti, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 4114.
- 7 C. K. Jørgensen and J. Pouradier, *J. Chim. Physique* 67 (1970) 124.
- 8 O. Bravo and R. T. Iwamoto, *J. Electroanal. Chem.* 23 (1969) 419.
- 9 H. J. Chalk, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 4733.

Raymond Roulet* and Roland Favez

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université, place du Château 3, 1005 Lausanne

* Author to whom correspondence may be addressed.

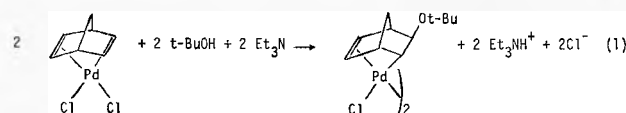
On the Attack by Alcohol on One Carbon-Carbon Double Bond of Dichloro (Norborene) Palladium (II) *

Summary

The kinetics of nucleophilic attack by alcohol on one double bond of $\text{PdCl}_2(\text{nbd})$ ($\text{nbd} = 2,5\text{-norborene}$) has been studied by UV spectrophotometry. In dichloromethane the dichloro complex is only slightly solvolyzed, but is in equilibrium with 4-coordinated $\text{PdCl}_2(\text{nbd})^-$ when chloride is added to the solution. Both species react with alcohol and the overall mechanism is complicated, the direct attack of the double bond being only one of the parallel paths. Direct addition of methanol was unambiguously shown to exist in the case of $[\text{Pd}(\text{dipyridyl})(\text{C}_8\text{H}_{12})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{C}_8\text{H}_{12} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) where the two positions *cis* to the diolefin are blocked by the chelated 2,2'-dipyridyl.

Chatt, Vallarino and Venanzi¹ have reported stable complexes of Pd(II) and Pt(II) of the type $\text{MCl}_2(\text{diolefin})$ and shown that they react with alcohol in presence of sodium carbonate giving chloride bridged dimers with two σ M-C bonds, for example $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})_2$ in the case of methanol and 1,5-cyclooctadiene. Stille and Morgan² have studied the stereochemistry of these products. They have proposed that the general mechanism for this reaction is the attack of alcohol assisted by base on the coordinated olefin and that this attack occurs

trans to the metal; elimination of chloride ion, the attachment of the methoxy group, and the formation of the metal-carbon bond possibly occur simultaneously. Some similarities were reported between these complexes and a postulated intermediate³ in the Wacker oxidation of olefins to carbonyl compounds³⁻⁵. Similar reactions with other nucleophiles such as acetate⁶, malonate⁷ and amines^{8,9} have been reported. More recently a study by Hartley et al.¹⁰ of the oxidative hydrolysis of olefins in the presence of Pd(II) complexes has indicated that, where possible, nucleophilic attack on the olefin by hydroxide involves prior coordination of OH^- to Pd(II); the study of the stereochemistry of methoxide ion attack on preformed Pt(II) olefin complexes was unsuccessful. As no kinetic data are available about the nucleophilic attack on a double bond of $\text{MCl}_2(\text{diolefin})$ by alcohol, we have undertaken a spectrophotometric examination of the following reaction in dichloromethane.



* Received July 16, 1975.

Table 2. Observed rate constant of reaction (1) vs. $[t\text{-BuOH}]$ at various fixed concentrations of chloride in dichloromethane; 25 °C, $[\text{PdCl}_2(\text{nb})] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, ionic strength: 10^{-2} (Et_4NClO_4), $[\text{Et}_3\text{N}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$[\text{Cl}^-] 10^3 \text{ M}$	1	2.5	3.75	5	7.5
$[t\text{-BuOH}] \text{ M}$	$k_{\text{ob}} 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{ob}} 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{ob}} 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{ob}} 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{ob}} 10^2 \text{ s}^{-1}$
0.05	0.45 ± 0.01	0.74 ± 0.01	1.24 ± 0.02	1.80 ± 0.07	2.4 ± 0.2
0.10	0.54 ± 0.02	1.08 ± 0.01	1.81 ± 0.02		
0.175				2.87 ± 0.03	3.7 ± 0.3
0.25	1.00 ± 0.01	1.89 ± 0.04	2.84 ± 0.09		4.5 ± 0.2
0.35				4.55 ± 0.05	
0.50	1.40 ± 0.01	2.77 ± 0.04	4.27 ± 0.06	5.84 ± 0.09	7.6 ± 0.2
$k_{\text{I}} 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2.2 ± 0.9	4.5 ± 0.9	6.6 ± 0.8	9.1 ± 0.6	11.6 ± 0.9
$k_{\text{I}} 10^2 \text{ s}^{-1}*$	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.4	1.1 ± 0.5	1.3 ± 0.2	1.7 ± 0.5

* Parameters of the linear function $k_{\text{ob}} = k_{\text{I}} + k_{\text{II}}[t\text{-BuOH}]$.

Tertibutanol was used as the reaction was too rapid for conventional spectrophotometry with lighter alcohols. Triethylamine was chosen as base instead of Na_2CO_3 as it was soluble in dichloromethane and did not interfere with the complexes: indeed, the observed rate constant of the reaction at constant concentration of $t\text{-BuOH}$ was independent of the concentration of Et_3N .

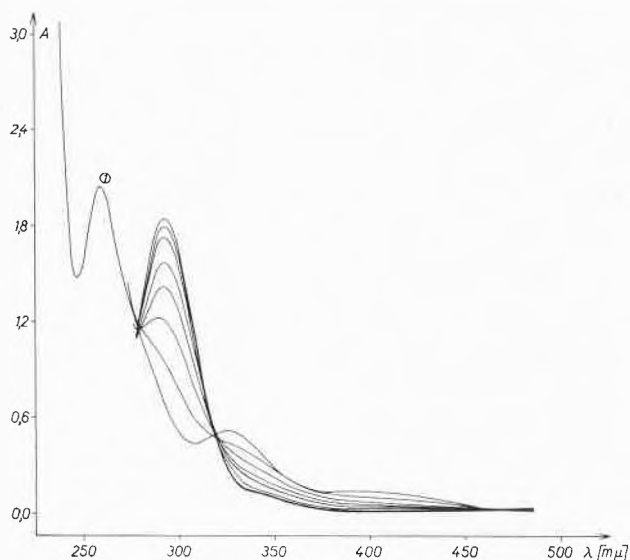
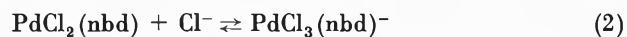


Fig. 1. Absorption spectra of $\text{PdCl}_2(\text{nb}) 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in CH_2Cl_2 (spectrum 1) and in presence of Ph_4AsCl ($0 < [\text{Cl}^-]/[\text{Pd}] < 50$)

$\text{PdCl}_2(\text{nb})$ is only slightly solvolyzed in dichloromethane and is the main species in solution up to 1 M $t\text{-BuOH}$ (spectrum 1 of Figure 1). However, on adding chloride to the solution the equilibrium described by (2) takes place.



$\text{PdCl}_3(\text{nb})^-$ is a 4-coordinated species in which norbornadiene functions as a monodentate ligand: upon addition of Ph_4AsCl to a CD_2Cl_2 solution of $\text{PdCl}_2(\text{nb})$,

an additional resonance appeared in the ^1H NMR spectrum, of increasing relative intensity with increasing concentration of Cl^- and with a chemical shift corresponding to the olefinic protons of free norbornadiene [at higher field than that of $\text{PdCl}_2(\text{nb})$]. The spectra of Figure 1 were used for measuring the equilibrium constant K of (2); however, only an upper limit for K could be obtained as some PdCl_4^{2-} was present even for $[\text{Cl}^-]/[\text{Pd}] < 50$ (the solution turned pink, ϵ_{max} at 470 nm). We obtained $K < 400 \text{ M}^{-1}$.

Reaction (1) was followed under pseudo-first order conditions (excess of $t\text{-BuOH}$) by observing the disappearance of $\text{PdCl}_2(\text{nb})$. The final spectrum after addition of Et_3N was practically identical to that of $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{MeOC}_7\text{H}_8)_2$ synthesised separately.

a) in absence of chloride: Table 1.

The observed rate constant is a linear function of the concentration of $t\text{-BuOH}$: $k_{\text{ob}} = (1.0 \pm 0.2) 10^{-2} [t\text{-BuOH}] + (1.0 \pm 0.2) 10^{-3} (\text{s}^{-1})$;

b) in presence of chloride: Table 2.

From the plots $k_{\text{ob}} = f([t\text{-BuOH}])$, $k_{\text{I}} = f([\text{Cl}^-])$ and $k_{\text{II}} = f([\text{Cl}^-])$, the following rate law was obtained: $k_{\text{ob}} = k_1 + k_2[\text{Cl}^-] + (k_3 + k_4[\text{Cl}^-])[t\text{-BuOH}]$ (3) with $k_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 2.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 15 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Table 1. Observed rate constant of reaction (1) vs. concentration of $t\text{-BuOH}$; 25 °C; $[\text{PdCl}_2(\text{nb})] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\lambda = 258 \text{ nm}$

$[t\text{-BuOH}] \text{ M}$	$k_{\text{ob}} 10^3 \text{ s}^{-1}$
0.008	1.12 ± 0.03
0.02	1.29 ± 0.01
0.06	1.62 ± 0.01
0.10	2.16 ± 0.02

In presence of chloride, at least two species related by eq. 1 react with alcohol. Assuming that $\text{PdCl}_2(\text{nb})$ (A) and $\text{PdCl}_3(\text{nb})^-$ (B) are in fast preequilibrium and that each reacts by two parallel paths, one of zero order and

the other first order in $[t\text{-BuOH}]$, the following theoretical rate law is obtained

$$k_{\text{ob}} = \frac{k_1^A + k_2^B K [\text{Cl}^-] + (k_3^A + k_4^B K [\text{Cl}^-]) [\text{ROH}]}{1 + K [\text{Cl}^-]} \quad (4)$$

Equation (4) is reduced to (3) within the experimental errors for each pair of values ($[\text{Cl}^-]$, $[\text{ROH}]$) of Table 2, if one assumes $K < 60 \text{ M}^{-1}$ ($K < 400 \text{ M}^{-1}$ was found by spectrophotometry).

It is however hard to visualize why the attack by alcohol is faster in presence of chloride and which species are responsible for the paths independent of the concentration of alcohol. The main conclusion so far is that bimolecular attack is not solely responsible for the formation of the product. There is an indication that this bimolecular path is the direct attack by alcohol on one double bond of norbornadiene: the parent compound $[\text{Pd}(\text{dipyridyl})(\text{cod})](\text{PF}_6)_2$ ¹¹ (cod = 1,5-cyclooctadiene) has the two *cis* positions to the diolefin occupied by a bidentate ligand which cannot be displaced by ROH or RO⁻. This compound reacts however with methanol, giving the addition products 1- and 2-methoxycycloocta-1,3-diene. These are the same products as those obtained by Schultz¹² starting with $\text{PdCl}_2(\text{cod})$.

We acknowledge the generous support of the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique through grant 2.829.73. R.R. thanks the Société Académique Vaudoise for financial support during his stay at the University of Venice.

References

- 1 J. Chatt, L. M. Vallarino and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1957, 2496, 3413.
- 2 J. K. Stille and R. A. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 5135.
- 3 I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik and Y. K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 133 (1960) 377; *ibid.* 153 (1963) 140.
- 4 J. Smidt, W. Hofner, R. Jira, J. Sedmeier, R. Sieber, R. Ruttinger and H. Kojer, *Angew. Chem.* 71 (1959) 176.
- 5 J. Smidt, *Chem. Ind.* (London) 1962, 54.
- 6 C. B. Anderson and B. J. Burreson, *J. Organometal. Chem.* 7 (1967) 181; M. N. S. Hill, B. F. G. Johnson and J. Lewis, *J. Chem. Soc. (A)* 1971, 2341.
- 7 H. Takahashi and J. Tsuji, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 2387; J. K. Stille and D. B. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1274.
- 8 R. Palumbo, A. De Renzi, A. Panunzi and G. Paiaro, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3874; *ibid.* 92 (1970) 3488.
- 9 D. Hollings, M. Green and D. V. Claridge, *J. Organometal. Chem.* 54 (1973) 399.
- 10 C. Burgess, F. R. Hartley and G. W. Searle, *J. Organometal. Chem.* 76 (1974) 247.
- 11 R. Roulet and R. Vouillamoz, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2139.
- 12 R. G. Schulz, *J. Organometal. Chem.* 6 (1966) 435.

Raymond Roulet^{1*}, Raymond Vouillamoz¹,
Umberto Belluco² and Mauro Graziani³

- 1 Institut de chimie minérale et analytique de l'Université, place du Château 3, 1005 Lausanne.
- 2 Istituto di Chimica Industriale, Università di Padova (Italia).
- 3 Istituto di Chimica Industriale, Università di Venezia (Italia).

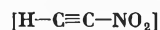
* Author to whom correspondence may be addressed.

Cycloadditions with 2-Chloro-1-Nitroethylene*¹

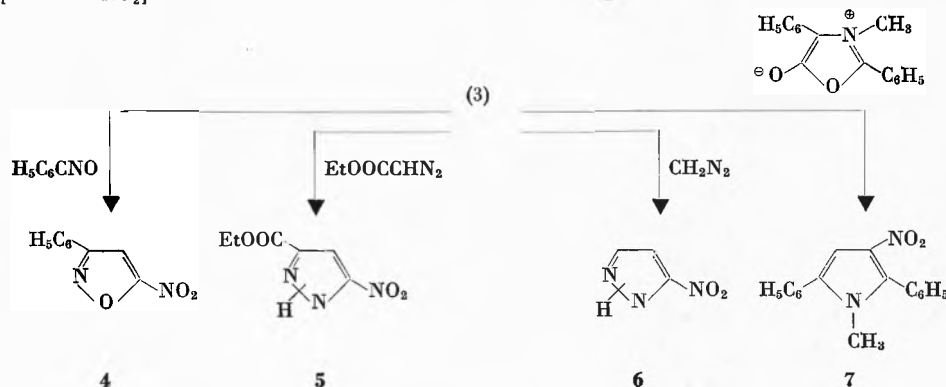
Summary

2-chloronitroethylene replaces successfully the still elusive unsubstituted nitroacetylene in both the 1,3-dipolar and Diels-Alder cycloadditions. These reactions generally afford interesting nitrated cyclic and heterocyclic compounds.

Unsubstituted nitroacetylene **1** is still unknown and will presumably be a very unstable compound as compared to the *tert.*-butylnitroacetylene².



1

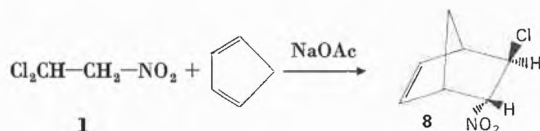


* Received July 17, 1975.

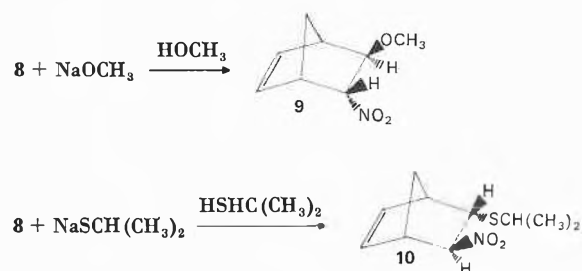
3 reacts with 1,3 dipoles yielding the aromatic heterocycles **4,5,6,7** which would be similarly obtained with the hypothetical nitroacetylene **1**.

Direct synthesis of 3- or 5-nitroisoxazoles and pyrazoles is difficult, because nitration of the parent heterocycles with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ generally leads to the 4-substituted product⁶.

In the presence of sodium acetate, **2** reacts with cyclopentadiene to give the chloronitronorbornene **8**.



Chlorine replacement of **8** leads to the corresponding ether **9** and thioether **10**.



The stereochemistry of products **9** and **10** was determined by NMR analysis. This reaction is presumably an elimination-addition process passing through a norbornadiene intermediate.

The proposed structures are in agreement with spectral and analytical data and are identical with samples prepared nonambiguously by other methods^{6,7,8}. Thus far halogenonitroolefins were rarely used as dieno- and dipolarophiles⁹ and they therefore attract our further interest.

Experimental

2,2-dichloronitroethane **2**

The following procedure gives the best results^{3,4}: an excess of nitril chloride (9 g, 110 moles) is slowly distilled (~2 hrs) into a cooled solution (0°C) of vinyl chloride (5.2 g, 80 mmoles) in 100 ml of dry acetonitrile, containing 1 g of LiCl and 2 g of CuCl (dried at 100°/0.1). The mixture is stirred for 24 hours at 20°, the solvent distilled and the residue is redissolved in ether, filtered and washed 3 times with water. The distillation gives 5.5 g (46%) of pure **1**.

2-chloronitroethylene

Compound **2** (6.45 g, 45 mmoles) is added dropwise to a stirred suspension of NaOAc (12 g, 150 mmoles) in ether at 0°. After one hour the mixture is filtered and washed with water. The ethereal solution is generally used and its concentration determined by NMR (almost quantitative yield).

3-(5)-nitropyrazole **6**

3 (1.29 g, 12 mmoles) in 10 ml ether is added slowly to an excess of diazomethane in 30 ml ether at 0° and the mixture is stirred for 12 hrs at 20°. Then 5 ml of 10% acetic acid is slowly added, the solution is washed with water, dried and the solvent is evaporated. The residue is recrystallised from mixture methyl acetate-cyclohexane to give 0.88 g (65%) of **6**.

6-chloro-5-nitronorbornene **8**

1 (2.88 g, 20 mmoles) in 10 ml ether is added slowly with stirring to cyclopentadiene (1.32 g, 20 mmoles) dissolved in 10 ml ether containing pulverised NaAc (3 g, 36 mmoles). After one hour the solution is filtered, washed with water and the solvent evaporated. The remaining oil is distilled in vacuum.

Table 1. Properties of Nitro heterocycles **4** to **7**

Compound	Yield (%)	M.P. (°C)	IR (cm ⁻¹)	NMR (CDCl ₃ , ref. int. TMS, ppm)
4	55	124-5	1540, 1350	7.40 (s, 1H), 7.55 (s, 5H)
5	43	153-4	1725, 1540 1320	1.45 (t, 3H) 4.50 (q, 2H, J = 7Hz) 7.45 (s, 1H), 11.35 to 12.90 (m, 1H)
6	65	167-8	1520, 1355	7.00 (d, 1H), 8.05 (d, 1H, J = 3Hz) 11.75 to 13.50 (m, 1H)
7	76	89-90	1490, 1320	3.40 (s, 3H) 6.90 (s, 1H) 7.48 (s, 10H)

Table 2. Properties of **2,3** and substituted norbornenes **8** to **10**

Compound	Yield (%)	B.P. (°C)	IR (cm ⁻¹)	NMR (CDCl ₃ , ref. int. TMS, ppm)
2	46	69/17	1560, 1360	5.00 (d, 2H), 6.35 (t, 1H, J = 6Hz)
3		91/113*	1560, 1370	7.45 (d, 1H), 8.00 (d, 1H, J = 12Hz)
8	96	75/1	1540, 1365	**
9	95	65/05	1530, 1370	**
10	60	105/1	1540, 1365	**

* Lit.⁸ indicates B.P. 22°/13.

** The NMR spectra will be published elsewhere.

Table 1. Properties of compounds 5 to 8

Compound	Yield (%)	M.P. (B.P.) (°C)	IR (cm ⁻¹)	NMR (CDCl ₃ , ref. int. TMS, ppm)
5	60	94	3100, 1530 1345	1.90 (4H, q) 3.05 (m, 4H) 8.20 (d, 1H), 8.45 (d, 1H, J = 2.5 Hz)
6	51	(65/0.05 Torr)	1700, 1560 1340	1.20 to 2.95 (m, 11H) 6.02 to 6.31 (m, 1H)
7	78	132	1595, 1350	2.80 (s, 6H) 6.50 (d, H, J = 12 Hz) 6.85 (s, 1H), 7.30 (m, 6H) 7.95 (d, 1H, J = 12 Hz)
8	50	146-7*	3095, 1540 1340	7.65 (m, 5H), 8.75 (d, 2H) 9.00 (t, 1H, J = 2 Hz)

* Lit.⁵ indicates M.P. 147-8.

Bibliography

- 1 Nitroacetylenes and Nitroolefins, Part 6; Part 5 preceding.
- 2 H. G. Viehe and R. Verbruggen, *Chimia*, preceding.
- 3 R. Verbruggen, Dissertation, Louvain-la-Neuve, Belgium, 1974.
- 4 C. Jutz and R. M. Wagner, *Angew. Chem.* 84 (1972) 299; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 11 (1972) 315.
- 5 H. M. L. Dieteren and C. Koningsberger, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 5.

H. G. Viehe* and R. Verbruggen

Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique
Place Louis-Pasteur, 1
B-1348 Louvain-La-Neuve, Belgium

* Author to whom correspondence may be addressed.

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

21. Juni 1975

Hans-Beat Bürgi (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Universitätstraße 6, 8006 Zürich)

Der strukturelle Verlauf chemischer Reaktionen – Momentaufnahmen¹

Der Verlauf chemischer Reaktionen wird häufig anhand von Energiehyperflächen diskutiert. Kurven wie in Abb. 1 stellen einen Schnitt durch solche Hyperflächen dar und geben eine Beziehung zwischen Struktur (RW: Reaktionsweg) und Energie (E) wieder. Zur Bestimmung des Reaktionsweges, d.h. der Kurve auf der Hyperfläche, die Edukt- und Produktminima über einen Sattelpunkt verbindet, dienen hauptsächlich die numerischen Methoden der Quantenchemie.

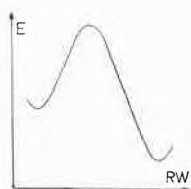


Abb. 1. Schematisches Energieprofil einer chemischen Reaktion (E: Energie, RW: Reaktionsweg)

Eine Alternative zu diesen Methoden besteht darin, die Reaktanden einer chemischen Umsetzung an einigen Punkten des Reaktionsweges durch Einbau in Trägerstrukturen (Molekeln oder Kristallgitter) festzuhalten oder einzufrieren und strukturell zu untersuchen. Anstatt maßgeschneiderte Trägerstrukturen zu synthetisieren, wurden aus der Literatur entnommene Strukturen von häufig vorkommenden Molekelfragmenten und Ionen systematisiert und geordnet. Zu diesen Fragmenten gehören Wasserstoffbrücken, O—H...O, Trijodidanionen, I₃ und andere lineare, dreiatomige Fragmente², Ionen wie SO₄²⁻, PO₄³⁻, AlCl₄⁻ so wie Keto- und Aminogruppen⁴, die zusammen in der gleichen Molekel vorkommen. Die Abstände und Winkel, welche die dreidimensionale Struktur solcher Fragmente beschreiben, erstrecken sich über Bereiche von etwa 1,5 Å oder 40°. Die verschie-

denen geometrischen Strukturparameter eines Fragmentes sind voneinander abhängig, und ihre gegenseitige Korrelation kann mit Hilfe der Paulingschen Beziehung zwischen Abstand r und Bindungsordnung n , $r = r_0 - c \log n$, beschrieben werden, indem n ebenfalls als Funktion von Strukturparametern, vor allem von Winkeln, ausgedrückt wird. Die Summe der Bindungsordnungen n ist um jedes Atom ungefähr konstant und unabhängig von der genauen Struktur der Umgebung. «Standardbindungslängen» eines Fragmentes werden aus allen vorhandenen Daten durch Ausgleichsrechnung bestimmt und ergänzt durch Kurven, die bevorzugte Abweichungen von der «Standardstruktur» beschreiben.

Geordnete Reihen von Momentaufnahmen der erwähnten Fragmente spiegeln das strukturelle Geschehen während der folgenden Reaktionen wieder: Nukleophile Substitutionen (S_N1³ und S_N2⁵), so wie nukleophile Addition von Aminen an Carbonylgruppen⁴. Für die verwandte nukleophile Additionsreaktion H⁻ + CH₂O → CH₃O⁻ ist eine ungefähre Energiehyperfläche aus quantenmechanischen Rechnungen bestimmt worden⁴. Der aus Strukturkorrelationen bestimmte Reaktionsweg stimmt mit demjenigen aus der Modellrechnung qualitativ überein.

Die skizzierte Methode gestattet also das Zusammenspiel von strukturellen Änderungen, die eine chemische Reaktion ausmachen, anhand von experimentellen Daten zu verfolgen; sie gestattet jedoch nicht direkt, energetische Aussagen zu machen.

- 1 Ein ausführlicher Aufsatz über diese Arbeiten mit entsprechenden Literaturzitate ist erschienen in *Angew. Chem.* 87 (1975) 461.
- 2 H. B. Bürgi, *Acta Crystallogr. A* 31 (1975) S 62.
- 3 P. Murray-Rust, H. B. Bürgi und J. D. Dunitz, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 921.
- 4 H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn und G. Wipff, *Tetrahedron* 30 (1974) 1563.
- 5 H. B. Bürgi, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2321.



Fachmesse für industrielle Elektronik und Elektrotechnik
 Exhibition of industrial electronics and electrical engineering
 Salon de l'électronique industrielle et de l'industrie électrotechnique

9. bis 13. September 1975 in den Mustermessehallen Basel/Schweiz



Spezialisierung im Messewesen

Von Frédéric P. Walthard
 Generaldirektor
 Schweizer Mustermesse

Es gab eine Zeit – und sie liegt gar nicht so lange zurück – da galt es als fortschrittlichste Messepolitik, die Themen für die einzelnen Fachveranstaltungen immer enger zu umschreiben, die Spezialisierung der Fachmessen immer weiter voranzutreiben und so ihre Zahl immer weiter zu steigern. Die fortschreitende Spezialisierung in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft schien diese Entwicklung nicht nur zu rechtfertigen, sondern als adäquaten Ausdruck der Zeitbedürfnisse zu erfordern.

Heute setzt sich indessen mehr und mehr die Erkenntnis durch, daß die Spezialisierung der Forschungs- und Tätigkeitsbereiche zwar notwendig und unvermeidlich ist, um in die Tiefen der einzelnen Wissensgebiete vorzudringen, besondere Fähigkeiten und Fertigkeiten möglichst voll zu entwickeln und die Produktivität in allen Bereichen aufs höchste zu steigern, daß damit aber auch deutlich erkennbar Nachteile und Gefahren verbunden sind.

Gefahren und Grenzen

Im Grundsätzlichen ist vor allem die Gefahr zu erkennen, daß der einzelne Mensch in seiner immer weitergehenden Spezialisierung mehr und mehr die Übersicht über das Ganze und über die Zusammenhänge zwischen den Dingen verliert, immer weiter in eine für sein Menschsein und die Entfaltung seiner Gesamtpersönlichkeit verhängnisvolle Isolierung hineingerät, immer mehr auch von fremdem Wissen und Können abhängig und damit in seiner Urteils- und Handlungsfähigkeit immer weiter

beschränkt wird, sobald er das enge Feld seines spezialisierten Wissens und Könnens verläßt. Da waren Messen und Ausstellungen in ihrer früheren Form der Universalveranstaltung für den einzelnen doch unschätzbare Gelegenheiten, in andere Fachgebiete Einsicht zu nehmen, die Gesamtübersicht zu bewahren oder zurückzugewinnen, mit den Vertretern anderer Fachgebiete in Kontakt und Gedankenaustausch zu kommen. Wenn aber das Messewesen ebenfalls einer immer weitergehenden Spezialisierung anheimfällt, vermag es diesen neben den unmittelbaren fachlichen und geschäftlichen Zielsetzungen ebenfalls wesentlichen Teil seiner Aufgaben nicht mehr zu erfüllen.

Wirtschaftliche Nachteile

Wir brauchen indessen nicht einmal so weit in die Grundprobleme des heutigen Lebens vorzustoßen, um zu erkennen, daß eine immer weitergehende Spezialisierung nicht für alle Zeiten das A und O der Messepolitik sein kann. Ganz konkrete Nachteile ergeben sich schon sehr vordergründig auf rein wirtschaftlichem Gebiet. Trotz aller Spezialisierung bleibt nämlich der Tätigkeitsbereich der einzelnen Produktions- und Dienstleistungsunternehmen mit einem weit größeren und fachlich weit differenzierteren Abnehmerkreis verbunden, als man gemeinhin annimmt. Umgekehrt richtet sich auch die Nachfrage nach Produktionsmitteln, Rohstoffen, Hilfs-gütern und Dienstleistungen stets an einen weiten Kreis von Unternehmungen der verschiedensten Produktions-

zweige und Arbeitsbereiche. Wie immer man die Thematik einer Fachmesse gestaltet und abgrenzt, geschehe dies nun in der früher üblichen Weise von der Produktions- und Angebotspalette der beteiligten Aussteller her, oder in der neueren, sicher richtigeren Orientierung an den Bedürfnissen der angesprochenen Besucherkreise (Messen nach Bedarfsbündeln), wird auf seiten der Aussteller und der Besucher immer ein bestimmtes, mehr oder weniger weites Interessensfeld ungedeckt bleiben oder nur sehr teilweise als Randgebiet in Erscheinung treten. Je enger die fachliche Abgrenzung der einzelnen Veranstaltungen ist, um so größer muß für Aussteller und Besucher der ungedeckte Bereich sein. Die Aussteller müssen also mehr Messen beschicken, um alle Interessenten zu erreichen; die Besucher müssen sich auf mehr Veranstaltungen umsehen, um alles zu finden, was sie suchen. Der mit den Fachmessen angestrebte Rationalisierungseffekt der Messebeschickung und des Messebesuchs geht verloren.

Neue Tendenzen: größere Übersicht

Das will nun allerdings nicht heißen, daß wir zur früheren Form der Universalmesse zurückkehren sollten. Diese müßte bei der heutigen Vielfalt der Güter und Produktionszweige zu umfangreich und unübersichtlich werden und könnte hinsichtlich Terminwahl usw. nicht optimal auf alle Interessen abgestimmt werden. Von den Infrastrukturproblemen der Messeorte ganz zu schweigen. Wohl aber ist eine *Tendenz zur erweiterten Angebotsübersicht an Fachmessen zu erkennen*, indem bestehende Veranstaltungen ihren Fachbereich ausweiten oder mehrere Veranstaltungen unter Wahrung ihrer Eigenständigkeit zeitlich und örtlich zusammengefaßt werden.

Als Beispiel für die erste Art der Abrundung darf an dieser Stelle etwa die vor einigen Jahren erfolgte Aufnahme der Verfahrenstechnik in dem Fachbereich der ILMAC zitiert werden. Wohl bekanntestes Beispiel für die andere Art sind die «Quinzaines techniques» von Paris.

INELTEC: zwei Fachmessen zu einer vereinigt

Bei der INELTEC, Internationalen Fachmesse für industrielle Elektronik und Elektrotechnik, der sich nun unser Ausblick zuwendet, handelt es sich nicht einfach um eine Erweiterung der früheren INEL, sondern um die Verschmelzung zweier Fachmessen, von denen allerdings die eine erst potentiell bestanden hatte. Als nämlich die Gruppe Elektrotechnik der Schweizer Mustermesse die allgemeine Frühjahrsmesse verließ, um sich zu einer Fachmesse in Basel neu zu formieren, war von Anfang an klar, daß dies mit Vorteil in Verbindung mit der seit 1963 alle zwei Jahre hier durchgeführten, international bekannten und anerkannten INEL, Fachmesse für industrielle Elektronik, geschehen sollte. Dabei wurden zu-

erst zwei selbständige, nur zeitlich und räumlich miteinander verbundene Veranstaltungen in Aussicht genommen. Die weiteren Vorarbeiten zeigten dann aber bald, daß sich aus dem Produktions- und Verkaufsprogramm mancher Unternehmen so viele Überschneidungen ergeben würden, daß sich eine Verschmelzung der beiden Veranstaltungen aufdrängte. So wurde aus INEL + ELTEC die INELTEC, die vom 9. bis 13. September 1975 erstmals stattfinden wird.

Ihr Angebotsprogramm umfaßt folgende Fachgruppen: Wissenschaft und Forschung; Energieerzeugung; Energieverteilung; Energieanwendung für Industrie und Gewerbe, Verkehr und Transport und technische Beleuchtungen; Bauelemente; Meß- und Prüftechnik; Geräte und Systeme für Steuerung, Regelung und Automatisierung; Leistungselektronik; Nachrichten- und Informationsübertragung; Fabrikationseinrichtungen; Technische Dienstleistungsbetriebe.

Nach dem Stand von Ende Juni beteiligen sich an der diesjährigen ersten INELTEC 720 Aussteller aus 15 Ländern mit Erzeugnissen von über 1600 Lieferwerken aus 23 Ländern. (Die Zahl der Aussteller hat sich also gegenüber der im Prospekt und auf den Plakaten genannten Zahl von 511 Ausstellern gemäß dem Stand von Ende März nochmals erheblich erhöht, ebenso die Zahl der vertretenen Lieferwerke.) Die belegte Standfläche beträgt rund 21 000 m², die gesamte Hallenfläche rund 60 000 m². Das entspricht mehr als einem Drittel der gesamten Basler Messehallen.

Übersichtliche Gliederung in zwei Messegebäuden

Angesichts dieser Ausdehnung haben wir auf eine klare und übersichtliche Gliederung besonderen Wert gelegt und dafür folgende Lösung gefunden:

Die INELTEC verteilt sich auf das Gebäude D (Rosentalgebäude) und den Bereich der Hallen 1 bis 5 im Gebäude A (altes Hauptgebäude).

Im Gebäude D, welches schon bisher jeweils von der INEL belegt wurde, sind in den Hallen 22 (Untergeschoß), 23 (Erdgeschoß) und 24 (1. Obergeschoß) die Gruppen Elektronische Bauteile sowie Meß- und Prüftechnik untergebracht. Dazu in der neuen Halle 26 (Parkhaus, Erdgeschoß) und im angrenzenden Teil der Halle 23 Fabrikationseinrichtungen und Dienstleistungsbetriebe.

Im Gebäude A befinden sich zunächst in der Halle 1 Geräte und Systeme für Steuerung, Regelung und Automatisierung sowie Nachrichten- und Informationsübertragung. In Halle 3 folgen weitere Meß- und Regelanlagen, sodann Leistungselektronik und – als Übergang zu der in Halle 5 plazierten Gruppe Energieerzeugung und -verteilung – die große Gruppe der Firmen mit gemischtem Programm. Die Stände mit leichteren Ausstellungsobjekten der Gruppe Installationsmaterial und Energieanwendung haben in den mit mehreren Roll-

treppen und Aufzügen bequem erreichbaren Hallen 31 und 40 im 1. Obergeschoß über den Hallen 1 und 2 Platz gefunden.

Es ist zu erwarten, daß die INELTEC mit ihrem umfassenden Angebot der industriellen Elektronik und Elektrotechnik, an dem sich alle schweizerischen Großunternehmen und viele führende Firmen des Auslandes mit ihren Erzeugnissen beteiligen, einen noch weit stärkeren internationalen Besucherstrom anziehen wird, als dies jeweils schon die INEL, als eine der ersten und bekanntesten Elektronik-Fachmesse des Kontinents, getan hat.

Aktuelle Fachtagungen

Die Anziehungskraft der INELTEC dürfte noch wesentlich verstärkt werden durch die an den beiden ersten Messetagen, Dienstag und Mittwoch, 9. und 10. September, durchgeführten Fachtagungen über «Mittel und Wege der Optimierung der Energieerzeugung und Energieverteilung».

Patronat: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein SEV, Schweizerische Gesellschaft für Automatik SGA, Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke VSE.

INELTEC-Fachtagungskomitee: Präsident: Prof. Dr. R. Zwicky, ETH Zürich; Sekretariat: Dr. E. M. Bammat, Schweizer Mustermesse, Basel; Mitglieder: F. Ammann, Verlag Neue Technik, Zürich; F. Beer, Landis & Gyr AG, Zug; H. Lutz, AG Brown, Boveri & Cie., Baden; H. U. Ribary, Landis & Gyr AG, Zug; Dr. B. Šakić, AG Brown, Boveri & Cie., Baden.

Programm

Dienstag, 9. September 1975, vormittags:

Die Fachtagung wird im Rahmen der um 9.30 Uhr beginnenden offiziellen Eröffnung der INELTEC-Fachmesse um 9.45 Uhr eingeleitet durch das Übersichtsreferat von Dr. E. Trümpy, Direktionspräsident der Aare-Tessin AG für Elektrizität, Olten: Die Schweiz im internationalen Verbundbetrieb.

Dienstag, 9. September 1975, nachmittags:

Optimale Auslegung elektrischer Energiesysteme
Tagungsleiter: Dr. K. Reichert, Baden

15.00 Prof. Dr. H. Edelmann, Siemens AG, Erlangen und TH Darmstadt: Betriebsoptimierung in der elektrischen Energieversorgung

15.40 Dr.-Ing. K. Theilsiefje, Kraftübertragungswerke Rheinfelden: Netzsicherheit, Netzzuverlässigkeit und Kraftwerk-Ausbauplanung

16.20 Diskussion

16.40 Dr. A. Eidinger, AG Brown Boveri & Cie., Baden: Neue Technologien der elektrischen Energieübertragung – Verluste, Wirtschaftlichkeit, Umwelt

17.20 Diskussion

Mittwoch, 10. September 1975, vormittags:

Optimale Führung elektrischer Energiesysteme
Tagungsleiter: Prof. Dr. R. Zwicky, ETH Zürich

9.00 Dr. K. Reichert, AG Brown, Boveri & Cie., Baden: Führungskonzepte elektrischer Energiesysteme

9.40 Prof. Dr. E. Handschin, Universität Dortmund: Zustandserfassung und Netzsicherheit bei der Führung von Energienetzen

10.20 Diskussion

10.40 Pause

11.10 Dr. M. Cuénod, PEG Prospective Engineering Gestion, Genève: Quelques aspects de l'optimisation de la répartition des énergies réactive et active dans un réseau électrique

11.50 Diskussion

Mittwoch, 10. September 1975, nachmittags:

Prozeßrechnergeführte Systeme im Verbundbetrieb und in Verteilnetzen

Tagungsleiter: Dipl.-Ing. F. Bacher, Baden

14.00 F. Jachertz, Dipl.-Ing., Ferranti GmbH, Wiesbaden: Prozeßrechnergesteuerte Leitstellen im Verbundnetz

14.30 P. van Bavel, Dipl.-Ing., INTERCOM, Malines, Belgique: Réalisation du Centre de Commande de la Zone Nord INTERCOM – Aspects économiques

15.00 Dr. J. Muheim, AG Brown, Boveri & Cie., Baden: Erfassung und Verarbeitung von Daten in den Mittelspannungsnetzen

16.15 G. Goldberg, Dipl.-Ing., Landis & Gyr AG, Zug: Prozeßrechnergesteuerte Rundsteueranlagen

16.45 F. Scherrer, Ing., Sprecher & Schuh AG, Aarau: Automatisierung von Unterwerken mit Prozeßrechnern

17.30 Schluß der Tagung

So darf man der INELTEC-Fachmesse und -Fachtagung, als erster gemeinsamer Großveranstaltung der industriellen Elektronik und Elektrotechnik in der Schweiz, mit hohen Erwartungen entgegensehen. Der Messeleitung bleibt nur, Aussteller und Besucher in Basel herzlich willkommen zu heißen und allen den erhofften Ertrag zu wünschen.

Einsatz von programmierbaren Steuergeräten in Chemieanlagen

Von W. Büchel und J. F. Schütz

Inhalt:

1. Einleitung
2. Aufbau und Eigenschaften der Hardware
3. Schutzmaßnahmen
4. Software
5. Dateneingabe
6. Datenverarbeitung
7. Datenausgabe
8. Weiterer Einsatz des Steuergerätes HS 2000
9. Schlußbemerkungen und Erfahrungen

1 Einleitung

Im Jahre 1974 nahmen die Emser Werke in Domat/Emser neue Produktionseinheiten zur Herstellung von Polyester-Synthesefasern nach dem eigenen Grilene®-Verfahren in Betrieb. Dieses Verfahren lizenziert die zur Emser Gruppe gehörende Inventa AG. Die erste Verfahrensstufe verestert die Erdölderivate Therephthalsäure und Äthylenglykol zu Monomer. In der Polykondensation erfolgt die Weiterverarbeitung zum hochviskosen, spinnfähigen Polymerisat.

Das Pflichtenheft der Anlage verlangt einen hohen Grad an Flexibilität, insbesondere in bezug auf die Produktpalette. Dies bedingt eine rasche, unproblematische Umstellung auf die verschiedenen Produktionsprogramme. Eine chargenweise arbeitende Anlage erfüllt diese Erfordernisse sehr gut, wobei sich jedoch ein komplizierter zeitlicher Reaktionsablauf mit entsprechend anspruchsvoller Bedienung und Überwachung ergibt. Meßwertgeber und Stellglieder sind in Chargenanlagen infolge der thermischen und mechanischen Wechselbeanspruchungen sowie der großen Meß- bzw. Stellbereiche extrem hoch beansprucht.

Die moderne Automatisierungstechnik ermöglicht heute eine beinahe perfekte Reproduzierbarkeit solcher komplexer Abläufe. Neben der Verwendung von Prozeßrechnern kommen auch programmierbare Steuergeräte zum Einsatz. Die nachstehend beschriebenen Geräte HS 2000 dienen in der Verfahrensstufe Polykondensation der Prozeßsteuerung. Sie erfüllen unter anderem die folgenden Voraussetzungen:

- kleinste Fehlerrate beim Verarbeiten der Signale
- rasches Auswechseln von Programmabläufen
- einfache und rasche Änderung von Programmen
- geringer Instruktionaufwand bei der Einführung des Systems

Diese Punkte sind insbesondere in der Inbetriebnahmephase außerordentlich wichtig.

* W. Büchel, dipl. Ing. ETH
und J. F. Schütz, Ing. HTL
Emser Werke AG, CH-7013 Domat-Emser

2 Aufbau und Eigenschaften der Hardware

Das modular aufgebaute, von uns verwendete Steuergerät Typ HS 2000 L64 kann in vier Funktionsgruppen aufgeteilt werden:

- a) Ein- und Ausgaben
- b) Programmspeicher
- c) Zentraleinheit
- d) Speisung

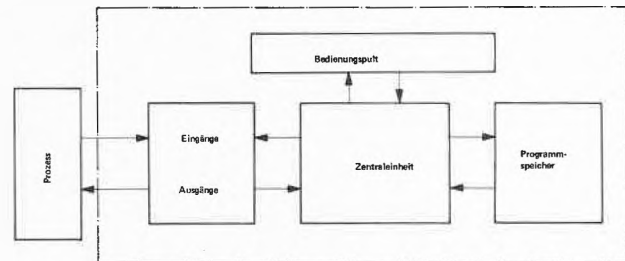


Abb. 1. Blockschaltbild HS 2000

Das Blockschaltbild (Abb. 1) zeigt die verschiedenen Verbindungen der Funktionsgruppen untereinander.

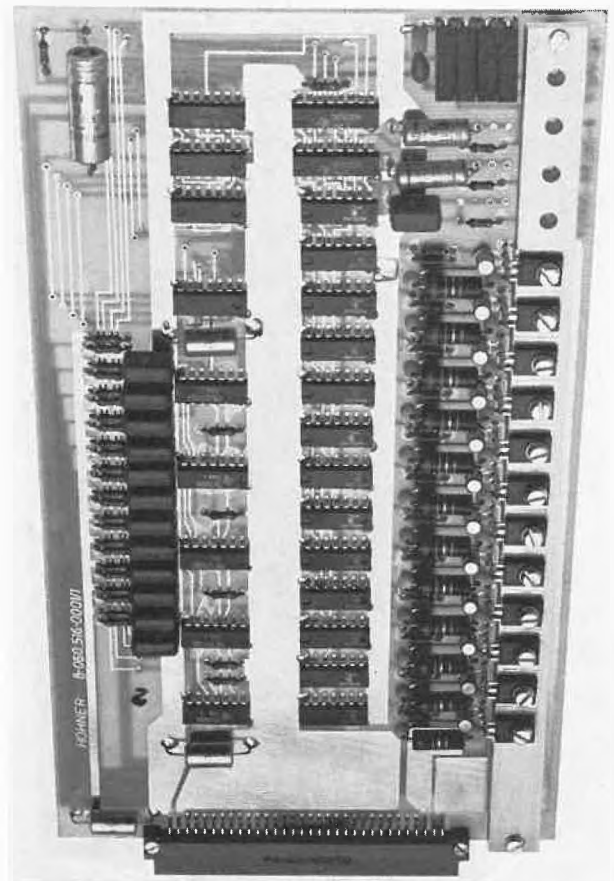


Abb. 2. Ein-/Ausgabe-Einheit

a) *Ein-/Ausgaben*

Ein Print (Abb.2) enthält je 16 Ein- und Ausgänge. Die Abfrage der vom Prozeß herrührenden Informationen erfolgt an den Eingängen über die gemeinsame Busleitung. Die Ausgänge werden zyklisch entsprechend dem Programm gesetzt oder gelöscht. Jeder Ausgang ist mit einer Leistungsstufe versehen.

b) *Programmspeicher*

Als Träger des Programmes steht entweder ein «Nur-Lese-Speicher» (ROM) als Fädelspeicher (Abb.3) oder ein «Schreib-Lese-Speicher» (RAM) in MOS-Technik zur Verfügung. Die Kapazität beträgt für beide Type 1k Befehlsörter zu 12 Bit. Der RAM wird vom Bedienungspult oder Lochstreifenleser aus programmiert. Das Bedienungspult dient auch zu Service- und Testzwecken.

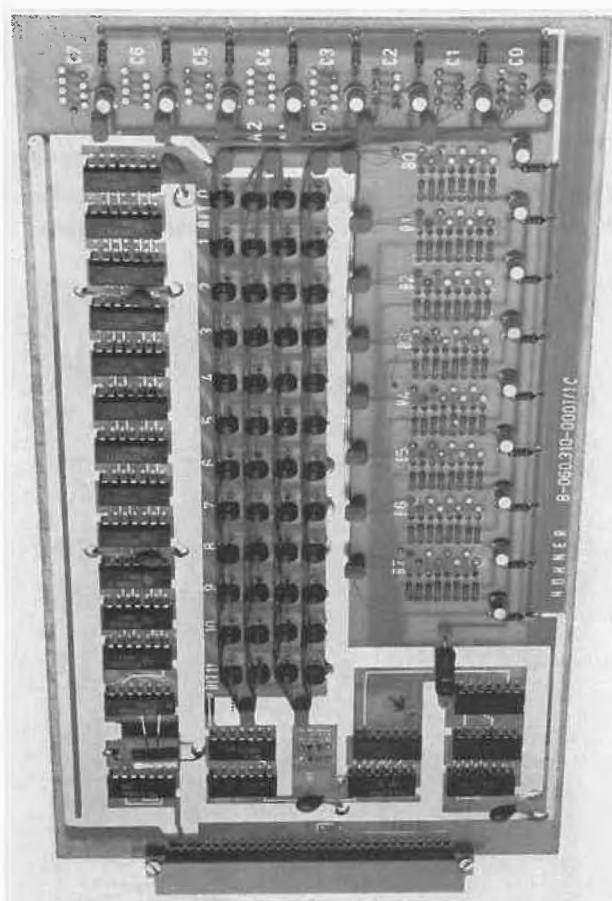


Abb.3. Fädelspeicher

c) *Zentraleinheit*

Das Steuer- und Speicherwerk arbeitet die im Programmspeicher enthaltenen Befehle seriell ab, wobei in den Operations- und den Adreßteil unterschieden wird. Die optische Zustandsanzeige des Befehlszählers erlaubt, speziell bei Störungen, sofort festzustellen, in welchem Programmteil die Bearbeitung erfolgt.

Das Register zur Notierung der Rücksprungadresse für Unterprogramme ist eine wertvolle Ergänzung des Steuergerätes.

d) *Speisung*

Ein mit 220 V, 50 Hz betriebenes, geregeltes Speisegerät dient der internen Stromversorgung. Bei Netzspannungsausfall übernimmt ein separat aufgestellter Wechselrichter die Spannungsversorgung.

3 *Schutzmaßnahmen*

Auf der Geräteseite sind zwei Störabhilfen eingebaut. Der statische Störspannungsabstand ordnet ein Signal zwischen 15,5 V und 24 V als 24-V-Signal ein und zwischen 0 und 14 V als 0-V-Signal. Beim dynamischen Störspannungsabstand muß eine Störung länger als 300 μ s und zudem genau während den 200 ns des Abfrageimpulses anstehen, um ein Fehlsignal zu erzeugen.

Außerhalb der Steuergeräte haben wir noch folgende zusätzliche Maßnahmen getroffen (vgl. Abb.4):

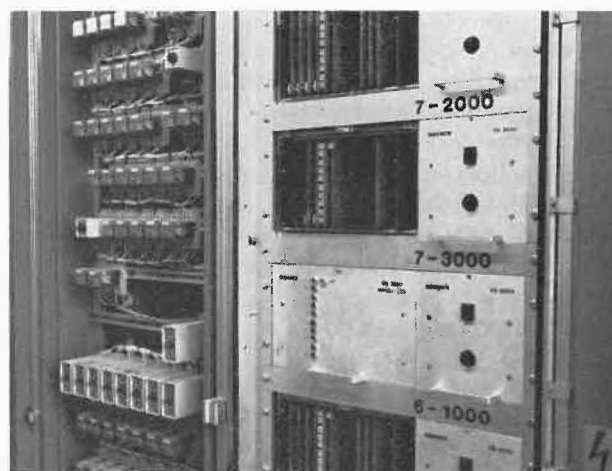


Abb.4

Eine vollständige galvanische Trennung zwischen Feld- und Steuergerät ermöglicht einerseits alle externen Ein- und Ausgangsglieder mit 220 V, 50 Hz zu betreiben, und andererseits erfolgt keine Einschleppung von Störspannungen.

4 *Software*

Für die Programmierung stehen 13 verschiedene Befehle zur Verfügung. Bei Adreßbefehlen stellen die ersten beiden Bit den Operationsteil dar, und die restlichen 10 Bit bilden die Adresse. Bei allen übrigen Befehlen besteht der Operationscode aus den ersten 4 Bit.

Ein- und Ausgangsadressen sind aus den Zeilen 0 bis 15 und den Plätzen 0 bis 3 zusammengestellt. Damit lassen sich maximal 64 Ein- und Ausgänge verarbeiten.

Die Erstellung der Programme anhand des Ablaufplanes (Abb.5) ist einfach und rasch durchführbar.

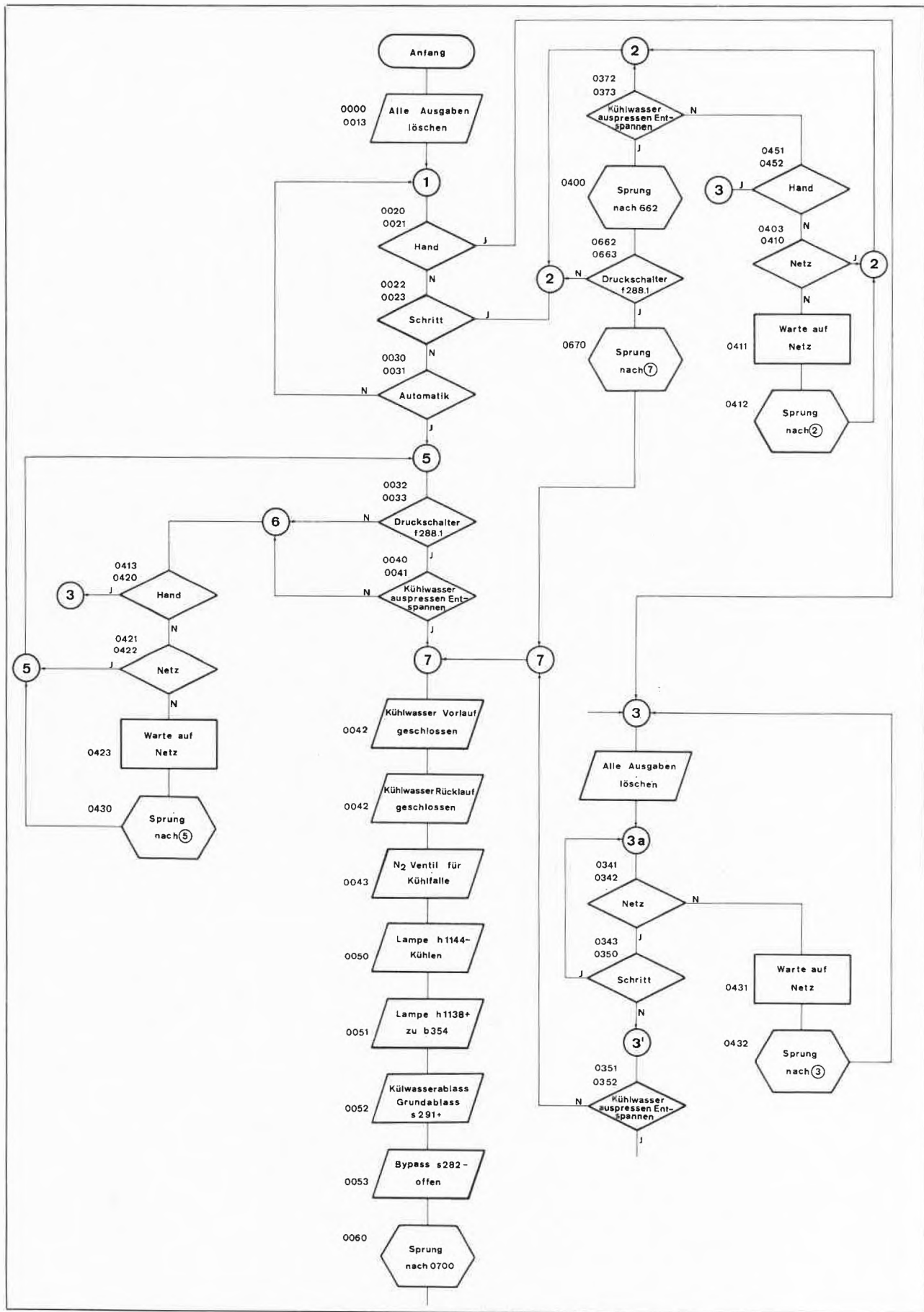


Abb. 5. Kühl- und Abschmelzprogramm, Kühlfalle

5 Dateneingabe

Beim Fädelspeicher erfolgt die Programmierung durch dünne, lackierte Kupferdrähte, die von einem Startpunkt durch oder neben Weicheisenkernen zu einem Zielpunkt führen. Jeder dieser Kerne stellt ein Bit dar, und pro Draht lassen sich bis zu 4 Befehle (48 Bit) gleichzeitig fädeln.

6 Datenverarbeitung

Dazu ein Ausschnitt aus einem unserer Programme (Abb. 5).

Kurze Beschreibung

Betriebsarten: Hand - Schritt - Automatik

Hand: Bei der Umschaltung auf Hand setzt das HS 2000 alle Ausgänge in die Ruhestellung zurück. Die Hilfspeicher und die sogenannten Merker löschen. Die Stellglieder können von einer Bedienungskonsole mit Hilfe von Ein-Aus-Drückern betätigt werden. Das Programm fragt den Betriebsartenschalter nach der Stellung Schritt ab.

Schritt: Auf dieser Stellung läßt sich das Programm in Einzelschritten durchfahren. Sie bildet die Voraussetzung, um den automatischen Betrieb aufzunehmen.

Automatik: Bei der Umstellung von Schritt auf Automatik läuft das Sequenzprogramm ab.

Das Programm enthält in seinem Ablauf sogenannte Warteschlaufen. Je nach Prozeßstand bleibt es längere Zeit innerhalb einer solchen Schlaufe stehen. Erfolgt ein Netzausfall oder eine Umschaltung auf Handbetrieb, so erfassen die beiden Abfragen «Netz?» und «Hand?» in der Schlaufe diese Zustände. Fehlt das Netz, so läuft die Steuerung in die Stellung «Warte auf Netz», bis dasselbe wiederkehrt. Dann erfolgt der Sprung zurück ins Programm zum Weiterfahren des Prozesses, wobei dies unter den bestmöglichen Bedingungen geschieht. Die Realisierung des Programms, das ungefähr dem neunfachen Umfang des in Abb. 5 gezeigten Ausschnittes entspricht, benötigt einen Speicherplatz von $\frac{1}{4}$ k. Dabei sind 24 Ein- und 18 Ausgänge belegt.

7 Datenausgabe

Der Betriebsartenschalter, die Anzeige der einzelnen Programmschritte sowie die Stellungsanzeiger der Ventile sind auf der Bedienungskonsole untergebracht (Abb.

6). Erfordert der Prozeß manuelle Eingriffe oder erfolgen Störungen, so wird der Bedienungsmann durch Blinklicht und Horn darauf aufmerksam gemacht.

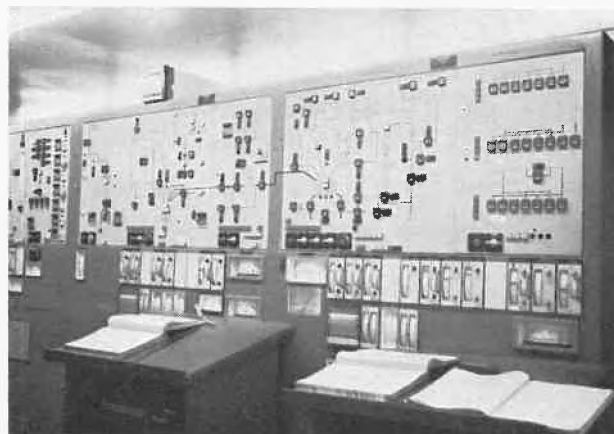


Abb. 6

8 Weiterer Einsatz des Steuergerätes HS 2000

Ein weiteres Gerät steuert zwei Abscheiderprogramme, wobei jedes für sich selbst autonom ist. Echte Parallelabläufe sind bei diesen Geräten nicht möglich. Die Verarbeitung erfolgt deshalb alternierend. Dies bedingt einen etwas größeren Programmieraufwand, was aber mit den sogenannten Merkern auf einfache Art zu lösen ist.

Ein drittes Gerät enthält das Hauptprogramm der Polykondensationslage.

9 Schlußbemerkungen und Erfahrungen

Seit der Inbetriebnahme arbeiten alle Steuergeräte zu unserer vollen Zufriedenheit.

Weitere Einsatzmöglichkeiten bieten sich bei An- und Abfahrprocedere von kontinuierlich laufenden Anlagen, bei Versuchsanlagen sowie bei den meisten Ablaufsteuerungen.

Nachträgliche Änderungen und Ergänzungen an den Programmen lassen sich ohne Mühe realisieren. Der Zeitaufwand für das Umfädeln ist gering, wenn die notwendigen Unterlagen gut vorbereitet sind. Die leicht erlernbare Programmiersprache ermöglicht dem Anwender die Programmierung selbst durchzuführen. Das Fädeln der Speicher erfordert nur eine kurze Instruktionszeit.

Freiprogrammierbare vollautomatische Probensammeleinrichtung für die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie



Von W. Strubert *

In der Flüssigkeits-Chromatographie¹ wird als Eluent eine Flüssigkeit benutzt, in der die Probe gelöst ist. Am Ausgang der Trennsäule – sie enthält die stationäre Phase – werden die einzelnen Probesubstanzen zeitlich getrennt eluiert und können daher mit einer geeigneten Vorrichtung einzeln aufgefangen werden. Auf diese Weise ergibt sich die Möglichkeit, Substanzen hoher Reinheit zu gewinnen, die weiteren Untersuchungen zugeführt werden können.

Mit einer neuen, automatisch arbeitenden, freiprogrammierbaren Vorrichtung kann man bis zu 20 Fraktionen auffangen. In Verbindung mit einer automatisierten Probenaufgabe ist es möglich, den Zyklus Probenaufgabe und Sammeln von Chromatogrammfraktionen nahezu beliebig oft zu wiederholen². Abb.1 zeigt den freiprogrammierbaren Probensammler.



Abb. 1. Freiprogrammierbarer Probensammler

In drei Betriebsarten kann gesammelt werden:

Peaksteuerung für maximal 10 Peaks

Zeitsteuerung für 20 Fraktionen oder 10 diskrete Peaks

Peak-Zeit-Steuerung für maximal 10 Peaks

Durch die automatische zyklische Trennung ist es möglich, Reinsubstanzen im $1/10$ -Gramm-Maßstab oder in Gramm-Mengen zu gewinnen.

Aufbau und Arbeitsweise

Die freiprogrammierbare Probensammel-Einrichtung besteht aus dem Probensammler, dem pneumatischen Dosiersystem und dem Steuereinschub mit Probenbehälter, die zusammen einen vollautomatischen Ablauf ermöglichen.

Dosieren

Zum Aufgeben der Probe wird ein Dosierhahn verwendet, dessen Dosierschleife austauschbar ist. Das Dosiervolumen ist zwischen $20\mu\text{l}$ und einigen Millilitern frei wählbar. Der Dosierhahn hat ein geringes Totvolumen, ist deshalb schnell zu durchspülen und kann bis 200 bar belastet werden. Der Antrieb erfolgt pneumatisch, ebenso das Füllen der Schleife mit der Probe. Alle Teile, die mit der Probe in Berührung kommen, sind aus V4A-Stahl, Teflon oder Glas gefertigt.

Der Probenvorrat wird in einem Probenbehälter (Zentrifugenglas mit Schutzmantel) aufbewahrt.

Der *Dosiervorgang* kann wahlweise von Hand ausgelöst werden oder automatisch durch das Signal des Sammlers «Ende des Chromatogramms» (Abb.2):

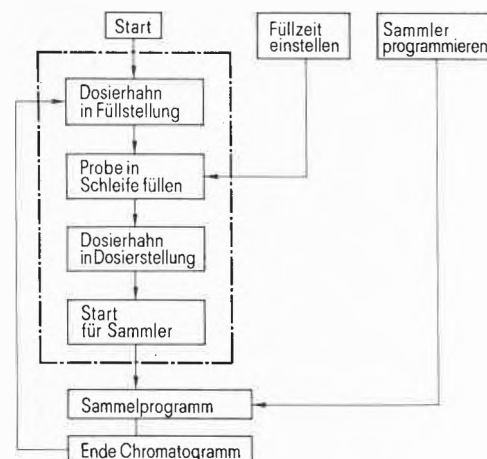


Abb. 2. Ablaufschema für Probensammeln

Der Dosierhahn wird pneumatisch in Füllstellung (Abb.3) gebracht und die Probe mit Preßluft oder einem Inertgas in die Schleife gedrückt. Mit dem Start des Dosierprogramms wird über ein Magnetventil der Gasdruck auf

* Dr. Ing. Walter Strubert
Siemens AG, Bereich Meß- und Prozeßtechnik
D-75 Karlsruhe, Postfach 211 080

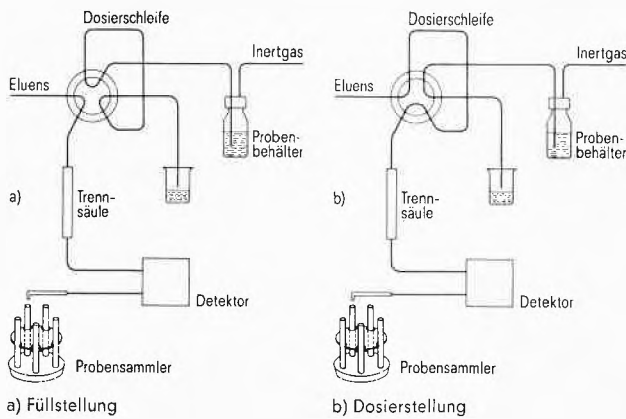


Abb. 3. Dosierung, schematisch

den Probenbehälter freigegeben. Nach Ablauf der Schleifenfüllzeit, die über eine Schaltuhr im Steuereinschub gesteuert wird, schließt sich das Magnetventil. Der Dosierhahn wird wieder in Dosierstellung gebracht und ein Startsignal an den Sammler gegeben.

Sammeln der Proben

Im Drehteller des Sammlers sind 20 Reagenzgläser (je 20 ml) in zwei konzentrischen Kreisen angeordnet. Jedes Reagenzglas wird nacheinander unter den Auslaß des Detektors gebracht, die restlichen Gläser am Ende eines Chromatogramms können übersprungen werden. Nicht benötigte Proben tropfen durch Pseudo-Reagenzgläser (ohne Boden) in eine Edelstahlschale mit Anschlußnippel und können von dort in ein Sammelgefäß geleitet werden. Der Drehteller ist leicht auswechselbar.

Größere Mengen als 20 ml je Fraktion kann man sammeln, wenn man anstelle des Drehtellers einen makropräparativen Zusatz verwendet: 20 Trichter mit Schlauchauslauf sind in einem Kreis so angebracht, daß die Einzelfraktionen von einer drehbaren Düse in die Trichter gelangen. Von hier laufen sie über Teflon-Schläuche in beliebige Sammelgefäße ab. Der auf dem Halter montierte drehbare Auslaß ist über eine Steckachse mit dem Antrieb verbunden. Die Umrüstung von Mikro- auf Makrobetrieb ist mit wenigen Handgriffen möglich. Ein Fremdbegasungszusatz ist vorgesehen.

Programmierung und Steuerung

Der Sammler wird über einen freiprogrammierbaren Speicher gesteuert. Es stehen drei Programmierungsarten zur Wahl:

- «live»: während des Chromatogrammablaufs
- «peak»: automatisch über die eingestellte Detektorsignalschwelle
- «hand»: Einlesen und Abspeichern der Zeiten

Die eingespeicherten Zeiten können auf Knopfdruck sequentiell angezeigt werden.

Die zugehörigen Sammelarten sind:

- Peak-Steuerung
- Zeit-Steuerung
- Peak-Zeit-Steuerung

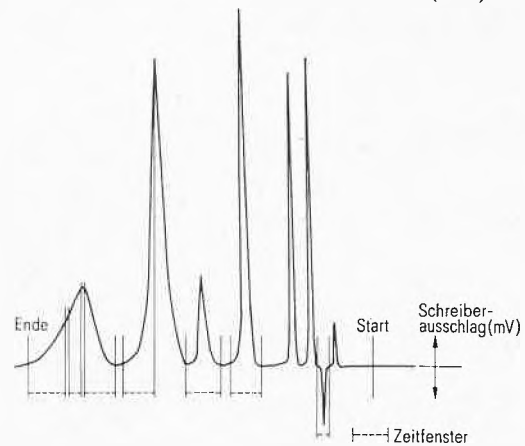


Abb. 4. Beispiel einer präparativen Auftrennung eines polyzyklischen Aromatengemisches in sieben diskrete Fraktionen mittels Zeitsteuerung

Die Peak-Steuerung erfolgt über einen Grenzkontakt-Einsteller am Probensammler für einen positiven oder negativen Schwellenwert (z. B. für Differential-Refraktometer). Bei dieser Betriebsart lassen sich maximal 10 Peaks eines Chromatogramms sammeln; das Sammeln einer beliebigen Auswahl von Peaks aus dem Chromatogramm ist aber nicht möglich.

Dies läßt die reine Zeitsteuerung (Abb. 4) zu. Mit dieser Steuerungsart lassen sich auch «Aufsetzer» oder ungetrennte Peaks sehr gut präparativ isolieren. Je nach eingestellter Zeiteinheit (1 bis 30 s) ergeben sich Sammelzeiten von 16,6 min (999 s) bis 8,3 h (30 · 999 s). Die Zeitauflösung ist gleich der gewählten Zeiteinheit. Während des Programmablaufes wird die abgelaufene Zeit von einer dreistelligen Anzeigeneinheit in Einheiten der Zeiteinheit angezeigt. Sollen weniger als 10 Peaks gesammelt werden, so ermöglicht der Vorwahlschalter «Peakzahl» den optimalen Ablauf. Nach Erreichen der gewählten Peakzahl wird der Sammelzyklus abgebrochen, und der Sammler läuft automatisch in seine Ausgangsstellung weiter; hier gibt er das Signal «Ende des Chromatogramms», das mit der automatischen Probenaufgabe eine neue Dosierung auslösen kann.

Bei der Peak-Zeit-Steuerung müssen die beiden Bedingungen «Schwellenwertüberschreitung» und «Zeitfenster» erfüllt sein, um den Schaltvorgang zum Sammeln auszulösen. Die Betriebsart Peak-Zeit stellt eine Sicherheitsschaltung dar. Störungen und ungleichmäßige Pumpenförderung (bedingt z. B. durch Netzschwankungen oder allmähliches Aussetzen des Eluensstromes infolge leeren Vorratsgefäßes) bewirken ein Anhalten des Sammlers. Gleichzeitig wird die Dosierpumpe abgeschaltet und eine weitere Dosierung verhindert. Somit kann keine Vermischung der Fraktionen erfolgen. Ist nämlich innerhalb eines zum Sammeln gesetzten Zeitfensters der Schwellenwert nicht überschritten, so wird am Ende des Fensters eine Störung signalisiert, und das Gerät hält an. Zugleich wird die Dosierpumpe abgeschaltet. Bei einem durch eine Störung angehaltenen Gerät leuchtet die Störungslampe auf; durch Drücken der

Taste «Stop» läßt sich der Ausgangszustand zum Sammeln wiederherstellen. Während des Sammelns wird durch Drücken der Taste «Stop» das eingestellte Programm sofort unterbrochen, und der Drehteller läuft in die Ausgangsstellung.

Damit die Verzögerung zwischen Detektoranzeige und Ankommen des Peaks am Sammler berücksichtigt werden kann, besteht die Möglichkeit, diese Zeitverzögerung zusätzlich digital einzustellen.

Hiermit kann man also das Leitungsvolumen und den jeweiligen Durchfluß kompensieren. Für jede Art der Steuerung gilt, daß bei einem Netzausfall, durch den die Dynamik der chromatographischen Trennung gestört wird, der Probensammler stehen bleibt. Die bis dahin

gesammelten Fraktionen stehen somit unverdorben zur Verfügung, der Speicher muß allerdings neu programmiert werden.

Das beschriebene System ist an alle gebräuchlichen Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographen anschließbar. Übergangsstücke zu den verschiedenen Anschlußtechniken sind vorhanden.

Schrifttum

- 1 E. Ecker, Moderne Flüssigkeits-Chromatographie, *Chemiker-Ztg.* 95 (1971) 511.
- 2 E. Ecker, F. Oppermann und W. Strubert, Eine automatische Einrichtung für präparative Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, *CZ - Chemie-Technik 2* (1973) 73-4.



Regelung einer Spritzgießmaschine kann die Produktivität verdoppeln

Von René Gartenmann *

Ein «real-time»-Druck- und Geschwindigkeits-Regelsystem für Spritzgießmaschinen, welches die Produktivität erhöht und die Ausschußrate erheblich senkt, gibt es jetzt von Philips.

Durch Fortschritte bei der Herstellung von Formen und durch die Forderung, viele Funktionen im Spritzgießteil unterzubringen, wurde die Industrie veranlaßt, das Thema «Spritzgießen» zu überdenken. Wo früher meh-

rere Teile zur Erstellung eines komplizierten Fertigteils benötigt wurden, kann dieses nun in einem Spritzvorgang erfolgen. Genaues Einhalten der Toleranzen, hochwertige Oberflächen, gesteigerte Produktivität und verringerte Kosten sind hierbei die wesentlichen Vorteile.

Leider hat die Steuerungs- und Regelungstechnik mit den Entwicklungen des Formenbaues nicht Schritt gehalten. Spritzgießmaschinen werden meistens noch

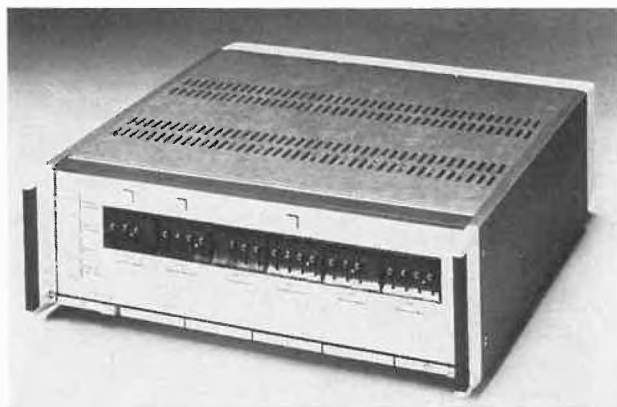


Abb. 1. Der Druck- und Geschwindigkeitsregler Philips für Spritzgießmaschinen

* René Gartenmann, El.-Ing. HTL
Philips AG, 8027 Zürich

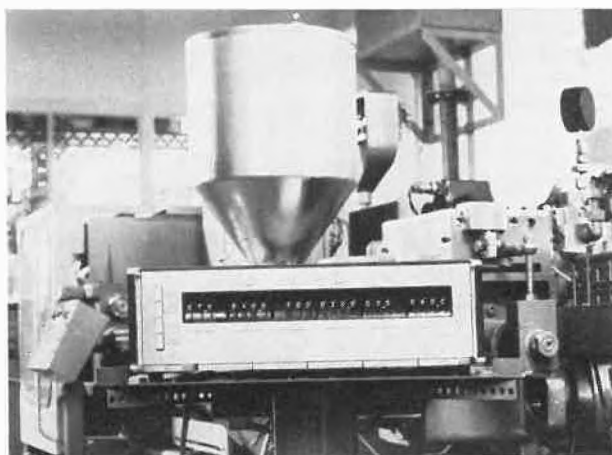


Abb. 1a. Der Druck- und Geschwindigkeitsregler Philips kann für Spritzgießmaschinen jeder Art und Größe angewendet werden

weg- und zeitabhängig gesteuert, wobei die Einstellwerte empirisch sind und von sorgfältigem Einrichten abhängen.

Präzise Regelung einer Spritzgießmaschine wird immer schwierig bleiben, da es fast unmöglich ist, alle erforderlichen Parameter zu erfassen. Also werden empirische Daten weiterhin herangezogen, obwohl das Schwerkraft jetzt auf dem genauen Einhalten dieser Daten während der gesamten Produktionsserie liegen wird.

Ungleichmäßige Qualität

An früheren Spritzgießmaschinen war die Qualität der Spritzlinge sehr schlecht reproduzierbar. Lange Aufwärmzeiten – bis zu 1½ Stunden – und die ungenauen Einstellmöglichkeiten erschwerten das Einrichten für die Wiederholung einer Produktionsserie.

Auch waren diese Maschinen den Schwankungen der Temperatur und des Materials gegenüber sehr empfindlich. So arbeitete z. B. eine Maschine mehrere Stunden zufriedenstellend, um dann nach einer geringen Störung (z. B. Luftzug) mit verminderter Qualität weiterzuarbeiten.

Die ersten Gegenmaßnahmen waren Verbesserungen an den Maschinen selbst; hydraulische Regelung und genauere Einstellmöglichkeiten. Äußere Einflüsse jedoch spielten noch immer eine bedeutende Rolle – eine Stillstandszeit von 5 Minuten konnte noch immer negative Auswirkungen auf die Qualität haben.

Die Entwicklung zeigte, daß, obwohl nicht alle Parameter genau bestimmt werden konnten, drei davon besonders wichtig waren:

- Temperatur der Schmelze
- Temperatur der Form und am wichtigsten
- Forminnendruck

Würde man also die Temperaturen konstant halten, so könnte mit vorsichtiger Druckregelung eine gleichbleibende Qualität erzielt werden. Ist der Druck zu hoch, wird die Form auseinandergepreßt; ist er zu niedrig, wird die Form nicht richtig gefüllt.

Geschlossener Regelkreis

Die Antwort lautet also: genaue und reproduzierbare Regelung jedes Formfüllvorganges, mit exakter elektrischer Einstellung der Parameter. Dies ist genau das, was der neue Druck- und Geschwindigkeitsregler Philips bietet. Wird die Temperatur innerhalb von Grenzen konstant gehalten, ergibt die Druck- und Geschwindigkeitsregelung eine Gewichtsschwankung von Schuß zu Schuß < 0,1 %.

Der Spritzvorgang fängt mit dem Dosieren an, wobei der Werkstoff als Granulat oder Pulver durch die sich drehende Schnecke in den Plastifizierzylinder eingezogen wird. Durch die elektrische Beheizung des Zylinders und durch die Friktionswärme der Schnecke wird das Granulat

plastifiziert, während die Schnecke es nach vorn befördert.

Hat das Material den vorderen Teil des Zylinders erreicht, ist es eine homogene, viskose Masse: die Schmelze. Die nun stillstehende Schnecke wird jetzt als Kolben benutzt, welcher die Schmelze durch eine Düse in das Werkzeug spritzt.

Einspritzdruck und Schergeschwindigkeit an der Düse beeinflussen stark das Fließverhalten der Schmelze. Dies ist also die zu regelnde veränderliche Größe. Da die Zylinderheizung wegen ihrer großen Verzugszeit für eine schnelle Beeinflussung des Fließverhaltens nicht geeignet ist, wird der Einspritzdruck hierfür herangezogen.

Wichtige Meßwertaufnehmer

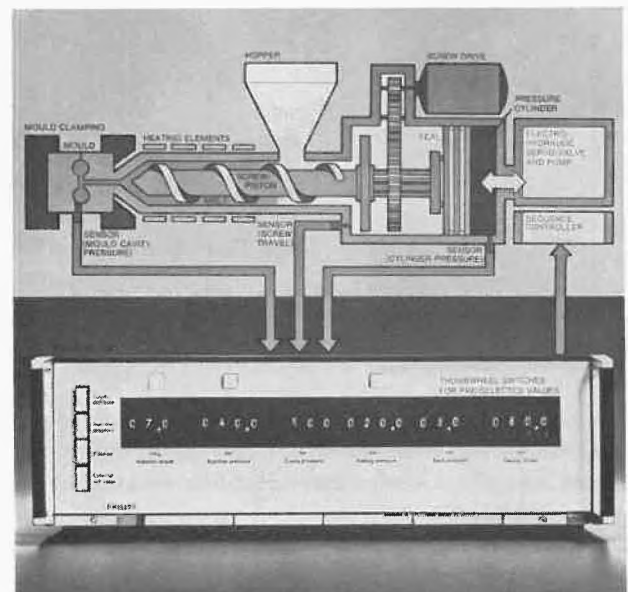


Abb. 2. Aufbau des Druck- und Geschwindigkeitsregelsystems Philips mit Anschluß an die Spritzgießmaschine

Das neue Philips-Regelsystem benötigt drei zusätzliche Meßwertaufnehmer an der Maschine, um Forminnendruck, Schneckenweg und Hydraulikdruck zu messen. Mit diesen drei Werten können alle wichtigen Parameter, wie Einspritzgeschwindigkeit, Einspritzdruck, Nachdruck, Forminnendruck, Dosierweg und Staudruck, erfaßt und geregelt werden.

Dies wird erreicht, indem der Regler die Ölzufuhr und -abfuhr des Spritzdruckzylinders kontinuierlich über ein Servoventil steuert. Dies ermöglicht das genaue Einhalten voreingestellter Druckwerte.

Der Dosiervorgang wird mit einem Signal aus der Ablaufsteuerung eingeleitet, welches den Druck- und Geschwindigkeitsregler zunächst auf Staudruckregelung schaltet. Der Hydraulikdruckaufnehmer und ein analoger Wegaufnehmer liefern die Istwert-Signale an den Regler. Bei Erreichen des voreingestellten Dosierweges, wird

der Dosiervorgang durch den Regler beendet. Der geschlossene Regelkreis gewährleistet somit eine äußerst genaue Dosiermenge.

Nun leitet ein Signal aus der Ablaufsteuerung den Einspritzvorgang ein. Gleichzeitig wird der Regler auf Geschwindigkeitsregelung umgeschaltet.

Die Schnecke wirkt als Kolben und preßt die Schmelze in das Werkzeug. Die vorgewählte Einspritzgeschwindigkeit wird mit dem tatsächlich zurückgelegten Wert verglichen, und bei Abweichungen erfolgt durch den Regler eine Korrektur. Damit wird eine gleichmäßige Füllung des Werkzeuges erreicht.

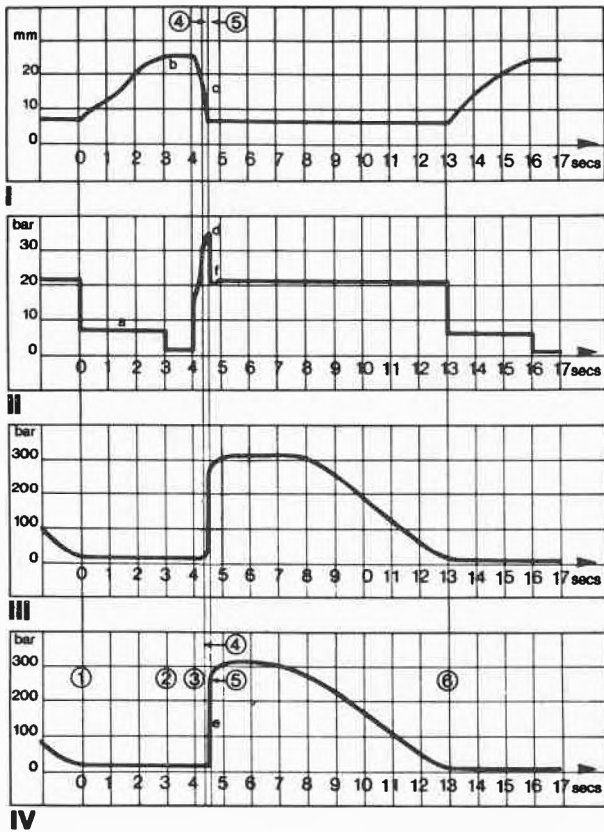


Abb. 3. Formfüllvorgang

- Kennlinie I: Mischvorgang
- Kennlinie II: Hydraulik Druck
- Kennlinie III: Forminnendruck an der Düse
- Kennlinie IV: Forminnendruck in einiger Entfernung von der Düse

1. Beginn des Mischvorgangs mit geregelterm Gegendruck
2. Ende des Mischvorgangs, Schubgrenze erreicht
3. Beginn des Einspritzens mit geregelter Einspritzgeschwindigkeit
4. Maximaler Einspritzdruck. Werkstückverdichtung mit geregelterm Einspritzdruck (d)
5. Scharfer Anstieg des Forminnendruckes (e), Übergang von Einspritzdruckregelung zur Haltedruckregelung
6. Verfestigung des Forminhalts. Übergang von Haltedruckregelung zum Beginn eines neuen Mischzyklusses

Forminnendruck

Die Regelung des Forminnendruckes ist besonders wichtig. Während die Schmelze in die Form gespritzt wird, steigt

der Druck in der Form bis zu einem voreingestellten Höchstwert. Der Regler schaltet dann automatisch von Spritzdruck auf Nachdruckregelung um. Diese Umschaltung bei einem exakten Wert ist wesentlich genauer als mit herkömmlichen Druckbegrenzungs- und Drosselventilen.

Der Formfüllvorgang gliedert sich in zwei Phasen: eine dynamische (Füllen) und eine quasistatische (Verdichten). Der genaue Zeitpunkt der Umschaltung von Einspritzdruck auf Nachdruck ist kritisch. Abb. 4 zeigt, daß eine kleine Verschiebung dieses Zeitpunktes einen großen Einfluß auf den Forminnendruck hat.

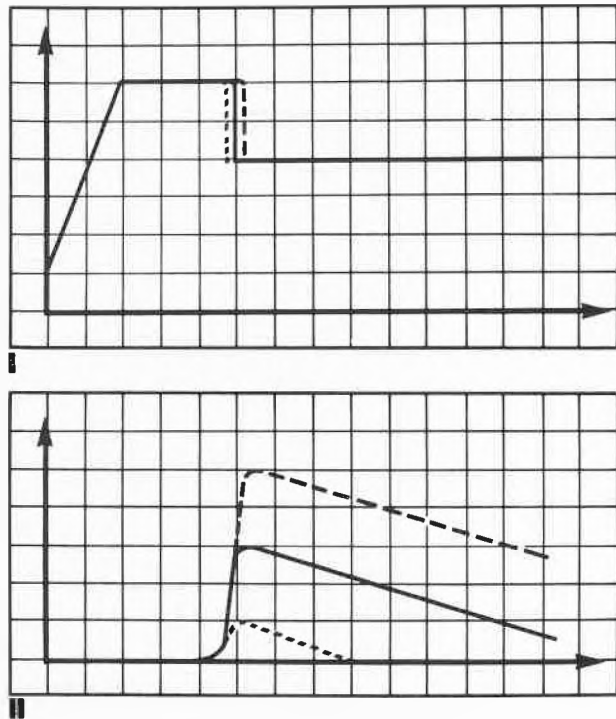


Abb. 4. Veränderungen des Forminnendruckes

- Kennlinie I: Hydraulikdruck
- Kennlinie II: Forminnendruck

Durch den schnellen Anstieg des Forminnendruckes kann eine kleine Druckveränderung während des Umschaltens von Einspritzdruck zum Haltedruck starke Veränderungen im Forminnendruck verursachen

Die Umschaltung selbst geschieht im Regler, der das schnelle Servo-Ventil entsprechend ansteuert, um den verminderten Nachdruck zu erreichen und zu halten, bis das Spritzteil ausgehärtet ist.

Eine Verfeinerung dieser Regelung wäre das Fahren des Forminnendruckes nach einem voreingestellten Profil. Unsere Erfahrungen zeigen, daß die hiemit erzielbaren geringen Qualitätsverbesserungen den notwendigen Aufwand nicht rechtfertigen.

Eine zusätzliche Geschwindigkeitsüberwachung schützt Form und Maschine bei Ausfall der Forminnendruckmessung (z.B. bei Beschädigung der Geberleitungen oder wenn das Spritzteil teilweise am Geber hängen-

bleibt). Wird hierbei die eingestellte Einspritzgeschwindigkeit um einen wählbaren Wert unterschritten, so schaltet der Regler sofort auf Nachdruckregelung um. Dieser Teil der Einrichtung dient gleichzeitig als Regelungseinrichtung für die Werkzeuge, die entweder keinen Druckfühler haben oder in die aus konstruktiven Gründen ein Fühler nicht eingebaut werden kann.

Das Einstellen und Optimieren von Staudruck, Dosierweg, Einspritzdruck, Einspritzgeschwindigkeit, Forminnendruck und Nachdruck geschieht mittels digitalen Vorwahlschaltern. Ferner ist die Regelung völlig unabhängig von Öltemperatur, Verschleiß oder Materialwechsel.

Andere Regelungsversuche

Verschiedene Methoden der Einspritzregelung sind bisher untersucht worden. Ein typisches Beispiel ist der Versuch, durch Regeln des Durchflusses an der Düse ein gleichbleibendes Einspritzvolumen zu erreichen. Die hiemit verbundenen Probleme sind jedoch erheblich.

Theoretisch ist die optimale Methode die, den Vorgang nach exakten Druck-, Volumen- und Temperaturprofilen ablaufen zu lassen. Hierbei liegt das Problem in dem Messen der Temperatur und des Druckes innerhalb der Form. Der Druckunterschied innerhalb eines 8 cm langen Spritzlings könnte z. B. 10 bis 40 bar betragen. Die Temperaturunterschiede könnten ähnliche Größen erreichen.

Die Regelung des Forminnendruckes, in dem der Druckverlauf einem vorher festgelegten Profil folgt, kann höchst befriedigende Ergebnisse bringen. Normalerweise jedoch kann die geringe Qualitätsverbesserung durch diese Methode die mehrfach höheren Kosten nicht rechtfertigen. Ein solches Regelgerät ist nicht nur in der Anschaffung wesentlich teurer, sondern die Anpassung des Druckverlaufes an das vorgegebene Profil muß durch das Personal überwacht werden.

Tabelle 1. Vergleich verschiedener Steuerungssysteme in bezug auf den Anfahrvorgang benötigte Schußzahl und Gewichtabweichungen zwischen verschiedenen Spritzvorgängen

Verwendete Steuerung	Anfahrvorgang	Gewichtabweichungen %
Konventionelle Steuerung	200	0,6 bis 0,8
Digitale Hydraulik-Steuerung	50	0,4 bis 0,5
Druck- und Geschwindigkeitsregler	15	0,1

Tabelle 1 vergleicht die benötigte Schußzahl der verschiedenen Methoden, bis ein befriedigendes Ergebnis vorliegt. Ferner wird die Gewichtsschwankung der Schüsse in % angegeben.

Vereinfachtes Einrichten

Der große Vorteil des Philips-Reglers ist es, daß für das Einrichten ein Schreiber problemlos angeschlossen werden kann. Somit kann der Spritzvorgang unmittelbar überwacht werden. Der genaue, wiederholbare Forminnendruck gibt ein gleichbleibendes Schußgewicht, geringen Verzug, dimensionale Genauigkeit, geringe interne Spannungen sowie äußerst niedrige Ausschußraten. Auch ist es durch die Regelung des Forminnendruckes möglich, kleinere, leichtere Formen und somit schnellere Maschinen einzusetzen.

Die Erfahrungen des zweitgrößten europäischen Anwenders von Spritzgießmaschinen ist typisch. Seit fast zwei Jahren arbeiten dort zehn Spritzgießmaschinen mit dem Druck- und Geschwindigkeitsregler Philips. Tabelle 2 zeigt die Produktivitätssteigerung und Ausschußraten des in Abb. 5 gezeigten komplizierten Spritzteiles. Die Produktivitätssteigerung erfolgte hauptsächlich durch verkürzte Zykluszeiten und natürlich auch durch das Entfallen der kostspieligen Einrichtzeit.

Tabelle 2. Leistungsvergleich der gleichen Maschine mit und ohne Druck- und Geschwindigkeitsregler Philips. Die Ergebnisse wurden mit verschiedenen Einspritzgeschwindigkeiten und Drücken erreicht

	Ohne D/G-Regler	Mit D/G-Regler
Hydraulik Druck (Einspritzen)	95 bar	130 bis 150 bar
Schließkraft	100 t	45 t
Wöchentliche Produktionsmenge	21 000	40 000
Forminnendruck	450 bis 600 bar	190 bis 200 bar
Gewichtabweichung pro Spritzvorgang	0,1 g	0,003 g
Toleranzabweichungen:		
dimensional (a)	0,034 mm	0,014 mm
Verformung (a)	0,054 mm	0,042 mm
Verformung (b)	0,138 mm	0,057 mm
Ausschußrate	5 bis 20 %	1 %

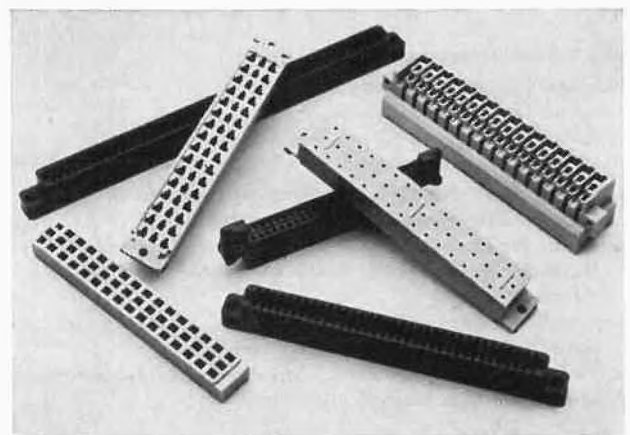


Abb. 5. Durch genaue Regelung des Spritzgießvorgangs können Werkstücke mit sehr hoher Genauigkeit hergestellt werden. Typisch sind diese komplexen Elektronikbauteile, welche enge Toleranzen der Lochpositionen verlangen

Weil die Einspritzwerte so genau einzustellen sind, eignet sich der neue Regler besonders für lange Produktionsserien und für die Herstellung komplizierter Teile, wie z. B. Getriebeteile oder komplizierter Gehäuse.

Der Regler kann vom Maschinenhersteller oder auch nachträglich eingesetzt werden. Obgleich der nachträgliche Einbau das Anbringen der Meßwertaufnehmer beinhaltet, kann generell gesagt werden, daß die Leistungsfähigkeit jeder Spritzgießmaschine durch den Einsatz des Reglers erhöht wird.

Rechnergesteuerte Spritzgießmaschinen

Der Einsatz rechnergesteuerter Spritzgießmaschinen ist schon mehrmals versucht worden, aber nicht in «real-

time». Normalerweise wird nur das fertige Spritzteil kontrolliert und, falls erforderlich, entsprechende Korrekturen an der Maschine vorgenommen. Mit dem neuen Philips-Regler jedoch stehen alle gemessenen dynamischen Prozeßdaten für Registrierung oder Grenzwertsignalisierung zur Verfügung. Überdies ist eine externe Sollwertvorgabe möglich, so daß diese von einem Lochkartenleser oder einem Rechner (selbst während des Betriebs) geändert werden kann.

Seit geraumer Zeit arbeitet Philips an der Verwirklichung rechnergesteuerter Spritzgießmaschinen und ist gern bereit, bei der Planung eines gesamten rechnergesteuerten Maschinenparks behilflich zu sein. Dieses könnte in Form einzelner Kleinrechner pro Maschine oder auch in Form eines übergeordneten Großrechners geschehen.



Analysis of Carbohydrates by High Performance Liquid Chromatography

By J. G. Lawrence *

The occurrence of carbohydrates is extremely widespread, both in low and high molecular weight forms. These range from monomeric and dimeric forms such as glucose and sucrose through a variety of oligomeric forms to polymers such as starch, pectin and cellulose. In addition, they occur in association with other molecules e.g. in nucleic acids and glycoproteins. They may be neutral, basic or acidic. This paper will deal only with the separation of neutral low molecular weight carbohydrates, principally mono- and disaccharides, which may occur naturally or as a result of hydrolysis of larger carbohydrate molecules.

There are four methods of separating neutral carbohydrates which have been used over the years. Paper chromatography, employing a variety of water based solvent systems, works on the principle of partition between the solvent and a water phase adsorbed within the cellulose matrix. Its main disadvantages are the low possible loadings, the time involved, quantitative detection, and collection of the separated sugars. However, a number of comparison runs can be carried out simultaneously, it is cheap, and it is well documented.

Liquid column chromatography, using supports such as charcoal, silica, particulate cellulose, and dextran and its modifications does not, in general, lead to rapid, efficient separations. Thin layer chromatography on cellulose, silica, Kieselguhr, and other layers yields in many cases a group of unseparated sugars, permits only low loadings, and raises quantitation difficulties. Gas liquid chromatography, with the requirement for formation of volatile derivatives such as trimethylsilyl ethers or alditol acetates, can lead to a number of anomeric derivatives from a single carbohydrate. This, together with the quantitation problems inherent in derivative formation, is the drawback to gas chromatographic analysis of carbohydrates. There is therefore a place for a rapid separation method capable of yielding qualitative and quantitative results. Liquid column chromatography has seen many advances in the past decade, once it was recognized that exchange and diffusion processes within the column are not inherently slow and in fact can be made very fast. The use of small, uniform particles, narrow bore columns, high pressure pumps, and continuous detectors has led to a great surge of interest in the use of high performance liquid chromatography as a technique for the routine analytical laboratory. The application of these advances to carbohydrate separation should in principle lead to rapid,

* J. G. Lawrence

Unilever Research Laboratory, Port Sunlight, Wirral, Merseysid

more effective separation of the individual species with no requirement for collection and analysis of fractions of the column effluent.

Column and mobile phase

The column chromatographic methods based on wide bore columns and large particle sizes of packings cannot easily be improved by applying the techniques of high performance liquid chromatography. As difficulties, one might consider solvent demixing effects and the total elution requirement for cellulose columns, the low capacity of charcoal and its requirement for gradient elution to obtain molecular size separation and the lack of mechanical strength under applied pressure for dextran type packings. The use of ion exchange resins as column packings for carbohydrate separation is potentially a much more promising area for applying newer techniques.

There are two distinct ways in which ion exchange resins are used to separate carbohydrates. The first of these is to employ a strongly basic anion exchange resin in the borate form to separate borate complexes of the carbohydrates. These complexes are formed depending on the configuration of the hydroxyls of the carbohydrate rings and other factors such as the pH of the solution and the ratio of borate to sugar. The elution of these complexes from the column requires changes both in salt concentration and pH, and a temperature of about 50 °C. Normally, the eluted materials are passed through a reaction system to form coloured derivatives (e.g. with carminic acid for boron estimation or by orcinol reaction with carbohydrates) and monitored photometrically. The separations take about seven hours to complete and the column must be re-equilibrated before reuse. However, a system with automatic sample injection and column regeneration can be set up, and is in fact available from certain manufacturers. The overall technique, which gives good separation of mono- and disaccharides, was first introduced by Khym and Zill and later improved by workers such as Kesler. Although this method was attempted in our initial experiments, it was not particularly successful and a second means of employing ion exchange resins for carbohydrate separation was investigated.

Essentially, the work which will now be described is based on that of Professor Samuelson of Gothenburg who demonstrated a novel use for a property of ion exchange resins. This is the phenomenon of preferential osmosis, i.e. when an ion exchange resin is equilibrated with a mixture of water and organic solvent such as alcohol, acetone or dioxan, the resin will take up an excess of water from the equilibrating solution to create a situation where the liquid phase within the resin is rich in water and the liquid phase outside the resin is rich in organic solvent. Both anion and cation exchange resins demonstrate this property. The mechanism of carbohydrate separation that preferential osmosis leads to is

partition between the water rich phase within the resin matrix and the alcohol rich phase used as mobile phase. Obviously a large number of parameters influence this effect and these will be considered in the context of their influence in a column system for carbohydrate separation. Mobile phase composition influences the separations markedly, alcohol percentages varying from 70 to over 90 % by weight of mobile phase having been found effective. Figure 1 illustrates the effect of mobile phase composition on the separation of five monosaccharides,

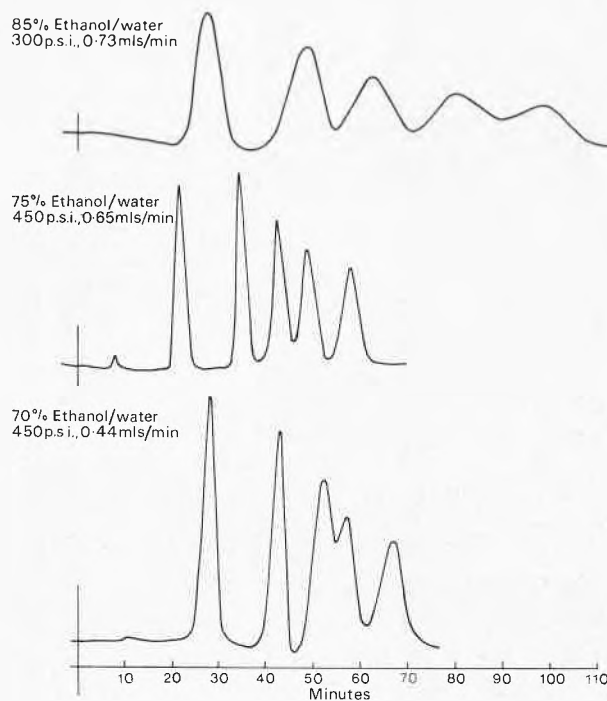


Figure 1. Effect of Solvent Composition on the Separation of Carbohydrates (Rha, Xyl, Rib, Man, Gal on ZC225Li⁺ [18 μ] Column [4 \times 900 mm], column temperature 85 °C)

rhamnose, xylose, ribose, mannose and galactose. It is apparent that the effect of increasing the proportion of water is to reduce the analysis time. The peaks also become sharper and more acceptable for routine working and data handling. These two effects were to be anticipated as increasing the water content of the mobile phase will reduce the differences between the phases, thus reducing retention times, and also increase solubilities in the mobile phase. Temperature will have a less important role to play than mobile phase composition in altering the phase composition differences. However figure 2 illustrates that temperature effects can be very dramatic. The mixture is the same as in figure 1. In this case ribose and mannose are completely unresolved at 65 °C and almost totally resolved at 85 °C. Along with other workers, we have observed that all monosaccharides are not influenced identically by temperature and mobile phase changes, and in this instance the pentose and hexose change their retention volumes

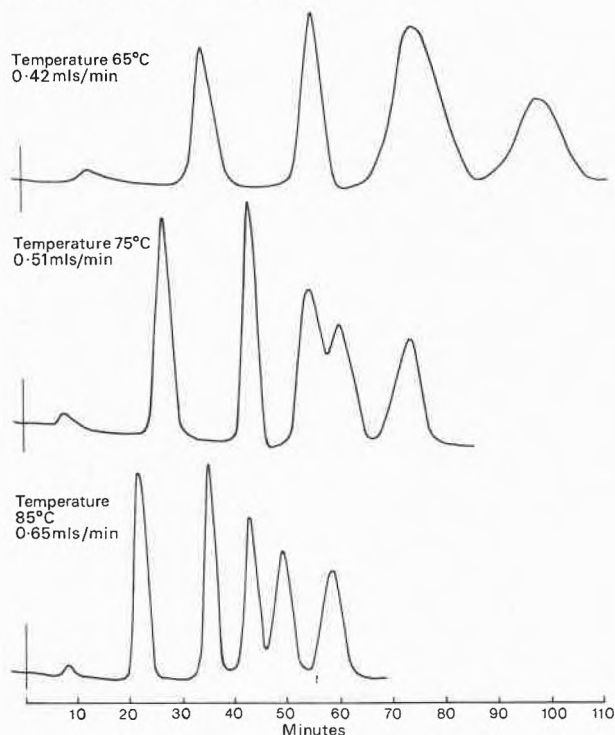


Figure 2. Effect of Temperature on the Separation of Carbohydrates (Rha, Xyl, Rib, Man, Gal on ZC 225 Li⁺ [18 μ] Column [4 \times 900 mm], Eluent Ethanol: Water [75 : 25 w/w], Pressure 450 psi)

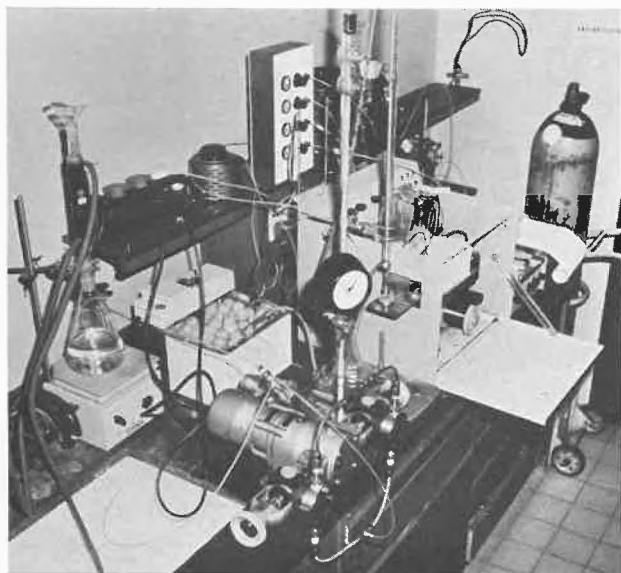


Figure 3

with temperature at sufficiently different rates to separate. Additionally, increasing temperature improves the column efficiency for each species which will also aid separation. When considering column efficiency, with this system plate heights as low as 0.1 mm may be achieved from a 1 metre column of 4 mm ID.

There is a further major effect which must be considered, that being the counterion used with the resin. Dealing initially with the cation exchange system, a number of

possible counterions have been examined. It has been shown that increasing the size of the counterion reduces the swelling of the resin, lithium, sodium, potassium and ammonium progressively reducing swelling. However, solvent uptake does not always influence the retention of carbohydrates in an expected manner, i.e., that the resin containing the least amount of aqueous phase gives the minimum retention. In fact, depending on temperature and mobile phase composition and the carbohydrate being considered, retention volumes may increase, decrease, maximize or remain constant with increasing size of the counterion. Thus the effects obtained on altering the counterion are not always predictable, as will be demonstrated more fully later. There are several other minor factors to be considered. Particle diameter effects were not investigated in detail, particularly in the case of the cation resin where Aminex A-6 has been used almost exclusively. This resin is a high quality product $17.5 \pm 2 \mu\text{m}$ particle size. There has been rather more variation in the anion exchange resins which have been used in looking for a suitable product. The conclusions arrived at were that it is essential to have the smallest possible particles of uniform shape and that the particle size range must be as small as possible. The presence of both fines and larger particles has deleterious effects on the separations obtained. In addition, the surface and porosity characteristics should be consistent. The resin itself, in its degree of cross-linking and its chemical structure, influences the equilibrium between mobile and stationary phases. In particular, the degree of cross-linking will influence swelling and solvent uptake, whereas the chemical structure will influence any subsidiary interactions with carbohydrates such as weak dispersion forces or stronger hydrogen bonding and dipole interactions which seem to be important in the fine separations obtained. Thus, although the observed effects can be broadly explained by partition, there are obviously a number of possible interactions capable of modifying the overall picture. Nevertheless, the general order of separation is predictable, tetroses are eluted before deoxy hexoses, pentoses, hexoses and disaccharides. The order of elution of individual carbohydrates in any class depends on the resin used and the experimental conditions, for example, glucose elutes before galactose in cation exchange resin systems and after galactose in anion exchange systems.

The liquid chromatograph

Before illustrating the types of separation achievable, the equipment which is used in our laboratory will be described. The normal liquid chromatographic configuration is used, a solvent reservoir which may have degassing facility, a pump capable of giving flow against moderately high back pressures, an injection head, a column maintained at constant temperature, and a detector attached to the column. The next two figures

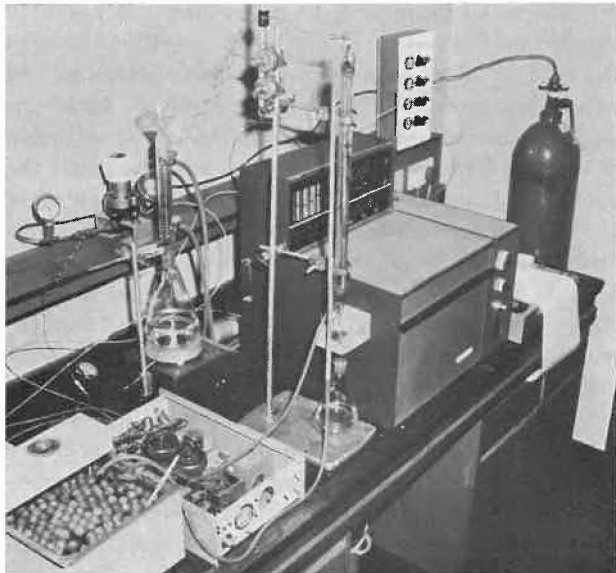


Figure 4

illustrate particular configurations in our laboratory. Figure 3 shows the solvent reservoir with the degassing essential for work with anion exchange resins, an Orpita diaphragm pump in which the two heads are connected to reduce pulsing, the jacketed column, and one of the original Pye series II moving wire detectors modified into the methane conversion form. No attempt has been made to reduce the volume of the pump heads and connections as this analysis technique does not require gradient elution. The columns may be of glass or metal (depending on pressures) and are fitted with a Pye GLC injection head modified to take a compression fitting. Figure 4 shows essentially the same arrangement, though in this case the LCM 2 detector is illustrated together with a bellows pump which we constructed.

The original pyrolysis version of the moving wire detector was not particularly suitable for carbohydrate detection as the flame ionization detector gave a low response to carbohydrate pyrolysis products. However, two of the advantages of the methane conversion arrangement are that a consistent combustion product is obtained and the sensitivity is increased greatly, to a level of about $1\mu\text{g/ml}$ of solvent. In comparison with the differential refractometer, I have found it a more sensitive instrument for carbohydrate detection. Slightly more sensitive detection can be achieved with the more complex technique of reaction to give a photometrically determined product.

Examples and results

Having outlined the separation principle and the equipment used, the results obtained will be illustrated. Our initial work was carried out with strongly acidic cation exchange resin in the lithium or sodium form. There was an excellent reason for starting with the cation exchange

resins; due to their use in amino acid analysers, there was a ready source of high quality resins to hand. Column packing procedures were standard, the resin was first converted to the counterion form required, equilibrated with the mobile phase, then slurry packed in the column, topping-up until no more resin could be added. The resin bed was then pressurized to the required operating pressure and more resin added to make up for any compression. Finally, a layer of ballotini was added to the column top, all injections being made into this layer. In addition to giving an even sample distribution to the column, this prevents blocked syringes when using exceedingly fine particles. Figure 5 demonstrates the type of separation obtained with lithium columns. This separation was carried out with 85% ethanol in water as mobile phase at a column temperature of 75°C . The

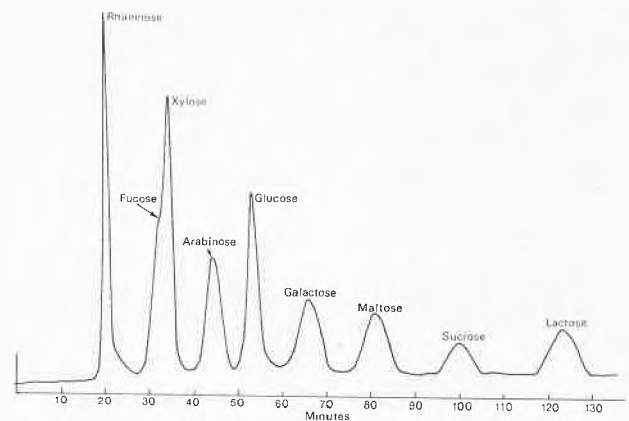


Figure 5. Separation of Mono- and Disaccharides (Column $[4 \times 1000 \text{ mm}]$ Aminex A-6, Li^+ form, 85% [w/w] Ethanol/Water, 75°C 1000 psi)

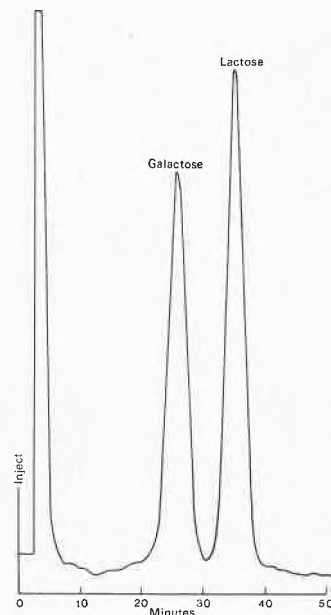


Figure 6. Aqueous Phase of Extracted Milk + Internal Standard (Aminex A-6 Li^+ form $[4 \times 400 \text{ mm}]$, 75% [w/w] Ethanol/Water, 75°C , 250 psi giving 0.45 ml/min)

column inlet pressure was 1000 psi and in this case a stainless steel column of length 1 metre was used. The separation of rhamnose, xylose, arabinose, glucose, galactose, maltose, sucrose and lactose takes about two hours. This separation highlights the advantages and disadvantages of the lithium column, and also sodium and potassium columns, the three disaccharides are well resolved but glucose, mannose and fructose are unseparated. Before going on to discuss how monosaccharide separations can be extended with cation exchange resins, a specific example of the use of the lithium column will be illustrated. In our laboratory, a large number of routine analyses of lactose in milk are carried out. The chemical method used is suitable for large numbers of samples but rather cumbersome when small numbers and one-off samples are involved. A liquid chromatographic method capable of carrying out an analysis in about thirty minutes was developed. The precision and accuracy of the method were better than 2.5% relative which compared favourably with the chemical method. In addition, this method will disclose the presence of sugars other than lactose and permit their simultaneous identification and quantitation. A typical chromatogram is shown in figure 6. The features of interest are the initial fat peak which may require extraction with carbon tetrachloride, the use of galactose as an internal standard,

and the combination of higher water content and shorter column length to reduce analysis time.

In the course of investigating counterion effects, work on the ammonium form of cation exchange resins had features which led us to investigate the possibilities of using substituted ammonium salts as counterions.

The following figures illustrate the effects obtained. Table 1 is a table of capacity ratios, where capacity ratio is defined as (retention volume of the carbohydrate-column dead volume) divided by column dead volume, for various carbohydrates and counterion forms. The indication from the ammonium form was that glucose and fructose had different values though they could not be completely resolved. However the alkyl ammonium salts had marked effects and it will be seen from the values for the tri- and tetramethyl ammonium forms that glucose, mannose, and fructose should be readily resolvable. This is the major benefit to be gained from the use of these bases, the separation of glucose, mannose and all the common naturally occurring monosaccharides. Why such counterions give this effect is not clear but might be assumed to be related to the increasing hydrophobic character of the counterions.

It was considered that it would be of value to investigate more fully temperature and mobile phase composition effects for one particular resin form. Table 2 illustrates

Table 1. Effect of Organic Base Counterions on Capacity Ratios for Carbohydrates (Column [500 × 4 mm] Aminex A-6, Temperature 65 °C, 85% [wt/wt] Ethanol/Water)

Counterion	Rhamnose	Ribose	Xylose	Arabinose	Fructose	Mannose	Glucose	Galactose	Sucrose	Maltose	Lactose
Ammonium	4.19	6.49	7.04	9.47	10.73	11.50	11.43	14.10	a	21.08	37.62
Methylammonium	3.86	5.82	6.59	9.18	9.38	10.70	11.05	13.39	10.61	15.97	25.86
Dimethylammonium	2.77	4.16	4.91	6.06	6.06	6.96	7.41	8.62	6.36	9.27	14.11
Trimethylammonium	2.44	3.60	4.59	5.14	4.95	5.76	6.53	7.15	6.01	7.34	10.72
Tetramethylammonium	1.90	2.90	4.31	4.62	3.97	4.96	6.12	6.30	dec.	7.24	10.46
Tetraethylammonium	1.92	2.86	3.68	3.68	3.46	4.24	4.56	4.92	4.59	5.01	6.17
Piperidinium	1.83	2.59	2.95	3.36	3.27	3.84	3.89	4.39	3.02	3.77	5.21
Hydroxyammonium	3.27	4.13	4.63	5.00	7.48	7.17	8.93	9.43	a	16.30	26.03

a = Not run

Table 2. Effect of Solvent Composition and Temperature on Capacity Ratios (Column [1 m × 4 mm] Aminex A-6, Trimethylammonium form)

Carbohydrate	Solvent Composition: % Ethanol (wt/wt)											
	80.0			82.5			85.0			87.5		
	65 °C	75 °C	85 °C	65 °C	75 °C	85 °C	65 °C	75 °C	85 °C	65 °C	75 °C	85 °C
Rhamnose	2.06	1.93	1.86	2.20	2.17	2.08	2.44	2.30	2.23	3.30	3.17	3.04
Fucose	2.66	2.39	2.25	2.87	2.64	2.42	3.28	2.95	2.69	4.32	3.86	3.65
Ribose	3.02	2.83	2.66	3.22	3.14	3.01	3.60	3.33	3.20	4.91	4.62	4.33
Xylose	3.73	3.48	3.29	4.01	3.94	3.77	4.59	4.25	4.08	6.31	5.96	5.59
Arabinose	4.18	3.84	3.54	4.49	4.32	4.06	5.14	4.66	4.38	7.07	6.52	6.01
Mannose	4.40	4.17	3.94	4.89	4.83	4.64	5.76	5.36	5.15	8.30	7.91	7.42
Glucose	4.90	4.61	4.33	5.48	5.37	5.12	6.53	6.01	5.75	9.35	8.84	8.18
Galactose	5.33	4.94	4.55	5.94	5.70	5.34	7.15	6.33	5.99	10.08	9.36	8.67
Fructose	3.82	3.49	3.29	4.26	3.96	3.62 d.	4.95	4.51	4.09 d.	6.84	d.	dec.
Sucrose	3.80 d.	dec.	dec.	4.55 d.	4.44 d.	dec.	6.01	5.88 d.	dec.	9.26	8.38	8.04
Maltose	4.73	4.39	4.14	5.68	5.42	5.06	7.34	6.84	6.44	11.92	10.72	10.24
Lactose	6.71	6.01	5.56	8.23	7.56	6.86	10.72	9.55	8.80	17.84	15.36	14.02

dec. or d. = total or partial decomposition

this for the trimethyl ammonium form. The most obvious drawback to the system is apparent from this table, the problem of sucrose and its decomposition. It also illustrates how much more susceptible to changes in mobile phase composition disaccharides are than monosaccharides, cf. lactose and rhamnose. The general effect of increasing temperature and increasing water content is to reduce the capacity ratios for all species. Figure 7 illustrates the use of the trimethyl ammonium column for the separation of eleven species, nine mono- and disaccharides, tetramethyl glucose and methyl palmitate, which was included as a dead volume marker. The operating conditions were 85% alcohol at 75°C on a 1 metre column. In addition to the monosaccharides included, fucose might have been added if one considers the figures (Table 2). Under these conditions it runs between rhamnose and ribose.

Figure 8 illustrates the effect of flow rate on resolution, in particular glucose and galactose might be noted. As always, a balance must be struck between analysis time and the information required when deciding the necessary level of resolution. A series of experiments was carried out on a number of test mixtures in order to

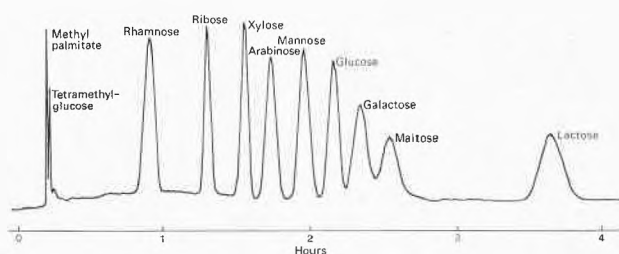


Figure 7. Separation of Mono- and Disaccharides (Aminex A-6, trimethylammonium form [4 × 1000 mm], 85% [w/w] Ethanol/Water, 65°C, 0.266 ml min⁻¹)

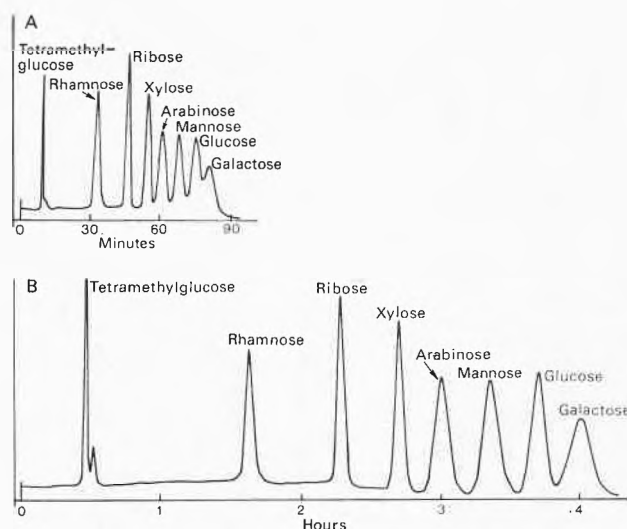


Figure 8. Effect of Flow Rate on Separation of Monosaccharides (Aminex A-6, trimethylammonium form [4 × 1000 mm], 85% [w/w] Ethanol/Water, 65°C, Flow A 0.49 ml/min⁻¹, B 0.16 ml min⁻¹)

assess the precision and accuracy of quantitation of the chromatograms obtained. Manual peak area measurements were used in preference to electronic integration and values of relative standard deviation and accuracy were both better than 5%. Quantitation was achieved by comparison with an internal standard, normally a carbohydrate or polyalcohol not present in the mixture. Figure 9 illustrates a typical mixture, in this case with fucose present and arabinol as internal standard. In fact this column was a mixture of trimethyl ammonium and sodium forms of the resin, as this was found to improve the resolution of glucose and galactose at high flow rates.

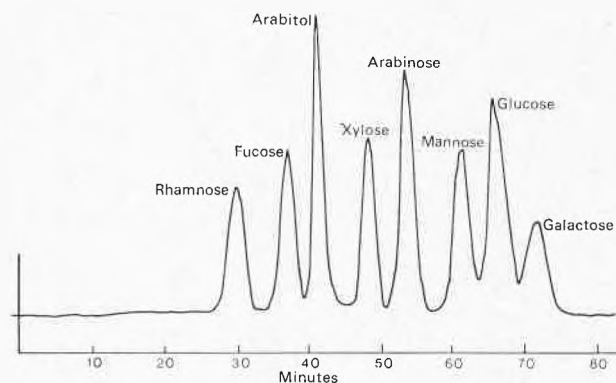


Figure 9. Separation of Standard Monosaccharide Mixture (Aminex A-6, trimethylammonium/sodium form [4 × 1000 mm], 85% [w/w] Ethanol/Water, 75°C, 500 psi giving 0.55 ml min⁻¹)

Conclusion

Summarizing the present situation, there is no column system suitable for a rapid general separation scheme. However, for every application which we have had over two years of routine analysis, one single column system has achieved the required separation in less than two hours. Generally the most suitable columns are the trimethylammonium column for monosaccharide analysis, the lithium column for disaccharide analysis, and the sulphate form of an anion exchange resin for certain groups such as glucose, fructose and sucrose (see figure 10). Although anion exchange columns have not been discussed in detail, Professor Samuelson has carried out a great deal of work on the subject.

I found similar effects to Samuelson, concluding that the sulphate form gives by far the most satisfactory column. Figure 11 illustrates the separation of monosaccharides on a sulphate column. The increased analysis time is the major disadvantage.

This paper has dealt solely with mono and disaccharide separations. The problems of separating substituted carbohydrates, basic carbohydrates, uronic acids, polyalcohols, and higher oligomers have not been discussed though they can be attacked by similar methods.

As to the future, the separations described are still time-consuming compared with many of the liquid chromatograms demonstrated in the literature. In practice it

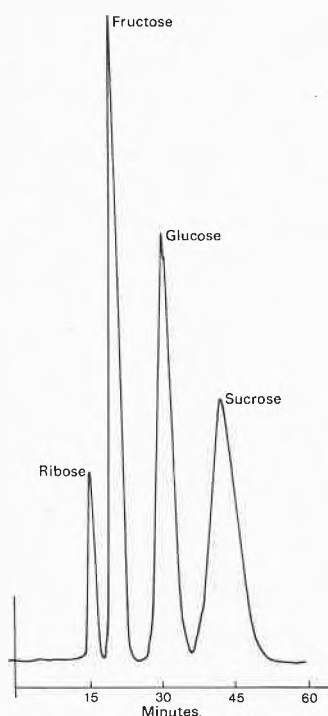


Figure 10. Separation of Glucose, Fructose, Sucrose (Technicon Type S Resin, Sulphate form [4 × 500 mm], 75% [w/w] Ethanol/Water, 65°C, 1 ml min⁻¹)

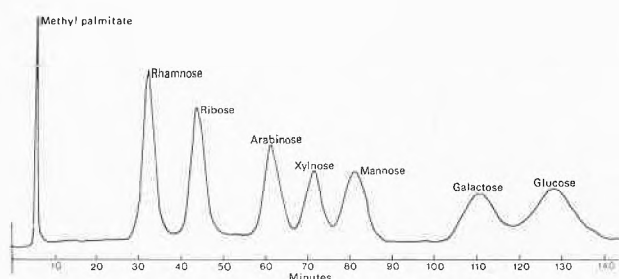


Figure 11. Separation of Monosaccharides (Technicon Type S Resin, Sulphate form [4 × 500 mm], 85% [w/w] Ethanol/Water, 65°C, 0.5 ml min⁻¹)

would be of value to reduce the analysis times. There are several possible approaches to this. One was demonstrated in the lactose chromatogram, a column and solvent system tailored to a specific separation. Even this could be improved by increasing the flow rate and changing the reference peak. More generally, there are three obvious areas in which possibilities for improving the analysis can be seen. The first of these is a continued requirement for more sensitive detectors, permitting lower loadings and reducing the amount of sample necessary. In addition, greater sensitivity will aid the second area, the use of pellicular or surface coated beads. Obviously, with their reduced volume of resin per unit column volume, these beads will have a lower capacity for carbohydrates and to achieve comparable separations to resin beads one would anticipate either lower sample loadings or increased column length or diameter. The preliminary work we carried out on this application some time ago was quite unsuccessful but more recent work has pointed to ways in which this type of packing may usefully be employed. A further possibility in this area is cellulose coatings on inert beads which might have come useful properties. The final area of potential is that of increasing column pressures. Much of the work described was limited by the upper working pressures of our bellows pumps. However, the combination of longer metal columns and increased pressures may permit reduced analysis times while maintaining separation. Although there is some doubt as to the mechanical strength of the porous resin particles, this is again an area in which the solid core beads might be of use. In conclusion, therefore, carbohydrate separation methods based on ion exchange resins have advantages in speed and accuracy over the more conventional methods and it is hoped that advancing technology will further improve the separations achievable.

Acknowledgement

Thanks are due to Mr. J.S.Hobbs for his assistance in this work.

Neues Analysenverfahren der BASF zur Abwasserreinigung

Jeder Abwasserproduzent kennt meist den Reinheits- oder Verschmutzungsgrad seines Abwassers nicht, weil die bekannten Analysenmethoden aufwendig und nicht einmal absolut zuverlässig sind. In der BASF wurde eine neue, universelle Schnellmethode zur Bestimmung der im Abwasser enthaltenen Schadstoffe entwickelt: der TOC-Schnellbestimmer Rapid C.

Die Wasserreinigung gehört nach wie vor zu den drängendsten Aufgaben des Umweltschutzes. Die aufwendigen Kläranlagenbauten einiger Firmen der Großindustrie, vornehmlich der Chemie, haben bisher nur punktuelle Verbesserungen gebracht. Anfang 1973 ver-

öffentlichte das deutsche Bundesministerium des Inneren folgende Zahlen: Vollbiologisch wurden nur 37,9% der Abwasser geklärt. 9,5% flossen nach teilbiologischer, 28,4% nach mechanischer Reinigung zurück, 24,2% wurden überhaupt nicht behandelt. Also wanderten immerhin nahezu zwei Drittel aller Abwasser ungenügend oder gar nicht geklärt in Bäche, Flüsse und Seen. Danach wird jeder Abwasserproduzent mit gestaffelten Geldbußen belegt, wenn sein Abwasser einen noch vom Gesetzgeber festzulegenden Grenzwert des Schadstoffgehaltes übersteigt, was auch für schweizerische Verhältnisse gelten müßte.

Der Entwurf dieses Abwasserabgabegesetzes vom 18.6.1974 sieht u. a. die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) vor. Die Schädlichkeit (S) des Abwassers soll durch folgende Formel definiert werden:

$$S = Q \left(0,45 \frac{A - A_0}{1} + 0,55 \frac{CSB - CSB_0}{80} + 0,1 \frac{G_B + G_F}{2} \right)$$

Q ist dabei die tägliche Abwassermenge in m^3 ; A das Volumen der absetzbaren Stoffe in Milliliter pro Liter, wobei der Grundwert A_0 pro Liter 0,1 ml beträgt. G_B und G_F bezeichnen die Giftigkeit gegen Bakterien bzw. gegen Fische. Als Grundwert für den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) wurde 15 mg/l festgelegt. Zur Erfassung des chemischen Sauerstoffbedarfs sieht der Entwurf die titrimetrische Bestimmung der im Wasser enthaltenen oxidierbaren Stoffe mit Kaliumdichromat vor. Die Fachwelt ist über diese Analysetechnik nicht eben glücklich, weil die Dichromatmethode u. a. durch Erfassen von Chloriden zu Fehlwerten führen kann, und hält den gesamten, im Fluß- und Abwasser enthaltenen organisch gebundenen Kohlenstoff (TOC = total organic carbon) für die aussagekräftigere präzisere Kenngröße für Reinheit oder Unreinheit von Gewässern. Das trifft insbesondere bei schwer abbaubaren, biologisch resistenten Substanzen zu. Auch im Bundesrat herrscht die Meinung vor, daß ein sichereres, automatisierbares Verfahren günstiger sei, und so zeichnet sich eine Entscheidung zugunsten des TOC als entscheidenden Wert ab. Die Analytiker haben sich an dieser Frage aber nicht aufgehoben und nach geeigneten Verfahren zur Bestimmung des TOC im Wasser gesucht. Grundlage all dieser Verfahren ist die Oxidation der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen und die Erfassung des dabei entstehenden Kohlendioxids. Reproduzierbare Kohlenstoffwerte und einen wirklich repräsentativen Durchschnitt der Wasserproben erhält man jedoch nur bei ausreichend großen Probemengen. Darum ist eine auf den Mikroliterbereich, also den Bereich um oder unter 0,1 cm^3 , angewiesene Analytik, bei der u. a. schon geringe Schwebstoffmengen das Ergebnis verfälschen, keine befriedigende Arbeitsweise. Die Anwendung von Probemengen im Milliliterbereich, also um 1 cm^3 oder mehr, war bisher aber nur bei der Naßoxidation der organischen Substanzen mittels starker Oxidationsmittel möglich. Diese Naßoxidation hat aber wiederum den Nachteil einer langen Analysenzeit und möglicher Kohlenstoffverluste, weil niedrigsiedende Bestandteile nicht erfaßt werden. Das gilt dabei teilweise auch für schwer verbrennbare Substanzen, wie etwa Pyridin, die nicht quantitativ oxidiert werden. Auch erfordert die Beseitigung der Aufschlußsäure einen zusätzlichen Arbeitsaufwand und führt, was viel wesentlicher ist, zu einer zusätzlichen Umweltverschmutzung. Ein sicheres Aufschlußverfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff sowie Stickstoff und Wasserstoff ist dagegen die von Dr. Wolfgang Merz in der Forschung der BASF entwickelte Ver-

brennungstechnik in einem senkrecht angeordneten Verbrennungsrohr. Die organische Substanz wird dabei im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Endbestimmung des Kohlendioxids erfolgt durch Kolorostat-Titration in nichtwäßrigem Medium. Herkömmliche Verfahren bedienten sich dafür der Ultrarot- oder Wärmeleitfähigkeit des CO_2 , mußten dann aber einen extrem kurzen linearen Meßbereich in Kauf nehmen. Bei der Kolorostat-Titration bleibt die Eichkurve über den gesamten Bereich linear – eine Voraussetzung für die Anwendung größerer Probemengen.

Im TOC-Schnellbestimmer hat Merz seine Verbrennungstechnik mit einer optimalen Endbestimmungsmethode kombiniert und dadurch ein präzises, schnelles und universell anwendbares Milliliterverfahren geschaffen, das zudem durch automatische Probenaufgabe vollautomatisierbar ist.

Das Arbeitsprinzip dieses Analysators ist recht simpel: Je nach Kohlenstoffgehalt werden in das Verbrennungsrohr 0,1 bis 5 ml Wasser eindosiert. Die Probe wird im Sauerstoffstrom verbrannt. Das bei der Verbrennung entstehende CO_2 wird kontinuierlich mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) titriert. So wird der gesamte in der Probe enthaltene Kohlenstoff (TC = total carbon) erfaßt. Den anorganischen Kohlenstoff (TAC = total anorganic carbon) bestimmt man getrennt durch Ausgasen des CO_2 in einem kleinen Reaktionsgefäß. Der gesuchte TOC (total organic carbon) ergibt sich dann einfach aus der Differenz zwischen TC und TAC ($TC - TAC = TOC$). Diese Schnellmethode ist für alle Wasser- und Abwasserproben über 0,2 mg C pro Liter einsetzbar und dauert acht Minuten. Der gesamte Analysenzyklus läuft automatisch ab. Die Apparatur besteht aus drei Teilen: dem Verbrennungsteil für TC und dem Ausgasungsteil für TAC, jeweils mit Probenaufgabevorrichtung sowie dem Endbestimmungsteil. Module Bauweise erlaubt es, den Rapid C zur direkten Bestimmung von TOC auch nur mit Verbrennungsteil und einer Titrierzelle auszurüsten. Hierbei muß man allerdings mit Verlusten an niedrigsiedenden organischen Stoffen rechnen, wodurch die Methode ungenau wird. Sie ist also auf Proben ohne flüchtige Anteile in Wasser beschränkt. Für Vollautomatikbetrieb, etwa bei Reihenuntersuchungen, kann der TOC-Schnellbestimmer auch mit einer automatischen Probenaufgabe ausgerüstet werden. Ein Rechner druckt die Analysenwerte direkt in mg TC, TAC und TOC pro Liter aus. Ein Timer sorgt für eine kontinuierliche Arbeitsweise. Das Ende einer Analyse ist gleichzeitig der Start für die nächste Bestimmung. Nach einer Analyseserie schaltet sich das Gerät selbsttätig aus. Man braucht also kein Personal für die Bedienung der Apparatur. Neben der vorsorglichen Analyse der Abwasser kann der Rapid C nach Merz durch ein Zusatzaggregat kurzfristig auch für die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Festkörpern, beispielsweise in Klärschlamm, umgerüstet werden.

BASF

Wirtschaft**Die Ausgaben für medizinische Zwecke könnten das gesamte Bruttosozialprodukt absorbieren**

Die medizinische Forschung in der Schweiz gehört zu den aktivsten der Welt; es dürfte daher von Nutzen sein, die Philosophie näher zu betrachten, auf die sie sich stützt. In diesem Zusammenhang gibt der letzte Jahresbericht der «Roche-Sapac» interessante Aufschlüsse:

«Die dringlichste und zugleich schwierigste Frage der Gesundheitspolitik zielt auf die Grenzen sinnvoller medizinischer Vorsorge und Fürsorge. Fachleuten ist die Frage nicht neu, sie wird vielmehr seit Jahren aus medizinischer, ethischer, rechtlicher, sozialer und volkswirtschaftlicher Sicht gestellt. Erst in der jüngeren Gegenwart ist das Problem aber auch einer weiteren Öffentlichkeit bewußt geworden. Der Grund dürfte nicht zuletzt darin zu suchen sein, daß die Ausgaben für die Gesundheitsfürsorge und Krankenpflege in industrialisierten Ländern bald einmal einen Viertel der gesamten Staatsausgaben beanspruchen.

In der Mitte des 18. Jahrhunderts hätten alle Wissenschaftler der Erde in einem einzigen Hörsaal Platz gefunden. Heute ist ihre Zahl auf weit über eine Million angewachsen. Die Summe der vorhandenen Kenntnisse ist in unvorstellbarem Ausmaß gewachsen. Gleichzeitig hat sich aber auch das Verständnis für Gesundheit und Krankheit gewandelt. Beide wurden noch vor wenigen Jahrzehnten als schicksalhafte Gegebenheiten betrachtet, die man dankbar oder dulddend entgegennahm. Heute wecken die beiden Begriffe vielfach die Vorstellung von Ansprüchen und Rechten, die von Staats wegen zu gewährleisten sind.

Die Nachfrage nach gesundheitsbezogenen Gütern und Dienstleistungen hat keine vorgegebenen Grenzen. Während Jahrzehnten wurde zudem alles, was medizinisch oder gesundheitspolitisch nützlich erschien, ohne Rücksicht auf die gesamtgesellschaftlichen Erfordernisse auch als notwendig betrachtet. Das gewachsene und verfeinerte Angebot hat nun zusammen mit der Anspruchsinflation die verhängnisvolle Entwicklung ausgelöst, die

man als ‚Kostenexplosion‘ bezeichnet. Eine gedankenlose Extrapolierung der Entwicklungstendenzen der letzten zwanzig Jahre gelangte in nicht allzu ferner Zukunft zu dem Punkt, an welchem das gesamte Bruttosozialprodukt durch die Gesundheitspflege absorbiert würde.

Angesichts dieser Perspektive und vor dem Hintergrund der allgemeinen Abflachung des wirtschaftlichen Wachstums kann niemand mehr der Frage ausweichen, ob wirklich jegliche gesundheits- und krankheitsbezogene Maßnahme ausschließlich nach ihren medizinischen Möglichkeiten zu werten sei. Die Idee einer auch wirtschaftlich und politisch orientierten Bewertung und Kontrolle des technischen Fortschritts, die Forderung, das einzelne Leistungsangebot sei auch unter Berücksichtigung gesellschaftlicher Kriterien zu prüfen, oder der Wunsch nach einer vergleichenden Begutachtung alternativer Maßnahmen mögen heute noch weitgehend Schlagworte sein, sie werden es aber kaum bleiben. Wer immer in der Förderung der menschlichen Gesundheit seine Aufgabe sieht, wird sich damit abfinden müssen, daß seine Tätigkeit nicht mehr allein nach naturwissenschaftlichen und medizinischen Maßstäben gemessen wird. Als kritische Analyse kann diese Beurteilung auch nicht mehr wissenschaftlich wertfrei und rein quantitativ bleiben. So dürften z. B. die Verlängerung der durchschnittlichen Lebenserwartung und die maximale Nutzung der erwerbsaktiven Lebensspanne auf die Dauer nicht mehr die ausschließlichen Erfolgskriterien sein. Dafür wird das qualitative Anliegen der ‚Verbesserung des Lebens‘ neben die überlieferten Ziele der Lebenserhaltung und der Lebensverlängerung treten – und dies längst bevor eine allgemein akzeptierte Definition des Begriffs ‚Lebensqualität‘ vorliegt».

Es ist verständlich, daß sich diese Probleme in der Forschungstätigkeit widerspiegeln. Wir werden in der nächsten Nummer darauf zurückkommen. Infochemie

Kurzbericht aus Industrie und Handel**Zwei bedeutende Dosiergeräte**

Die Firma O.Soder & Cie. AG, CH-5702 Niederlenz, ist seit Jahrzehnten bekannt für den Bau erstklassiger Dosierapparaturen. Andererseits hat die Firma K-Tron Corporation USA bahnbrechende Neuerungen im Bau von Dosierbandwaagen mit digitaler Steuerung auf den Markt gebracht.

Durch den Zusammenschluß dieser beiden Firmen zur K-Tron-Soder AG mit Sitz in Niederlenz ist die Möglichkeit gegeben, jedes Dosierproblem, sowohl volumetrisch als auch gravimetrisch, zu

lösen. Nebst den einzelnen Dosierapparaturen werden auch komplette verfahrenstechnische Anlagen projektiert und geliefert.

Die Firma Oertli AG, CH-8307 Effretikon, die bisher die K-Tron-Dosierbandwaagen vertrieb, hat nun das gesamte Programm der K-Tron-Soder AG für die Schweiz übernommen. Ebenso wird die Beratung durch die Oertli AG gewährleistet. Die Firma stellt mit Kundenmaterial Versuche an und garantiert die einwandfreie Funktion der vorgeschlagenen Apparaturen.

Chronik

Robert Monnier, à l'occasion de son 70^e anniversaire

Il y a dix ans déjà, nous souhaitons dans ces colonnes (Chimia 19 [1965] 465) une carrière longue et féconde au professeur Robert Monnier, directeur du Laboratoire de Chimie et Electrochimie Appliquées de l'Université de Genève, à l'occasion de son 60^e anniversaire. Aujourd'hui, sa carrière de professeur ordinaire s'achève et, à l'heure du bilan, sa vie professionnelle apparaît particulièrement riche et variée.

Issu d'une famille de chimistes, ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève, le professeur Monnier, après avoir obtenu le titre de docteur ès sciences en 1929, a consacré les vingt-cinq premières années de son activité professionnelle à l'industrie chimique. On le retrouve successivement chimiste de recherche à la Lonza S.A. à Bâle, directeur à la Compagnie africaine des Explosifs à Casablanca, directeur-adjoint à la Société pour la Fabrication du Magnésium à Martigny, puis à l'Institut Battelle qui vient d'ouvrir ses portes à Genève.

C'est en 1955 qu'il est nommé professeur extraordinaire de Chimie et Electrochimie Appliquées à l'Université de Genève. Quelques années plus tard, il passe à l'ordinariat et se consacre ainsi pendant vingt ans à l'Université de Genève. Le terme «se consacrer» lui convient particulièrement, tant il a mis de passion, de ténacité, de compétence dans sa tâche d'enseignement et de recherche. Sa grande expérience de l'industrie chimique, jointe à une curiosité toujours en éveil pour les nouveaux développements de la technique, ont permis au professeur Monnier, lors de cours, de travaux pratiques, de visites d'usines, de démontrer à ses étudiants qu'il faut aller plus loin que la pure connaissance théorique, et s'efforcer de l'appliquer pour l'étude et le développement de la chimie industrielle.

Les travaux de recherches qu'il a poursuivis couvrent des domaines variés; c'est cependant la physicochimie et l'électrochimie des sels fondus qui ont toujours été son domaine de prédilection. Il y a fait de nombreux travaux, particulièrement au sujet des fluorures fondus, qui font du professeur R. Monnier un des meilleurs spécialistes de ces milieux, qui revêtent une grande importance industrielle.

Nous souhaitons au nouveau professeur honoraire de l'Université de Genève une heureuse retraite pleine de joie et de satisfactions.

P. Tissot

Ernennungen

Universität Bern. Dr. Heinz Gamsjäger, außerordentlicher Professor am Institut für anorganische Chemie, wurde auf den 1. Oktober 1975 zum Ordinarius befördert. Auf dieses Datum hin wird er jedoch von seinem Amt zurücktreten und einem Ruf als Leiter des Instituts für physikalische Chemie an der montanistischen Hochschule Leoben (Österreich) folgen. – Dr. Andreas Ludi, Extraordinarius für anorgani-

sche Chemie, insbesondere Strukturchemie, wird auf den 1. Oktober 1975 zum Ordinarius befördert. – Dr. Hans Ulrich Güdel, Oberassistent/Privatdozent am Institut für anorganische Chemie, erhält auf den 1. Oktober 1975 einen Lehrauftrag für besondere Gebiete der Koordinationschemie.

Universität Lausanne. Dr. François Rothen, bisher Assistenzprofessor am Institut de Physique Expérimentale, wird auf den 1. September 1975 zum außerordentlichen Professor an diesem Institut ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Zum Rektor für die Zeit vom 1. Oktober 1975 bis 30. September 1976 wurde Prof. Dr. Heinrich Zollinger, Ordinarius für Textil- und Farbstoffchemie, wiedergewählt.

Schweizerische Gesellschaft für Klinische Chemie (SGKC). PD Dr. med. Jean-Pierre Colombo, seit 1. Juli 1974 Direktor des Chemischen Zentrallabors am Inselspital Bern, wurde zum Präsidenten der Schweizerischen Gesellschaft für Klinische Chemie ernannt. Er tritt damit die Nachfolge von PD Dr. W. Bürgi an.

Beförderungen

Amt für Umweltschutz. PD Dr. Bruno Böhlen, dipl. ing. chem. ETH, wurde vom Bundesrat zum stellvertretenden Direktor des Amtes für Umweltschutz ernannt. Dr. Böhlen ist Mitglied des Vorstandes des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Leo Scheck, Vorstandsmitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, ist bei der CIBA-GEIGY AG, Basel, in den internen Akademiker-Status befördert worden.

Gestorben

Am 30. April 1975 verstarb unser lieber Kollege Prof. Dr. Josef Rudinger im Alter von erst 51 Jahren. Seine schwere Krankheit hatte kaum ein halbes Jahr gedauert.

Josef Rudinger wurde am 20. April 1924 in Jerusalem geboren. Von 1927 bis 1939 lebte er in der Tschechoslowakei, wo er Volks- und Mittelschule besuchte. Im Jahre 1939 mußte er infolge der politischen Ereignisse nach England ausreisen, wo er sich 1941 als Stipendiat am King's College, University of Durham, in Newcastle-upon-Tyne immatrikulierte. Sein Studium wurde von drei Jahren Kriegsdienst mit den tschechischen Einheiten der Royal Air Force unterbrochen. 1945 wurde er in Prag aus dem Aktivdienst entlassen, worauf er wieder nach England zurückkehrte. Sein Studium setzte er an derselben Hochschule fort und schloß im Jahre 1947 als Bachelor of Science mit First Class Honours in Chemistry ab. Während zwei Jahren arbeitete er als Assistent von Professor G. R. Clemo auf dem Alkaloidgebiet. 1949 kehrte er nach Prag zurück. In dem von Prof. Dr. F. Šorm geleiteten Institut, dem späteren Institut für organische Chemie und Biochemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, arbeitete er auf den Gebieten der Synthese, der Biochemie und der Pharmakologie der Polypeptide, insbesondere der Neurohypophysenhormone. Seit 1950 leitete er das Laboratorium für Peptidsynthese mit etwa fünfzehn Mitarbeitern.

Josef Rudinger wurde 1961 der Titel eines Doktors der chemischen Wissenschaften verliehen; 1964 wurde er als extramuraler Professor an die Technische Hochschule in Prag berufen. Im Jahre 1965 wirkte er während eines Semesters als Gastprofessor an der Yale University, USA.

Zusammen mit zwei Mitarbeitern erhielt er 1956 den Staatspreis der Tschechoslowakischen Republik; 1967 wurde er zum Ehrenmitglied der American Society of Biological Chemists gewählt.

Professor Rudinger erwarb sich große Verdienste, als er Ende der fünfziger Jahre mit einigen Kollegen aus Ost und West das «Europäische Peptid-Symposium» ins Leben rief. Diese jährlich bis zweijährlich stattfindenden Zusammenkünfte erlaubten den damals noch so schwierigen Austausch wissenschaftlicher und persönlicher Information über den Eisernen Vorhang hinweg.

Wegen seiner reformpolitischen Tätigkeit im «Prager Frühling» war Herr Rudinger beim Einmarsch der russischen Truppen ernsthaft gefährdet. Es gelang uns, ihn als Gastprofessor an die ETH zu berufen. Mit seiner Frau und Tochter kam er nach abenteuerlicher Reise im August 1968 sicher nach Zürich, wo er tatkräftig und mit Begeisterung am Aufbau des noch jungen Institutes für Molekularbiologie und Biophysik mithalf. 1970 wurde er zum ordentlichen Professor für Molekularbiologie *ad personam* gewählt; seit Oktober 1973 war er turnusgemäß Institutsvorsteher.

Als Lehrer und Forscher war Josef Rudinger weltweit bekannt. Mit einer bewundernswerten Gründlichkeit setzte er sich für die Erforschung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Funktion der Neurohypophysenhormone Oxytocin und Vasopressin ein. Eine ganz wichtige Entdeckung war der Befund, daß die Disulfidbrücke dieser Hormone keine spezifisch funktionelle Bedeutung hat, da sie ohne Schaden für die biologische Wirkung durch zwei $-\text{CH}_2-$ -Gruppen ersetzt werden kann. Von seinen Arbeiten zeugen ein Buch, viele Übersichtsartikel und über hundert Publikationen. Josef Rudinger besaß ein wahrhaft enzyklopädisches Wissen und eine einmalige Debattiergabe. Seine Weltoffenheit, sein geistreicher Witz und seine außerordentliche Sprachbegabung trugen dazu bei, ihn in aller Welt zum gerne gesehenen Gast zu machen.

Die plötzliche Einsicht in seine Krankheit anfangs Dezember 1974 brachten seine persönlichen, menschlichen und charakterlichen Vorzüge in ganz besonderer Weise zum Vorschein: er müsse nun zum dritten, endgültigen Male emigrieren; zum Einpacken bleibe wie immer nur ganz wenig Zeit. Seine Aufgabe an Hochschule und Institut erfüllte er bis zu den letzten Tagen mit unglaublicher Energie und Pflichtbewußtsein. Seine Aussage, seine Haltung rührten nicht nur seine Freunde zutiefst. Allen, die ihn kannten, kam das außerordentliche, schwere Schicksal, welches diesen Menschen und seine Angehörigen geprägt hatte, voll zum Bewußtsein. Wir alle trauern sehr um ihn – möge es uns immer vor Augen stehen, daß nicht nur völkerweite Gewalt und Unrecht an solchen Schicksalen schuld sind, sondern schon ihre scheinbar harmlosen kleinen Brüder: Eigennutz und Intrige.

R. Schwyzer

Bücher

Die Symmetrie von Molekülen

Von J. M. Hollas. Übersetzt und bearbeitet von R. Steudel. 229 Seiten. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin/New York 1975. Plastikeinband DM 38,-.

Die Anwendung der Gruppentheorie auf Moleküle hat sich als so fruchtbar erwiesen, daß sie heute in den Studienplan jedes Chemikers gehört. Ein deutschsprachiges Lehrbuch, das sich an einen breiten Leserkreis wendet, ist deshalb zu begrüßen. Das einfach gehaltene Buch von J. M. Hollas ist in sieben Kapitel aufgeteilt. Nach einer Einführung werden Symmetrieelemente und Symmetrieeoperationen besprochen. Dann folgen die Behandlung der Punktgruppen, der Charaktertafeln und einfache Anwendungen auf Moleküle sowie eine Einführung in die Molekülorbitalmethode. Im letzten Kapitel werden mit Hilfe von Symmetrieargumenten die Auswahlregeln von UV-, IR- und Raman-Spektren hergeleitet. Der leicht lesbare Text enthält leider einige Fehler, die zum Teil auf die Übersetzung zurückzuführen sind. So ist z. B. auf S. 99 von asymmetrischen statt von antisymmetrischen Wellenfunktionen die Rede, und auf S. 110 wird behauptet, NMR-Spektren könnten in der Praxis instinktiv (statt aufgrund eines großen Erfahrungsmaterials) interpretiert werden. Auf S. 150 ist von komplexen Ionen die Rede, und im letzten Kapitel vermißt man eine

klare Unterscheidung zwischen einem Dipol- und einem Übergangsmoment. Die in Kapitel 6 gegebene Einführung in die Molekülorbitalmethode ist unbefriedigend und fehlerhaft. – Sehr wertvoll für die Anwendungen sind die zahlreichen, gut ausgearbeiteten Tabellen. Außer den Charaktertafeln sind alle ausreduzierten direkten Produkte, die aus entarteten Konfigurationen resultierenden Zustände und die Zahl der Normalschwingungen in den einzelnen Klassen in Tabellenform dargestellt. Das Buch ist all jenen zu empfehlen, die mit geringem mathematischem Aufwand die Anwendung der Gruppentheorie auf Moleküle lernen wollen.

G. Calzaferri

Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics

Vol. 20: *Entropy-Driven Processes in Biology*. By M. A. Lauffer. X + 264 pages. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 73,-.

The book gives theory and experiments about the changes in binding of water to proteins during polymerisation and discusses the «hydrophobic union». As example of an entropy driven polymerisation process, TMV—as the best known system—is considered at greatest length, occupying about a third of the book. Many other biologically significant examples (like several other viruses, hemoglobin, collagen, myosin, actin, flagellin, colloidion, antibodies and phenomena in cells including microtubuli) are given and discussed. – Max A. Lauffer has stimulated numerous collaborators and students for these problems and in an admirable effort over some twenty years contributed a major part of the theory and the experiments towards better understanding of entropy driven processes. Being a master of thermodynamics, Lauffer obviously gives very much weight to this approach which he handles elegantly and in a way that is understandable to any reader who has some basic knowledge in thermodynamics. Although theories are given throughout, experimental facts are presented without bias and confronted critically with the theoretical conclusions. The author deals with many basic physico-chemical phenomena which are very didactically presented. He gives e. g. an excellent account of Flory's theory of condensation-polymerisation. – The book is recommended to anybody from graduate student on who is interested in biological assemblies of proteins. Although the book does not contain a chapter on lipoproteins, it is obvious that the basic principles are also applicable to biological membranes. – The book is not only an excellent textbook but also provides an excellent review on entropy driven processes in general and in particular on the assembly of TMV, where we strongly recommend it as a thermodynamic complement to other, more structurally oriented reviews. It certainly fills a gap, because we do not know of any book in which these phenomena are dealt with in a comparably coherent fashion. – Through all the chapters which concern the fields to which Lauffer has contributed substantially, we feel the engaged concern of a scientist who wants to understand the basic phenomena. This is most educational to young scientists who enter the career of research; it counterbalances the present trend of choosing topics according to opportunistic criteria rather than to the interest of the problem itself. – The book is well organised and the chapters are entities which can be read individually. – The presentation might be improved in later editions. Although the book is not written primarily as a reference book, it would have gained through a bibliography organised in alphabetical order, instead of using the number system individually for each chapter. If this system is maintained in later editions, at least the number of the chapters should be repeated on top of each page.

E. Kellenberger

Elektroorganische Chemie; Grundlagen und Anwendung

Von F. Beck. XV + 368 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1975. Gebunden. Keine Preisangabe.

Zur elektroorganischen Chemie gehören im wesentlichen die elektroorganische Synthese, die Erzeugung und Speicherung von Elektroenergie, die elektrochemische Oberflächentechnik und die elektro-

chemische Reinigung und Stofftrennung. Das Schwergewicht des vorliegenden Buches liegt bei den präparativen Aspekten der elektroorganischen Chemie, die andern Gebiete werden nur kurz behandelt. – Nach einer verhältnismäßig ruhigen Entwicklung erlebt die elektroorganische Synthese seit etwa zehn Jahren einen enormen Aufschwung. Ihre Zukunft ist noch offen. Einerseits versprechen vielfältige und oft selektive Synthesemöglichkeiten eine breitgestreute Anwendung, zumindest im Labormaßstab. Andererseits werden die technischen und elektrochemischen Schwierigkeiten, die beim Experiment überwunden werden müssen, zusammen mit den vielen, bei diesen Synthesen neu zu berücksichtigenden Parametern, stets eine Barriere bilden. Nicht alle Synthetiker werden sie übersteigen wollen; es sei denn, triftige Gründe sprächen dafür. – Der Autor des Werkes, der seit Jahren auf diesem Gebiet erfolgreich praktisch tätig ist (er arbeitet im Hauptlaboratorium der BASF), will mit diesem Werk in die Problematik der elektroorganischen Synthese einführen und für die breite Anwendung dieser Reaktionstechnik werben. Die Anlage des Buches, der klare Aufbau im Text, in den Abbildungen und in den Tabellen, verbunden mit den ausgewählten, charakteristischen Beispielen entsprechen dem gesteckten Ziel vollkommen. – Die Beispiele zu den Synthesemöglichkeiten beanspruchen etwa die Hälfte des Buches. Zuerst werden Vor- und Nachteile der elektroorganischen Synthese diskutiert, dann ausgewählte elektrochemische Grundlagen, mechanistische Betrachtungen, Energiefragen und andere allgemeine Themen besprochen. Auch die für die Praxis so wichtigen Probleme der elektrochemischen Technik (Elektroden und Zellen) sind behandelt. Für die ausgewählten Synthesebeispiele sind jeweils das Reaktionsschema und, sofern möglich, auch die Material- und Energieausbeute angegeben. 22 Tabellen im präparativen Teil erleichtern den Überblick. Der Autor will nur einen charakteristischen Querschnitt, keine umfassende Darstellung dieses vielschichtigen Gebietes vermitteln. Der interessierte Leser wird aber mit Hilfe der über 1600 Literaturzitate und der chronologischen Zusammenstellung von wesentlichen Monographien und Übersichtsartikeln tiefer in das Gebiet eindringen können. Zur Orientierung im Buch selbst sind ein Autoren- und ein ausgezeichnetes Sachregister angeführt. – Das wohlgelungene Werk kann all jenen empfohlen werden, die sich über die Möglichkeiten dieses aktuellen Gebietes aus der Sicht des Praktikers orientieren und auch die (allerdings nicht immer offen darliegenden) Schwierigkeiten kennenlernen wollen. Das Buch wird dem Praktiker bei vielen Fragen ein erster Ratgeber sein und ihm bei neuen Syntheseproblemen den Einstieg in weiterführende Literatur stark erleichtern.

P. Rach

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 12, 87. Jahrgang, Zweites Juni-Heft 1975: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsbericht 1974. – Felddesorptions-Massenspektrometrie, H. D. Beckey und H.-R. Schulten. – Photochemie organischer Festkörper, M. D. Cohen.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 11, 47. Jahrgang, Juni 1975: Intensivere Sicherheitsbetrachtungen durch methodisches Konstruieren, G. Pahl. – Überlegungen des

Anlagenbauers zur Sicherheit von Anlagen und Einrichtungen bei der Berechnung, der Konstruktion und der Abnahme, G. Kremer. – Überlegungen des Überwachers zur Sicherheit von Anlagen und Einrichtungen der Chemie, K.-A. Ebert. – Wiederkehrende Prüfungen und betriebliche Überwachung in Kernkraftwerken, M. Wolf.

Nr. 12, 47. Jahrgang, Juni 1975: Das Hydrocracken schwerer Erdölfractionen. Zur Flexibilität des Verfahrens und zum Reaktionsmechanismus, K. Hedden und J. Weitkamp. – Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren, F. J. Bröcker und K. Kaempfer. – Neuere Entwicklungen bei der industriellen katalytischen Hydrierung von Fetten (Fetthärtung), J. Baltes, B. Cornils und C. D. Frohning. – Verfahren zur Entfernung der Aldehyde aus dem Spannungsgas der Oxo-Synthese durch deren selektive Hydrierung zu Alkoholen, M. Reich.

Nr. 13, 47. Jahrgang, Juli 1975: Stellantriebe für die Verfahrens- und Wärmetechnik, P. Hubler und M. Pöschel. – Zur Frage der Randbedingung am Eingang eines Festbett-Reaktors, E. Wicke. – Thermodynamik von Polymerlösungen, eine Einführung, St. von Tapaicza und J. M. Prausnitz.

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. 6, 4. Jahrgang, Juni 1975: Ermittlung von Kornverteilungen gemäß der neuen Theorie der Kristallisationskinetik, Dr. G. Matz. – Kompaktieren – Brikettieren – Granulatformung in Labor und Produktion, H. Stahl. – Wirbelschicht-Sprühgranulation – ein Verfahren zur Instantisierung, E. J. Simon. – Palusol – Platten für verbesserten baulichen Brandschutz, Dr. R. Breu. – Chemikalien-Dosieranlagen für Klein- und Kleinstmengen, H. Wehking und G. Hallmann. – Servapor – eine neue Filterschicht, Dr. N. Grubhofer.

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. 6, 99. Jahrgang, Juni 1975: Plasmachemie – Neue Synthesewege in der organischen Chemie, K. Gorzny. – Gasplasmen als Arbeitsmedien zur Erzeugung elektrischer Energie: Magneto-hydrodynamische Energiewandlung, H.-D. Schilling. – Stabile Stickstoff-Radikale in der Phenothiazin-Reihe, J. Brand und M. Zander. – Die Rolle von H_2O_2 und von Peroxiden bei Chemilumineszenz-Reaktionen, K.-D. Gundermann. – Experimentelle Untersuchungen an hochtemperaturbeständigen Kupfer-Molybdän- und Eisen-Molybdän-Sulfiden und ihren Mischkristallen, G. H. Moh, B. Grover und R. Hüller.

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, 62. Jahrgang, Juni 1975: Offene Fragen zur Tektitenforschung, W. Genter und O. Müller. – Terrestrische und extraterrestrische Plasmen, R. Lüst. – Korrelierte Elemente. Ihre Bedeutung für die Erforschung der Fraktionierungsprozesse vor und nach der Bildung planetarer Körper, H. Wänke. – Possibilities of Using Insectistics and Pheromones in Pest Control, H. Z. Levinson. – Neuere Forschung über Zellzyklus und Kernteilung am Schleimpilz *Physarum polycephalum*, B. M. Jockusch. – Als Gast der Academia Sinica in Peking und Shanghai, R. Gerwin.

Physico-chemical studies on the enzymatic coagulation of milk*

By B. Tarodo de la Fuente** and C. Alais***

Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Université de Nancy I

1 Introduction

In a recent publication that appeared in this review¹ Alais outlined our present knowledge of κ - and whole casein, of chymosin and other coagulating enzymes. He also described the action of chymosin (rennin) on the casein. In this paper we give a review of what is known on the alterations and the stages of milk and casein following the reaction of the enzyme. Thus we shall consider the actual coagulation or the secondary phase, the paracaseinate gel syneresis and the different methods of studying the two phenomena.

2 Secondary phase of milk coagulation

A) Mechanism

The primary phase namely the proteolytic reaction may be studied by different techniques^{2, 3, 4, 5, 6}, but unlike the actual coagulation or the secondary phase, it is not visible to the experimenter.

It has been shown that the flocculation time which is measured from the instant of rennet addition to the appearance of the first floccules of casein (which result from high and rapid aggregation of micelles) was inversely proportional to the quantity of glycopeptides released by the chymosin or the propagation of the enzymatic reaction and also to the initial rate of this reaction⁷.

The generally accepted hypothesis is that the formation of the paracaseinate gel does not occur unless the stabilising power which the κ -casein exerts on the solubility of the other caseins with respect to calcium is destroyed⁸. When this stabilizing power is lost as a result of the enzymatic release of glycopeptides the coagulation can take place if the calcium ion content of the milk is sufficient. However the mechanism of the secondary phase, that is to say the process of micelle aggregation has not been completely elucidated.

The problem of the native micellar structure that influences the reactions of the secondary phase is still not resolved, in spite of a great number of publications, for lack of adequate physical techniques. Electron micro-

graphs of micelles have provided interesting informations chiefly by the investigations of Nitschmann⁹, Hostettler and Imhof¹⁰ and Shimin and Hill¹¹; yet some observations seem difficult to explain. Among the numerous models proposed for bovine casein micelles certain are audacious intellectual constructions. However two principal models are in competition: 1) a compact structure with κ -casein located on the surface of the micelles, covering an inner core of α_1 and β -casein^{12, 13}, and 2) a loose structure which permits the penetration of some enzyme molecules, the three major casein components being distributed uniformly within the micelles^{14, 15, 16}. As a result of the work of Green¹⁷ we can reject the theory of Parry and Carroll¹⁸ which centers on soluble κ -casein and their micelle model. This theory supposes that κ -casein in the milk serum leads to para- κ -casein under the action of rennet, which then adheres to the surface of the micelles and forms bridges between them, so causing their aggregation. However, a pre-treatment of milk serum with rennet did not reduce the clotting time of reconstituted milk prepared by addition of such milk serum to a concentrated micelle suspension¹⁷.

The work of Green¹⁷ and Green and Crutchfield¹⁹ has made it rather improbable that the coagulation is mainly caused by calcium bridge formation between the casein micelles. The most favoured hypothesis at present^{14, 15, 19, 20} involves hydrophobic interactions between the trimer of κ -casein found on the micelle surface and a modification of the electrostatic forces as a result of the action of chymosin or of the fixation of additional calcium which will reduce the negative charge on the micelles. It is believed that as a result of charge diminution the attractive forces between casein particles become greater than the repulsive ones.

The coagulation of native casein depends very strongly on the temperature²¹. The temperature coefficient of this reaction is in fact very high, 1.3 to 1.6 per degree centigrade. In ordinary cow milk gel formation does not occur below 18°^{21, 22}. We see here the possibility of the technique described by Berridge²¹ to separate the secondary phase of milk coagulation from the primary one, the temperature coefficient of which is much lower, about 2 per ten degrees.

An increase in negative charges on the micelle during cooling and a reduction of attractive forces between the casein particles could explain the absence of coagulation

* Received August 8, 1975

** Address: Professeur B. Tarodo de la Fuente, Technologie Alimentaire, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, F-34 060 Montpellier

*** Address: Professeur C. Alais, Biochimie Appliquée, Université de Nancy I, F-54 037 Nancy

at low temperature¹⁹. This charge increase is the result of many factors which will be differently influenced by temperature changes: there are conformational changes in the β -casein, changes in pK of certain groups, charge reductions due to solubilization of parts of the casein and changes involving liberation of calcium ions or fixation of the phosphates^{19, 23, 24, 25}.

B) Methods of study

The different techniques of observation used to detect milk coagulation and to measure gel evolution may be applied either to the determination of the commencement of the phenomenon (flocculation) or of the changes of the mechanical properties of the curd. They can also be applied to the simultaneous study of casein flocculation and the subsequent paracaseinate gel evolution.

B.1 Flocculation: The easiest way to determine the flocculation time is to use the method of Sommer and Matsen²⁶. The technique consists in observing a thin milk film that is formed in a large glass tube inclined at 30° which rotates very slowly about its axis (10 to 12 r/min). The phenomenon to be observed is a coarse fragmentation of this film left on the wall of the rotating tube above the surface of the milk sample. A trained worker can obtain results reproducible within two seconds if care is taken that the flocculation time lies between 6 and 12 minutes. It should be remarked that flocculation precedes the gel formation.

B.2 Viscosimetry: The action of rennin on the casein leads to viscosity changes in the milk during the specific

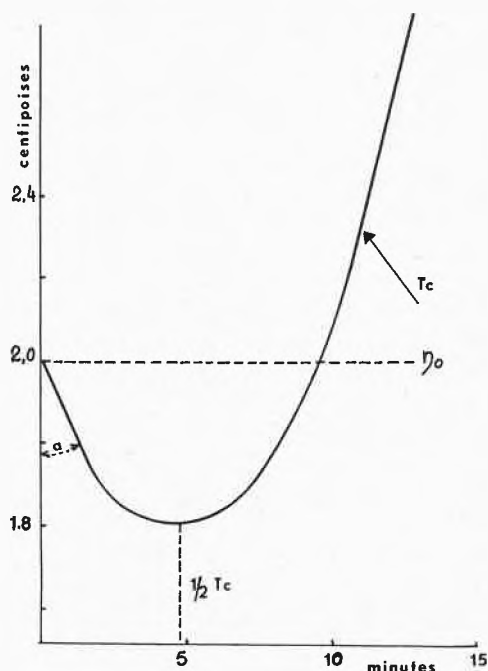


Fig. 1: Viscosity changes in milk at the onset of rennin action³². T_c = coagulation time.

primary phase of coagulation^{27, 28, 29, 30, 31}. As shown in Fig. 1 initially a limited drop in viscosity is observed. It occurs simultaneously with the release of non-protein nitrogen by the enzyme (zero order reaction). The angle "a" varies inversely with both the chymosin concentration and the temperature. It could be said that the viscosity minimum corresponds to the completion of the primary reaction. The minimum is reached after a reaction time which is approximately half of the flocculation time. Visible flocculation occurs on the ascending part of the curve where the slope is steep. In order to measure accurately the small decrease in viscosity at the beginning a reliable apparatus like the one shown in Fig. 2 must be used. It is an Ostwald type automatic instrument furnished with a quartz oscillator electronic stop watch. Studies of the influence of the principal parameters are still going on³².



Fig. 2: High precision automatic viscometer VISCOMATIC M.S. FICA. From the left to right: thermostatic bath, actual viscometer, programmed dilutor, printer.

B.3 Particle counting: The particle size of the casein changes during the primary phase even before one can detect the least visible signs of flocculation. Several experiments carried out using a particle counter (Coulter Counter) have shown that the increase in size of casein aggregates of diameter around 2 to 3 μm corresponds to the completion of the enzymatic phase^{33, 34}.

B.4 Electron microscopy: This technique has been largely used to study micellar structure and micelle aggregation under the action of rennin, initially in Switzerland^{9, 10, 35}, then in other countries^{11, 36, 37, 38, 39, 40}. Fig. 3 presents a precocious aspect of the agglomeration of small micelles during rennin action.

Electron microscopy is not appropriate for the determination of the end of the primary phase because the state of the micelles should be fixed before observation which renders continuous observation of this phenomenon very difficult. However it appears that the agglomeration of micelles between themselves which leads to visible flocculation and thus gelification is continuous and accelerated with respect to rennin action^{10, 38}.

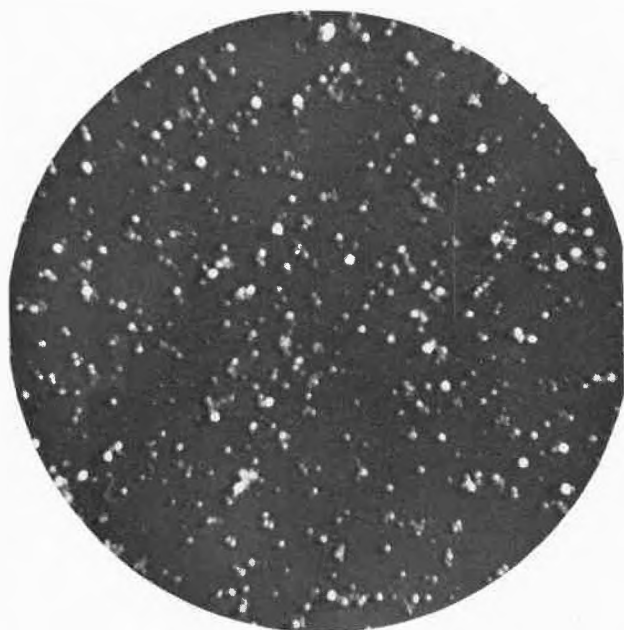


Fig. 3: Shape of casein micelles in cow milk after 14 minutes of rennin action; beginning of aggregation. Magnification $\times 8000$ (Hostettler and Imhof,¹⁰

B.5 Penetrometry-Torsion measurements: The firmness of the paracaseinate gel or of the curd has always been estimated if not measured in the cheese industry since it determines to a large extent the organoleptic quality of the product. Recent measurements use penetrometry^{41,42,43,44,45,46} or torsionometry^{47,48,49}. The latter technique, unlike the penetrometry which gives punctuated measurements, is apt to describe continuously a part or the complete evolution of the coagulum.

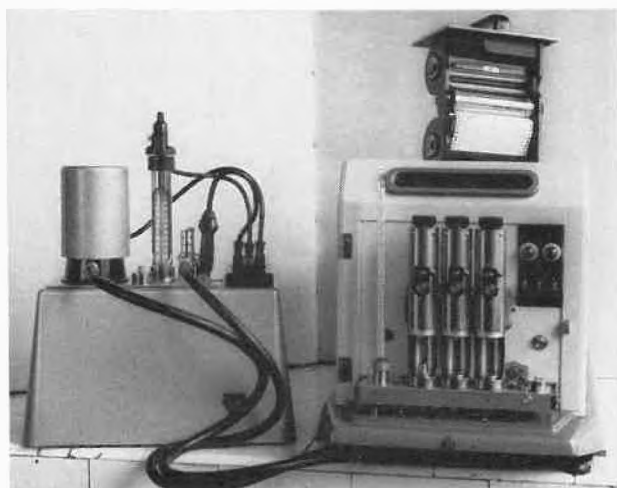


Fig. 4: Thrombelastograph. From left to right: thermostated bath, actual thrombelastograph with the three measuring units. Top of system used in winding the photographic paper.

In this regard, the thrombelastographic method which has originally been developed to study blood coagulation is interesting. It has already been discussed in detail elsewhere^{50,51}. Torsionmeter and thrombelastograph uti-

lize a system of coaxial cylinders. In the latter, the measuring vat is put into a slow alternating coaxial motion so as not to provoke disruption of the developing gel by shearing. The essential characteristic of the thrombelastographic technique is its ability to allow us to follow the gel formation and the contraction of the gel. However, it must be noted that the flocculation time as measured by the thrombelastograph corresponds to the beginning of the gel formation but not to the appearance of visible flocks. It will therefore necessarily be longer than the time measured with the technique of Sommer and Matsen²⁶.

Furthermore, the usage of small quantities of milk and rennin makes manipulations very delicate. Careful control of the temperature at which experiments are carried out is required. Fig. 4 and 5 show a thrombelastograph and a scheme of the measuring unit.

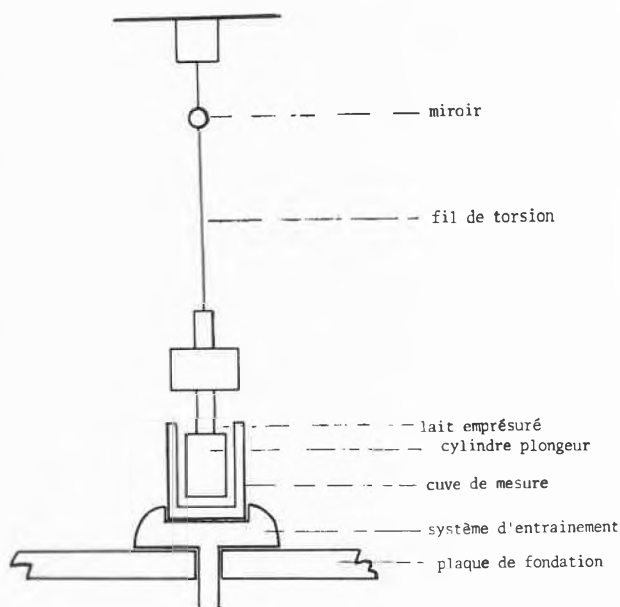


Fig. 5: Scheme of the principle of the measuring unit of a thrombelastograph.

3 Syneresis

A) Mechanism

The mechanism of the syneresis succeeding coagulation has not been clearly elucidated. The agglomeration of casein micelles which causes flocculation continues with the establishment of different types of bonds which will lead to a contraction of the coagulum with expulsion of serum.

Rennin action itself, involving the hydrolysis of α -casein, causes an initial dehydration due to the loss of the most hydrophilic part. Electrokinetic potential measurements confirm this release and the dehydration of the micelles. The protecting sheet of hydration water is thereby reduced thus facilitating the formation of different bonds. These may be due to the appearance of active groups

exposed by molecular rearrangements or by the formation of sulfur bridges^{52, 53, 54}. It has been shown that the addition of reagents that are capable of blocking the SH groups, for example salicylamidoacetic acid or N-ethylmaleinimide prevents syneresis. However the introduction of excess cystine reestablishes it⁵⁵. All the Cys residues of the κ -casein are found after the enzymatic splitting in the κ -paracasein⁵⁵. The syneresis itself does not seem to be accompanied by variations in the hydration of paracasein as shown by calorimetric and sorption studies⁵⁶.

It is interesting to remark that factors which are favourable to the production of a firm curd are unfavourable to the syneresis⁵⁰. This is the case with an increase in acidity which causes progressive solubilisation of colloidal phosphocaseinate, hence a reduction in the firmness of the gel produced, but at the same time inducing accelerated syneresis. The increase in total solids and the calcium content of milk produces a reverse effect; it favours the coagulum firmness and slows down syneresis. It seems that the release of active groups following solubilisation of calcium has a relatively great importance. Everything occurs as if the calcium had two actions: on one side it favours the formation of large aggregates and makes the gel very firm, on the other side it occupies active sites which after coagulation could allow the formation of bonds that are favourable to syneresis. The increase of the amount of rennin used is equally favourable to curd-whey separation.

It is difficult to explain the effect of an increase in temperature which favours whey expulsion, yet results in very wet curds. We could in fact expect rapid micelle associations producing very firm gels since the increase in temperature favours such arrangements¹³. It is probable that the bonds which cause curd syneresis are established more rapidly than those which confirm a given firmness to the curd.

These are not the only factors that are involved in the syneresis. It could be said that the various treatments which the milk is subjected to during cheese production play a part and prepare the ground for physical or mechanical processes involved in the technology, such as slicing, stirring, heating, washing and pressing. Several studies have been published on the relative volume of the curd after slicing^{57, 58}, stirring and washing⁵⁹.

B) Methods of study

The large number of parameters involved and the need to work under conditions normally prevailing in cheese industry renders an objective measurement of the syneresis and the whey expulsion which accompanies it very delicate.

B.1 Pitching balance: Scott Blair and Coppen (1940) have developed a balance for measuring the draining of stirred cheddar cheese curd. The principle is simple.

Grains of the curd are filled into a cylinder and after draining off the whey for 30 seconds weight and height of the sample are determined. The ratio weight/height decreases with the progress of the curing of the curd to an value optimum for the cheese making process⁶⁰.

B.2 Photometry: Beeby (1959) and Pulay *et al.* (1971) used as a tracer skimmed milk to which formol is added to prevent coagulation or a glycine solution. The tracer is added on top of the curd and a graph is drawn to show the extent of dilution of opaque tracer by the milk serum as a function of time^{61, 62}.

B.3 Thrombelastography: Tarodo de la Fuente *et al.* (1969) utilised the thrombelastographic technique which has the advantage of giving a continuous recording of the phenomenon⁵⁰. However this direct recording appears incomplete. Until the syneresis expulses increasing quantities of whey, the cylinder which allows us to register the evolution of the gel is gradually driven by the motion of the bowl surrounding it. When syneresis starts and enough whey is exuded the cylinder is no longer driven by the motion and rectilinear plots appear on the photographic paper (Fig. 6) even though the curd syneresis is not yet complete.

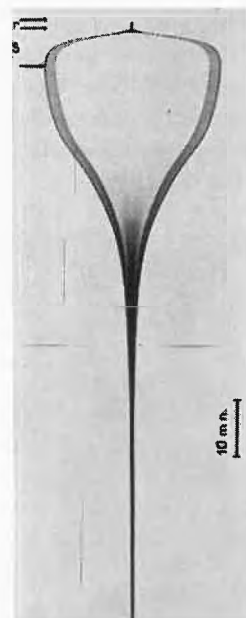


Fig. 6: Thrombelastogram showing a contraction profile at a pH of 5.6. r measures flocculation time, S is the time required for the profile to reach its maximum separation.

B.4 Volumetric estimation: We can also measure the quantity of whey exuded as a function of time in a simple way. The milk is renneted in a thermostated copper tube with an outlet at its base. The tube is provided with a screen which allows the curd to be lifted without breaking it, so that the whey can flow freely into a fraction collector. Unlike with the methods described in B.2 and B.3 the curd no longer stays in the serum and so the syneresis is favoured⁵⁹.

4 Conclusion

The effect of the principal factors controlling the coagulation and syneresis are summarized in table 1. All the factors influencing milk coagulation also affect curd syneresis. However this influence may sometimes oppose the setting of the gel and the curd-whey separation.

Table 1: The effect of the principal factors on coagulation and syneresis.*

Physico-chemical factor	effect on the rate of coagulation	effect on firmness of curd	effect on the syneresis
Acidification of the milk	+	-	+
Addition of CaCl ₂	+	+	-
Milk concentration by evaporation	+	+	+
Increase in amount of rennin added	+	0	+
Increase in temperature	+	-	+

* + = Increase

- = decrease

0 = without effect

The coagulation per se could be considered as the result of hydrophobic and electrostatic interreactions which compete in order to increase attractive forces between casein micelles and reduce the forces of repulsion. The calcium also interferes with the charges on the micelles and seems in no way to act as a bridging agent between them.

It must however be stated that the mechanism of the secondary phase has not yet been clearly elucidated. Thus when the structure of casein micelles is completely established a definite progress will have been achieved and coagulation and syneresis will become better understandable.

References

- C. Alais, *Chimia* 28 (1974) 597.
- C. Alais, G. Moequot, H. Nitschmann, and P. Zahler, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1955.
- J. Garnier, G. Moequot, and G. Brignon, *C. R. Acad. Sci.* 254 (1962) 372.
- J. C. Mercier, and J. Garnier, *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.* 9 (1969) 427.
- I. Takatoshi, and J. Thomasow, *Milchwissenschaft* 26 (1971) 671.
- E. W. Bingham, *J. Dairy Sci.* 58 (1975) 13.
- J. V. Wheelock, and J. P. Penney, *J. Dairy Res.* 39 (1972) 23.
- D. F. Waugh, and P. H. v. Hippel, *Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4576.
- Hs. Nitschmann, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1258.
- H. Hostettler, and K. Imhof, *Milchwissenschaft* 6 (1951) 351, 400.
- P. D. Shimmin, and R. D. Hill, *J. Dairy Res.* 31 (1964) 121.
- D. F. Waugh, and R. W. Noble, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 2236.
- T. A. Payens, *J. Dairy Sci.* 49 (1966) 1317.
- B. Ribadeau-Dumas, and J. Garnier, *J. Dairy Res.* 37 (1970) 269.
- J. Garnier, and B. Ribadeau-Dumas, *J. Dairy Res.* 37 (1970) 493.
- S. H. Ashoor, R. A. Sair, N. F. Olson, and T. Richardson, *Biochim. Biophys. Acta* 229 (1971) 423.
- M. L. Green, *J. Dairy Res.* 39 (1972) 55.
- R. M. Parry Jr, and R. J. Carroll, *Biochim. Biophys. Acta* 194 (1969) 138.
- M. L. Green, and G. Crutchfield, *J. Dairy Res.* 38 (1971) 151.
- C. V. Morr, *J. Dairy Sci.* 50 (1967) 11.
- N. J. Berridge, *Nature* 149 (1942) 194.
- M. C. T. Hoynes, and P. F. Fox, *J. Dairy Res.* 42 (1975) 43.
- D. Rose, *Dairy Sci. Abstr.* 31 (1969) 171.
- J. Garnier, *J. Molec. Biol.* 19 (1966) 586.
- D. Rose, *J. Dairy Sci.* 48 (1965) 139.
- H. H. Sommer, and H. Matsen, *J. Dairy Sci.* 18 (1935) 741.
- G. W. Scott Blair, and J. C. Oosthuizen, *J. Dairy Res.* 28 (1961) 165.
- G. A. Richardson, and L. S. Palmer, *J. Physic. Chem.* 33 (1929) 557.
- C. L. Hankinson, and D. R. Briggs, *J. Physic. Chem.* 45 (1941) 943.
- G. W. Scott Blair, and J. Burnett, *J. Dairy Res.* 30 (1963) 383.
- J. C. Oosthuizen, *J. Dairy Res.* 29 (1962) 297.
- G. Novak, unpublished results (1975).
- K. Guthy, and F. Kiermeier, *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.* 145 (1971) 273.
- K. Guthy, and F. Kiermeier, *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.* 148 (1972) 117.
- C. A. Baud, J. C. Morard, and E. Pernoux, *Z. Wiss. Mikroskopie* 61 (1953) 290.
- D. Rose, and J. R. Colvin, *J. Dairy Sci.* 49 (1966) 1091.
- S. Adachi, *J. Dairy Sci.* 46 (1963) 743.
- D. G. Schmidt, II and series, *Nizo News* (1965).
- M. Kalab, V. R. Harvalkar, D. B. Emmons, and J. A. Elliot, *J. Dairy Sci.* 56 (1973) 629.
- M. Kalab, and V. R. Harvalkar, *J. Dairy Res.* 41 (1974) 131.
- E. Schalinatus, and U. Behnke, *Milchwissenschaft* 10 (1967) 601.
- A. F. Hehir, *Aust. J. Dairy Technol.* 24 (1968) 137.
- N. J. Ellis, *Aust. J. Dairy Technol.* 28 (1972) 89.
- P. T. Tallamy, H. E. Randolph, and C. W. Dill, *J. Dairy Sci.* 52 (1969) 980.
- J. J. Jen, and U. S. Asworth, *J. Dairy Sci.* 53 (1970) 1201.
- M. Kalab, P. W. Voisey, and D. B. Emmons, *J. Dairy Sci.* 54 (1971) 178.
- E. Hansson, G. S. Jostrom, and G. Samuelsson, *XII Int. Dairy Cong., Sec. II* (1949) 59.
- J. Burnett, and G. W. Scott Blair, *Dairy Ind.* 28 (1963) 220.
- J. P. Ramet, and A. S. Schlutter, *Revue Laitière Française* 280 (1970) 730.
- B. Tarodo de la Fuente, C. Alais, and R. Frentz, *Lait* 49 (1969) 400.
- W. Tuszyński, J. Burnett, and G. W. Scott Blair, *J. Dairy Res.* 35 (1968) 71.
- G. C. Cheeseman, *Int. Dairy Cong., B* (1962) 465.
- O. Kirchmeier, *Milchwissenschaft* 16 (1961) 137.
- W. Christ, *Milchwissenschaft* 11 (1956) 381.
- J. Jolles, C. Alais, and P. Jolles, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1918.
- M. Ruegg, M. Luscher, and B. Blanc, *J. Dairy Sci.* 57 (1974) 387.
- M. E. Sculz, and W. Kley, *Milchwissenschaft* 11 (1956) 116.
- H. R. Whitehead, and W. L. Harkness, *Aust. J. Dairy Technol.* 9 (1954) 103.
- A. Lawrence, *Aust. J. Dairy Technol.* 14 (1959) 166.
- G. W. Scott Blair, and F. Coppen, *J. Dairy Res.* 11 (1940) 187.
- R. Beeby, *Aust. J. Dairy Technol.* 14 (1959) 77.
- G. Pulay, J. Csok, and A. Bakos, *Int. Dairy Cong., 1 F* (1971) 333.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Bemerkungen zur Rückstandsanalytik von Carbaryl (N-Methyl-1-naphthyl-carbamate)*

Summary

The solubilities in water and eleven organic solvents are given for N-methyl-1-naphthylcarbamate (insecticide Sevin), as well as the distribution coefficients for Sevin between some solvent pairs. Since the Nernst' distribution law is fulfilled, no association takes place. The maximum attainable yields for the extraction of Sevin by various solvents are calculated. Finally, a method for cleaning extracts for the determination of Sevin residues in food-stuffs is suggested.

Zur Bestimmung der Rückstände von Pestiziden in pflanzlichen oder tierischen Produkten wird bevorzugt eine Methode angewendet, welche auf der Extraktion des Materials mit Hexan oder Petroläther und anschließender Beseitigung der mitgerissenen Begleitstoffe durch Verteilung in Acetonitril/Hexan basiert^{1,2}.

Bei der Rückstandsbestimmung von Carbaryl (in englischem Sprachbereich Sevin; N-Methyl-1-naphthyl-carbamate, Insektizid mit langer Dauerwirkung, vorwiegend Berührungsgift) wurden mit dieser Methode auffallend kleine Ausbeuten erzielt. Zur Abklärung möglicher Verlustquellen wurden die Löslichkeit und der Verteilungskoeffizient von Carbaryl in verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittel-Paaren genauer untersucht.

Alle Untersuchungen wurden an einem Präparat unternommen, das aus technischem Carbaryl durch dreifache Umfällung (aus Methylenchloridlösung mit Hexan) zubereitet wurde. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz beträgt 140,5°C (DSC); differentialkalorimetrisch wurde eine Reinheit von 99,2% (Mol.) ermittelt.

Löslichkeit von Carbaryl

Die Löslichkeit wurde bei 20,0 ± 0,5°C bestimmt. Es wurden folgende Mengen Carbaryl in 100 ml gesättigter Lösung gefunden:

16,6 g in Methylenchlorid	0,08 g in α -Pinen
16,1 g in Aceton	0,06 g in Cyclohexan
9,3 g in Acetonitril	0,05 g in Hexan
7,6 g in Äthylacetat	0,03 g in Heptan
5,2 g in Äthylalkohol	0,03 g in Acetonitril/ Wasser 80/20
0,63 g in Äthylenglykol	
0,58 g in Schwefelkohlenstoff	0,03 g in Wasser

Für die Reinigung des Carbaryls von Begleitstoffen kommen untereinander nicht mischbare Lösungsmittelpaare in Frage, deren eine Komponente in Wasser unbegrenzt löslich ist (z.B. Acetonitril). Die Verteilung

des Carbaryls zwischen diesen Lösungsmitteln wurde bei jeweils zwei verschiedenen Konzentrationen der Wirksubstanz gaschromatographisch untersucht. Eine gewisse Einschränkung in Richtung höherer Konzentrationen ergibt sich daraus, daß zur Vermeidung der Bildung heterogener Systeme die (bei einigen Lösungsmitteln sehr niedrige) maximale Löslichkeit von Carbaryl nicht überschritten werden darf. Neben den Lösungsmittelpaaren, in denen als eine der Komponenten Acetonitril figuriert, wurden Gemische von Acetonitril und Wasser (20/80 und 60/40 Vol.-%) gegen Hexan angesetzt; diese Verhältnisse entsprechen etwa denjenigen der «clean up»-Verdünnung.

Alle Verteilungsbestimmungen wurden bei 20,0 ± 0,5°C durchgeführt, wobei die in Acetonitril gelöste Wirksubstanz zuerst mit dem anderen Lösungsmittel versetzt, 1 Stunde geschüttelt und anschließend 24 Stunden lang zum Erreichen des Phasengleichgewichtes stehengelassen wurde.

Die gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an Carbaryl in den nunmehr abgetrennten Phasen wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Gaschromatograph Perkin-Elmer 3920, 2 m Glassäule mit 2,5% Carbowax 20 M gepackt, 30 Nml Stickstoff pro Minute, 230°C isotherm; Flammenionisationsdetektor. Bei dieser Anordnung und einer Abschwächung von 1 × 1 liegt die Nachweisgrenze bei 20 ng Carbaryl.

Die Verteilung wurde bei zwei verschiedenen Gesamtkonzentrationen (bezogen auf das zweiphasige System) ermittelt: die Meßreihe $K_{0,1}$ bei 0,1% Carbaryl, die Werte $K_{0,05}$ bei 0,05% (G/V). Es wurden folgende Verteilungskoeffizienten des Carbaryls gefunden:

Lösungsmittelpaar	Verteilungskoeffizient			Dichte des Lösungsmittels bei 20°C
	$K_{0,1}$	$K_{0,05}$	Mittel	
Acetonitril				0,7857
– Hexan	59,2	59,8	59,5	0,6603
– Heptan	93,7	93,7	93,7	0,6838
– Schwefelkohlenstoff	5,93	5,94	5,94	1,2631
– α -Pinen	39,7	34,4	37,1	0,8582
– Cyclohexan	54,9	56,1	55,5	0,7786
Acetonitril/Wasser 20/80				0,9735
– Hexan	1,10	1,03	1,07	0,6603
Acetonitril/Wasser 60/40				0,8872
– Hexan	31,05	30,0	30,5	0,6603

* Eingegangen am 14. Juli 1975.

Die Erfüllung des Nernstschen Verteilungssatzes schließt Assoziierungsvorgänge in unseren Lösungen weitgehend aus. Die maximal erreichbaren Ausbeutegrade für eine einmalige Extraktion der entsprechenden Carbaryl-Lösung sind:

a) mit gleichem Volumen Acetonitril aus

– Hexan	98,3 %
– Heptan	98,9 %
– Schwefelkohlenstoff	85,6 %
– α -Pinen	98,6 %
– Cyclohexan	98,2 %

b) mit gleichem Volumen Hexan aus

– Acetonitril/Wasser 20/80	51,5 %
– Acetonitril/Wasser 60/40	3,2 %

Diese Werte zeigen, daß das sehr verbreitete «clean up»-Verfahren (wobei die Wirksubstanz aus einer Hexanlösung mit Acetonitril ausgeschüttelt und nach vierfacher Verdünnung mit Wasser wieder mit Hexan aufgenommen wird) für Carbaryl nicht geeignet ist.

Die geringe Löslichkeit des Carbaryls in Hexan kann jedoch auf einfache Weise – durch Modifizierung der «clean up»-Stufe – vorteilhaft ausgewertet werden:

Wird die Wirksubstanz nach der Extraktion des pflanzlichen Materials zuerst durch Ausschütteln oder Aufnehmen des Trockenrückstandes in Acetonitril überführt, so können die meisten wachsartigen Begleitstoffe nach partiellem Verdünnen mit Wasser (auf etwa 60 % Acetonitril) mit kleineren Portionen Hexan extrahiert werden, ohne daß dabei übermäßige Verluste an Carbaryl auftreten. Bleibt die Gesamtmenge des Hexans unter dem Volumen der auszuschüttelnden 60%igen Acetonitril-Lösung, so können die Verluste an Carbaryl unter 3 % gehalten werden.

Literatur

- 1 Werner Perkow, *Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, Verlag Paul Parey, Berlin 1971.
- 2 *Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1974.

Milan Haering* und Helen Weiß

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Sektion Chemie,
Unterstraße 11, 9001 St. Gallen

* Anfragen sind an Milan Haering zu richten.

Zur Temperaturabhängigkeit der pH-Abhängigkeit enzymatischer Modellreaktionen *

Summary

The temperature dependence of the pH-dependence of the hydrolysis of *p*-nitrophenylacetate catalyzed by 4 (β -hydroxyethyl)-imidazole, imidazole-propionic acid, *cis*- and *trans*-urocanic acid, mercaptoethanol, cysteamine and mercaptomethyl-imidazole was investigated in order to determine the dissociation energy of the catalytic active group. Bifunctional catalysts like mercaptomethyl-imidazole and mercaptoethanol gave wrong kinetic *pK*-values and non-linear *pK*/1/*T* plots.

Aus der pH-Abhängigkeit enzymkatalysierter Reaktionen lassen sich in günstigen Fällen Rückschlüsse auf die *pK*-Werte der an der Katalyse beteiligten dissoziablen Gruppen ziehen¹. Die Zuordnung eines so gefundenen *pK*-Wertes zu einer bestimmten funktionellen Gruppe wird jedoch dadurch verunsichert, daß die Dissoziationskonstanten in den Proteinen oft erheblich von denen in den freien Aminosäuren abweichen und sich überlappen. Um ein zusätzliches Kriterium für die Zuordnung eines gefundenen *pK*-Wertes zu einer bestimmten funktionellen Gruppe zu erhalten, kann man die Temperaturabhängigkeit der pH-Abhängigkeit der enzymatischen Reaktion und daraus die Dissoziationswärme der fraglichen Säure oder Base bestimmen^{2,3,4}.

Da dieses Vorgehen bei der Komplexität enzymatischer Reaktionen häufig nicht unproblematisch ist, haben wir

Messungen der Temperaturabhängigkeit der pH-Abhängigkeit an übersichtlichen enzymatischen Modellreaktionen durchgeführt, um Aufschlüsse über mögliche Komplikationen bei dieser Methode und ihre Ursachen zu gewinnen. Wir wählten dazu die durch bifunktionelle Imidazol- und SH-Verbindungen katalysierte Hydrolyse von *p*-Nitrophenylacetat. Es ging uns dabei unter anderem um die Frage, wie sich das Vorhandensein mehrerer, unter Umständen kooperativ wirksamer Gruppen im Katalysator auf die Bestimmung der Dissoziationswärme über kinetische Messungen auswirkt. Solche Untersuchungen liegen in der Literatur bisher nicht vor.

Material und Methoden

4-Hydroxyäthylimidazol, Synthese erfolgte nach *loc. cit.* 5; Imidazolpropionsäure wurde durch katalytische Hydrierung von Urocaninsäure⁶ gewonnen; *cis*-Urocaninsäure wurde durch Photoisomerisierung von *trans*-Urocaninsäure nach *loc. cit.* 7, 8 erhalten; 4-Merkapto-methylimidazol⁹; Cysteamin und Merkcaptoäthanol, Präparate der Firma Serva; die Kontrolle des SH-Gehaltes der Thiole erfolgte mit Ellmann-Reagenz¹⁰ (5,5-Dithio-bis-2-nitro-benzoesäure). Alle sonst verwendeten Substanzen waren p.a. Präparate der Firma Merck, Darmstadt.

* Eingegangen am 13. August 1975.

Kinetische Messungen

Zur pH-Messung wurde das pH-Meter M26 von Radiometer, Kopenhagen, mit Einstabelektrode EA147 Metrohm verwendet. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit dem Beckmann Spektralphotometer Acta III mit temperierbarem Küvettenhalter durchgeführt. Lösungen von SH-Verbindungen wurden täglich frisch angesetzt. Die Hydrolyse von *p*-Nitrophenylacetat wurde oberhalb pH 7 bei 405 nm, unterhalb pH 7 bei 317,5 nm verfolgt. Im pH-Bereich von 6 bis 8 wurde ein 0,132 m Phosphatpuffer, oberhalb pH 8 ein 0,02 m-Phosphat-Borat-Puffer verwendet; durch NaCl-Zusatz wurde für eine konstante Ionenstärke in allen Ansätzen gesorgt. Die Stammlösung von *p*-Nitrophenylacetat war 10^{-2} m in abs. Äthanol, die Stammlösung der Katalysatoren 0,2 m in Wasser; die Konzentration des Katalysators betrug im Reaktionsansatz 10^{-3} m, die des Esters 10^{-4} m. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus mindestens drei Messungen bestimmt. Die Hydrolyse wurde in der Regel bis zu 75 % Umsatz beobachtet. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_1 erfolgte entweder nach dem Guggenheim-Verfahren¹¹ oder der Endwertmethode. Die Ermittlung der *pK*-Werte aus der pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte nach dem Lindley-Verfahren¹² aus dem $1/k_1/H^+$ -Diagramm; aus den Abszissen-Abschnitten erhält man den *pK*-Wert der katalytisch aktiven Gruppe, aus dem Ordinatenabschnitt die pH-unabhängige Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k_2 ; wir bezeichnen die so gewonnenen *pK*-Werte als «kinetische *pK*-Werte» im Unterschied zu den potentiometrisch oder photometrisch ermittelten Werten. Die Berechnung der Dissoziationswärme erfolgte nach

$$\Delta H = \frac{2,303 \times R \times T_1 \times T_2 (pK_2 - pK_1)}{T_1 - T_2}$$

Ergebnisse und Diskussion

Die durch Imidazol- und SH-Verbindungen katalysierte Hydrolyse von *p*-Nitrophenylacetat verläuft über einen nucleophilen Angriff des unprotonierten Imidazols bzw. des Thiolations auf das Carbonylkohlenstoffatom des Esters unter intermediärer Bildung eines kovalenten N-Acetylimidazols bzw. Thioesters¹³. Die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion wird daher durch eine sigmoidförmige Kurve («Titrationskurve») wiedergegeben, aus deren Wendepunkt sich der *pK*-Wert des Katalysators ergibt. Nimmt man die pH-Abhängigkeit der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen auf, so erhält man die Temperaturabhängigkeit der *pK*-Werte, woraus sich die Dissoziationswärme der katalytisch aktiven Gruppe bestimmen läßt; man erhält so nur über kinetische Daten die *pK*-Werte, ihre Temperaturabhängigkeit und Dissoziationswärme. Da sich bei niedrigen (sehr langsame Reaktion) und hohen (sehr schnelle Reaktion) pH-Werten die Geschwindigkeitskonstanten nur mit ungenügender Genauigkeit be-

stimmen lassen, verwenden wir für die graphische Bestimmung der *pK*-Werte eine lineare Darstellung der pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in Form eines «Lindley-Diagramms»¹². Als Beispiel ist in Abb.1 ein Lindley-Diagramm für *cis*-Urocaninsäure wiedergegeben.

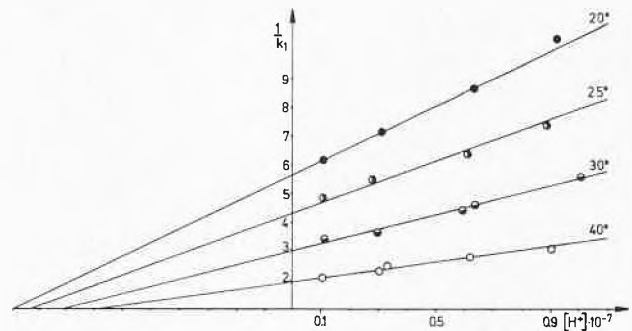


Abb.1. «Lindley-Diagramm» ($1/k_1/H^+$) der Katalyse der *p*-Nitrophenylacetathydrolyse durch *cis*-Urocaninsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Für das Mercaptomethylimidazol erhält man ein nicht lineares Lindley-Diagramm (Abb.2). Das bedeutet, daß wir es hier nicht mit einer einfachen Brönsted-Katalyse zu tun haben. Nur bei hohen pH-Werten, bei denen die SH-Gruppe quantitativ als Anion und der Imidazolrest vollständig deprotoniert vorliegen, finden wir Geschwindigkeitskonstanten, wie sie aufgrund der vollständig dissoziierten SH-Gruppe zu erwarten sind. Bei niedrigen pH-Werten werden höhere Konstanten bestimmt oder, anders ausgedrückt, die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, die eigentlich pH-unabhängig sein sollten, sind pH-abhängig.⁹

Wie wir an anderer Stelle eingehend dargelegt haben⁹, wird diese «Aktivierung» der SH-Gruppe durch den benachbarten Imidazolrest bewirkt. Aus dem «Lindley-Diagramm» kann man in diesen Fällen versuchen, *pK*-Werte zu extrapolieren, da bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen (hohen pH-Werten) «richtige» Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. pH-abhängige Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung

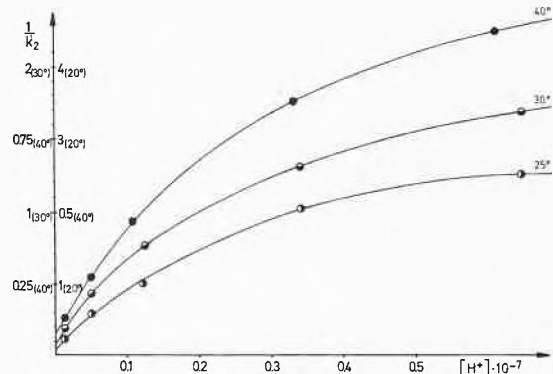


Abb.2. «Lindley-Diagramm» ($1/k_2'/H^+$) der Katalyse der *p*-Nitrophenylacetathydrolyse durch 4-Mercaptomethylimidazol bei verschiedenen Temperaturen.

$$\left(k_2' = \frac{k_1}{C} \right)$$

Tabelle 1: pK -Werte und Dissoziationswarmen der katalytisch aktiven Gruppen

Verbindung	kinetische pK -Werte (25°)	potentiometrischer bzw. photometrischer pK -Wert (25°)	Dissoziationswärme ΔH kcal/mol* aus kinetischen pK -Werten	aus potentiometrischen oder photometrischen pK -Werten
Imidazolpropionsaure	7,58	7,58	4,8	5,0
<i>trans</i> -Urocaninsäure	—	5,81	—	5,7
<i>cis</i> -Urocaninsäure	6,96	6,82	4,1	3,6
4- β -Hydroxyathylimidazol	7,30	7,26	7,7	7,2
Cysteamin (SH)	8,41	8,23 ¹⁵	7,3	7,3
Merkaptomethylimidazol	9,20 (SH)	9,50 ⁹	—	—
Merkaptoathanol	8,76 (SH)	9,48 ¹⁶	—	6,5

* Die Fehlerbreite beträgt maximal $\pm 10\%$.

wurden auch für die durch Merkaptoathanol und Cysteamin katalysierte Hydrolyse von *p*-Nitrophenylacetat gefunden.¹⁴ Für 4-Merkaptomethylimidazol und Cysteamin findet man daher zum Teil erhebliche Diskrepanzen zwischen den kinetisch und photometrisch ermittelten pK -Werten der SH-Gruppe.

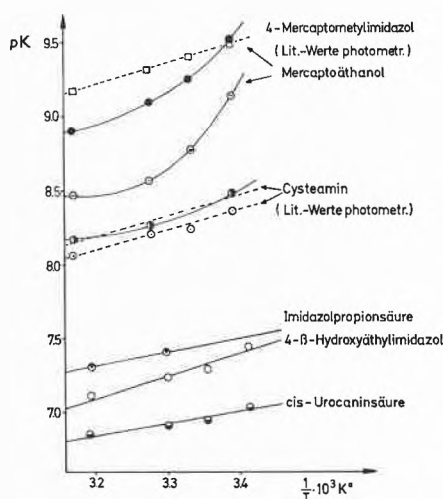
Ein Vergleich der aus den «Lindley-Diagrammen» ermittelten kinetischen pK -Werte mit den potentiometrisch bzw. photometrisch bestimmten Werten ist in Tabelle 1 durchgeführt. Nur bei Gültigkeit des Bronstedtschen Katalysegesetzes ist Übereinstimmung zwischen kinetischen und photometrischen oder potentiometrischen pK -Werten zu erwarten und wird sie auch gefunden.

Für *trans*-Urocaninsäure ließ sich ein kinetischer pK -Wert nicht ermitteln, da die katalytische Aktivität dieser Verbindung wegen ihres niedrigen pK -Wertes in dem gemessenen pH -Bereich zu gering und daher nicht exakt bestimmbar ist.

Der gegenüber *trans*-Urocaninsäure um eine pH -Einheit erhöhte pK -Wert der *cis*-Urocaninsäure spricht für eine direkte Wechselwirkung zwischen Imidazolrest und Carboxylgruppe in der *cis*-Verbindung, wahrscheinlich über eine Wasserstoffbrückenbindung. Auch die Unterschiede in den pK -Werten der Carboxylgruppe stützen diese Annahme (siehe Tabelle 1). So beträgt der Wert für die *cis*-Säure 2,3 gegenüber 3,0 für die *trans*-Verbindung.

Zur Bestimmung der Dissoziationswärme der katalytisch aktiven Gruppen wurden die kinetischen pK -Werte gegen $1/T$ aufgetragen (Abb. 3). Aus den Neigungen der erhaltenen Grade wurden die Dissoziationswarmen der Tabelle 1, Spalte 4, bestimmt. Für Merkaptomethylimidazol und Merkaptoathanol erhält man Kurven, aus denen eine Bestimmung von ΔH -Werten nicht möglich ist, für Cysteamin läßt sich noch ein Wert extrapolieren. Die photometrisch ermittelten pK_{SH} -Werte des Merkaptoathanols und Cysteamins ergeben im Arrheniusdiagramm dagegen Grade, deren Neigungen eine Dissoziationswärme von 6,5 bzw. 7,3 kcal/Mol liefern.

Der besonders niedrige ΔH -Wert der *cis*-Urocaninsäure ist wahrscheinlich die Folge der Bildung einer H-Brücke zwischen Imidazolstickstoff und Carboxylgruppe; eine

Abb. 3. $pK/ - 1/T$ von Imidazolderivaten und SH-Verbindungen.

solche H-Brücke konnte auch aus NMR-Messungen wahrscheinlich gemacht werden¹⁷.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß die Messung der Temperaturabhängigkeit der pH -Abhängigkeit nucleophil katalysierter Reaktionen in solchen Fällen nichtlineare Arrheniusdiagramme liefern kann, in denen kooperative Effekte bei der Katalyse eine Rolle spielen, was bei enzymkatalysierten Reaktionen sehr häufig der Fall ist.

Literatur

- 1 M. Dixon und E. Webb, *Enzymes*, Longmans, 1964, S.116.
- 2 E. Katchalski, *Arch. Biochem. Biophys.* 88 (1960) 361.
- 3 H. Gutfreund, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 441.
- 4 G. Legler und H. Gilles, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* 349, 1525.
- 5 W. Reppe und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* 596 (1955) 1, (1968) 68.
- 6 A. H. Mehler, H. Tabor und O. Heyaischi, *Biochem. Prep.* 4, (1955) 50.
- 7 S. Edlbacher und F. Heitz, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* 279 (1943) 63.
- 8 H. P. Baden, *Nature* 210, (1966) 732.
- 9 Fr. Schneider, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* 348 (1967) 1034.
- 10 G. L. Ellmann, *Arch. Biochem. Biophys.* 82 (1959) 70.
- 11 E. A. Guggenheim, *Philos. Mag.* 2 (1926) 538.
- 12 H. Lindley, *Biochem. J.* 74 (1960) 577, 82 (1962) 418.

- 13 T. C. Bruice und S. Benkovic, *Bioorganic Mechanismus*, Benjamin, Inc. New York 1966, S. 46 und 104.
- 14 J. W. Ogilvie, J. T. Tildon und B. S. Strauch, *Biochemistry* 3 (1964) 754.
- 15 J. Wadsö, R. J. Irving und L. Nelander, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 769.
- 16 J. P. Daneley und C. J. Noel, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2511.
- 17 H. Ruyterjans, unveröffentlichte Ergebnisse.

R. v. Kleinsorge, H. G. Löffler und F. Schneider *

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Marburg
D-355 Marburg/Lahn (BRD)

* Autor, an den Korrespondenz zu richten ist.

Vortragsreferate

Einführungsvorlesung an der ETH Zürich

22. April 1975

Prof. Dr. J. Meißner (Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Universitätstraße 6, 8006 Zürich)

Rheologie der Polymer-Schmelzen und ihre Bedeutung für die Kunststoff-Technik

Unter *Rheologie* versteht man nach Bingham die Wissenschaft von der Deformation und dem Fließen der Materie. Die Notwendigkeit, Rheologie zu betreiben, ergab sich, weil die klassischen Disziplinen der Kontinuumsmechanik, nämlich lineare Elastizitätstheorie und Hydrodynamik, mit ihren Idealisierungen über die Materialeigenschaften bei realen Substanzen häufig versagen, etwa beim Dehnungsverhalten eines Fadens aus Seide oder beim Fließverhalten von Brotteig. Das gilt auch für die Kunststoffe im festen und erst recht für die thermoplastischen Kunststoffe im geschmolzenen Zustand.

Im Gegensatz zu Wasser, das mit seiner konstanten Viskosität als Newtonsche Flüssigkeit anzusprechen ist, sind die Schmelzen der Polymeren *strukturviskose*, *gummiartige*, *viskoelastische* Flüssigkeiten. Das zeigt bereits ein einfacher Extrusionsversuch (Auspressen der Schmelze durch eine Düse): Mit zunehmendem Extrusionsdruck nimmt der Durchsatz stark überproportional zu, d. h. die Viskosität nimmt mit zunehmender mechanischer Beanspruchung ab (Strukturviskosität). Die Gummielastizität macht sich dabei in einer Strangaufweitung bemerkbar: Der Strangdurchmesser ist viel größer (mitunter doppelt so groß) als der Düsendurchmesser. Diese Strangaufweitung beruht darauf, daß in der Düse die Makromoleküle der strömenden Schmelze orientiert werden. Außerhalb der Düse sorgt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik dafür, daß sich die Molekülorientierung zurückbildet: Der austretende Strang zieht sich zusammen, und dabei nimmt der Strangdurchmesser erheblich zu. Derselbe Molekularmechanismus, nämlich Molekülorientierung und damit Entropieänderung, ist die Ursache für die Elastizität von Gummi, so daß die Schmelzen als gummiartige Flüssigkeiten zu betrachten sind. Vom mechanischen Standpunkt ist dabei wesentlich, daß die Gesamtdeformation, die die Schmelze erfährt, aus einem viskosen, irreversiblen Fließanteil und aus einem elastischen, reversiblen Anteil zusammengesetzt ist, wobei dieser elastische Anteil durchaus groß sein kann, wie wir das von der elastischen Deformation von Gummi kennen.

Sowohl Strukturviskosität als auch Entropie-Elastizität der Schmelzen sind für die Kunststofftechnik von eminenter Bedeutung: Wegen des strukturviskosen Verhaltens sinkt mit zunehmender mechanischer Beanspruchung der spezifische Widerstand gegen Scherung der Schmelze, wovon man intuitiv in der Verarbeitungstechnik (z. B. durch Anwendung hoher Drücke beim Spritzgießen) Gebrauch macht. Bei der Kunststoffverarbeitung werden die mit dem viskosen Fließen der Schmelzen gekoppelten gummiartigen elastischen Deformationen zum großen Teil als Molekülorientierungen eingefroren, wodurch die physikalischen und technologischen Eigenschaften der Fertigteile anisotrop werden. Tatsächlich sind *Fertigteile* aus Kunststoff als *inhomogen anisotrope Festkörper* anzusehen, und die Ursache für diese inhomogene Anisotropie liegt in der rheologisch-thermischen Vorgeschichte bei der Herstellung der Fertigteile.

Wegen der Kopplung großer elastischer Deformationen mit dem viskosen Fließen sind die Hauptachsen der Tensoren Spannung, Deformation und Deformationsgeschwindigkeit nicht mehr parallel. Es treten *Quereffekte* auf, so beim einfachen Scherfließen außer der Schubspannung noch zwei Differenzen der drei Normalspannungskomponenten. Alle diese Größen sind (bei konstanter Schergeschwindigkeit) Funktionen der Deformationszeit bzw. der Gesamtdeformation. Dieses komplizierte und erst in jüngster Zeit sorgfältiger ermittelte Verhalten der Schmelzen ist der Grund dafür, daß die (theoretische wie experimentelle) Untersuchung des rheologischen Verhaltens der Polymer-Schmelzen immer noch in den Anfängen steckt. Eine Ausnahme bildet das Verhalten bei niedrigen Deformationsgeschwindigkeiten oder bei geringen Gesamtdeformationen: Hier verhält sich die Polymer-Schmelze linear-viskoelastisch und die Aussagen der bereits seit Jahren entwickelten *Theorie der linearen Viskoelastizität* sind voll anwendbar. So lassen sich zeit- und frequenzabhängige lineaviskoelastische Materialfunktionen ineinander umrechnen und das Relaxationsspektrum erstellen. Interessant für die Polymer-Chemie sind dabei die Beziehungen, die zwischen diesen Funktionen und molekularen Parametern existieren.

Einen neuen Einblick in das Deformationsverhalten der Polymer-Schmelzen gestatten *Dehnungsuntersuchungen*, die an Bedeutung für die Praxis den üblicherweise ausgeführten Scheruntersuchungen nicht nachstehen; denn oft sind es Dehnungsbeanspruchungen, denen die Schmelze bei der Verarbeitung als letzter Deformationsprozeß vor dem Erstarren ausgesetzt ist (Schmelzspinnen, Folien- oder Hohlkörperblasen, Kabelummanteln mit hohen Abzugsgeschwindigkeiten usw.). Das vom Verfasser entwickelte *Dehnungsrheometer* für Kunststoff-Schmelzen erlaubt bei Vorgabe einer konstanten Dehnungsgeschwindigkeit die Messung von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen und die Aufteilung der am Ende des Dehnungsversuchs erreichten Gesamtdehnung in einen irreversiblen, viskosen und in einen reversiblen, elastischen Anteil. Als wesentliches Ergebnis wurde (bei verzweigtem Polyäthylen) festgestellt, daß sich die Schmelze bei Dehnung quasi verfestigt, was im Gegensatz steht zu der Entfestigung bei Scherung, die sich letztlich auch als Strukturviskosität bei Scherung niederschlägt.

Trotz aller Schwierigkeiten muß die Rheologie der Polymer-Schmelzen wegen ihrer zentralen Rolle für die Kunststofftechnik weiterentwickelt werden: Erstens als *Grundlage einer Strömungsdynamik* dieser als strukturviskos, gummiartig und viskoelastisch erkannten Flüssigkeiten; denn nur mit einer derart entwickelten Strömungsdynamik steht zu hoffen, daß man eine Theorie der Kunststoff-Verarbeitungsprozesse aufbauen können. Zweitens zur *Verbesserung der Gebrauchseigenschaften* von Kunststoff-Fertigteilen, da die Molekülorientierungen elastische Deformationsanteile der Schmelze darstellen, die man gezielt erzeugen bzw. vermeiden sollte entsprechend den jeweiligen Erfordernissen. Drittens für die *Charakterisierung der Polymeren* und damit für Polymer-Chemie und -Physik, da die rheologischen Kennfunktionen weit empfindlicher auf Änderungen von Strukturparametern, etwa des Molekulargewichts, reagieren als die nach der bisherigen Praxis in der verdünnten Lösung gemessenen Größen. Dabei lassen sich weitere Materialparameter bestimmen, die nicht nur das den Chemiker interessierende Einzelmolekül betreffen, sondern den gesamten Molekülverband, mit dem nicht zuletzt der in der Kunststoffindustrie tätige praktische Ingenieur tagtäglich zu tun hat.

Autoreferat

Praxis Technik Industrie

Nachdem sich eben die Pforten der INELTEC (9. bis 13. September 1975) geschlossen haben, finden in den Hallen der Schweizer Mustermesse schon wieder zwei Fachmessen statt:

Surface 30. September bis 4. Oktober 1975

Nuclex 7. bis 11. Oktober 1975

an deren Erfolg wir nicht zweifeln. Es gibt wohl nur geringe Überschneidungen und die Kreativität und Arbeitskapazität der Organe der Schweizer Mustermesse dürften für viele Messen ausreichen.

Das Oktoberheft der Chimia trägt den Titel

«25 Jahre Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH-Z»

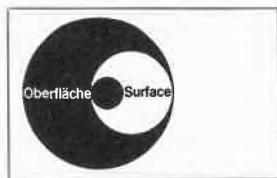
und bringt eine größere Anzahl Arbeiten aus diesem Institut.



4. Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung

4e Salon international des traitements de surfaces

4th International Surface Treatment Exhibition



30. September bis 4. Oktober 1975

in den Hallen der Schweizer Mustermesse, Basel

Von J. J. Reymond

Präsident des Organisationskomitees der Surface 75

Treffpunkt der Fachwelt

Die erste Fachmesse fand 1966 statt und ihr Erfolg hat bewiesen, daß die Veranstaltung einem wirklichen Bedürfnis entsprach.

Auf keinem Wissensgebiet wurden empirisch so viele Erfolge erzielt wie in der Oberflächentechnik. Diese Feststellung sollte auf keinen Fall zu der Auffassung verleiten, daß die Oberflächentechnik oberflächlich und dabei eine nicht ernstzunehmende Wissenschaft sei.

Die Oberflächentechnik bestimmt den technischen Nutzungsgrad vieler Gebrauchsgüter, sie beeinflusst technische und dekorative Eigenschaften vieler Gegenstände, sie ermöglicht den Einsatz neuartiger Werkstoffe. Die moderne Oberflächentechnik bedient sich nahezu aller metallischen und nichtmetallischen Werkstoffe zur Beschichtung herkömmlicher und neuerer Basismaterialien. In der Elektronik, in der Luftfahrt und Raumfahrt sowie im Fernmeldewesen haben erst Verfahren der Oberflächenbehandlung die notwendige Widerstandsfähigkeit und den notwendigen Schutz und damit die Funktionssicherheit herbeigeführt. Man verlangt von der

Oberflächenbehandlung aber nicht nur erhöhten Schutz gegen Abnutzung und Korrosion, sondern auch ein schöneres Aussehen der Gegenstände. Man kann sich gewiß kaum vorstellen, welche Milliardenverluste die Weltwirtschaft noch alljährlich nur deshalb erleidet, weil die Industrie der Oberflächentechnik noch nicht in der Lage war, die Kader besser zu informieren und auszubilden, die Verbraucher besser zu beraten.

«Galvanorama 75» wird deshalb speziell diese Probleme den Besuchern nahebringen. Die Schweiz als Land der veranstaltenden Vereine und Verbände genießt weltweiten Ruf für hochwertige Qualitätserzeugnisse, die ihren Verkaufswert durch Oberflächenveredlungen und -behandlungen erhielten. In der Schweiz wurden eine Reihe von Oberflächenbehandlungsverfahren entwickelt oder technisch vervollkommenet.

Die Schweiz ist gleichermaßen potentieller Abnehmer für Anlagen und Produkte zur Metallveredlung. Diese Wirtschaftsstellung wird beeinflusst durch eine aufgeschlossene Diskussionsbereitschaft, die bei «Surface 66»,

«Surface 69» und «Surface 72» besonders angenehm empfunden wurde und in diesem Jahr sicher erneut, dank der parallel zur Messe organisierten Fachtagung der Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft. Kontakte zwischen Wissenschaftler, Hersteller, Abnehmer und Besucher werden auch dieses Jahr die «Surface 75» erneut zum Erfolg bringen.

Ich bin überzeugt, daß sich die «Surface 75» bewähren wird. Zwar wird niemand erwarten, daß die Geschäfte ebenso leicht vonstatten gehen wie in den vergangenen Jahren, doch zwingt gerade die gegenwärtige, etwas schwierige Wirtschaftslage alle Betriebe ihre Produktionseinrichtungen und Produktionsmethoden genau zu überprüfen und alle Rationalisierungsmöglichkeiten wahrzunehmen. Die Ausstellung «Surface 75» wird erneut eine klar konzipierte und übersichtliche Fachmesse sein, die selbst dem Eiligsten die Möglichkeit eines raschen, jedoch konzentrierten und nachhaltigen Überblicks zum Fachgebiet ermöglicht.



Internationale Fachtagung Surface 75 Journées techniques internationales Surface 75 International Technical Meetings Surface 75

Von N. Ibl*

Die Oberflächenbehandlung

ist eines der ältesten technischen Verfahren der Menschheit. Die schönen und sehr wirksamen chinesischen Lacke wurden bereits zur Zeit der Shang-Dynastie verwendet (15. bis 10. Jh. v. Chr.) um die Wände und Säulen von Grabkammern zu schützen oder das kaiserliche Geschirz zu verschönern. Die doppelte Zielsetzung der Oberflächenbehandlung tritt somit schon hier in Erscheinung: Schutz vor Zerfall, Korrosionsschutz einerseits, Ästhetik andererseits. Heute wird die Oberfläche der verschiedensten Werkstücke und Gegenstände des täglichen Lebens vergütet. In einer Zeit, da wir uns immer mehr vergegenwärtigen, daß wir nicht aus dem vollen schöpfen können, wie wir es uns noch vor kurzem gedacht haben, daß wir vielmehr mit den Rohstoffen sparsam umgehen müssen, in einer solchen Zeit kommt der Oberflächenbehandlung eine besonders große Bedeutung

Die «Surface 75» ist eine internationale Fachmesse. Angesichts der engen Verbindung zwischen schweizerischer und internationaler Industrie der Oberflächentechnik haben alle Aussteller internationale Beziehungen. Ebenso ist die Besucherschaft international, denn die ausländischen und schweizerischen Fachleute kommen gerne nach Basel: wegen der Atmosphäre der Stadt und wegen der besonderen Vorteile, welche die «Surface 75» als echte Fachmesse für Geschäftskontakte bietet.

Die gastgebende Messe- und Kongreßstadt Basel ist gewissermaßen das Tor zur Schweiz, Basel liegt im Mittelpunkt der Europäischen Industriegebiete und ist über Luftwege, Auto- und Eisenbahn bequem und rasch erreichbar. Ich bin überzeugt, daß den Besuchern der Fachmesse sowie den Tagungsteilnehmern neben den fachlichen Gesprächen die Herbstatmosphäre von Basel und seiner Region sowie die sprichwörtliche Gastfreundschaft der Schweizer zu einem angenehmen Aufenthalt wird.

zu. Sie gestattet durch Verlangsamung der Korrosion die Lebensdauer zu strecken und erlaubt es, den Rohstoffverbrauch dadurch zu vermindern, daß man den gewünschten Gegenstand aus einem reichlich zur Verfügung stehenden Material herstellt, ihm jedoch die Eigenschaften z. B. eines teuren, edleren Metalls verleiht, indem man ihn mit einem dünnen Überzug des letzteren versieht. Es können gewissermaßen Verbundwerkstoffe erzeugt werden, welche die Eigenschaften von zwei verschiedenen Materialien vereinigen. Der Grundwerkstoff gibt Form und Festigkeit, der Überzug liefert die Eigenschaften, die von der Oberfläche verlangt werden. Neben den bereits erwähnten dekorativen Zielsetzungen wird in der Regel ein Schutz gegen die Korrosion durch Witterungs- und chemische Einflüsse, gegen mechanischen Abrieb und Verschleiß (Maschinenindustrie) oder gegen elektrische Abnutzung (Kontakte der Elektronik und Elektrotechnik) angestrebt. Weitere häufig gewünschte Eigenschaften der Oberfläche sind eine große Härte oder eine hohe elektrische Leitfähigkeit.

* Prof. Dr. N. Ibl,
Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH-Z,
Vorsitzender des Organisationskomitees der Fachtagung

Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft

Die Herstellung von Überzügen aus Metallen oder deren Verbindungen mit elektrochemischen oder ähnlichen Verfahren ist die Aufgabe der Galvanotechnik. Die Wichtigkeit dieser Technik illustriert die Tatsache, daß die Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, über die in diesem Heft Herr P. Zingg, Oris Watch Co. SA, (4434 Hölstein) in anderem Zusammenhang berichtet, etwa 300 Firmenmitglieder zählt. Neben den metallischen, meistens galvanischen Überzügen bilden die Farben und Lacke nach wie vor die zweite große Kategorie von Schutzüberzügen. Beide Gebiete werden an der Fachtagung in Basel zur Sprache kommen. Neun eingeladene Vorträge sind den galvanischen, fünf Referate den organischen Überzügen gewidmet. Sie stellen eine Auswahl von aktuellen Problemen dar. Bei der außerordentlichen Breite des Themas kam eine Gesamtdarstellung natürlich nicht in Betracht.

Die Fachtagung

Den Auftakt zur Fachtagung bildet das Referat von *Dr. J. Weber*, Gebr. Sulzer AG (Winterthur) das zugleich der Plenarvortrag der zur selben Zeit in Basel stattfindenden Jubiläumsvollversammlung der Europäischen Föderation Korrosion ist. Der doppelten Verknüpfung entsprechend wird die Anwendung moderner elektrochemischer Methoden zur Prüfung des Korrosionsverhaltens von galvanischen Überzügen aufgezeigt. Im Vergleich zu den üblichen Prüfverfahren haben die elektrochemischen Prüfungen (Potential-Zeitmessungen, Stromdichte-Potentialkurven usw.) den Vorteil, daß sie aussagefähige Angaben über das momentane Korrosionsverhalten liefern.

Für die Herstellung der meisten metallischen Überzüge steht heute eine Vielzahl von Verfahren zur Verfügung. Der Techniker steht vor der Qual der Wahl.

Dr. A. Tvarusko, Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères (Neuchâtel), vergleicht anhand typischer Beispiele die Vor- und Nachteile der sich anbietenden Möglichkeiten und erarbeitet Kriterien für die Auswahl eines optimalen Verfahrens. Ausschlaggebend ist die Qualität des Erzeugnisses und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Ökonomische Überlegungen stehen heute im Vordergrund des Interesses. Die durch die Galvanotechnik ermöglichte Einsparung an Rohstoffen muß auch möglichst sparsam erreicht werden. Die allgemeinen wirtschaftlichen Aspekte der elektrolytischen Metallabscheidung werden im Vortrag von

Dr. N. A. Tope, Montgomery Plating Comp. (Coventry, England), beleuchtet.

W. Flühmann, Edelmetallgalvanik A. G. (Zürich), behandelt das speziellere Problem der Edelmetallüberzüge. Letztere werden heute in sehr großen Mengen er-

zeugt, in der Uhrenindustrie einerseits, in der Elektrotechnik und Elektronik (z. B. bei den gedruckten Schaltungen) andererseits. Infolge des steilen Anstieges der Edelmetallpreise ist hier das Problem der Kostensenkung besonders akut. Die Bestrebungen gehen in drei Richtungen: Erzeugung dünnerer Schichten (1 bis 3 μm) ohne Einbuße an Qualität; Beschränkung der Versilberung und Vergoldung auf die wichtigsten Teile; Ersatz des Edelmetalls, namentlich des Goldes, durch andere Metalle oder Legierungen.

Ein rationelles Verfahren für die Oberflächenbehandlung kleiner Gegenstände, namentlich solcher von unregelmäßiger Form, ist die Verwendung von sich drehenden Trommeln, in welchen die Werkstücke lose eingefüllt werden und durch die Bewegung des Behälters miteinander, bzw. mit der Elektrode in Kontakt kommen. Ein wichtiges Problem ist dabei die Gleichmäßigkeit der Stärke des Überzugs.

Dr. Chr. Raub, Forschungsinstitut für Edelmetalle (Schwäbisch-Gmünd),

berichtet über Untersuchungen des Einflusses verschiedener Parameter auf die Schichtdickenverteilung.

Die Wirtschaftlichkeit eines Betriebes kann von der Automation stark beeinflusst werden. Bei großen galvanischen Anlagen sind heute oft die Vor- und Nachbehandlungsoperationen der Reinigung bzw. des Spülens automatisiert. Bei der eigentlichen Elektrolyse wird jedoch lediglich der Strom kontrolliert, während eine Steuerung des Prozesses über die Zusammensetzung der Elektrolytlösung oder über eine laufende Erfassung der Qualität des Produkts kaum durchgeführt wird.

Dr. H. von Werra, Polymetron AG (Hombrechtikon ZH) setzt sich mit den Gründen dieser Situation auseinander und diskutiert die Fälle, in denen eine kontinuierliche Kontrolle der Zusammensetzung der Lösung günstig wäre.

Eine Übersicht des Umweltschutzproblems in der Galvanotechnik bringt

Dr. Hartinger (Neuß).

Die giftigen Cyanide werden immer mehr durch weniger toxische Stoffe ersetzt, die aber oft auch Komplexbildner sind und die Reinigung der anfallenden Abwässer häufig beeinträchtigen. In zunehmendem Maße werden grenzflächenaktive Verbindungen eingesetzt, die das reversible Verhalten der Ionenaustauscherharze bei der Spülwasserkreislaufführung ungünstig beeinflussen. In den letzten Jahren sind bei der Abwasserreinigung der Galvanotechnik wesentliche Fortschritte gemacht worden. In Anbetracht der oben erwähnten Schwierigkeiten harren jedoch noch viele Probleme einer befriedigenden Lösung.

Zwei weitere Vorträge befassen sich mit den wissenschaftlichen Grundlangen.

Prof. Dr. R. Fichter, EMPA (Zürich),

hat die Diffusionsschichten untersucht, die bei mehrschichtigen Überzügen aus verschiedenen Metallen ent-

stehen. Er hat unter anderem die Diffusionskoeffizienten gemessen, die ein Maß für die Geschwindigkeit der gegenseitigen Durchdringung der einzelnen Metalle darstellen.

Prof. Dr. I. Osterwald (TU Berlin)

diskutiert die Wirkungsweise der organischen Zusatzstoffe, die in der Galvanotechnik häufig verwendet werden und die bereits bei sehr kleinen Konzentrationen die Eigenschaften des Niederschlags stark beeinflussen. Einige dieser Stoffe bewirken eine Einebnung, d. h. daß mehr Metall in Vertiefungen als auf Überhöhungen abgeschieden wird. Es sind dies Inhibitoren, deren Mitabscheidung diffusionskontrolliert ist, so daß sie bevorzugt auf den Spitzen eingebaut werden und dort die Metallabscheidung verlangsamen. Neu ist die Erkenntnis, daß auch Promotoren (die durch Verminderung der Überspannung der Metallabscheidung letztere beschleunigen) über einen oberflächengesteuerten Mechanismus Einebnung bewirken können.

Die Vorträge der letzten Sitzung sind den nichtelektrolytischen Schutzüberzügen gewidmet.

Prof. Dr. G. Lincke, Fachhochschule Niederrhein, (Krefeld),

berichtet über Untersuchungen der Reaktionen von Bleimennige in Schutzpigmenten, durch die ein tieferer Einblick in die Mechanismen der Schutzvorgänge in Alkydharzfilmen und in Bindemittelfilmen gewonnen werden konnte. Es zeigte sich unter anderem, daß der Diffusionsweg von Eisensalzen im Anstrichfilm für den Korrosionsschutz auf Restrost wesentlich ist. Eine neue Klasse von Schutzinhibitoren wird im Referat von

Dr. R. Pantzer, BASF-Siegle (Stuttgart),

vorgelegt. Es handelt sich um Metallsalze organischer Nitroverbindungen, welche umweltfreundlicher sind als die konventionellen Korrosionsschutzpigmente. Es wird eine hohe Schutzwirkung bei niedrigen Einsatzmengen erreicht.

Dr. H. Rauch-Puntigam Vianova Kunstharz AG (Graz), beschreibt verschiedene Synthesemöglichkeiten von wasserlöslichen Lacken und bespricht die Auftragsverfahren.

H. Pieser, BASF Farben und Fasern AG (Hiltrup),

bringt eine Übersicht der Pulverbeschichtung (Herstellung thermoplastischer und duroplastischer Pulver, Verfahren zum Auftragen der Pulver, Prüfung der Oberflächeneigenschaften). Der Vortrag von

Dr. R. Kreienbühl, Schweizerische Aluminium AG (Neuhausen am Rheinfall),

befaßt sich mit thermisch gespritztem Aluminium. Das neue Verfahren liefert Schichten, die sich auch in aggressiver Atmosphäre und in Meerwasser bewähren, wenn die herkömmlichen Korrosionsschutzfarben ver-

sagen. Interessant ist hier der sogenannte aktive Schutz durch das Aluminium.

Die weiteren Veranstaltungen

Im übrigen bildet die Fachtagung einen Teil eines größeren Komplexes von Veranstaltungen. Am 29. bzw. 30. September feiern in Basel die Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft und die Europäische Föderation Korrosion, die im selben Jahr gegründet wurden, ihr 20jähriges Bestehen. Vom 30. September bis zum 4. Oktober findet in den Räumlichkeiten der Mustermesse die 4. internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung statt, über die Herr J. J. Reymond, Präsident des Organisationskomitees der Surface 75, in diesem Heft gesondert berichtet. Ferner werden ein Galvanorama und eine «Round Table Discussion» organisiert. Im Galvanorama wird die Messung verschiedener für die Galvanotechnik wichtigen Größen vorgeführt. Zugleich werden die Referenten der Fachtagung in einer »Diskussionsecke« für zusätzliche Erläuterungen zu ihrem Vortrag und verwandten Problemen zur Verfügung stehen. Zur «Katalyse» der Diskussion dient eine «Wandzeitung», wo die wichtigsten Punkte des Referats nochmals festgehalten sind («Poster Session»). Auf dem selben Wege berichtet die Fachhochschule Aalen (Deutschland) über ihr Studienprogramm für Metallveredlungs- und Werkstoffingenieure und zeigt eine kleine Ausstellung. Unterrichtsfragen ist auch die

Round Table Discussion

gewidmet, die von Professor Krusenstjern (Aalen) geleitet wird. Es werden die Ausbildungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Oberflächenbehandlung in verschiedenen Ländern verglichen und die zukünftige Entwicklung erörtert. In der Schweiz gibt es außer dem Lehrgang für Galvaniseure an den Gewerbeschulen keine spezifisch auf die Oberflächenbehandlung ausgerichtete Ausbildung. Absolventen der Technika, z. B. des Technikums Winterthur mit der Studienrichtung Chemie oder Verfahrenstechnik, sind jedoch für eine spätere Spezialisierung in Oberflächenbehandlung gut vorbereitet. An der ETH-Z bietet die Studienrichtung für Chemieingenieurwesen der Abteilung für Chemie die besten Voraussetzungen für eine solche spätere Spezialisierung. Das Studium vermittelt auf breiter Basis die allgemeinen Grundlagen der Chemie und des Chemie-Ingenieurwesens, die auch bei der Oberflächenbehandlung ihre Anwendung finden. In den oberen Semestern erlauben Wahlfächer eine bescheidene Spezialisierung. Im kommenden Jahr wird ein vierstündiges Wahlfach «elektrochemische Verfahrenstechnik» eingeführt, in dem auch die Galvanotechnik behandelt wird. Im Hinblick auf die große Bedeutung der Oberflächenbehandlung für die Rohstoffeinsparung und die Anforderungen, die der Umweltschutz an die Abwasserreinigung in der Galvanik stellt, ist die Ausbildung einer genügenden Anzahl von guten Fachleuten für die Zukunft sehr wichtig.



SGT

Chronik und Organisation der Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft

Von P. Zingg *

Fachleute aus der galvanotechnischen Branche waren der Auffassung, daß die theoretischen Kenntnisse der Galvanotechnik einer breiteren Schicht vermittelt werden sollten und ein zentrales Laboratorium zu errichten sei, an welches sich die Mitglieder (einer noch zu gründenden Vereinigung) mit ihren Problemen wenden könnten.

Interessierte der Industrie und des Gewerbes wurden im Herbst 1955 zu einer Gründungsversammlung nach Zürich eingeladen, die auf Antrieb die Realisierung der «Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Galvanotechnik» ergab.

Erster Präsident war Herr Dr. A. L. Saboz, welcher die Geschicke der Gesellschaft dank seiner starken Persönlichkeit und seinen sehr guten menschlichen Kontakten im In- und Ausland während siebzehn Jahren hervorragend leitete. Unter seiner Führung erhielt die SAGT und spätere SGT auch international großes Gewicht. Sie ist Mitglied der International Union und der Europäischen Föderation für Korrosion sowie von einigen weiteren Fachverbänden.

Gleich zu Beginn der Tätigkeit der SAGT wurden alle ein bis zwei Monate Diskussionsabende durchgeführt, die stets gut besucht waren und dank der regen Anteilnahme der Mitglieder sehr positive Ergebnisse zeigten. Das zentrale Laboratorium und die Beratungsstelle wurde vom ersten Geschäftsführer, Herrn Ing. W. Huber, betrieben, kam aber leider nie in dem gewünschten Sinne zum Tragen. Weil dadurch u. a. ein Postulat der Gründungsversammlung nicht erfüllt werden konnte und das Wachstum der Vereinigung einer Neuorganisation bedurfte, wurde die SAGT im Jahre 1961 in die «Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft» umgewandelt, unter gleichzeitiger Aufteilung der Mitglieder nach geographischen Gesichtspunkten in drei Sektionen.

Unabhängig voneinander übernahmen letztere mit Erfolg die Durchführung monatlicher Diskussionsabende und gelegentlicher Exkursionen, mit dem Ziel, die Vertiefung und Verbreitung der Kenntnisse über die Grund-

lagen und Verfahren der Galvanotechnik und der damit zusammenhängenden Fragen zu fördern. Die folgenden Tätigkeiten tragen dazu bei:

- a) Veranstaltung wissenschaftlich-technischer Vortrags- und Diskusstagungen
- b) Erfahrungsaustausch unter den Mitgliedern
- c) Veröffentlichung von Berichten und Literaturauszügen
- d) Weitere Maßnahmen, welche dem Zweck der SGT dienen (z. B. Gemeinschaftsarbeiten, Kurse usw.)
- e) Erfahrungsaustausch mit entsprechenden ausländischen Organisationen
- f) Mitarbeit bei der Aufstellung von Normen in der Galvanotechnik

Der Zentralvorstand organisiert seinerseits jeweils an der jährlichen Generalversammlung eine Fachtagung mit hohem Niveau und meist prominenten, ausländischen Referenten.

Für die Weiterbildung der Mitglieder wurden an der Gewerbeschule in Zürich und an den Techniken von Biel, La Chaux-de-Fonds und Le Locle Chemie- und andere Fachkurse durchgeführt, welche auch heute noch sehr gut besucht werden.

Besonders zu erwähnen sind die Ausbildungskurse, die es langjährigen angelernten Mitarbeitern von Galvanobetrieben in Industrie und Gewerbe ermöglichten, nachträglich den eidgenössischen Fähigkeitsausweis als Galvaniseur zu erwerben. Auf diese Weise sind über 120 Bewerber zu Galvanisuren ausgebildet worden.

Zu Beginn der SAGT wurden von den Vorstandsmitgliedern periodisch Literaturauszüge aus der internationalen Fachpresse erstellt und vervielfältigt den Mitgliedern zugestellt. Ebenso wurden Fachartikel in der *Technischen Rundschau* veröffentlicht und Zusammenfassungen aus den Vorträgen der Diskussions- und Fachtagungen in Broschürenform herausgegeben.

Im Jahre 1960 erschien dann der 1. Jahrgang der Zeitschrift *Galvanotechnik und Oberflächenschutz*, heute *Oberfläche – Surface*, welche laut Vereinbarung mit dem Forster-Verlag als offizielles Organ der SGT gilt und jedem Mitglied kostenlos zugesandt wird.

Der auf gewerbepolitischen Gesichtspunkten basierende Verband galvanischer Anstalten der Schweiz (VGAS) ist

* P. Zingg, dipl. Chem.,
 Pressestelle der SGT,
 c/o Oris Watch Co. S. A., CH-4434 Hölstein

der SGT als Zentralmitglied beigetreten. Es ergab sich daraus in der Folge eine intensive Zusammenarbeit in verschiedenen paritätischen Kommissionen.

Als erstes wurde das aus dem Jahre 1944 stammende Lehrlingsreglement in Zusammenarbeit mit dem BIGA neu erstellt und im Februar 1970 in Kraft gesetzt. Ferner wurde das dazugehörige Arbeitstagebuch entworfen und gedruckt.

In Expertenausbildungskursen wurden Prüfungsexperten ausgebildet und in den jährlichen Prüfungen der Lehrlinge eingesetzt. Die heute noch tätige Kommission prüft zur Zeit neue Möglichkeiten der Aus- und Weiterbildung von Galvanofachleuten, und es stehen erfolgversprechende Lösungen vor dem Abschluß.

Im Rahmen der VSM-Normenkommission ist unter dem Vorsitz von Herrn Dr. A. L. Saboz die technische Kommission 31a seit 1958 tätig, wobei Vorschriften für normierte Schichtdicken galvanischer Überzüge, Richtlinien für Schichtdickenmessungen und Eigenschaften verschiedener Metallüberzüge bearbeitet wurden. Die TK 31a ist immer noch sehr aktiv und arbeitet auch eng mit der ISO-Normenkommission auf internationalem Gebiet zusammen. Weitere Kommissionen sind auf den folgenden Gebieten tätig:

- Lehrlingswerbung
- Züspa (Ausstellung «Berufe an der Arbeit»)
- Giftgesetz
- Umweltschutz

Die Umweltschutzkommission konnte maßgeblichen Einfluß auf das Gewässerschutzgesetz und dessen Vollzugsverordnung nehmen, und die schwierigen Probleme, die durch die Inkraftsetzung des neuen Giftgesetzes ent-

standen, wurden durch die zuständige Kommission in intensiver Zusammenarbeit mit dem Eidgenössischen Gesundheitsamt sowie unter Ausnützung der diesbezüglichen Ermittlungen der Vereinigung galvanotechnischer Lieferfirmen bewältigt. Die Erarbeitung der Unterlagen für Ausbildungskurse zur Erlangung der notwendigen Giftbezugsbewilligungen ist im Gange.

Die Tätigkeit der verschiedenen Kommissionen wird von der Stiftung für Forschung und Ausbildung in der Galvanotechnik überwacht.

Diese Stiftung wird von einem Beamten des BIGA präsiert, und die SGT stellt in Herrn Dr. von Werra den Vizepräsidenten. – Der Stiftungsfonds wird durch regelmäßige Beiträge der SGT und des VGAS (Verband galvanischer Anstalten der Schweiz) sowie durch sporadische Sammlungen gespiesen.

Zum zweitenmal seit Bestehen der Stiftung wurde ein Forschungswettbewerb ausgeschrieben. Anlässlich der nächsten Generalversammlung (29. September 1975) zum 20jährigen Jubiläum der SGT wird dem Gewinner der Preis überreicht. Die Gesellschaft fördert also auch die Forschung und Entwicklung auf unserem Fachgebiet.

In den Jahren 1966, 1969, 1972 und 1975 zeichnete die SGT für mehrtägige Fachkongresse von anerkannt überdurchschnittlichem Niveau verantwortlich. Diese Kongresse wurden jeweils im Zusammenhang mit der Fachmesse «Surface» durchgeführt, wobei die SGT im Jahre 1972 die Ehre hatte, gleichzeitig den Interfinish-Kongress zu organisieren.

Die SGT ist unter dem Präsidium von Herrn Dr. von Werra lebendig und aktiv wie eh und je und wird auch in Zukunft ihren 525 Mitgliedern Wertvolles bieten können.

Aus der Tätigkeit Schweizerischer Korrosionsspezialisten im Jahre 1974

Bei der vorliegenden Übersicht handelt es sich um eine seit 1970 jährlich erscheinende Berichterstattung*. Sie stellt eine erweiterte Fassung des Jahresberichtes dar, den A. Bukowiecki als schweizerisches Mitglied des Wissenschaftlichen Beirates der Europäischen Föderation Korrosion dieser Organisation periodisch zuzustellen hat. Diesmal hat H. Schwitter die Aufgabe übernommen, die zugegangenen Unterlagen zu sichten und unter Mitwirkung von A. Bukowiecki zusammenzufassen.

1 Mitarbeit in der Europäischen Föderation Korrosion

Die Schweiz war in den leitenden Organen der Europäischen Föderation Korrosion nach wie vor mit zwei Personen beteiligt: Dr. J. Weber, Gebr. Sulzer AG, Winterthur, vertritt die Schweiz seit September 1973 im Direktionskomitee; im Wissenschaftlichen Beirat ist unser Land seit 1969 durch Prof. Dr. A. Bukowiecki repräsentiert.

* Der Bericht des Vorjahres wurde von A. Bukowiecki in den folgenden Zeitschriften veröffentlicht: *Chimia* 28 (1974) 440; *Material und Technik* 2 (1974) 151; *Oberfläche – Surface* 15 (1974) 307; *Schweizerische Bauzeitung* 92 (1974) 868.

In den Arbeitsgruppen der Föderation wirkten im Jahre 1974 die folgenden schweizerischen Korrosionsfachleute mit:

- Inhibitoren:
Prof. Dr. H. Böhni (ETH-Z) und Dr. J. Weber (Gebr. Sulzer)
- Korrosionsschutz von Stahlkonstruktionen:
Dr. M. Hochweber (EMPA, Dübendorf) und J. Ehrbar (Ciba-Geigy)

- Korrosion durch heiße Gase:
E. Erdös (Gebr. Sulzer) und Dr. M. Heise (NOK / KKB)
- Korrosion in der Kerntechnik:
Dr. M. Bodmer (BBC) und Dr. J. Weber (Gebr. Sulzer)
- Prüfmethode der Spannungsrißkorrosion:
Prof. Dr. F. Aebi (GRD, Thun) und Dr. P. Süry (Gebr. Sulzer)
- Physikalisch-chemische Prüfmethode:
Prof. Dr. H. Böhni (ETH-Z), PD Dr. R. Grauer (Alusuisse, Neuhausen) und Dr. G. Pini (Gebr. Sulzer)
- Ausbildung:
Prof. Dr. H. Böhni (ETH-Z) und Prof. Dr. A. Bukowiecki (ETH-Z)

In die Arbeitsgruppe «Korrosion in Meerwasser» hat die Schweiz bis jetzt keinen Vertreter entsandt.

2 Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Korrosionsfragen

Die traditionelle Jahresversammlung dieser Gruppierung schweizerischer Korrosionsfachleute fand auf Einladung der Firma Brown, Boveri & Cie. AG, Baden, am 30. Oktober 1974 im Zentrallabor dieses Unternehmens statt. Die Anwesenden wurden durch folgende drei Referate mit den Arbeiten auf dem Gebiet der Korrosionsforschung bei der BBC bekanntgemacht:

- Dipl. Ing. G. Faber: «Schutzschichten und Korrosion bei hohen Temperaturen»,

- Dr. M. Bodmer: «Beitrag zur Definition der chemischen Umgebung in einem Siedewasserreaktor»,
- Dr. M. Müller: «Schutzschichtbildung beim Einfahren von Wärmetauschern in Meerwasser.»

Anschließend fand eine Führung durch die Laboratorien der einladenden Firma statt.

Die Jahrestagung 1975 wird im Herbst auf Einladung des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung (EIR) in Würenlingen AG abgehalten werden.

«Vorträge und Publikationen schweizerischer Autoren im Jahre 1974». Das Verzeichnis ist bei Herrn Prof. Dr. A. Buckowiecki, ETH-Z, erhältlich.

3 Neue Forschungsarbeiten

Wie in den Berichten der Vorjahre angegeben, sind in verschiedenen öffentlichen und Industrielaboratorien eine große Zahl von Forschungsarbeiten auf dem Korrosionsgebiet im Gange.

Im Jahre 1974 kamen gemäß den uns zugegangenen Informationen die folgenden neuen Themen dazu:

- Untersuchungen auf dem Gebiet der Schmelzflußelektrolyse von Aluminium, vor allem der kathodischen Abscheidung von Aluminium,
- Bakterielle Korrosionsschäden an Wasserleitungen,
- Vertiefte Untersuchungen von Korrosionsschäden, die durch Elementbildung zwischen Armierungseisen und im Boden liegenden Metallkonstruktionen entstehen.

Dipl. Werkstoff-Ing. ETH H. Schwitter
Prof. Dr. A. Bukowiecki, ETH-Zürich



nuclex 75 – Kerntechnik auf dem Prüfstand nuclex 75 – Technique nucléaire au banc d'essais nuclex 75 – Nuclear technology is put to the test



7. bis 11. Oktober 1975
in den Hallen der Schweizer Mustermesse, Basel

Von Frédéric P. Walthard
Generaldirektor Schweizer Mustermesse

Vom 7. bis 11. Oktober 1975 finden in den Ausstellungshallen und Konferenzsälen der Schweizer Mustermesse in Basel die 4. Nuclex-Veranstaltungen statt, bestehend aus einer internationalen Fachmesse für die kerntechnische Industrie sowie aus internationalen Fachtagungen zum Thema «Entwicklungsstand und Aussichten der Kerntechnik im Jahre 1975». Diese Veranstaltungen werden zeigen, wie umfassend die Anstrengungen der Nuklearindustrie sind, ihre Produktion noch wirtschaft-

licher zu gestalten. Sie werden aber auch den Nachweis erbringen – und dies scheint uns angesichts der Diskussionen, die heute hinsichtlich der Kerntechnik geführt werden, von besonderer Bedeutung – wie sehr den Erfordernissen der Sicherheit und der Umweltfreundlichkeit Rechnung getragen wird. Schließlich werden die Veranstaltungen den Besuchern einmal mehr vor Augen führen, daß sich die Kerntechnik keinesfalls nur auf die Energieproduktion beschränkt, sondern äußerst wich-

tige Bereiche der Meßtechnik und der Medizin einschließt, um nur zwei Beispiele zu erwähnen. Denn wer sich heute – sei es auf der Ebene der Wissenschaft oder sei es auf dem Gebiete der industriellen Produktion – mit Kerntechnik befaßt, tut dies aus dem Wissen um die Verantwortung, die jeder Einzelne einmal für die Versorgung sowohl der Industrieländer als auch der Länder der Dritten Welt mit Energie, und zum zweiten für die Nutzung theoretischer Erkenntnisse im Dienste des Menschen trägt.

Die Nuclex 75 bietet den Kernenergieproduzenten eine äußerst wichtige Möglichkeit, das Angebot an kerntechnischen Erzeugnissen zusammen mit führenden Fachleuten der Nuklearindustrie zu prüfen und so die Grundlagen für ihre Entscheidungen in optimaler Art und Weise vorzubereiten. Gleichzeitig gestattet die Nuclex 75 eine kritische Beurteilung der Fortschritte, die im Bau und Betrieb nuklearer Gesamtanlagen und Komponenten erzielt worden sind.

Von größter Wichtigkeit sind die Informationen der Nuclex 75 aber auch für diejenigen Behörden, die sich mit Bewilligungen hinsichtlich des Standortes, des Baues und Betriebes von nukleartechnischen Anlagen befassen müssen. Ihnen kann das reichhaltige Material eine wertvolle Hilfe vermitteln zur Bewältigung ihrer in jeder Hinsicht verantwortungsvollen Aufgaben.

Schließlich wendet sich die Nuclex 75 an alle Interessenten, welche mit Erzeugnissen der Kerntechnik als Konsumenten in Berührung kommen. Den kritisch Eingestellten unter ihnen führt die Nuclex 75 in überzeugender Art und Weise vor Augen, daß wohl noch nie in der Menschheitsgeschichte eine neue Produktionstech-

nik so gewissenhaft und mit dem Einsatz höchstentwickelter Mittel auf den Schutz von Mensch und Umwelt ausgerichtet worden ist. Es dürfte deshalb eines der Hauptanliegen der Nuclex 75 sein, jene Informationslücken zu schließen, die zu unzähligen Behauptungen geführt haben, welche der Wirklichkeit in keiner Weise standzuhalten vermögen.

Auf einer Fläche von rund 14000 Quadratmetern (1972 = 12278 m²) werden an der Fachmesse Nuclex 75 nicht weniger als 25 Länder vertreten sein, nämlich: Belgien, Bulgarien, Dänemark, die Bundesrepublik Deutschland, die Deutsche Demokratische Republik, Finnland, Frankreich, Großbritannien, Italien, Japan, Kanada, Liechtenstein, Luxemburg, Monaco, die Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Rumänien, Schweden, die Schweiz, die Tschechoslowakei, die UdSSR, Ungarn und die USA. Im Rahmen der Fachtagungen Nuclex 75 sind acht Spezialtagungen und vier Kolloquien vorgesehen. Behandelt werden die grundlegenden technischen Fortschritte auf dem Gebiet der Kernkraftwerke, der fortschrittlichen Reaktortypen, der Brennstoffe und Brennelemente, der Wärmenutzung, der Meß- und Regeltechnik, der nuklearen Werkstoffe sowie der Radioisotopenanwendungen in der Industrie. Ebenso kommt das Thema der Abfallbeseitigung zur Sprache.

Den Nuclex-Veranstaltungen sollte daher jenes Interesse und Wohlwollen entgegengebracht werden, die sie verdienen. Denn nur die Information von verantwortungsbewußten Fachleuten vermag die Grundlagen für das Verständnis jenes technischen und wirtschaftlichen Fortschrittes zu schaffen, auf den wir alle – heute mehr als je zuvor – angewiesen sind.

Verzerrte Proportionen in der Diskussion um die Kernenergie



Von H. Oeschger*

Die Kampagne gegen die Kernenergie hat in den letzten Wochen dazu geführt, daß selbst besonnene, in ihren Urteilen zurückhaltende Menschen sich des Eindrucks

* Prof. Dr. Hans Oeschger, dipl. Physiker, Universität Bern

nicht erwehren können, die Frage der Sicherheit der Kernkraftwerke sei ungenügend geklärt und das Problem der radioaktiven Abfälle nicht gelöst. Auf Grund der über zwanzigjährigen Erfahrung auf dem Gebiet der Messung kleinster Radioaktivitäten in der Natur und der wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit der Frage des Verhaltens des Kohlendioxyds im System Atmosphäre – Biosphäre – Ozean fühle ich mich verpflichtet, zum Problem Kernenergie Stellung zu nehmen. Die Verbreitung der Meinung, die Energieproduktion aus Spaltenergie sei noch nicht genügend entwickelt und bedeute eine große Bedrohung für die Bevölkerung, ist eine schwerwiegende Anschuldigung an die Adresse einer Generation der fähigsten Physiker, Ingenieure und Techniker, die einen grundlegenden Beitrag zur Lösung des Energieproblems geleistet und mit einer bisher noch nie dagewesenen Gründlichkeit und Ingeniosität das Problem der Sicherheit dieser technischen Einrichtung be-

arbeitet hat. Sie ist aber auch ein Mißtrauensvotum denjenigen Instanzen gegenüber, die die Einhaltung der strengen Regelungen der Belange der Sicherheit und des Strahlenschutzes überwachen. Diese Anschuldigungen müssen mit aller Bestimmtheit zurückgewiesen werden. Die Frage der Sicherheit wurde unabhängig in den USA* und Schweden** mit äußerster Gründlichkeit analysiert. Beide Studien ergaben, daß sich das Schadenrisiko, verglichen mit andern zivilisationsbedingten Gefahren, sehr bescheiden ausnimmt. Dieses Ergebnis wird durch die Tatsache unterstrichen, daß bis heute schon eine große Anzahl Kernkraftwerke seit zehn und mehr Jahren in Betrieb sind, ohne daß dabei durch radioaktive Strahlung Menschen ums Leben gekommen wären.

Die erfolgreiche Bewältigung der Zukunftsprobleme ist eine weit komplexere Aufgabe, als dies gemeinhin angenommen wird. Daß Argumente, die sich uns ohne Vertiefung in die Problematik anbieten, zu völlig falschen Schlüssen führen können, sei am folgenden Beispiel gezeigt:

Andere Energieträger

Die Verbrennung von Kohle, Erdöl und Erdgas mag uns als ein natürlicher Vorgang ohne schwerwiegende Konsequenzen für die Umwelt erscheinen, auf den sich schon unsere Vorfahren bei der Energieerzeugung stützten. In den letzten Jahren wurde nun aber durch die Nutzung der natürlichen Brennstoffe Kohlendioxid (CO_2) in einem Maß produziert und in die Atmosphäre abgegeben, daß die heutige CO_2 -Konzentration der Atmosphäre gegenüber der ursprünglichen um etwa 10% angestiegen ist. Das atmosphärische Kohlendioxid läßt wohl die Sonnenstrahlen durch, absorbiert aber die Wärmestrahlung der Erdoberfläche und wirkt wie eine isolierende Decke. Die Zunahme der atmosphärischen Konzentration führt zu einer Verstärkung der Wärmestrahlungsabsorption in der Atmosphäre und damit zu einer Erhöhung der Temperatur der Erdatmosphäre. Schon heute macht die indirekte Aufheizung der Atmosphäre durch Wärmestrahlungsabsorption infolge des zusätzlichen CO_2 mindestens das zwanzigfache der direkten Erwärmung durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen aus. Auch bei konstantem Konsum von fossilen Brennstoffen würde die indirekte Aufheizung der Atmosphäre zunehmen und in hundert Jahren das 80- bis 100fache der direkten Aufheizung betragen, da etwa 50% des produzierten CO_2 in der Atmosphäre zurückbleiben. Auf Grund relativ konservativer Prognosen könnte sich schon gegen Ende des nächsten Jahrhunderts eine Verdoppelung des atmosphärischen CO_2 -Gehalts einstellen. Zuständige Wissenschaftler sagen vor-

aus, daß als Folge eines solchen Anstiegs die Erdtemperatur im Mittel um mehr als 2 Grad Celsius und an den Polen sogar um 10 Grad Celsius zunehmen würde; mit der Konsequenz weltweiter Katastrophen (Dürren, Überschwemmungen wegen Abschmelzen von Polareis) müßte gerechnet werden. Würde man in den nächsten Jahrhunderten sämtliche heute bekannten Reserven an Erdgas, Erdöl und Kohle verbrennen, so wüchse der atmosphärische CO_2 -Gehalt gar auf das 6- bis 8fache an. Aus der Sicht der Verantwortung den nachfolgenden Generationen gegenüber muß daher eine rigorose Abkehr von der konventionellen und die Umstellung auf neue Methoden der Energieerzeugung gefordert werden.

Energieträger der Zukunft

Daß wir der Nachwelt mit den radioaktiven Abfällen keine ungelösten Probleme überlassen dürfen, ist auch ein Hauptargument der Gegner der Kernenergie. Wie vergleichen sich nun die beiden Abfallprobleme? Im Fall des CO_2 wird ein an sich ungefährliches Gas in riesigen Quantitäten an die Umgebung abgegeben, wo es sich auf indirektem Weg sehr schwerwiegend auswirken kann. Das zusätzliche CO_2 besitzt in der Atmosphäre eine lange Aufenthaltsdauer. Bei einem Produktionsstopp wäre nach Jahrhunderten noch mehr als die Hälfte des Überschusses vorhanden. Bei negativen klimatischen Auswirkungen wären wir hilflos. Bei der Kernenergie hingegen liegt hochgiftiger Abfall in enorm konzentrierter Form vor. Nur ein ganz geringer Bruchteil der produzierten Radioaktivität wird an die Umwelt abgegeben und führt selbst in der unmittelbaren Umgebung eines Kernenergiewerkes zu einer, im Vergleich zur natürlichen, unerheblichen zusätzlichen Strahlenbelastung. Der weitaus größte Teil der Abfälle wird aufgearbeitet und kann nach zehn bis zwanzig Jahren Lagerung zu einem glasigen Material verschmolzen werden. Eine radioaktive Abgabe an die Umgebung wird damit vermieden. Die Abfälle, die jährlich in einem Kraftwerk mit der Leistung desjenigen von Mühleberg anfallen, können zu Glaskörpern mit weniger als 1 m^3 Gesamtvolumen verschmolzen werden. Die endgültige Deponie wird in geeigneten geologischen Formationen erfolgen. Daß diese Abfälle dann die Menschheit noch vor schwerwiegende Probleme stellen könnten, ist sehr unwahrscheinlich. Während somit im Fall der Kernenergie bei Beobachtung der nötigen Sorgfalt im Betrieb und bei der Handhabung der radioaktiven Abfälle die Gefahren sehr gering sind, bedeutet die CO_2 -Abgabe bei der konventionellen Energieproduktion einen sich langsam verstärkenden, irreversiblen Eingriff in die Strahlungsbilanz der Erde, dessen Folgen wir vollständig ausgeliefert sind.

Kernenergiegegner aus Kreisen der Ökologie hoffen durch den Stopp des Wachstums der Energieproduktion die für die Menschen notwendigen Ökosysteme vor dem Zerfall zu retten. Durch einen unüberdachten zentralen Ein-

* *Reactor Safety Study* des Massachusetts Institute of Technology (Norman Rasmussen).

** Im Auftrag der Regierung durchgeführte Studie zur Standortbestimmung von Kernkraftwerken.

griff in Industrie und Wirtschaft würde ein System, das auch mit komplizierten Wechselwirkungen ausgestattet ist, mit wahrscheinlich üblen Folgen für unsere Gesellschaft gestört. So paradox es tönt, auch wer sich für die Erhaltung der Natur einsetzt, muß einsehen, daß wir zusätzliche Energie benötigen: Ein neues Gleichgewicht mit der Natur kann nur gefunden werden, wenn die Müllverhütung, das «Recycling», Tatsache wird. Für die Trennung der Metalle aus Müll muß in den meisten Fällen, entgegen oft gehörter Meinungen, mehr Energie aufgewendet werden als für die Gewinnung von Metallen aus Erzen. Auch nach Verwirklichung des «Recycling» werden in reduziertem Maß zur Ersetzung der Verluste weiter Rohstoffe benötigt. Wegen der abnehmenden Rohstoffkonzentration in den Erzen ist auch hier mit größerem Energieaufwand zu rechnen.

Zusammenfassung

Um die Atmosphäre nicht in einem unverantwortbaren Maß mit CO₂ und Staub zu belasten, wie auch im Sinne einer Erhaltung des Rohstoffs Erdöl für die Petrochemie, muß in erster Linie der Konsum fossiler Brennstoffe reduziert werden. Dies kann teilweise durch die Benützung von Sonnenenergie zur Warmwassererzeugung erfolgen. Zur Überbrückung von Perioden niedriger Sonneneinstrahlung wie auch für den Betrieb von Umwälz- und Wärmepumpen wird zusätzliche elektrische Energie benötigt. Auch die Abwärme von Kernkraftwerken sollte nach Möglichkeit zur Deckung der Bedürfnisse an Wärme niedriger Temperatur genutzt werden.

Auch die Verfechter des Null-Wachstums müssen zum Schluß kommen, daß für die Verwirklichung wichtiger Anliegen, z.B. Müllverhütung, zusätzliche elektrische Energie benötigt wird. Zur Erzeugung von Elektrizität und Wärme hoher Temperatur kommt heute in unserem Land nur die Kernspaltung in Frage. Die für die Elektrizitätserzeugung mittels Sonnenenergie erforderliche riesige Fläche kann nicht für diesen Zweck geopfert werden. Auch die Protagonisten der sanften Technologie sind sich dessen bewußt.

Das in der Öffentlichkeit kaum bekannte CO₂-Problem zeigt, daß es neben vielen Bedrohungen, die sich bei nä-

herem Zusehen als unbedeutend erweisen, auch deren echte gibt, wie z.B. die künstliche Klimabeeinflussung. Es geht nicht darum, die Angst vor einem Kernenergie-werkunfall oder vor den radioaktiven Abfällen mit dem Gespenst einer Klimakatastrophe auszutreiben. Es ist jedoch Pflicht, die Größenordnungen der Probleme ins richtige Licht zu setzen. Durch die Einführung der Kernenergie wird die Menschheit nur einer geringen zusätzlichen Gefährdung ausgesetzt; sie erhält aber die Möglichkeit, von echten Bedrohungen loszukommen. Auch wer aus ideellen Gründen gegen die Kernenergie eingestellt ist, kommt nicht darum herum, sich der Frage zu stellen, ob seine Argumente den objektiven Gegebenheiten standhalten können.

Die Zukunftsprobleme können keineswegs durch einen Stopp der technischen Entwicklung gelöst werden. Die Erarbeitung eines neuen Gleichgewichts mit der Umwelt innerhalb der durch den begrenzten Lebensraum und die begrenzten Naturvorräte gegebenen Randbedingungen ist ein kompliziertes wissenschaftliches und technisches Problem. Zu seiner Lösung müssen vermehrt die quantitativen experimentellen und theoretischen Methoden, denen die Naturwissenschaften und die Technik so große Errungenschaften verdanken, eingesetzt werden.

Es ist bedauerlich, daß heute Wissenschaftler der verschiedensten Disziplinen, ohne gründliche Auseinandersetzung mit dem gesamten Fragenkomplex, gegen die Kernenergie Stellung beziehen. So wird der Eindruck erweckt, es herrsche bei den Experten Uneinigkeit. In Wirklichkeit ist die überwiegende Mehrheit der Fachleute, die sicherlich mit dem gleichen Verantwortungsbewußtsein wie irgendeine andere Bevölkerungsgruppe ausgestattet ist, vom Sinn und der Sicherheit der Kernenergie überzeugt. Die Auseinandersetzung um die Lösung von Zukunftsproblemen ist eine zu ernste Angelegenheit, als daß sie bei Podiumsgesprächen und in Resolutionen ausgetragen werden kann. Falls auf diesem Niveau weiterdiskutiert wird, könnten scheinbar plausible, aber oberflächliche Argumente in der Öffentlichkeit besser ankommen als die fundierten und in gründlicher Auseinandersetzung mit den Problemen erarbeiteten. Das Ergebnis bestünde darin, daß die Weichen für die Zukunft völlig falsch gestellt würden.

D. C. Cornish *

Ionenselektive Elektroden zur Kontrolle von Lösungen

Es wurden im Auftrag der Industrie Studien über die Leistungsfähigkeit und Einsatz-eignung von Elektroden zur Messung von Konzentrationen bestimmter Ionen in Lösungen durchgeführt. D. C. Cornish gibt einen Überblick.

Ionenselektive Elektroden haben in letzter Zeit viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Was sind sie? Wie funktionieren sie? Welche Zukunft haben sie? Dies sind einige Fragen, mit denen sich dieser Aufsatz beschäftigen soll.

* c/o Britische Botschaft, Handelsabteilung, Thunstraße 50, 3005 Bern

Ionenselektive Elektroden (Abb.1) geben eine kontinuierliche elektrische Direktanzeige der Konzentration (oder genauer der chemischen Aktivität) der Ionen eines bestimmten Stoffes in Lösung an. So kann etwa eine fluoridselektive Elektrode benutzt werden, um den Fluorzusatz im Trinkwasser zu messen. Diese Elektroden und ihre Funktion lassen sich am besten im Vergleich mit der bekannteren pH-Elektrode beschreiben, einer ionenselektiven Elektrode, die auf Wasserstoffionen anspricht.



Abb.1. Verschiedene ionenselektive Elektroden

Die meisten ionenselektiven Elektroden bestehen aus einem röhrenförmigen Plastikgehäuse mit einer herkömmlichen reversiblen Bezugs elektrode (z.B. einem Silberdraht mit Silberchloridbeschichtung), die in einen geeigneten Innenpuffer getaucht ist. In diesem ist eine festgesetzte Konzentration des Ionentyps gelöst, auf den die Elektrode anspricht. Der Innenpuffer wird im Gehäuse durch eine Selektivmembran zurückgehalten. Die meisten praktisch verwendeten Membranen sind feste und flüssige Ionenaustauscher; die letzteren liegen auf einem porösen Trägerstoff. Flüssige Ionenaustauscher sind weniger beständig, lassen sich aber leicht erneuern. Die festen Membranen umfassen Einzelkristall- oder gepreßte bzw. geschmolzene Kristallscheiben, gewöhnlich ein Gerüst der in Frage stehenden Ionen; bisweilen werden auch gemischte Substanzen verwendet.

Andere Typen

Andere praktisch verwendete Membrantypen werden durch Dispersion des aktiven Bestandteils in einem inerten Bindemittel (z.B. Polypropylen) hergestellt, aus dem Antibioticum Valinomycin für auf Kalium ansprechende Elektroden und aus Spezialgläsern, die auf Natrium und Kalium ansprechen.

Die Elektroden haben eine recht hohe Impedanz über einen Bereich von weniger als 1 Mohm bis zu 500 Mohm,

in Abhängigkeit vom Membrantyp. Einige haben außer Abschirmkabeln eine innere elektrische Abschirmung. Diese allgemeine Bauweise gibt es in verschiedenen Ausführungen. Einige Membranen sind fest am Gehäuse angebracht, andere sind auswechselbar. Manche Elektroden kommen ohne Innenpuffer aus, wobei der elektrische Kontakt direkt zur Rückseite der Membran hergestellt wird. Einige wenige Kombinationstypen haben auch die notwendige zweite (Bezugs-) Elektrode im selben Gehäuse, so daß nur *ein* Meßwertgeber in die Meßlösung eingetaucht zu werden braucht. Völlig verschieden ist ein besonders nützlicher Meßwertgeber von EIL zur Messung gelösten Ammoniaks. Dieser hat eine wasserabstoßende Kunststoffmembran, die für Ammoniakmoleküle durchgängig ist, die sich dann im Innenpuffer ausbreiten. Die daraus resultierende pH-Änderung wird durch ein herkömmliches pH-Elektrodensystem abgefühlt.

Halbdurchlässige Membran

Einfach ausgedrückt, die Membran soll nur für die in Frage stehende Ionenart durchlässig sein, so daß, wenn die Elektrode in die Meßlösung getaucht wird, die Ionenwanderung in Richtung der geringeren Konzentration verläuft. Diese Ladungsübertragung induziert durch die Membran hindurch ein elektrisches Potential, das der Ionenwanderung entgegenwirkt bzw. bei Gleichgewicht ausgleicht, so daß kein Strom fließt. Das Gleichgewichtspotential E , gemessen in mV, wird durch Vergleich mit einer getrennten Bezugs elektrode durch ein Voltmeter mit hoher Impedanz gemessen und durch den Nernst'schen Verteilungssatz zur Ionenaktivität a in Beziehung gesetzt. Daraus wird die vereinfachte Beziehung für den Betrieb bei konstanter Temperatur von 25 °C abgeleitet:

$$E = E_0 + \frac{59,2}{n} \log_{10} a$$

E_0 ist eine Konstante und n ist die Valenz (mit Vorzeichen der Ladung) des in Frage stehenden Ions. Das Badpotential steht in direkter Beziehung zum Logarithmus der Ionenkonzentration, und für die meisten praktischen Anwendungen ist es nützlich, eine Eichkurve des Potentials in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration aufzuzeichnen. So ist für ein einwertiges Fluorion die Steilheit der Kurve ideal 59,2 mV bei 10-facher Änderung der Konzentration. Für zweiwertige Ionen beträgt die Steilheit als Ausdruck der Empfindlichkeit nur die Hälfte dieses Wertes. Die meisten Elektroden stehen in einer linearen Beziehung über viele Größenordnungen der Konzentration von einer oberen Grenze von etwa 10^0 – 10^2 bis hinab zu 10^{-5} – 10^{-8} Molgewicht.

Als diese einzigartigen Eigenschaften erstmals kommerziell verfügbar wurden, hoffte man, damit unmittelbar eintauchbare Geräte für die einfache, schnell ansprechende Kontrolle der Ionen in chemischen oder anderen Lösungen zu erhalten und ohne eine herkömmliche oder

automatisierte Art der chemischen Analyse auszukommen. Wenn auch diese früheren Erwartungen sich nicht ganz erfüllt haben, können doch auf diese Art eingesetzte ionenselektive Elektroden ein nützliches Mittel für diskrete wie kontinuierliche Kontrolle sein, wenn die Anforderungen an die Genauigkeit nicht allzu streng sind. Je größer die gewünschte Genauigkeit, desto strengere Bedingungen sind erforderlich. Das bedeutet in der Regel, daß ein Instrument eingesetzt werden muß, das die Meßlösung durch Zugabe eines Reagens konditioniert und thermostatisch regelt, bevor sie mit der Elektrode in Berührung gebracht wird.

Untersuchung

Während der letzten drei Jahre hat SIRA im Auftrag der Industrie laufend Forschungsarbeit über Leistung und Einsatzmöglichkeit ionenselektiver Elektroden durchgeführt. Diese Arbeit befaßte sich im einzelnen mit vielen der im folgenden besprochenen Aspekte, die bedacht werden müssen, bevor die Elektroden im industriellen Bereich angewendet werden.

Die Elektroden können im Vergleich zu den meisten analytischen Verfahren nicht als präzise angesehen werden. Man kann davon ausgehen, daß bei der Bestimmung einer Konzentration einwertiger Ionen ein Unsicherheitsfaktor von rund 4% im Spiel ist. Der Fehler ist doppelt so groß für ein zweiwertiges Ion. Unter den besten Laboratoriumsbedingungen können Doppelbestimmungen mit einer Präzision von 0,2 mV durchgeführt werden; meistens aber muß man mit 1 mV rechnen. Im Industriebetrieb ist es unwahrscheinlich, daß sich eine höhere Genauigkeit erzielen läßt. Doch muß man dies im richtigen Verhältnis sehen. Verfahrenskemiker sind gewohnt, den pH-Wert innerhalb einer Toleranz von 0,1 oder allenfalls 0,2 pH-Einheiten zu messen. Diese durchaus annehmbaren Werte entsprechen den Ungewißheiten der Wasserstoffionenkonzentration von etwa 27 bzw. 5%.

Interferenzen

Obwohl sie eigentlich nur für eine Art Ionen durchgängig sein sollen, sprechen die meisten Elektroden in verschiedenem Maße auch auf andere Ionen an. Fluor-Festelektroden z.B. sprechen auf viele Ionen, wie Chlorid, Nitrat und Sulfat, kaum an, doch werden sie merkbar von Hydroxidionen beeinflusst. Das ist so, weil Fluor- und Hydroxidionen sich in Größe und Ladung ähnlich sind; allerdings lassen sich nicht alle Interferenzeffekte bei Elektroden auf dieser Grundlage erklären.

Die Hersteller geben den Selektivitätsgrad an, um die Empfindlichkeit einer Elektrode hinsichtlich der interferierenden Ionen zu bezeichnen. Es sind Versuche unternommen worden, diese Werte durch einen modifizierten Nernstschen Verteilungssatz zu ersetzen, um die Interferenzeffekte zu berücksichtigen, doch die daraus resultierende Genauigkeit ist gering. Wo mit starken Inter-

ferenzen zu rechnen ist, gibt es zwei Möglichkeiten der Abhilfe. Entweder muß die Elektrode während der Berührung mit dem interferierenden Ion geeicht werden, oder der Interferenzeffekt muß durch andere Methoden ausgeschaltet werden, wie Abpuffern, Ausfällung oder Zusatz eines Komplexbildners. Bei beiden Verfahren ist es unbedingt nötig, schon im voraus die Zusammensetzung der Meßlösung zu kennen.

Dies ist auch aus einem weiteren Grunde wünschenswert. In einigen Fällen nämlich tritt die Interferenz nicht als Folge der Elektrodenfunktion auf, sondern als Folge der chemischen Zusammensetzung der Lösung. So sprechen etwa Sulfid-selektive Elektroden auch auf Schwefelionen an. Das Gleichgewicht der Lösung dieses Ions mit HS⁻ und gelöstem H₂S hängt von der Hydroxidionen-Konzentration ab, so daß die Elektrode pH-empfindlich erscheint. Man darf auch nicht vergessen, daß eine Elektrode eher auf Ionenaktivität als auf -konzentration anspricht. Faktoren, die diese beeinflussen, wie starke Konzentrationen, Komplexbildner oder große Ionenkraft, beeinflussen das Ansprechen der Elektrode ebenfalls.

Temperatur

Der grundlegende Nernstsche Verteilungssatz zeigt, daß die Steilheitscharakteristik oder Empfindlichkeit einer Elektrode der absoluten Temperatur proportional ist. In einer 0,1-M-Lösung würde eine Veränderung um 1°C eine Potentialveränderung von 0,2 mV bewirken. Auch die E_0 -Charakteristik ist temperaturabhängig. Plötzliche Temperaturänderungen einer Elektrode können von einem längeren Potentialwandern begleitet sein. Das Potential ist meistens nur sehr langsam auf seinen vorherigen Wert zu bringen, in extremen Fällen scheint das Wandern sogar irreversibel zu sein. Aus diesen Gründen sind Wärmeausgleichstechniken in der Regel nicht praktikabel. Um der Genauigkeit willen müssen die Meßlösung sowie der ganze Meßwertgeber thermostatisch geregelt werden.

Stabilität und Lebensdauer

Die Elektroden variieren beträchtlich; die besten Festelektroden haben Charakteristiken, die sich unter guten Arbeitsbedingungen bis zu 30 Tagen wiederholen lassen, manche Ionenaustausch-Flüssigelektroden hingegen müssen, möglichst an zwei Punkten, alle paar Stunden neu geeicht werden, damit der gleiche Grad der Reproduzierbarkeit erreicht wird. Zusätzlich macht sich bei manchen Elektroden eine leichte Konzentrationshysterese bemerkbar, wobei das angezeigte Potential etwa davon abhängt, ob die gemessene Konzentration zunimmt oder abnimmt.

Daten über die Lebensdauer sind nur spärlich verfügbar, da diese stark von den Betriebsbedingungen abhängen. Gute Elektroden sollten jedoch viele Monate oder Jahre betriebsfähig sein.

Einsatz der Elektroden

Da diese Elektroden noch eine ziemlich neue Entwicklung sind, wurden sie zunächst vorwiegend in Laboratorien für Routine- und Spezialanalysen eingesetzt. In dem Maße, wie sich Erfahrung und Kenntnis ihrer Charakteristiken sammeln, finden sich jetzt auch allmählich Anwendungen in der Industrie.

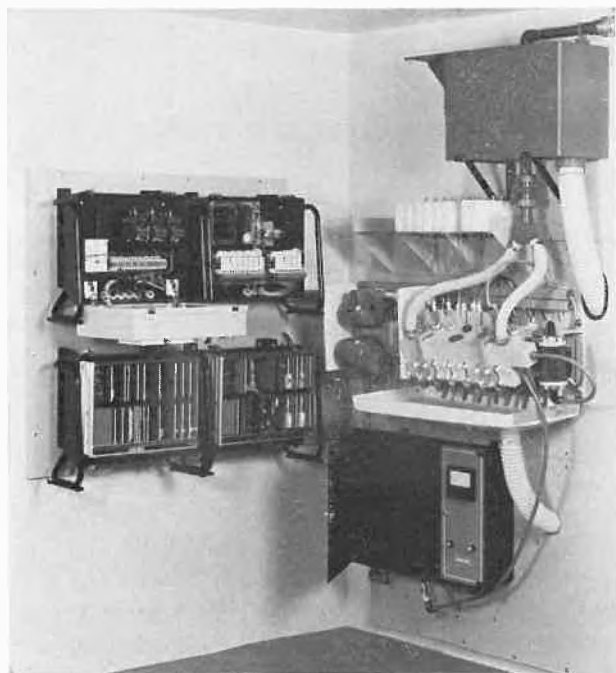


Abb.2. Gesamtansicht des Kontrollinstruments von Philips

Die kontinuierliche Überwachung der Wasserqualität hat sich bereits die Vorteile der ionenselektiven Elektroden zunutze gemacht. Fluorelektroden, wie sie viel auf dem Wasserwirtschaftssektor benutzt werden, wurden bereits erwähnt. Das Thames Conservancy Board (Wasserwirtschaftsamt für die Themse) benutzt schon lange eine in eine thermostatisch geregelte Meßlösung des Flußwassers eingetauchte Nitratelektrode. Eastborne Water Works (Wasserwerk Eastborne) und das Lee Conservancy Catchment Board (Wasserwirtschaftsamt für das Lee-Einzugsgebiet) verwenden Wasserqualitäts-Kontrollinstrumente, die neben anderen Parametern sowohl Nitrat als auch gelöstes Ammoniak etwa bei ppm-Pegel messen. Die Kraftwerke des CEGB (Central Electricity Generating Board, Zentrale Elektrizitätserzeugungsbehörde) setzen auf Natrium und Chlorid ansprechende Elektroden ein, um sehr geringe Konzentrationen im Kesselspeisewasser zu kontrollieren.

Gemäß diesen klar definierten Anforderungen vertreiben heute mindestens drei britische Firmen Wasserqualitäts-Kontrollinstrumente mit ionenselektiven Elektroden. Abb.2 zeigt das Kontrollinstrument von Philips, vertrieben von Pye-Unicam, bei dem eine chloridselektive Elektrode zur Anwendung kommt. Abb.3 zeigt den Meßwertgeber mit den Elektroden und Anordnungen zur

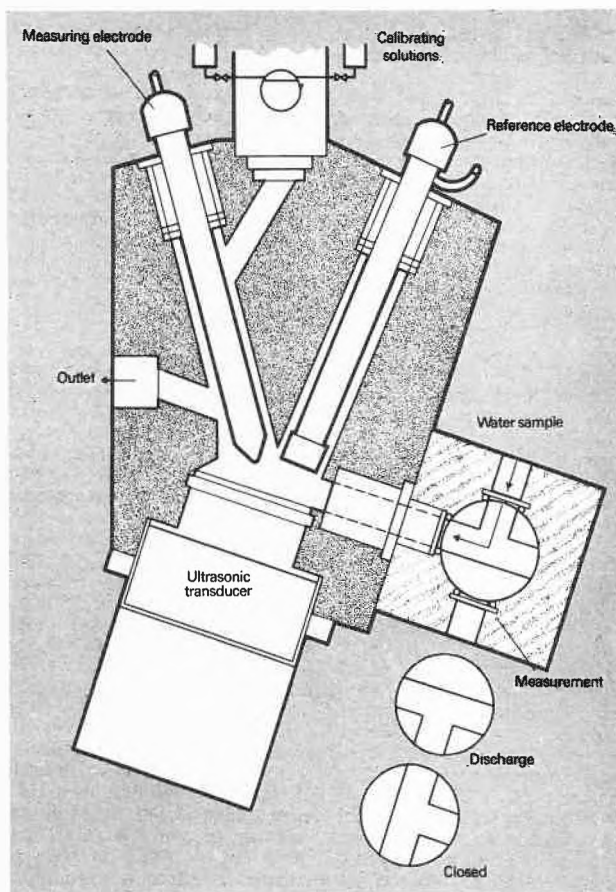


Abb.3. Philips Meßwertgeber mit chloridselektiver und Bezugselektrode und Anordnungen zur Versorgung der Zelle mit Meß- oder Eichlösung (Measuring electrode: Meßelektrode; Calibrating solutions: Eichlösungen; Reference electrode: Bezugselektrode; Outlet: Abfluß; Water sample: Wasser-Meßlösung; Ultrasonic transducer: Schallgeber; Measurement: Messung; Discharge: Abfließen; Closed: geschlossen)

Versorgung der Zelle entweder mit Meß- oder Eichlösung. Eingebaut ist ein Gerät zur Ultraschallreinigung der Elektroden.

Die Firma Plessey bietet ein Wasserqualitäts-Kontrollinstrument an, das nach dem Baukastenprinzip gefertigt ist, so daß eine Reihentestlinie mit ionenselektiven Elektroden bestückt werden kann.

Vielseitig

Electronic Instruments Ltd. (EIL) hat eine vielseitige «Series 8000» von Ionenkontrollinstrumenten herausgebracht, die ein kontinuierliches Ausgangssignal zur Analyse vieler Lösungen, nicht nur in Wasser, liefern. Diese EIL-Kontrollinstrumente besitzen Einrichtungen zum Abpuffern oder Zugeben eines Reagens zur thermostatisch geregelten Meßlösung und zeichnen sich durch automatische Eichung in festgesetzten Zeitabständen aus. Ihr Maßbereich erstreckt sich über drei Konzentrationsdekaden.

Diese und andere Firmen, wie Foxboro, Serck Controls, Leeds and Northrup, bieten auch Ausrüstungen zum

direkten Eintauchen der ionenselektiven Elektroden in Betriebs- oder Meßlösung für Anwendungen an, wo die Genauigkeitsanforderungen nicht so streng sind. Diese sind den Ausrüstungen ähnlich, mit denen die übliche pH-Reinigung der Elektroden vorgenommen wird.

Weitere Forschung wird wahrscheinlich zu größerer Stabilität und Reproduzierbarkeit der Elektrodencharakteristiken und in einigen Fällen zu verbesserter Selektivität führen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß sich der

Bereich der erfaßbaren Ionenarten in unmittelbarer Zukunft sehr erweitern wird, wenn jetzt auch neue Elektrodentypen auftauchen, die durch vorheriges Eintauchen in konzentrierte Lösungen für verschiedene Ionenarten empfindlich gemacht werden können. Am wahrscheinlichsten wird die Verwendung im Laboratorium und im ärztlichen und klinischen Bereich zunehmen, bei der Wasser- und Abwasserkontrolle und, sehr vielfältig, in der industriellen Verfahrenskontrolle.

Wirtschaft

Hat die Pharma-Forschung ihre Grenzen erreicht?

In unserer August-Ausgabe haben wir auf die grundsätzlichen Probleme der gesundheitspolitischen Perspektiven, so wie sie die «Roche-Sapac» sieht, hingewiesen. Im selben Jahresbericht wird die Frage der Grenzen in der Forschung aufgeworfen. Es ist nicht uninteressant, auf diese Betrachtungen zurückzukommen:

«Die Bedingungen für eine zukunftsgerichtete wissenschaftliche Arbeit haben sich nochmals verschlechtert. Auch für die Naturwissenschaften und die Medizin ist die weltweite Inflation eine Hauptsorge. Die Forschung lebt vom Einsatz qualifizierter Arbeitskräfte, und die Geldentwertung hat zur Folge, daß mit einem gegebenen Forschungsbudget von Jahr zu Jahr weniger effektive Leistung erzielt werden kann, selbst wenn alle Rationalisierungsmöglichkeiten ausgeschöpft werden. Der wirtschaftliche und der politische Druck auf die pharmazeutische Industrie legen im übrigen die Frage nahe, ob unsere weltweite Forschung nicht schon die Grenze des Tragbaren erreicht habe.

Angesichts der Zahl und der Tragweite der noch zu lösenden biomedizinischen Probleme ist diese Situation ernst zu nehmen. Der Anteil der in irgendeiner Weise behördlich vorgeschriebenen Forschungsarbeit nimmt von Jahr zu Jahr zu. Ebenso wachsen die Ansprüche an die dokumentarische Absicherung aller Forschungsergebnisse – selbst solcher, die Jahre zurückliegen. Es ist zu begrüßen, daß eine auf die Gefahren der biologischen Veränderungen aufmerksam gewordene Öffentlichkeit größte Sorgfalt in allen Bereichen fordert, welche die Integrität des Menschen tangieren könnten. Dieses Problembewußtsein weitester Kreise hat in den letzten Jahren das Wissen in erheblichem Maße vorangetrieben. Offen bleibt jedoch die Frage, wo die Grenze liegt zwischen dem, was im Interesse der Gesundheit notwendig ist, und dem, was den ebenso wichtigen Fortschritt hemmt. Sicher ist lediglich, daß die Arbeiten, welche unabhängig von den freien unternehmerischen Entscheiden ausgeführt werden müssen, heute schon mindestens die Hälfte des gesamten Forschungsaufwandes absorbieren. Es bedarf so einer besonderen Anstrengung, der kreativen Arbeit den ihr zukommenden Lebensraum zu sichern. Dies ist um so wichtiger, als auch die Erzielung neuer und verwertbarer Forschungsergebnisse in materieller und zeitlicher

Hinsicht aufwendiger geworden ist. Schon früher haben wir festgestellt, daß heute pro marktfähigem neuem Wirkstoff nahezu 10000 chemische Substanzen synthetisiert und geprüft werden müssen. In einzelnen Indikationsgebieten liegt die Zahl noch weit höher. Auf die von unseren Gesellschaften neu erarbeiteten Präparate bezogen, bedeutet dies, daß jährlich mehrere zehntausend biologische Daten erarbeitet, registriert und ausgewertet werden müssen, bevor überhaupt die klinische Prüfung eines Präparates ins Auge gefaßt werden kann. Trotz dieser intensiven experimentellen Arbeit ist die Ausfallquote auch in den klinischen Phasen der Präparatentwicklung noch immer hoch. So sind seit 1960 aus eigenem Entschluß mehr als 500 Arzneimittelprojekte im Stadium der klinischen Erprobung aufgegeben worden, weil sie unsere strengen Anforderungen an die Wirksamkeit, die Sicherheit und den Fortschritt gegenüber dem bereits Bestehenden nicht zu erfüllen schienen. Die Forschungsarbeit eines pharmazeutischen Unternehmens ist, obgleich privatwirtschaftlich, innerhalb weiter Bereiche öffentlich und mindestens für die Fachwelt durchschaubar. Die in der Branche aus wissenschaftlicher Notwendigkeit und Tradition sehr liberale Publikationspraxis, die Informationsfunktion des Patientwesens und die umfangreiche Mitwirkung öffentlicher Institutionen in der klinischen Forschung und in der Arzneimittelprüfung haben zur Folge, daß zahlreiche Experten außerhalb des Unternehmens den Werdegang eines neuen Produkts auf weite Strecken begleiten und beeinflussen.

Der Spielraum für die freie Entscheidung der Unternehmensführung ist deshalb im wissenschaftlichen Bereich relativ eng begrenzt. Wenn in jüngster Zeit vermehrt eine intensivere öffentliche Kontrolle der industriellen Forschung oder ein öffentliches Mitspracherecht im Einsatz der verfügbaren Mittel gefordert wird, so tragen diese Ideen den herrschenden Verhältnissen kaum Rechnung. Eine solche Kontrolle könnte die geforderte ‚soziale Relevanz‘ der Forschungsarbeit nicht verbessern, hätte aber auf der anderen Seite eine bedenkliche Lähmung der Initiative und des persönlichen Verantwortungsbewußtseins der in der Forschung tätigen Wissenschaftler zur Folge.»

Infochemie

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Christoph Fülleemann, Stud. chem. HTL, Rosenbergstraße 43,
8304 Wallisellen

Urs Girard, dipl. Chem. HTL, Weißbergstraße 15, 5747 Küngoldingen
Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert
zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-
Verbandes zu richten.

Chronik

Carotinoide, ihre Bedeutung, ihre Erforschung

*IV. International Symposium on Carotenoids, 25. bis 29. August 1975
in Bern*

Carotinoid-Farbstoffe, konjugiert-ungesättigte Terpene, sind in Pflanzen wie im Tierreich sehr weit verbreitet. Nicht nur das bunte Herbstlaub, sondern auch viele unserer Nahrungsmittel wie Carotten, Tomaten, Mais, Milch, Butter, Käse, Krebse und gewisse Fische verdanken ihre ansprechenden Farbtöne der Anwesenheit von Carotinoiden. Die Farbenpalette dieser Pigmente reicht von Gelb über Rot zu tiefem Violett.

Alle grünen Pflanzen enthalten Carotinoide, die zusammen mit dem Chlorophyll als Energieüberträger bei der Assimilation wirken. Man schätzt, daß die Natur jährlich über 100 Millionen Tonnen Carotinoide produziert.

Für Mensch und Tier ist die Aufnahme von Carotinoiden mit der Nahrung in zweierlei Hinsichten physiologisch besonders wichtig. Verschiedene Carotinoide, vor allem β -Carotin, sind als Vorstufe für das Vitamin A lebenswichtig (Pro-Vitamin A). Der Bedarf an Vitamin A kann bei vorwiegend pflanzlicher Kost nur durch eine genügende Aufnahme dieser Carotinoide gedeckt werden. Da Vitamin A vor allem von den Epithelgeweben gebraucht wird, ist verständlich, daß es ohne diese Substanz kein Wachstum geben kann.

In Form von Vitamin-A-Aldehyd ist die Stoffklasse ferner am Sehvorgang in entscheidender Weise beteiligt. Der Sehpurpur (Rhodopsin) besteht aus 2 Bestandteilen (Opsin, einem Eiweiß und dem Vitamin-A-Aldehyd). Diese Substanz, die in Stäbchen und Zapfen der Netzhaut des Auges vorkommt, ist ungleich viel lichtempfindlicher als der beste künstlich hergestellte photographische Film. Einige wenige Lichtquanten genügen nämlich, um ein Sehpurpur-Molekül in seine beiden Komponenten zu zerlegen und damit einen Nervenimpuls auszulösen.

In einer Reihe von Entwicklungsländern ist die Versorgung mit Carotinoiden und Vitamin A in der Nahrung besonders beim Kleinkind wesentlich schlechter als bei uns. Einer Verbesserung der Versorgung kommt deshalb dort große praktische Bedeutung zu. Die maßgebenden Experten der Weltgesundheitsorganisation sind der Auffassung, daß viele Tausende von Erblindungsfällen bei Kindern im wesentlichen auf den Mangel an Vitamin A (bzw. an Carotinoiden) in der Nahrung zurückzuführen sind.

Der Vitamin-A-Mangel ist somit nach dem Proteinmangel eines der wichtigsten Probleme der Welternährungspolitik.

Die Erforschung der Carotinoide geht in den Anfang unseres Jahrhunderts zurück. 1906 begann Willstätter an der ETH in Zürich (Nobelpreis 1915) seine Pionierarbeiten über Pflanzenfarbstoffe. Der Biochemiker von Euler (Nobelpreis 1929), der aus der berühmten Basler Gelehrtenfamilie stammt, stellte in Stockholm Vitamin-A-Wirksamkeit von Carotinen und Leberölen fest. Seit 1928 rivalisierten die beiden Willstätter-Schüler L. Zechmeister und Richard Kuhn

(Nobelpreis 1938) mit dem besonders erfolgreichen Schweizer Paul Karrer (Nobelpreis 1937), der über 40 Jahre an der Universität Zürich wirkte. Höhepunkt Karrers Forschung waren unter anderem 1930 bis 1931 die Strukturaufklärungen des β -Carotins und Vitamins A und 1950 die Synthese mehrerer Carotinoide. Anschließend gelang einer Arbeitsgruppe von Hoffmann-La Roche in Basel unter der Leitung von O. Isler die Produktion des β -Carotins auf anderem Wege. 1954 wurde der Farbstoff in den Handel gebracht. Die Hauptanwendung des β -Carotins ist die Färbung der Margarine. 1950 bis 1964 führte Roche zwei Apocarotinoide und Canthaxanthin und 1968 die BASF Citranaxanthin ein. Dies sind orange bis rote Farbstoffe, die vorwiegend dem Geflügelfutter beigelegt werden und unter anderem die Eidotterfarbe verstärken.

Die Zahl der bekannten Carotinoide stieg von 15 bzw. 80 in den Jahren 1933 und 1948, auf 300 bzw. 400 in den Jahren 1970 und 1975. Die industrielle Forschung versucht die Synthesen zu verbilligen und den bestehenden Farbfächer wesentlich zu erweitern. Die Motivation dieser Anstrengung ist der Ersatz toxikologisch zweifelhafter künstlicher Lebensmittelfarbstoffe durch toxikologisch unbedenkliche natürliche Carotinoide.

Die Carotinoide, die in der Schweiz zur Färbung von Lebensmitteln zugelassen sind, werden bei der Bestandesdeklaration – auf die der Konsument sehnlichst wartet – als «natürliche Farbstoffe» bezeichnet werden dürfen, wenngleich sie synthetisch hergestellt worden sind.

Vom 25. bis 29. August 1975 fand in den Hörsälen des Chemischen Instituts der Universität Bern das IV. Internationale Symposium über Carotinoide statt. Das Symposium, das über 130 Wissenschaftler aus 15 Nationen, darunter auch aus Nord- und Südamerika, Japan und Osteuropa vereinigte, stand – wie bisher – unter dem Patronat der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) – der weltweiten Dachorganisation der Chemiker –, und diesmal auch des Präsidenten des Schweizerischen Wissenschaftsrates, des Comité Suisse de Chimie und der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Dieses Symposium, das alle drei Jahre stattfindet, wurde zum ersten Mal in der Schweiz abgehalten, nachdem die vorherigen Kongresse in Trondheim (Norwegen), Las Cruces (U.S.A.) und Cluj (Rumänien) zur Durchführung gelangten. Die Anregung, die Carotinoidforscher aus der ganzen Welt zu versammeln, stammt vom 1972 verstorbenen Berner Professor E. C. Grob, der selber wichtige Beiträge zur Biochemie, speziell zur Biosynthese der Carotinoide geleistet hat. Die Organisation in Bern lag denn auch in den Händen eines früheren Mitarbeiters von Professor Grob, Dr. H. Pfander.

An der Eröffnungsfeier im Berner Rathaus begrüßte Regierungsrat A. Blaser die Gäste im Namen des Kantons Bern, worauf Dr. O. Isler (Basel), der Vorsitzende des Symposiums, den Kongreß offiziell eröffnete. Im Namen der IUPAC sprach Professor W. Klyne (London), während Professor H. Aebi (Bern), als Präsident des Schweizerischen Wissenschaftsrates, über die Beziehung von Bern zu den Carotinoiden sprach.

Während vier Tagen wurden in 15 Hauptvorträgen und 50 Kurzmitteilungen die Probleme der Chemie, Biochemie und Technologie der Carotinoide und des Vitamins A diskutiert.

Das weite Spektrum der Vortragsthemen zeigte, daß die Forschung auf dem Gebiet der Carotinoide weit davon entfernt ist, abgeschlossen zu sein. Die Hauptvorträge werden durch die IUPAC publiziert und sollten im Laufe des Winters im Buchhandel erscheinen.

Ernennung

Amt für Umweltschutz. PD Dr. Bruno Böhlen ist auf den 1. August 1975 zum Präsidenten der Lufthygiene-Kommission des Departementes des Innern ernannt worden. Er tritt damit die Nachfolge von Prof. Dr. med. D. Högger an. Dr. Böhlen ist Mitglied des Vorstandes des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Veranstaltungen

Inland

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

155. Jahresversammlung in Aarau
3. und 4. Oktober 1975

Im Rahmen der Jahresversammlung hält die *Schweizerische Chemische Gesellschaft* wie üblich ihre *Herbstversammlung* ab. Der geschäftliche Teil findet am Samstag, 4. Oktober 1975, im Auditorium D des Museums für Natur- und Heimatkunde statt. Beginn: 8.30 Uhr. Die Vorträge finden jeweils in vier Parallelsitzungen in der Aula (Auditorium C) und den Auditorien A und B der Kantonsschule und im Auditorium D des Museums für Natur- und Heimatkunde statt. 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 der SCG ist kostenlos.

Im Rahmen der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft werden am Freitag und Samstag die Herren Prof. Dr. K. Götz, Max-Planck-Institut für biologische Kybernetik, Tübingen, Dr. R. Dändliker, Forschungsabteilung BBC, Baden, und Prof. Dr. A. Portmann, Universität Basel, Hauptvorträge zum Thema «Sehen – Abbilden – Erkennen» halten.

Vorträge der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Freitag, 3. Oktober 1975

Gruppe A. Auditorium A, Anorganische Chemie

- 14.00, A 1 F. P. Emmenegger, C. Rohrbasser* und C. W. Schläpfer, Université de Fribourg: «Etude de Al_2Cl_6 en phase gazeuse par la spectroscopie Raman»
- 14.20, A 2 I. Erni*, R. Steiner und G. Geier: «Kinetischer Chelat-effekt bei Methylquecksilber-Komplexen»
- 14.40, A 3 H. R. Oswald*, E. Dubler und J. P. Matthieu, Universität Zürich: «Untersuchungen an Festkörpern mit dynamischem Jahn-Teller-Effekt»
- 15.00, A 4 B. Fürst* und P. W. Schindler, Universität Bern: «Oberflächenkomplexe: Cu^{2+} , Cd^{2+} und Pb^{2+} mit SiO_2 (amorph) und TiO_2 (Rutil)»
- 15.20, A 5 E. Wälti* und P. W. Schindler, Universität Bern: «Adsorption von $H_2O_{(g)}$ an ZrO_2 »
- 15.40, A 6 P. Beutler* und H. Gamsjäger, Universität Bern: «Hydrolyse inerter Metallaquaionen»
- 16.00 Pause
- 16.30, A 7 John H. Ammeter*, ETH Zürich: «Zur Interpretation von antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen in schwach gekoppelten Dimeren: Modellbeispiel H_2 »
- 16.50, A 8 G. Balimann* und P. S. Pregosin, ETH Zürich: «Nuclear Magnetic Resonance Studies of Salts and Metal Complexes Containing Arsenic»
- 17.10, A 9 John H. Ammeter, Niklaus Oswald*, René Bucher und Dieter von Arx: «Spingleichgewichte bei metallorganischen Sandwichkomplexen: Das 'Low-Spin'-'High-Spin'-Gleichgewicht von Manganocen und Dimethyl-Manganocen»
- 17.30, A 10 Helmut Sigel* und Volker M. Rheinberger, Universität Basel: «Zur Stabilität von Thioäther-Metallionen-Komplexen»
- 17.50, A 11 R. Ros, Université de Venise, J. Renaud und R. Roulet*, Université de Lausanne: «Les complexes platine(II)-cyano-alkyle»

Gruppe B. Auditorium B, Physikalische Chemie

- 14.00, B 1 J. Cugley, A. Bauder* und Hs. H. Günthard, ETH Zürich: «Das Mikrowellenspektrum von Peressigsäure»

Die Vortragenden sind mit * bezeichnet

- 14.20, B 2 Antonio De Marco*, Gerhard Wagner und Kurt Wüthrich, ETH Zürich: «Resolution Enhancement in 360 MHz 1H NMR Spectra of Proteins by Convolution Difference Techniques»
- 14.40, B 3 P. Huber*, ETH Zürich: «ATR-Matrixspektroskopie – eine neuartige Technik der Tieftemperaturspektroskopie»
- 15.00, B 4 H. Kühne*, ETH Zürich: «Infrarot-Matrix-Spektroskopie des Ozon-Äthylen-Reaktion-Experiments mit linearem Reaktor»
- 15.20, B 5 G. Consiglio*, ETH Zürich: «Verteilung der isomeren Reaktionsprodukte und Mechanismus des asymmetrischen Hydrocarboxylierung von Olefinen»
- 15.40, B 6 Gian Paolo Lorenzi*, Urs Widmer und Piero Pino, ETH Zürich: «Einfluß asymmetrischer Kohlenstoffatome in den Seitenketten auf die Konformation von Poly- α -aminosäuren: Homooligopeptide aus L-Isoleucin und aus D-Alloisoleucin»
- 16.00 Pause
- 16.30, B 7 S. Lukác* und T. Gäumann, EPF Lausanne: «Radiolysis of Gaseous Pentane»
- 16.50, B 8 G. Dessauges* und T. Gäumann, EPF Lausanne: «Approche thermodynamique de l'échange isotopique»
- 17.10, B 9 L. Boksanyi* und E. sz. Kováts, EPF Lausanne: «Adsorptive Eigenschaften von oberflächenmodifizierten Silikagelen»
- 17.30, B 10 F. Riedo*, D. Fritz und E. sz. Kováts, EPF Lausanne: «Influence du poids moléculaire de la phase stationnaire sur le compartement du soluté dans la chromatographie en phase gazeuse»
- 17.50, B 11 H. Schaltegger*, Universität Bern: «Über eine innere und eine äußere Entropie als Ursache der Steuerung chemischer, biologischer und sozialer Prozesse»
- 18.10, B 12 H. Schaltegger*, Universität Bern: «Was ist die Entropie wirklich? (Eine fundamentale Neuinterpretation?) Ein Beitrag zur Frage der Symmetrie in der Thermodynamik»
- Gruppe C. Auditorium C, Organische Chemie I
- 14.00, C 1 Marc Siegfried*, Universität Zürich: «Synthese von Betalain-artigen Farbstoffen durch Ringöffnung von Pyridinderivaten»
- 14.20, C 2 Kurt Hermann*, Universität Zürich: «Totalsynthese des Rindenfarbstoffes Betanidin und anderer Betalaine»
- 14.40, C 3 H. Boßhardt*, H. O. Bernhard, S. Johnne, D. Gröger, M. Hesse und H. Schmid, Universität Zürich: «Aphelandrin – ein neuartiges makrocyclisches Spermin-Alkaloid»
- 15.00, C 4 Paul Pachlatko, Christiane Tabacik, Werner Acklin* und Duilio Arigoni, ETH Zürich: «Natürliche und unnatürliche Vorläufer in der Biosynthese der Ergotalkaloide»
- 15.20, C 5 Robert Schwyzer*, Verena Marly Krivaczek und Alex Eberle, ETH Zürich: «Hormonderivate des Tabakmosaikvirus»
- 15.40, C 6 Walter Märki*, Max Oppliger und Robert Schwyzer, ETH Zürich: «Zur Chemie der γ -Carboxy-Glutaminsäure, einer in calciumabhängigen Proteinen vorkommenden α -Amino-Tricarbonsäure»
- 16.00 Pause
- 16.30, C 7 Yvonne Bessière*, Le Van Chau und Manfred Schlosser, Université de Lausanne: «Cations fluoroallyliques et leur utilisation en synthèse»
- 16.50, C 8 Günter Rauchschalbe* und Manfred Schlosser, Université de Lausanne: «Modellstudien zur Synthese natürlicher Polyen-ole: ein neues Hydroxylierungsverfahren»
- 17.10, C 9 M. Gerecke*, R. Borer und A. Brossi, Hoffmann-La Roche & Co., AG, Basel: «Zur Synthese neuartiger Aporphine durch selektive Ätherspaltung von Bulbocapnin»

- 17.30, C 10 Konrad B. Becker*, Universität Basel: «Synthese und Reaktionen von bicyclischen Brückenkopf-Olefinen»
 17.50, C 11 P. Dubs*, Givaudan-Forschungsgesellschaft AG, Dübendorf: «Eine neue Methode zur Herstellung gemischter Disulfide»
 18.10, C 12 A. Hartmann*, B. Kamber, B. Riniker, P. Sieber und W. Rittel, Ciba-Geigy AG, Basel: «Eine Methode zur selektiven Bildung von Disulfidbrücken und ihre Anwendung bei der Synthese von Insulin»

Gruppe D. Auditorium D, Organische Chemie II

- 14.00, D 1 Walter Amrein* und Kurt Schaffner, Université de Genève: «Zur Photocyclisation von Cycloalkenylphenylketonen»
 14.20, D 2 Jean-Pierre Grosclaude*, Hans-Ulrich Gonzenbach, Jean-Claude Perlberger und Kurt Schaffner, Université de Genève: «Die thermische endo-exo-Stereomutation von 5-Acetyl-bicyclo[2.1.0]pentanen und Umlagerung zu 1-Acetyl-2-cyclopentenen»
 14.40, D 3 Huynh Ba Tuong* und Manfred Schlosser, Université de Lausanne: «Etude RMN des composés organophosphorés: réactifs et produits intermédiaires de la réaction de Wittig»
 15.00, D 4 Jean Gloor* und Kurt Schaffner, Université de Genève: «Dissoziation-Rekombinations-Mechanismus einer photochemischen allylischen 1,3-Gruppenwanderung»
 15.20, D 5 Reinhard Keese*, Universität Bern (Preis der SCG 1975): «1¹,2-Norbornen, der klassische Fall eines ‚Bredt-verbottenen‘ Olefins»
 16.00 Pause
 16.30, D 6 R. Boß*, P. Geißer und R. Scheffold, Universität Bern: «Nucleophile Acylierung über Glydidonitrile»
 16.50, D 7 P. Bissig, P. Geißer*, K. L. Ghatak, B. Granwehr und R. Scheffold, Universität Bern: «Studien zur Bildung von Cyclopropan- und Oxiran-Derivaten in der Dreikomponenten-Reaktion von Basen, α -Halogen-acrylsäurederivaten und Carbonylverbindungen»
 17.10, D 8 U. Burger*, F. Mazenod und A. Delay, Université de Genève: «Neues aus der Chemie des Hexamethyl-Dewar-Benzols»
 17.30, D 9 C. W. Jefford, J. C. Gehret*, W. D. Graham und T. Wallace, Université de Genève: «Cheletrope Reaktionen von Halocarbenen mit Norbornadien- und Quadricyclan-Derivaten»
 17.50, D 10 Paul Müller* und Jean-Claude Perlberger, Université de Genève: «Sterische Effekte in der Chromsäure-Oxydation von sekundären Alkoholen»
 18.10, D 11 C. W. Jefford, A. F. Boschung*, W. Knoepfel und T. A. B. M. Bolsmann, Université de Genève: «Decarboxylierungen von α -Ketosäuren mit Singlett-Sauerstoff»

Samstag, 4. Oktober 1975

Gruppe A. Auditorium A, Anorganische Chemie

- 9.00, A 12 H. Ayranci, M. Zobrist und A. v. Zelewsky*, Université de Fribourg: «Cu(I)-Komplexe in nichtwässrigen Lösungsmitteln»
 9.20, A 13 H. R. Hunziker* und A. v. Zelewsky, Université de Fribourg: «Charge-Transfer-Komplexe mit Metall-dithiolaten»
 9.40, A 14 G. Bracher*, P. S. Pregosin und L. M. Venanzi, ETH Zürich: «Die Äthyleneinschiebung in einen Platin(II)-Hydrid-Komplex eines transüberbrückenden Liganden»
 10.00, A 15 G. Anderegg*, ETH Zürich: «Über die Stabilität der Pd(II)-Polyaminkomplexe»
 10.20 Pause
 10.50, A 16 T. Lotz* und Th. A. Kaden, Universität Basel: «Komplexe mit β -Aminoäthyl- sowie β -Hydroxyäthyl-substituierten Makrozyklen»

- 11.10, A 17 S. Bürki* und Th. A. Kaden, Universität Basel: «Kinetik und Mechanismus des Ligandaustausches an einem fünffach koordinierten makrozyklischen Co(II)-Komplex»
 11.30, A 18 M. Reimann* und Th. A. Kaden, Universität Basel: «Zur Kinetik der Komplexbildung mit N₅-Makrozyklen»
 11.50, A 19 A. Zuberbühler*, Universität Basel: «Stabilität und Autoxidationsempfindlichkeit von Cu(I)-Komplexen mit substituierten Imidazolen: Sterische Effekte»
 12.10, A 20 Ursula Tinner und W. Marty*, ETH Zürich: «Pentaminkomplexe von Co(III) mit einem starren, meridional koordinierenden tridentaten Liganden»

Gruppe B. Auditorium B, Physikalische Chemie

- 9.00, B 13 S. Vaccani*, ETH Zürich: «Die molekulare Struktur von Ameisensäureanhydrid»
 9.20, B 14 H. Frei*, ETH Zürich: «Eine Verallgemeinerung des Kelvinschen Theorems für Chiralität nichtstarrer Molekeln»
 9.40, B 15 H. Büchler* und R. E. Bühler, ETH Zürich: «Pulsradiolyse von wässrigen Cyanidlösungen: Kinetik der transienten OH-Addukte und deren Umlagerungsprodukte»
 10.00, B 16 Kim Ngoc Do Thi und R. Tabacchi*, Université de Neuchâtel: «Spectrographie de masse des ions négatifs de composés soufrés et azotés»
 10.20 Pause
 10.50, B 17 H. Schuh* und H. Fischer, Universität Zürich: «Diffusionskontrolle der Selbsttermination von tert.-Butylradikalen in n-Alkanen»
 11.10, B 18 B. Hurni* und R. E. Bühler, ETH Zürich: «Kinetik der strahleninduzierten Ionen und Ionenpaare in flüssigem CCl₄ und Freon 113 (CFCl₂CF₂Cl), eine pulsradiolytische Untersuchung»
 11.30, B 19 G. Parisod* und T. Gäumann, EPF Lausanne: «Réactions ion-molécule entre méthane et les oléfines»
 11.50, B 20 Razi Naqvi*, ETH Zürich: «The application of luminescence for measuring rotational relaxation»
 12.10, B 21 Alfred Holzwarth* und Urs P. Wild, ETH Zürich: «Hochaufgelöste Lumineszenzspektroskopie in Gläsern und Shpolskii-Matrizen»

Gruppe C. Auditorium C, Organische Chemie I

- 9.00, C 13 J. M. Bourgeois*, Université de Neuchâtel: «Approche synthétique de l' amino-3-tridésoxy-2,3,6-C-méthyl-3-L-lyxo-hexose (L-vancosamine)»
 9.20, C 14 N. Cerletti*, P. Kohler und Ch. Tamm, Universität Basel: «Synthese von Nucleotiden mit modifizierten Basen»
 9.40, C 15 J. C. Vederas* und Ch. Tamm, Universität Basel: «The Mode of Incorporation of Phenylalanin into Cytochalsin D»
 10.00, C 16 Urs Séquin*, C. T. Bedford, S. K. Chung und A. I. Scott, Universität Basel, Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven: «Zur Strukturklärung des Antibiotikums Hedamycin»
 10.20 Pause
 10.50, C 17 H. Bruderer*, Hoffmann-La Roche & Co., AG, Basel, R. Pecherer und A. Brossi, Hoffmann-La Roche Inc., Nutley: «Zur Synthese analgetisch wirksamer Benzazocine»
 11.10, C 18 R. Kaiser*, Givaudan-Forschungsgesellschaft AG, Dübendorf: «Caryophyllan-2,6-oxid, eine neue Sesquiterpenverbindung aus dem Öl von *Lippia citriodora* Kunth. (Verbenaöl)»
 11.30, C 19 J. Aebersold, L. Révész* und R. Scheffold, Universität Bern: «Studien zur Synthese von Vernolepin»
 11.50, C 20 Gy. Fráter*, Socar, Dübendorf: «Totalsynthese des Sesquiterpenketones Shyobunon und seiner Isomeren»
 12.10, C 21 K. Oertle*, A. Thalmann, S. Servi und H. Gerlach, ETH Zürich: «Synthese des Nonactins»

Gruppe D. Auditorium D, Organische Chemie II

- 9.00, D 12 A. Salzer*, Universität Zürich: «Reaktionen komplexgebundener Carbocyclen in Metallcarbonylverbindungen»
- 9.20, D 13 Heinrich Arn*, Erich Städler und Stefan Rauscher, Eidg. Forschungsanstalt, Wädenswil: «Das Elektroatennogramm als hochempfindlicher biologischer Detektor für die Gaschromatographie von Insektenpheromonen»
- 9.40, D 14 H. B. Bürgi*, ETH Zürich (Wernerpreis 1975): «Reaktionswege»
- 10.20 Pause
- 10.50, D 15 Daniel Quarroz* und Pierre Vogel, Université de Lausanne: «Evidences pour des cations norbornyle - 2 secondaires classiques dans les super-acides»
- 11.10, D 16 Lienhard Hoesch*, Universität Zürich: «Addukt des Phthalimido-nitrens an Tetracyclon - Struktur und Reaktionen»
- 11.30, D 17 K. Hayakawa*, G. Frater und H. Schmid, Universität Zürich: «Photochemistry of Polycyclic β,γ - and γ,δ -Unsaturated Ketones»
- 11.50, D 18 A. Henne* und H. Fischer, Universität Zürich: «Photochemie des Aceton/2-Propanol-Systems bei -70°C : NMR-Beobachtung und Reaktionen des Aceton-Enols»
- 12.10, D 19 G. Wagnière*, R. Geiger und W. Gans, Universität Zürich: «Zur Berechnung der optischen Eigenschaften kleinerer Peptide»

Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, Fachgruppe für Verfahrenstechnik

22. bis 27. September 1975

Prof. Dr. Hofmann (Technische Universität Erlangen), Dechame-Fortbildungskurs «Planung und Auswertung von Versuchen durch Erstellung mathematischer Modelle I». Dieser Kurs findet im Technikum beider Basel, Gründenstraße 40, 4132 Muttenz, statt. Anmeldung und genauere Angaben durch Herrn Dr. J. P. Cornaz, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, 4002 Basel (Telefon: 061 25 00 12, intern 3951).

Lehrgang «Prozeßrechnerprogrammierung»

In Zusammenarbeit mit dem Schweizerischen Ingenieur- und Architekten-Verein (SIA)

6. bis 10. Oktober 1975

Lehrgangsträger: VDI/VDE-Gesellschaft Meß- und Regelungstechnik, VDI-Gesellschaft Produktionstechnik (ADB). CH-4132 Muttenz bei Basel/Schweiz, Technikum beider Basel, Gründenstraße 40.

Auskunft: Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, 4 Düsseldorf I, Graf-Recke-Straße 84, Postfach 1139, Telephondurchwahl 62 14 214, Fernschreiber 08 586 525 vdi.

Berichte Informationen

Die EMPA St. Gallen im Jahr 1974

Die EMPA St. Gallen befaßt sich vor allem mit Prüfungen und Forschung auf dem Konsumgütersektor (Textilien, Waschmittel, Leder, Papier, Verpackungen und Druckerzeugnisse), während für die EMPA Dübendorf Investitionsgüter mehr im Vordergrund stehen. Der Jahresbericht für die Gesamt-EMPA für das Jahr 1974 zeigt, daß die Veränderung der Wirtschaftslage für die EMPA St. Gallen zu einer Verschiebung der Prüfaufträge geführt hat: Expertisen in Reklamations- und Schadenfällen waren vermehrt zu bearbeiten, während Lieferkontrollen eher rückläufig waren.

Auf den genannten Arbeitsgebieten wurden zahlreiche Forschungsarbeiten durchgeführt, zum größeren Teil im Rahmen von Forschungsgemeinschaften. Dabei lagen die Themen vielfach auf dem Gebiet der Prüfmethode, aber auch des Schutzes gegen biologische Materialzerstörung. Zwei Themenkreise sind in den letzten Jahren besonders in den Vordergrund getreten:

- Einbezug der Umweltbelastung in die Bewertung von Materialien: So werden etwa an der EMPA St. Gallen Untersuchungen über die Abbaubarkeit von Detergentien und die Schlammtoxizität von Industriechemikalien und Industrieabwässern für die biologische Stufe von Kläranlagen durchgeführt. Ein weiterer Beitrag zum Thema «Umweltschutz» liegt in Arbeiten über den Deinkingprozeß vor (Entfärben von bedrucktem Papier zur Verarbeitung zu weißem «Altpapier»).
- Fragen der Sicherheit: Arbeiten, über die Erfassung des Brennverhaltens von Textilien, der Beurteilung von Sicherheitsschuhen, des Hitzeschutzes und des Widerstands von Verschlüssen gegen unerwünschtes Öffnen («kindersichere Verschlüsse») beziehen sich auf die persönliche Sicherheit. Die Beurteilung der Widerstandsfähigkeit von Verpackungen gegen Transportbeanspruchungen ist sicherheitstechnisch ebenfalls von großer Bedeutung, sobald es sich beim Packgut um Giftstoffe oder sogenannte «gefährliche Güter» handelt.

Als bedeutsam erweist sich auch die Mitwirkung der EMPA auf dem Gebiet der nationalen und internationalen Normierung in Kontakt mit interessierten Kreisen.

Die Finanzrechnung der EMPA zeigt, daß es gelungen ist, die Teuerung gut aufzufangen. Im Rahmen der zur Verfügung stehenden Mittel wird der apparativen Ausstattung stets besondere Beachtung geschenkt. Als bedeutsamste Neuanschaffung ist ein modernes und vielseitiges Farbmeßgerät zu erwähnen, das für die Textil-, Papier- und Druckindustrie, aber auch auf anderen Arbeitsgebieten, wichtige Dienste leistet.

Auch im Zeichen der Sparmaßnahmen des Bundes ist die EMPA bestrebt, die ihr übertragenen Aufgaben bestmöglichst weiterzuführen. Dazu bedarf es auch ständiger Kontakte mit der Industrie. Diese Kontakte bedeuten aber keineswegs eine Bindung der EMPA an die Industrie; die EMPA wirkt dabei vielmehr als neutrales Bindeglied zwischen der Industrie und der Öffentlichkeit.

New appendices on provisional nomenclature, symbols, units and standards

Four more Nomenclature Appendices to the IUPAC *Information Bulletin*, whose titles are given below, are scheduled for publication in September 1975. I should be grateful if you would kindly announce in your journal the availability of these Appendices free-of-charge from the IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, UK.

- No. 45 List of Trivial Names and Synonyms (for Substances Used in Analytical Chemistry)
- No. 46 Nomenclature of α -Amino Acids
- No. 47 Nomenclature of Tocopherols and Related Compounds
- No. 48 Nomenclature of Peptide Hormones.

Bücher

Chromatographic Methods

Von R. Stock und C. B. F. Rice. Third Edition. VIII + 383 Seiten. Verlag Chapman & Hall Ltd., London 1974. Gebunden £ 5.25, Paperback £ 2.90.

Das vorliegende Buch erschien erstmals 1963 und liegt heute in seiner dritten Auflage vor. Es soll, laut Klappentext, eine eher praktisch orientierte allgemeine Einführung in das Gesamtgebiet der Chromatographie für Studenten der Chemie und Biochemie und für in der Forschung Tätige darstellen. Es ist in sechs Kapitel unterteilt: Einleitung,

Flüssigkeitschromatographie in Säulen (davon entfallen etwa 75 Seiten auf die «klassische» Säulenchromatographie und ganze 15 Seiten auf die moderne Hochdruck-Säulenchromatographie), Papierchromatographie (etwa 65 Seiten) und Zonenelektrophorese (4 Seiten), Gaschromatographie (etwa 100 Seiten), Dünnschichtchromatographie (etwa 40 Seiten) und Modellversuche (etwa 40 Seiten). Am Schluß eines jeden Kapitels befindet sich eine ziemlich umfangreiche Literaturübersicht, welche zum Teil auch neueste Publikationen enthält. Letztere sind jedoch im Text kaum verarbeitet, welcher sich auf eine völlig veraltete Theorie abstützt. Wie den angegebenen Seitenzahlen zu entnehmen ist, entspricht die Gewichtung der einzelnen Kapitel ziemlich genau dem Stand der Chromatographie von 1963. Obwohl z. B. das Buch von L. R. Snyder, *Principles of adsorption chromatography* (M. Dekker, New York 1968), in der Bibliographie erwähnt wird, sucht man im Text vergeblich nach Begriffen wie Fließmittel- und Aktivitätsparameter. Neuere theoretische und experimentelle Entwicklungen sind in Form von oft ziemlich unmotivierten Einschüben untergebracht. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Buch heute nur noch von historischem Interesse ist und keinesfalls als modernes Lehrbuch der Chromatographie empfohlen werden kann.

H. Arm

Separation Methods in Chemical Analysis

Von J. M. Miller. X + 305 pages. Wiley + Sohns Ltd., Chichester 1975. Gebunden £ 8.10.

Das Buch präsentiert in knapper und klarer Formulierung einen Überblick über die im analytischen Labor verwendeten Trennoperationen, wobei mit Erfolg versucht wurde, die gemeinsamen theoretischen Grundlagen der einzelnen Methoden in den Vordergrund zu stellen. Diese Grundlagen umfassen heterogene Gleichgewichte und Thermodynamik, Kinetik (Diffusion und Stofftransport), physikalische, mechanische und chemische Prozesse bei Trennoperationen. Die Kapitel über die einzelnen Trennoperationen, wie Destillation, Extraktion, Chromatographie (Gaschromatographie, Flüssigkeitschromatographie in Säulen und Ebenen), Elektrophorese und Dialyse, sind in leicht verständlicher Form abgefaßt. In über 300 Zitaten wird auf die wichtigste Primärliteratur verwiesen. Abgesehen von wenigen Ungenauigkeiten (z. B. falsche Definition der Verteilungszahl auf S. 8, falsche Numerierung der Molenbrüche im Gleichgewichtsdiagramm auf S. 91 und im Diagramm nach McCabe-Thiele auf S. 95), stellt das Buch eine sehr empfehlenswerte, moderne Einführung für Studenten, analytische, organische und Biochemiker dar. Es drängt sich ein Vergleich mit dem 1973 im selben Verlag erschienenen Buch von B. L. Karger, L. R. Snyder und C. Horvath, *An Introduction to Separation Science*, auf: Beide Werke haben dieselbe Zielsetzung (Betonung der gemeinsamen theoretischen Grundlagen der Methoden), und in bezug auf die Zahl der behandelten Methoden ähnlichen Umfang. Das vorliegende Buch hat den Vorteil der Kürze und der größeren Übersichtlichkeit.

H. Arm

Synthetic Reagents Vol. 2

Von J. S. Pizey. 353 Seiten. Verlag Ellis Horwood Limited, Chichester, and Wiley, New York/London 1974. Gebunden £ 12.50.

In der Reihe *Synthetic Reagents* werden ausgewählte, oft verwendete Reagentien der organischen Synthese gründlich und in allen Einzelheiten vorgestellt. Der erste Band behandelte Dimethylformamid, Lithiumaluminiumhydrid, Quecksilber-II-Oxid und Thionylchlorid. Der vorliegende zweite Band hat die Reagentien N-Bromosuccinimid (63 Seiten) Diazomethan (78 Seiten), Mangandioxid (32 Seiten) und Raney-Nickel (136 Seiten) zum Gegenstand. Nach der jeweiligen Einführung, welche vor allem auf die Übersichtsliteratur hinweist, werden die Herstellung, Reinigung und die generellen Eigenschaften der Reagentien behandelt. Das Hauptgewicht liegt jedoch ganz auf dem praktischen Einsatz in der Synthese. Der Stoff ist gut gegliedert; über das den einzelnen Kapiteln vorangestellte Inhaltsverzeichnis findet sich der Zugang zu den gesuchten Anwendungsbereichen mühelos. Der mechanistische Hintergrund der jeweiligen Hauptreaktionen wird diskutiert, so daß Einzelergebnisse in einem allge-

meinen Rahmen gesehen werden können. Daneben sind aber auch die speziellen und zum Teil überraschenden Umsetzungen erwähnt. Da gegen zweitausend Literaturstellen aufgeführt und verarbeitet sind (Literatur bis 1970, teilweise 1971), vermittelt das mit einem detaillierten Sachindex schließende Werk für jedes Reagens einen umfassenden Überblick. – Für den in der Synthese tätigen Chemiker ist es sehr wertvoll, daß neben dem enzyklopädischen Werk von M. Fieser und L. Fieser *Reagents for Organic Synthesis* ein weiterer Band der *Synthetic Reagents* von J. S. Pizey vorliegt, der nur eine beschränkte Anzahl der erprobten und oft eingesetzten Reagentien, diese jedoch erschöpfend und in aller Tiefe, behandelt. R. Scheffold

Organic Reactions Vol. 21

Von W. G. Dauben et al. Verlag John Wiley & Sons Ltd., Chichester. VI + 415 Seiten. Gebunden £ 12.15.

Band 21 dieser wohlbekannten Reihe ist ganz der Herstellung von fluorierten organischen Verbindungen gewidmet. Kapitel 1, verfaßt von G. A. Boswell, W. C. Ripka, R. M. Scribner und C. W. Tullock (Central Research Department, Experimental Station der E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc., Wilmington, Delaware, USA), handelt ausschließlich von der Fluorierung von verschiedensten Substraten durch SF₄, eine bemerkenswerte und vielseitige Verbindung, die erst seit etwa 1959 bequem zugänglich geworden ist. Nach der ausführlichen Besprechung ihrer Reaktionen werden zahlreiche Experimentalvorschriften gegeben und die bekanntgewordenen Umsetzungen in 15 Tabellen zusammengestellt. – Kapitel 2 (C. M. Sharts, San Diego State University, und W. A. Sheppard, Central Research Department, Experimental Station der E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc., Wilmington, Delaware, USA) faßt gebräuchliche moderne Methoden zur Herstellung von mono-fluoraliphatischen Verbindungen zusammen. Es handelt sich im wesentlichen um HF, 2-Chlor-1,1,2-trifluoräthylamin (FAR), Fluorphosphorane, Metallfluoride (z. B. CsF), Perchlorylfluorid (ClO₃F), Nitrofluorid, Hypofluorite, deren Handhabung mit – wenn notwendig – detaillierten Sicherheitsvorschriften genau beschrieben wird. – Zahlreiche Zitate aus der Patentliteratur belegen für beide Kapitel das große industrielle Interesse an mannigfaltigen fluorierten Verbindungsklassen, die von Fluorsteroiden bis zu Fluorsacchariden und fluorierten Heterozyklen reichen. Der Band bringt eine sehr wertvolle und übersichtliche Zusammenstellung von in der Literatur weitverstreuten Daten.

C. H. Eugster

Organic Reactions Vol. 22

Von W. G. Dauben et al. Verlag John Wiley & Sons Ltd., Chichester. IX + 251 Seiten. Gebunden £ 14.50.

Bereits liegt Band 22 dieser wertvollen und in allen präparativ arbeitenden Laboratorien eingeführten Reihe vor. Er enthält die folgenden Kapitel: 1. The Claisen and Cope Rearrangements, von Sara Jane Rhoads und N. Rebecca Raulins (University of Wyoming, Laramie, USA). Eine erste Zusammenfassung der Claisen-Umlagerung ist bereits in Band 2 (1944) der *Organic Reactions* gegeben worden. Die im Zusammenhang mit den modernen Theorien über perizyklische Reaktionen enorm gesteigerte Aktivität auf diesem Gebiet hat eine völlige Neufassung der thermischen [3,3]-sigmatropen Umlagerung notwendig gemacht. Eingeschlossen sind alle Varianten (aromatische und aliphatische Systeme, amino- und thio-Claisen-, oxy-Cope usw.), nicht behandelt werden hingegen Photo-Claisen- und -Cope-Umlagerungen, säurekatalysierte Umlagerungen, [1,3]-sigmatrope Umlagerungen, usw. Die synthetische Nützlichkeit der Claisen- und Cope-Umlagerungen ist groß und springt beim Durchblättern der umfangreichen Tabellen in die Augen. – 2. Substitution Reactions using Organocopper Reagents, von G. H. Posner (Johns Hopkins University, Baltimore, USA). Derselbe Autor hat in Band 19 (1972) eine Zusammenfassung über die konjugierte Addition von Organokupfer-Reagentien an α - β -ungesättigte Carbonylverbindungen gegeben. Hier handelt es sich um S_N2-artige Reaktionen von RCu-Ligand- und R₂CuLi-Reagentien an Allyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Benzyl-, Allyl-, Propargyl-, α -Halocarbonyl- und Acylhaliden (bzw. p-Tosylaten) sowie an Epoxiden. – 3. Clemmensen

Reduction of Ketones in Anhydrous Organic Solvents, von E. Vedejs (University of Wisconsin, Madison, USA). – 4. The Reformatsky Reaction, von M. W. Rathke (Michigan State University, East Lansing, USA). – Die zuletzt genannten Kapitel sind eigentliche Fortsetzungen und Ergänzungen zu Reaktionstypen, die erstmals in Band 1 (1942) monographisch behandelt worden sind, und entsprechen damit einem von Benutzern der *Organic Reactions* oft geäußerten Wunsch. Die Editoren planen, zukünftige Bände dieser Reihe mit einer Mischung von Monographien über neue Reaktionen und Ergänzungen zu bereits behandelten zu gestalten. C. H. Eugster

Atlas of Stereochemistry

Absolute Configurations of Organic Molecules. By W. Klyne and J. Buckingham. X + 301 pages. Chapman and Hall Ltd., London 1974. Gebunden £ 15.-.

Der *Atlas of Stereochemistry* ist das erste im Druck erschienene Sammelwerk, welches einen umfassenden Überblick über die Chiralität von mehr als dreitausend optisch aktiven organischen Verbindungen der verschiedensten Klassen gibt. Die Verbindungen sind repräsentiert durch ihre stereochemischen Formeln sowie durch ihre vollständigen Namen, welche den Drehsinn und, wo angezeigt, die Chiralitätsdeskription (R, S) enthalten. Die außerordentlich übersichtliche Darstellung in Diagrammen zeigt die Reaktionsfolgen, nach welchen, ausgehend von Relaisverbindungen bekannter Chiralität, die Strukturermittlung erfolgte. – Eine klare Symbolsprache orientiert den Leser sofort über die Art und Zuverlässigkeit der Korrelationsreaktionen. Die über 250 Relaissubstanzen, deren Struktur und Chiralität durch Röntgenstrukturanalyse nach der Methode der anormalen Dispersion bestimmt wurde, sind darin durch Umrandung hervorgehoben. Zu jedem Diagramm, welches jeweils auf einer Seite untergebracht ist, wird das Verzeichnis der zitierten Originalarbeiten gegeben. Das enorme Tatsachenmaterial ist sehr gut gegliedert in: fundamentale chirale Verbindungen mit nur einem oder zwei Chiralitätszentren; Kohlenhydrate, Terpene und Steroide; Alkaloide; andere Klassen von Naturprodukten; chiral markierte Verbindungen; Verbindungen mit Chiralitätsachsen und Chiralitätsebenen; Verbindungen, deren Chiralitätszentren durch Heteroatome besetzt sind. Das Werk enthält einen Formelindex, einen Autorenindex und einen Sachindex. – Jeder Chemiker, der mit stereochemischen Problemen in Berührung kommt, sei es in der Synthese, der Strukturaufklärung, in mechanistischen Studien oder in der Lehre, wird das Erscheinen dieses ausgezeichneten Buches begrüßen. Als Standardwerk sollte der *Atlas of Stereochemistry* von W. Klyne und J. Buckingham in jeder Chemiebibliothek enthalten sein.

R. Scheffold

Antibiotics III. Mechanism of Action of Antimicrobial and Antitumor Agents

Edited by J. W. Corcoran and F. E. Hahn. XII + 742 pages. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 188.-.

Nach dem Erscheinen der beiden ersten Bände der Serie (seit 1967) über den Wirkungsmechanismus und die Biogenese von Antibiotica haben sich unsere Kenntnisse über Molekularbiologie, chemische Mikrobiologie und molekulare Pharmakologie enorm erweitert. Deshalb ist es möglich gewesen, einen dritten Band mit völlig neuen Ergebnissen über Wirkungsmechanismen von Stoffen, hauptsächlich natürlicher Herkunft, die gegen Mikroorganismen und Tumoren wirksam sind, zu veröffentlichen. Das Werk ist in drei Abschnitte unterteilt. Im ersten werden Verbindungen behandelt, welche die Biosynthese der Nucleinsäure beeinflussen, im zweiten solche, die mit der Proteinsynthese zu tun haben und im dritten werden Substanzen diskutiert, die auf die Mechanismen der Biosynthese von Zellwandmembranen und spezifische Enzymsysteme einwirken. In diesem letzten Abschnitt sind auch Stoffe untergebracht, über deren Wirkungsmechanismus uns noch nichts bekannt ist. Die 46 Kapitel sind von verschiedenen Autoren verfaßt, die als Spezialisten wohl bekannt sind. Alle Kapitel enthalten kurze Angaben über die Herkunft und die chemischen Eigenschaften sowie die Strukturformel der behandel-

ten Substanzen. Das Hauptgewicht liegt aber auf der Darstellung der biologischen Aktivität und des Wirkungsmechanismus und nicht auf der Behandlung der chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Dokumentation ist sehr gut; die neueste Literatur ist, soweit dies bei der Herausgabe eines Buches dieser Art möglich ist, berücksichtigt. Druck und Ausstattung sind ausgezeichnet. Es ist kein Zweifel, daß die ganze Serie dem interessierten Mikrobiologen, Biochemiker und medizinischen Chemiker als Nachschlagewerk ausgezeichnete Dienste leisten wird.

Ch. Tamm

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 13, 87. Jahrgang, Erstes Juli-Heft 1975: Zur Beziehung zwischen Struktur und Energie: Bestimmung der Stereochemie von Reaktionswegen aus Kristallstrukturdaten, H.-B. Bürgi. – Asymmetrisch strukturierte Membranen – Herstellung und Bedeutung, H. D. Saier und H. Strathmann.

Nr. 14, 87. Jahrgang, Zweites Juli-Heft 1975: Biosynthese der Ribonucleinsäuren, J. P. Richardson. – Ringverengungen und Ring-erweiterungen vicinal disubstituierter Cyclobutane bzw. Cyclopropylmethylverbindungen, J. M. Conia und M. J. Robson.

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, 47. Jahrgang, Juli 1975: Ionenaustauscher in der Chemischen Technik, K. H. Arnold. – A Comparison of Continuous Counter-Current Ion Exchange Equipment for Regeneration of Resins, M. J. Slater und Mitarbeiter. – Abhängigkeit der Ionenaustauscher-Eigenschaften von der chemischen Struktur, E. Blasius und K. P. Janzen.

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. 7, 4. Jahrgang, Juli 1975: Stand der Entwicklung von Separatoren für Hochleistungsbatterien, Dr. H. Binder, Dr. R. Knödler und P. Faber. – Korrosionseigenschaften gegossener Chrom-Nickel- und Chrom-Nickel-Molybdänstähle in aggressiven Medien, Dr. P. Süry. – Stofftrennung mittels Ultrafiltration, Dr.-Ing. A. Pasternack. – Elektrodialyse zur Entmineralisierung von Flüssigkeiten, Prof. Dr. K. Wucherpfennig. – Elektrolytische Verfahren zur Abwasserbehandlung, Dr. G. Pini. – Das KATOX-Fällungsverfahren. – Inbetriebnahme einer Anlage für die Behandlung von Textilwasser, Dipl.-Ing. G. Wysocki und Ing. grad. B. Höke.

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. 7, 99. Jahrgang, Juli 1975: Grundlagen der ökologischen Untersuchungen von Detergentien, R. D. Schmid und Mitarbeiter. – Aktuelle Forschungsrichtungen der Organischen Schwefelchemie II, P. Neumann und F. Vögtle. – Dispersionskräfte in der Physik der Lösungsmittel Oberflächenspannung – Thermische Ausdehnung – Assoziation, R. Ulbricht. – Neuer Hochleistungsfermenter nach dem Tauchstrahlverfahren, K. Schreier.

25 Jahre Institut für Verfahrens- und Kältetechnik an der ETH Zürich



Von F. Widmer*

Summary

In October 1975 the Institute of Chemical Engineering and Refrigeration is having its 25th anniversary. At the same date the founder and first director of the institute, Prof. Dr. P. Grassmann retires from his activity at the ETH Zurich. The development of the education and the research work at the institute in the past 25 years is shown in a short historical review.

Auf den 1. Oktober 1950 folgte *Prof. Dr. P. Graßmann* einem Ruf als Ordinarius des auf den gleichen Zeitpunkt neu geschaffenen Lehrstuhles und Instituts für *Kalorische Apparate und Anlagen* an die ETH Zürich. Mit dem 25jährigen Bestehen dieses heute als *«Verfahrens- und Kältetechnik»* benannten Instituts beendet Professor Graßmann auf den 30. September 1975 seine äußerst erfolgreiche, durch viele wissenschaftliche Arbeiten geprägte Tätigkeit an der ETH Zürich. Das Zusammenfallen dieser beiden Jubiläen rechtfertigt, kurz auf die verfloßenen 25 Jahre einzugehen und Rückblick auf die unmittelbar mit dem Wirken von Professor Graßmann zusammenhängende Geschichte des Institutes zu nehmen.

An der *Abteilung für Maschineningenieurwesen* hielt erstmals im Jahre 1943/44 der Unterricht in verfahrenstechnischen Fächern Einzug mit den Vorlesungen *«Kältetechnik»* und *«Zweistoffthermodynamik»*, die von *Prof. Dr. G. Eichelberg*, Institut für Thermodynamik und Verbrennungsmotoren, betreut wurden. In Erkenntnis der zunehmenden Bedeutung des verfahrenstechnischen Apparatebaues und der Kältetechnik wurde 1950 auf Initiative des damaligen Abteilungsvorstandes der Abteilung für Maschineningenieurwesen, *Prof. Dr. G. Eichelberg*, dieser noch kleine, förderungswürdige Lehrbereich vom Institut für Thermodynamik und Verbrennungsmotoren getrennt und zusammen mit der Berufung von *Prof. Dr. P. Graßmann* der neue Lehrstuhl für kalorische Apparate und Anlagen geschaffen. (Im damals vorlie-

genden Vorschlag für die Studienplanrevision 1949/50 von Professor Eichelberg findet man bereits den weitblickenden Hinweis auf eine eventuell später auszubauende Fachrichtung *«Chemie-Ingenieur»* an der Abteilung für Maschineningenieurwesen.) In den ersten Jahren verfügte das neue Institut nur über einen Teil der Räumlichkeiten des gleichzeitig aufgelösten Institutes für Kolbendampfmaschinen, Leichtmotoren und Eisenbahnmaschinenbau. Weiter konnten einige bereits vorhandene Apparaturen in der Maschinenhalle übernommen werden.

Der damalige Lehrstuhl für kalorische Apparate und Anlagen, welcher personell neben Professor Graßmann noch einen Mechaniker und zwei Assistenten umfaßte, hat sich durch die außergewöhnliche Initiative des Institulleiters in den verfloßenen 25 Jahren zu einem Institut mit einem heutigen Personalbestand von 3 Professoren und über 30 Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern vergrößert. Im gleichen Zeitraum ist die vom Institut belegte Fläche von etwa 300 m² auf rund 1300 m² in zwei Geschossen des neuen Maschinenlaboratoriums, welches viele auf die Verfahrens- und Kältetechnik ausgerichtete Ausrüstungen umfaßt, angewachsen. Dieser personelle und räumliche Ausbau verlief parallel mit der Erweiterung der Lehre und der Forschung am Institut. Im Bereich der *Lehre* wurde mit der Studienplanrevision 1949/50 der Abteilung für Maschineningenieurwesen das Fach *Kalorische Apparate und Anlagen* als Vertiefungsfach neu eingeführt. Die ersten Vorlesungen von Professor Graßmann befaßten sich mit kalorischen Apparaten und Kältetechnik. Dementsprechend wurde der Name des Instituts auf *«Kalorische Apparate und Kältetechnik»* geändert. Im Herbst 1952 diplomierten die ersten 3 von heute insgesamt 291 *Diplomanden* auf dem Fachgebiet der heutigen *«Verfahrenstechnik»*. Um den Unterricht möglichst wirklichkeitsnah zu gestalten, wurden bereits in den ersten Jahren regelmäßig Exkursionen zu Industriefirmen durchgeführt und zudem Ingenieure aus der Industrie zur Betreuung von Konstruktionsübungen zugezogen (*Dr. R. Gregorig*, später *Dipl.-Ing. W. Stahel*, *Dipl.-Ing. W. Häfeli*). Der weitere systematische Ausbau der Ausbildungsmöglichkeiten in *«Verfahrenstechnik»* folgte in kurzen Zeitabständen:

- 1953 Stärkere Betonung der physikalischen Grundlagen durch die Vorlesung *«Physikalische Ergänzungen zur Thermodynamik und Apparatebau»* von Professor Graßmann.
- 1960 *PD Dr. E. Emblik* nimmt seine Lehrtätigkeit am Institut mit der Vorlesung *«Anwendungen der Kältetechnik»* auf.

* Prof. Dr. F. Widmer, Vorsteher des Instituts für Verfahrens- und Kältetechnik an der ETH Zürich, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich

- 1961 Einführung der neuen Vertiefungsrichtung *Mechanische Verfahrenstechnik und Apparatebau* im 6./7. Semester, der sich die bisherige Vertiefungsrichtung *Kalorische Apparate und Kältetechnik* im 7./8. Semester anschließt. Damit war es erstmals an der Abteilung für Maschineningenieurwesen möglich, ein sich über 4 Semester erstreckendes vertieftes Studium in Verfahrenstechnik zu belegen. Die neu eingeführten Vorlesungen mußten mehrheitlich durch Lehrbeauftragte übernommen werden (Dr. E. Emblik, Dr. A. Guyer, Dr. J. Hännly, Dipl.-Ing. W. Stahel, die später z.T. abgelöst wurden durch Dr. F. Widmer, Dr. W. Richarz, Dr. C. Trepp, Dr. F. Schaufelberger).
- 1962/63 Ausbau der Praktikumsübungen, vor allem in mechanischer Verfahrenstechnik, im neu zugeleiteten ehemaligen EMPA-Areal.
- 1967 Erweiterung der Lehre in physikalisch-chemischer Richtung und in mechanischer Verfahrenstechnik durch die Berufung von Professor A. Buck.
- 1969 Spezielle Vorlesungen über «Klimatechnik» durch Dr. W. Ziemba.
- 1970 Nach einer jahrelangen Planungsphase konnten die neuen Institutsräumlichkeiten im ML II bezogen und damit für Lehre (Praktikumsübungen) und Forschung wesentlich günstigere Voraussetzungen geschaffen werden.
- 1971 Was bereits Professor Eichelberg 1949 in seiner Studienplanrevision andeutete, nämlich die Bildung einer Fachrichtung «*Verfahrenstechnik*» neben den Fachrichtungen «*Allgemeines Maschineningenieurwesen*» und «*Technische Betriebswissenschaften*», konnte 1971 verwirklicht werden. Die neue Fachrichtung *Verfahrenstechnik* setzt sich aus den bisherigen beiden Vertiefungsfächern «*Mechanische Verfahrenstechnik und Apparatebau*» und «*Thermische Verfahrens- und Kältetechnik*» zusammen und umfaßt zusätzlich Unterricht in *Chemie, Physikalischer Chemie* und *Anlagentechnik*¹. Sie baut auf dem viersemestrigen propädeutischen Teil des Studiums in Maschineningenieurwesen auf und schließt nach 9 Semestern mit dem Diplom *Maschineningenieur mit Ausbildung in Verfahrenstechnik* ab. Mit der Einführung dieser Fachrichtung wurde Prof. Dr. F. Widmer als zweiter Ordinarius ans Institut berufen und die heute gültige Bezeichnung «*Institut für Verfahrens- und Kältetechnik*» festgelegt.
- 1973 Auf Oktober 1973 tritt Prof. Dr. P. Graßmann nach 23 Jahren als Vorsteher des Institutes zurück und übergibt die Leitung an Prof. Dr. F. Widmer.

Der *Fortbildung* von in der Industrie tätigen Ingenieuren und dem Kontakt zwischen Industrie und Institut wurde durch Professor Graßmann stets große Bedeutung zugemessen. Bereits 1953/54 wurden die ersten einer großen Zahl von Kolloquiumsvorträgen organisiert und ab 1962 mehrere Fortbildungskurse durchgeführt. Zudem hat Professor Graßmann maßgebend zur Gründung des *Schweizerischen Vereins für Kältetechnik* im Jahre 1955, dessen Präsidium er seitdem innehat, und zur Gründung der SIA-Fachgruppe *Verfahrenstechnik* im Jahre 1965 beigetragen.

Im Bereich der *Forschung* standen in den ersten Jahren des neugegründeten Instituts entsprechend der früheren Industrietätigkeit von Professor Graßmann Probleme des *Wärme- und Stoffaustausches* sowie die *Tiefemperaturphysik und -technik* im Vordergrund. Bereits 1952 erfolgte am Institut die Inbetriebnahme einer neu entwickelten Luftverflüssigungsanlage und die Herstellung von flüssigem Helium im neu bezogenen Heliumlaboratorium. Ab diesem Zeitpunkt bis zur Neuordnung des Verflüssigungsdienstes im Jahre 1974 übernahm das Institut die Herstellung verflüssigter Gase als Dienstleistung für andere Institute und Verbraucher im ETH-Zentrum. Das Heliumlaboratorium, dessen Leitung später an Prof. Dr. J. Olsen überging, wurde auf Ende 1967 entsprechend der stärkeren Ausrichtung auf Tieftemperaturphysik vom Institut abgetrennt und dem Laboratorium für Festkörperphysik angeschlossen.

Die Forschungstätigkeit am Institut weitete sich in der Folge auf viele Bereiche der verfahrenstechnischen Grundlagen aus. Maßgebend trug dazu die früh von Professor Graßmann vertretene Ansicht bei, daß sich verfahrenstechnische Abläufe nur mittels physikalischer Grundvorgänge systematisch erfassen lassen. Im Vordergrund standen und stehen dabei folgende Grundlagengebiete²:

- Wärme- und Stoffaustausch an Blasen, Tropfen und Flüssigkeitsfilmen und bei Inertgaskondensation,
- Verhalten von Zwei- und Dreiphasenströmungen in Rohren,
- Entwicklung spezieller Meßmethoden (Wärmeleitfähigkeit),
- elektrolytische Messung des Stoffaustausches,
- Wärme-, Stoffaustausch und Längsmischung in Flüssig-flüssig- und teilweise in Fest-flüssig-Systemen,
- verfahrenstechnisches Verhalten von Suspensionen und rheologischen Stoffen,
- thermodynamische Untersuchungen von Gleichgewichten,
- Tieftemperaturtechnik,
- Probleme des Umweltschutzes (Abluft-, Abwasserreinigung).

Im vorliegenden Heft wird auszugsweise über einige der oben erwähnten Bereiche berichtet.

Die Forschung am Institut wird vorwiegend im Rahmen von Doktorarbeiten durchgeführt. Der gegenseitige Kon-

takt des sich aus *Physikern, Chemie-, Verfahrens- und Maschineningenieuren* zusammensetzenden Mitarbeiterstabes am Institut hat sich als sehr fördernd auf die Arbeiten ausgewiesen. Die umfangreiche Forschungstätigkeit läßt sich zahlenmäßig durch die bisher 73 abgeschlossenen Dissertationen und über 360 Veröffentlichungen von Institutsangehörigen ausdrücken.

Dieser kurze Überblick wäre unvollkommen, würde nicht nochmals auf die direkte Verknüpfung zwischen dem Wachstum des Instituts und der erfolgreichen wissenschaftlichen Tätigkeit des «Baumeisters» des Instituts, *Prof. Dr. P. Graßmann*, während der verflossenen 25 Jahre hingewiesen. Neben seiner großen Belastung durch Institut, Lehre und Forschung fand er zudem Zeit für die Ausarbeitung des auch ins Englische übersetzten eigentlichen Standardwerkes der Verfahrenstechnik *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik* und eines mit Mitarbeitern verfaßten Buches. Aufgrund seines erfolgreichen Wirkens sind Professor Graßmann viele

Ehrungen zugekommen wie beispielsweise 1967 die *Arnold-Eucken-Medaille* der VTG, 1972 die Würde des *Ehrendoktors der TU München*, 1973 die *Linde-Gedenkmünze* des Deutschen Kältetechnischen Vereins und die *Grashof-Denkünze* des VDI sowie erst kürzlich im August 1975 den *Max-Jakob-Memorial-Award* der amerikanischen Organisationen ASME und AIChE.

Zu seinem Rücktritt von seiner offiziellen Tätigkeit an der ETH Zürich auf den 30. September 1975 möchten wir Professor Graßmann herzlich für sein uns unvergänglich bleibendes Wirken am Institut danken und ihm die besten Wünsche für die kommenden Lebensjahre ausdrücken.

Literaturverzeichnis

- 1 F. Widmer, *Verfahreningenieur, Ausbildung und Tätigkeit*.
- 2 A. Buck, P. Graßmann, F. Widmer, *ACHEMA-Jahrbuch 1971/73*, Bd. 1, S. 928–30.

Verfahrenstechnik als eigenständige Wissenschaft



Von P. Graßmann *

Summary

“Verfahrenstechnik” should not be considered as a superposition of fluid dynamics, thermodynamics and chemistry. It is shown by many examples that the problems to be solved are more general than those treated up till now in these sciences. The combination of heat- or mass-transfer with fluid dynamics leads to the counter current principle not only used in engineering but in living organism too. The miniaturization reached in the living world could in many cases be an example for the technical development.

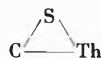
Verbreiterung der Grundlagen

Unter Verfahrenstechnik versteht man ¹ die «ingenieurwissenschaftliche Disziplin, die sich mit der technischen Durchführung von Verfahren befaßt, die Stoffe nach Art, Eigenschaften oder Zusammensetzung verändern». Treffender wäre also die Bezeichnung «Stoffwandlungstechnik». Die Aufgabe des Verfahreningenieurs umfaßt also die Planung und Auslegung von Anlagen, die Berechnung und Konstruktion von Apparaten und das

* Prof. Dr. Dr. E. h. P. Graßmann, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich

Inbetriebsetzen und Überwachen von Anlagen. Dazu tritt, besonders für den Hochschulingenieur, noch die Forschung und die Entwicklung neuer Verfahren. Anlagen und Apparate dienen dabei der Stoffwandlung von der Herstellung eines chemischen Produktes bis zur Aufarbeitung eines Beizereiabwassers, von der Lebensmittelverarbeitung bis zur Blutreinigung mit der künstlichen Niere².

Man könnte denken, daß für diese Aufgabe neben den allgemeinen Grundlagen des Ingenieurschaffens die Gesetze der Strömungslehre S, der Thermodynamik Th und der Chemie C ausreichend wären.



Aber auch hier ist das Ganze mehr als die Summe der Teile. Chemie, Thermodynamik und Strömungslehre geben noch längst keine Verfahrenstechnik, ebensowenig wie aus den Eigenschaften der drei Elemente Kohlenstoff C, Thorium Th und Schwefel S die Eigenschaften aller ihrer Verbindungen abgeleitet werden können. Vor allem zeigt sich immer wieder folgendes:

1. Der Verfahreningenieur benötigt oft Kenntnisse auf bisher kaum bearbeiteten Teilgebieten dieser drei Fächer.
2. Die Verknüpfung der drei genannten Gebiete führt zu prinzipiell neuen Fragestellungen und Möglichkeiten.
3. Die so erarbeiteten Erkenntnisse lösen manches Rätsel auf ganz anderen Gebieten als der Verfahrenstechnik. Die Beispiele hierfür seien vor allem dem Gebiete der Biologie entnommen. Prinzipien, die un geändert von der Welt der Technik in die Welt des

Lebens übertragbar sind, dürfen aber als grundlegend gelten.

Die erste Behauptung sei nur mit Beispielen aus der Strömungslehre belegt:

Als vor etwa dreißig Jahren sich die Verfahrenstechnik mit mehrphasigen Strömungsvorgängen befassen mußten, da war darüber in der Literatur über Strömungslehre praktisch nichts zu finden, hatte sich diese doch im Hinblick auf ihre wichtigsten Anwendungsgebiete: Schiffbau, Turbomaschinen und Luftfahrt, bisher fast nur mit einphasigen Medien befaßt.

Weiterhin harrten große Gebiete der Rheologie der Bearbeitung. Beispielsweise war über die Strömung körniger Stoffe in Bunkern fast nichts bekannt.

Auch die Theorie der dimensionslosen Kennzahlen war weiter auszubauen. Um sich im Dickicht der 200 bis 300 Kennzahlen³ der Verfahrenstechnik nicht zu verirren, ist eine Theorie dringend erforderlich.

Verallgemeinerung der Gesetze der Strömungslehre

Doch nun zum zweiten Punkt, zum Neuen, das sich aus der Verknüpfung ergibt! Die Strömungslehre setzt fast immer voraus, daß sich die Teilchen mit der Zeit nicht ändern und somit vertauschbar sind und miteinander vertauschbar bleiben. Verfahrenstechnik dagegen ist Stoffwandlungstechnik. Wenn sich aber in einem Prozeß die Teilchen wandeln, so muß jedem von ihnen zumindest eine Größe zugeschrieben werden, die sozusagen seinem «Alter» entspricht. Als «Alter» sei dabei die Zeit bezeichnet, seit der es der betreffenden Einwirkung, z. B. erhöhter Temperatur, eines Katalysators oder ultravioletter Strahlung ausgesetzt ist. Damit ist es nicht mehr vertauschbar mit irgendeinem anderen. Das führt aber zu einem grundsätzlichen Unterschied zwischen der Betrachtungsweise des Hydro- oder Aerodynamikers und der des Verfahrenstechnikers. Er ist vergleichbar dem Unterschied der Bose-Einstein-Statistik, die nicht unterscheidbare Teilchen voraussetzt, und der klassischen Boltzmann-Statistik, in der die Einzelteilchen, z. B. die Gasmoleküle, als unterscheidbar angesehen werden. Man kann also nicht nachträglich an der Strömungslehre einige Korrekturen anbringen, um sie für die Verfahrenstechnik tauglich zu machen, sondern beide Betrachtungsweisen unterscheiden sich in ihren Grundlagen. Natürlich werden auch bei strömungstechnischen Versuchen immer wieder einzelne Teilchen markiert, um ihren individuellen Weg zu verfolgen. Das ändert aber nichts an der Tatsache, daß erst in der Verfahrenstechnik diese Individualität konsequent in die Theorie eingebaut wurde.

Nur aufgrund dieser Individualität läßt sich der für die Verfahrenstechnik grundlegende Begriff des Verweilzeitenspektrums definieren. Dieser erweist sich als unerläßlich, ob wir nun die Vorgänge in einer Kugelmühle, in einem thermischen Gegenstromapparat, z. B. einer Extraktionskolonne, oder in einem chemischen Reaktor in den Griff bekommen wollen.

Gerade weil diese Betrachtungsweise die Individualität der einzelnen Teilchen beachtet, läßt sie sich auf viele andere Gebiete außerhalb der Verfahrenstechnik anwenden.

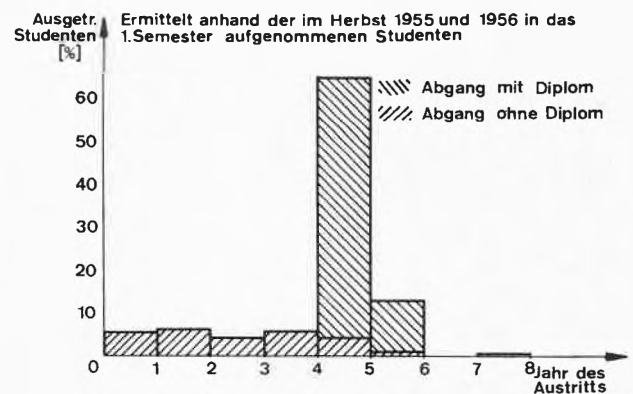


Abb. 1. Verweilzeitenspektrum der Studierenden an Abteilung III A der ETH

Abb. 1 zeigt z. B. das Verweilzeitenspektrum der Studenten der Abteilung für Maschinen-Ingenieur-Wesen an der ETH Zürich. Man erkennt, daß vergleichsweise wenig Studenten vom Studium abspringen oder endgültig in den Vorexamina durchfallen und die meisten programmgemäß im 9. Semester mit dem Diplom abschließen. Um es aufzustellen, mußte der Studiengang jedes einzelnen Studenten verfolgt werden. Es genügt nicht, die Abgänge oder Zugänge zu den einzelnen Semestern zu kennen.

Zur Beurteilung der Belastung eines Straßenabschnittes sagt die Zahl der ihn passierenden Fahrzeuge nicht viel aus. Aus der mittleren Verweilzeit läßt sich jedoch bei Kenntnis der Straßenlänge die mittlere Belegung der Straße mit Fahrzeugen und damit der mittlere Fahrzeugabstand ableiten. Die Breite des Verweilzeitenspektrums ist ein Maß für die Unterschiede der Geschwindigkeit und damit – unter meist in guter Näherung zutreffenden Voraussetzungen – auch ein Maß für die Häufigkeit des Überholens.

Die meisten der grundlegenden Gleichungen der Strömungslehre, z. B. die Kontinuitäts- und die Navier-Differentialgleichung setzen u. a. voraus:

1. das betreffende Fluid darf als Kontinuum betrachtet werden;
2. jedem Raumpunkt wird nur *ein* Geschwindigkeitsvektor zugeordnet.

In der Verfahrenstechnik müssen wir eine dieser Voraussetzungen fallen lassen. Damit eine Trennung von Lösungen möglich wird, muß nämlich die Geschwindigkeit ihrer Komponenten verschieden sein. Soll eine Menschenmenge in Männer und Frauen geschieden werden, so müssen die Männer nach der einen, die Frauen nach der anderen Seite gehen. Dieser Vergleich könnte dazu verführen, die Voraussetzung der Kontinuumsmechanik

aufzugeben, also molekular kinetisch zu rechnen. Das würde schon bei Gasen zu riesigen mathematischen Schwierigkeiten führen, für Flüssigkeiten ist aber dieser Weg vorläufig noch vollständig versperrt, weiß doch weder der Physiker noch der Chemiker Genaueres über die molekularen Bewegungen in diesen.

Sich gegenseitig durchdringende Geschwindigkeitsfelder

Es bleibt somit nur der zweite Weg, nämlich die Betrachtung des Fluids als Kontinuum mit sich durchdringenden Geschwindigkeitsfeldern der einzelnen Komponenten. Die Kopplung dieser Geschwindigkeitsfelder wird durch Diffusionskonstanten phänomenologisch beschrieben. Die Navier-Stokes-Gleichung wird damit zu einem noch vergleichsweise einfachen Grenzgesetz einer Familie wesentlich komplizierterer Gleichungen. Dem entsprechend müssen wir uns meist mit strömungstechnisch einfachen Problemen begnügen.

Betrachten wir etwa die Trocknung. Hierbei muß das in dem zu trocknenden Gut enthaltene Wasser an das Trockenmittel – meist Luft – übertragen werden. Solange das Gut noch durch und durch feucht ist, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im wesentlichen die Diffusion des Wasserdampfes durch die am Trockengut haftende laminare Luftschicht. Wir könnten uns also zunächst für ein Oberflächenelement das in Abb.2 gezeigte Modell zurechtlegen.

Obwohl wir ruhende Luft und einen von der Konzentration unabhängigen Diffusionskoeffizienten vorausgesetzt haben, ergibt sich für den rechts dargestellten Partialdruckverlauf des Wassers keine Gerade. Der Grund ist der sogenannte konvektive Verdrängungsstrom^{4, 5}.

Bei technischen Trocknern bringen wir das Trockengut aber nicht in ruhende, sondern in bewegte Luft. Diese streicht also am Körper entlang, während der Wasserdampf senkrecht zur Gutoberfläche in die Luft hineindiffundiert. An die Stelle des gezeigten einfachen Modells treten also jetzt zwei sich rechtwinklig durchdringende Strömungsfelder, nämlich das Strömungsfeld des Trägermediums – in unserem Fall der Luft – und das des diffundierenden Wasserdampfes.

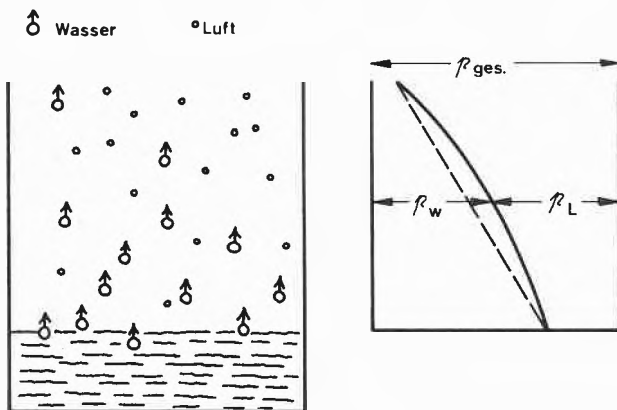


Abb.2. Verdunstung von Wasser in Luft. p_w , p_L Partialdrücke von Wasser bzw. Luft

Das Gegenstromprinzip

Zu überraschenden und für die verschiedensten Wissensgebiete, auch für die Verfahrenstechnik, hochwichtigen Ergebnissen gelangen wir, wenn beide im Stoffaustausch befindliche Phasen parallel zur Grenzfläche in entgegengesetzter Richtung strömen. Dieses Gegenstromprinzip sei zunächst an einem Beispiel aus der Meereskunde erläutert.

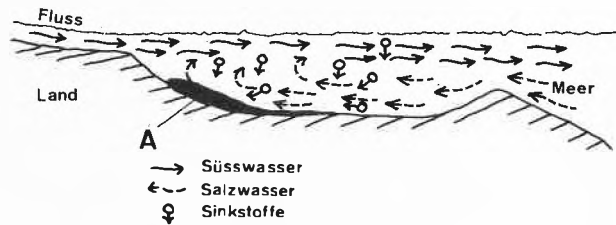


Abb.3. Gegenstrom beim Einmünden eines Flusses in das Meer

Abb.3 zeigt die Strömung bei der Einmündung eines Flusses in eine Bucht oder einen Fjord. Das leichtere Süßwasser schwimmt auf dem Meerwasser und wird dieses teilweise nach außen mitreißen. Dieses mitgerissene Wasser wird vom Meer her ergänzt, d.h. es bildet sich ein landwärts gerichteter Tiefenstrom aus. Im Flußwasser enthaltene Sinkstoffe und abgestorbene Algen sinken zum Tiefenstrom hin ab, werden von diesem landwärts verfrachtet und bei A abgelagert. Das mit dem Oberstrom fortgerissene Meerwasser wird wieder in das Meer hinausgetragen. Der Gegenstrom der beiden horizontalen Trägerströme und der dazu senkrechte, viel langsamere Transport der Sinkstoffe nach unten und des mitgerissenen Wassers nach oben führt also zu einer Anreicherung der einen Komponente – der Sinkstoffe – an der Umlenkstelle bei A.

Die breite Anwendung, die das Gegenstromprinzip in der thermischen Verfahrenstechnik⁷ findet, ist allgemein bekannt. Als Beispiele seien genannt die Rektifikation, die Flüssig-flüssig-Gegenstromextraktion, die Gegenstromgaswaschung, das Trennrohr und schließlich der oft angewandte Gegenstromwärmeaustauscher. Auch in senkrechten oder geneigten Klüften der Erdkrinde dürften sich oft ideale Voraussetzungen für eine Gegenstromtrennung vorfinden, sorgt doch das geothermische Gefälle für die Aufheizung unten bei Kühlung von oben. Es kann sich dann ein Flüssigkeits-Dampfgegenstrom wie auch eine freie Konvektion, also Gegenstrom in einer homogenen Phase, ausbilden. Beruht die oft überraschend hohe Reinheit der in solchen Klüften gefundenen Kristalle vielleicht auf der Wirkung des Gegenstromes?

Ein Leben der Wirbeltiere auf dem Festlande wäre nicht möglich ohne den raffinierten Gegenstromapparat in ihren Nieren; wäre der Wasserverlust durch die Ausscheidung eines nicht aufkonzentrierten Harns doch viel zu groß!⁸ Die Tiefseefische könnten ihre Schwimmblasen nicht bis zu einem Druck aufpumpen – ausrei-

chend, um den hohen hydrostatischen Druck ihrer Umgebung Stand zu halten –, verfügten sie nicht über den Gegenstromapparat des «rete mirabile»⁸. Der Wärmebedarf der in kalten Gegenden lebenden Warmblütler wäre wesentlich höher, würde nicht in Gegenströmen das zu den Extremitäten fließende Blut durch das von dort kommende Blut gekühlt⁸. Die Temperatur der Beine, die wegen der erforderlichen Beweglichkeit nur schlecht thermisch isoliert sein können, läßt sich so wesentlich tiefer halten als die der Leibeshöhle.

Es ist die Vereinigung von Thermodynamik und Strömungslehre, die zur Erkenntnis dieses universellen Prinzips geführt hat. Es waren Verfahreningenieure, die seine Theorie entwickelt, es in die Technik eingeführt haben.

Mehrphasige Strömungen

In technischen Apparaten müssen große Durchsatzmengen verarbeitet werden. Dazu sind große Berührungsflächen zwischen den im Stoffaustausch stehenden Strömen erforderlich. Sie werden, wenn immer möglich, dadurch hergestellt, daß sich beide Stoffströme unmittelbar berühren, ja meist sich durchdringen. Bei den üblichen Anordnungen zur Rektifikation z.B. perlt der aufsteigende Dampf durch die auf den Böden aufgestaute Flüssigkeit hindurch⁷. Damit gelangt man in das Gebiet der zwei- oder eventuell sogar mehrphasigen Strömungsvorgänge, die in der Verfahrenstechnik eine große Rolle spielen⁹. erinnert sei an Verdampfung und Zerstäubung, an die Flüssig-flüssig-Extraktion und an die Strömung eines Flüssigkeits-Dampf-Gemisches durch eine Rohrleitung. Von der Strömungslehre her bekannt sind zwar die Gesetze für die Strömung durch Kanäle mit festen Wänden und für die Umströmung fester Körper. Hier aber ist die Phasengrenze selbst beweglich. Ihre Form ist eine Funktion der Strömung. Keine Dampfblase gleicht der anderen. Es erscheint zunächst aussichtslos, die Vorgänge durch mathematische Gleichungen in den Griff zu bekommen.

Aber die Wirtschaft fordert genaue Berechnung dieser Vorgänge, denn jede Unsicherheit muß durch Sicherheitszuschläge – besser würde man von einer Unwissenheitssteuer reden – abgegolten werden.

Zunächst waren die Strömungsvorgänge derartiger Systeme mit zwei flüssigen Phasen zu klären: Wie groß sind z.B. die Gasblasen? Was ist ihre Form? Wie schnell steigen sie auf (Abb.4)?

Bildet sich ein Schaum? Das sind Probleme, in die etwa ein Dutzend Variable eingehen. Durch Einführung dimensionsloser Kennzahlen läßt sich die Variablenzahl in diesem Fall um 3 verringern, aber auch dann ist das Problem noch schlimm genug, bleiben doch immer noch 9 Variable. Unter der Annahme, daß zur Festlegung jeder Abhängigkeit 5 Meßpunkte nötig sind, so wäre ein Zweivariablenproblem durch eine durch 5 Meßpunkte gestützte Kurve gelöst. Bei drei Variablen würden aber

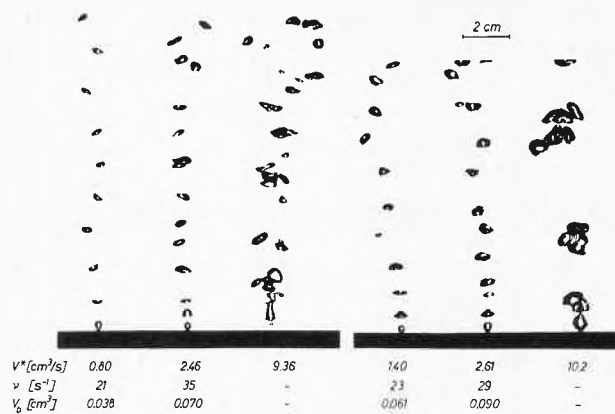


Abb. 4. Die Formen der Blasen sind mannigfaltig!¹⁷

V^* = der durch die Düse eintretende Luftstrom

ν = Ablösefrequenz der Blasen

V_b = Blasenvolumen

schon 5 Kurven mit je 5 Meßpunkten benötigt. Mit jeder Variablen mehr potenziert sich also die Zahl der Meßpunkte. Für 9 Variable wären nach dieser Überlegung $5^8 = 390625$ Meßpunkte erforderlich. Jedoch ist die Natur so nett, daß man dem Problem oft auch mit wesentlich weniger Meßpunkten beikommt⁹.

Die Flüssig-flüssig-Grenzfläche

Weiter waren die Vorgänge an einem *Element* der Grenzfläche zu klären. Das von Ludwig Prandtl für den Kontakt zwischen einem Fluid und einer festen Wand geschaffene Modell der laminaren Unterschicht war hier offenbar nicht anwendbar, ist es doch durchaus denkbar, daß beim Kontakt zweier *fluider* Phasen die Wirbel bis zur Grenzfläche selbst reichen (Abb.5). Um dem Stoffaustausch an derartigen Grenzflächen durch Gleichungen zu erfassen, mußten neue Modelle, wie Penetrationstheorie und Oberflächenerneuerungstheorie, erdacht und mathematische Folgerungen daraus gezogen werden^{7,9}. Trotz aller Turbulenz bleiben beim Stoffaustausch immer noch Distanzen in der Größenordnung von $1/10$ mm, die durch den vergleichsweise langsamen Vorgang der Diffusion überbrückt werden müssen. Um zu technisch brauchbaren Durchsatzleistungen zu gelangen, müssen

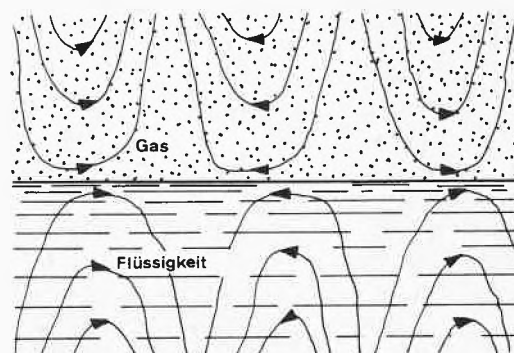


Abb. 5. Zwischen zwei fluiden Medien muß sich keine laminare Unterschicht ausbilden

also große Flächen pro Volumeneinheit untergebracht werden.

Dies gilt ebensowohl für die Welt des Lebens wie für die der Technik.

Wie bewältigt die belebte Natur dieses Problem?

Große Austauschflächen auf kleinem Raum

Die Pflanze stülpt die benötigten Austauschflächen, also Wurzeln und Blätter, aus sich heraus, das Tier dagegen und auch der Mensch tragen riesige Austauschflächen in ihrem Inneren mit sich herum. Dabei sind bei Pflanze, Tier und Mensch die sich berührenden Medien ausnahmslos durch Membranen voneinander abgeschirmt. Dagegen strebt man in der Technik, wenn irgend möglich, den unmittelbaren Kontakt an.

Beim Einzeller genügt zum Austausch meist noch die äußere Zellwand, und zwar aus denselben geometrischen Gründen, die es auch gestatten, den Inhalt eines Reagenzglases von außen her schnell zu erhitzen, während wir für größere Kessel bekanntlich ausgedehnte innere Austauschflächen benötigen. Sie sind oft auf erstaunlich kleinem Platz untergebracht. So beträgt z. B. die Oberfläche des menschlichen Darms 200 m^2 !^{10,11}

Eine technische Anlage zur Gewinnung von Süßwasser aus Brackwasser nach dem Verfahren der umgekehrten Osmose mit rund $\frac{1}{4}$ der Membranfläche des menschlichen Darms zeigt Abb. 6.

Hier haben wir also sicher noch manches zu lernen! Das aus mikroskopisch kleinen Anfängen heraus erwachsene Leben versteht sich eben besser auf die Miniaturisierung als die vom Menschen geschaffene Technik, die mit Gebilden begann, deren Gewichte und Abmessungen mit denen des Menschen vergleichbar waren. So sind typische, tierische Membranen nur 5 bis 10 nm dick (¹², S.10). Man muß 5000 solcher Membranen aufeinanderlegen, um die Dicke eines Blattes Papier zu erhalten.

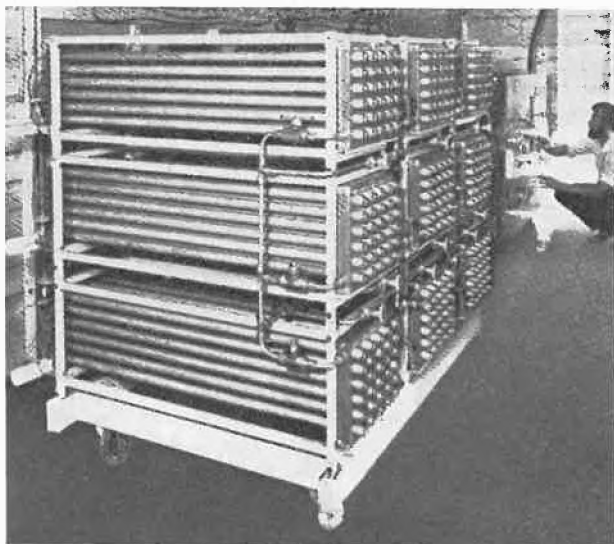


Abb. 6. Versuchsanlage für umgekehrte Osmose für $25 \text{ m}^3/\text{d}$ ¹⁵

Die «langsame» Diffusion als Informationsübermittler

Die bis in den molekularen Bereich vordringende Miniaturisierung erlaubt es dem Organismus, Diffusionsvorgänge sogar in der Informationsübermittlung einzusetzen. Die Fortpflanzung eines Reizes längs einer Nervenfaser, wobei Geschwindigkeiten über 100 m/s erreicht werden¹³, ist zwar ein weitgehend elektronischer Vorgang, aber die Reizübermittlung von einer Nervenzelle zur anderen in den sogenannten Synapsen wird durch einen Diffusionsprozeß von Acetylcholin bzw. Nor-Adrenalin eingeleitet. Diese Stoffe mit Molekulargewichten etwas unter 200 müssen durch eine etwa 30 nm dicke Membran diffundieren. Als Verfahreningenieure wissen wir, daß die Zeit für einen solchen instationären Diffusionsvorgang größenordnungsmäßig gegeben ist durch

$$t \approx L_c^2/D.$$

Dies ergibt in unserem Fall, wenn wir in cm und s rechnen und für D den sicher merklich zu großen Wert der genannten Stoffe im Wasser einsetzen,

$$t \approx (30 \cdot 10^{-7})^2/0,7 \cdot 10^{-5} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}.$$

Das ist zwar eine wesentlich zu kurze Zeit, denn die Neurophysiologen messen Zeiten von 1 bis 2 ms. Es lassen sich aber auch viele Gründe angeben, die diese Zeiten merklich verlängern. Auch wenn der Grenzwert von 10^{-6} s erreicht würde, wären damit die Synapsen immer noch etwa drei Zehnerpotenzen langsamer als die Transistoren heutiger Computer, aber Elektronen sind nun mal schneller und wendiger als Moleküle!

Gestaltung nach eingepprägten Gesetzen

Sowohl in der Welt des Lebens wie der Technik bedarf der Aufbau solch komplizierter miniaturisierter Systeme einer Steuerung, einer Anweisung sozusagen, wo etwas entstehen soll. Es ist unmöglich, daß diese in allen Einzelheiten vererbt wird. Was vererbt wird, sind gewisse Gestaltungsprinzipien. Diesen inneren Gesetzen folgend wächst der Organismus heran. Wie können wir in der Technik solche Möglichkeiten verwirklichen? Nun, auch wir müssen sehen, nicht durch Fräsen, Stanzen, Drehen und Schweißen einem Werkstück die gewünschte Form aufzuzwingen, sondern müssen die Wachstumsbedingungen so wählen, daß auch das technische Gebilde aufgrund der gegebenen Gesetze sozusagen von selbst diese Form annimmt. Das erscheint utopisch, aber gewisse Anfänge sind gemacht, wie die folgenden, freilich noch recht primitiven Beispiele zeigen.

Abb. 7 zeigt die Zerstäubung einer Flüssigkeit. Die Flüssigkeit läuft auf der Innenseite eines um seine vertikale Achse rasch rotierenden Rohres nach abwärts. An seiner ebenen Austrittskante bilden sich in regelmäßigen Abständen Flüssigkeitsstrahlen, die dann wieder gesetzmäßig in gleich große Tropfen zerfallen. Beides

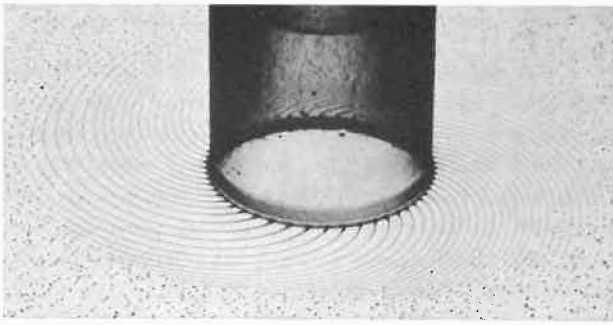


Abb. 7. Zerstäubung einer Flüssigkeit

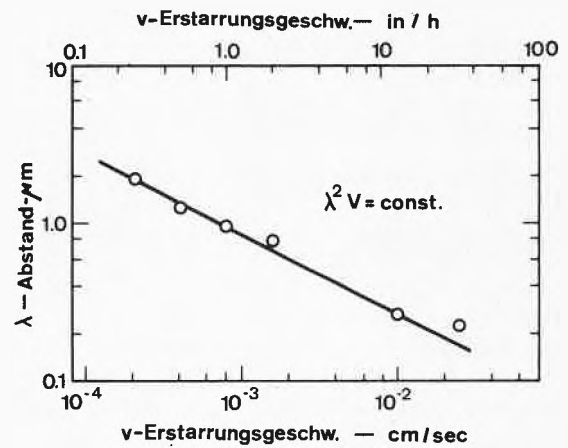
wird nicht durch irgendeine äußere Formgebung erzwungen, sondern folgt aus den den jeweiligen Systemen eingetragenen Gesetzen.

Als zweites Beispiel sei auf die Herstellung von Metallsieben mit Maschenweiten von z. B. $0,5 \mu\text{m}$ hingewiesen. Hier ist nicht nur der Herstellungsprozeß verfahrenstechnisch sehr interessant, sondern derartige Siebe würden auch die Lücke zwischen den mechanisch hergestellten Sieben und den auf der Molekularstruktur beruhenden Siebvorrichtungen, wie Molekularsieben und Kunststoffmembranen, schließen. Bei der eutektischen Erstarrung scheiden sich bekanntlich zwei feste Phasen ab. Sie liegen entweder als Lamellen nebeneinander, sie können sich auch zellenartig durchdringen oder die eine Komponente wächst in Form langer dünner Nadeln durch die andere hindurch. Durch die sogenannte gerichtete Erstarrung¹⁴ läßt sich erreichen, daß diese Nadeln alle senkrecht zur Erstarrungsfront gerichtet, also untereinander parallel sind und nahezu gleichen Durchmesser und Abstand besitzen.

Wie kommt das zustande? Die Natur scheint hier einem Minimalprinzip zu folgen. Seine Anwendung auf diesen speziellen Fall wird zwar von manchen Physikern bestritten, aber die Natur scheint sich hier lieber den Wünschen der Ingenieure zu fügen, als sich dem Widerspruch der Physiker zu beugen. Dieses Minimalprinzip läßt sich etwa wie folgt aussprechen. Bilden sich nur wenige, aber vergleichsweise dicke Nadeln, so ist zwar die zur Schaffung der Grenzfläche erforderliche Arbeit klein, aber es muß die für die Bildung der Nadeln erforderliche Masse über eine große Strecke transportiert werden. Bei vielen, aber dünnen Nadeln ist es gerade umgekehrt. Minimiert man die Summe der Oberflächenarbeit und der Arbeit für den Massetransport, so gelangt man zu der in Abb. 8 gezeigten Beziehung, die durch die experimentellen Ergebnisse gut bestätigt wird.

Durch Herausätzen der Nadeln aus senkrecht zur Nadelrichtung geschnittenen Platten lassen sich dann Siebplatten mit einigermaßen gleichen Löchern erhalten.

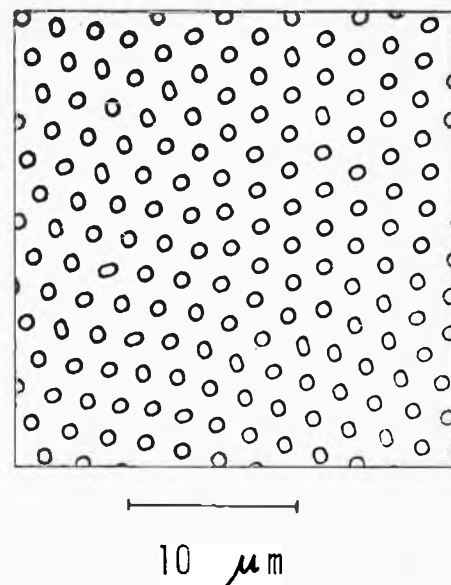
Für die Herstellung im Großen ist es allerdings besser, diese Platten nur als Matrizen zu verwenden, die zunächst auf dünne Kunststoffmembranen abgeformt werden. Werden diese dann durch Aufdampfen metallisiert, so lassen sich Siebe höchster Feinheit aus wohl praktisch beliebigen Metallen herstellen. So wurde z. B. eine Gold-

Abb. 8. Abhängigkeit des Nadelabstandes λ von der Erstarrungsgeschwindigkeit v ¹⁶

platte mit $20 \mu\text{m}$ Dicke mit 10^9 Löchern pro cm^2 mit je $0,5 \mu\text{m}$ Durchmesser hergestellt.

Sicher, dieses Verfahren ist heute noch nicht soweit entwickelt, daß sich damit billig große Filterflächen herstellen lassen. Es zeigt aber, wie es möglich wird, in bisher technisch unzugängliche Größenordnungen vorzustoßen, wenn man der Natur die Gestaltung nach den ihr eigenen Gesetzen überläßt.

Wahrscheinlich würden auch große verfahrenstechnische Apparate und Anlagen schöner und ihr Anblick auch vom ästhetischen Standpunkt befriedigender werden, wenn ihre Gestaltung klarer die zugrunde liegenden Naturgesetze offenbaren würde. Eine leicht geschwungene Brücke ist schön, wenn wir in ihrer Form die Gesetze der Statik erahnen, ein Flugzeug ist schön, denn seine äußere Form muß den Gesetzen der Aerodynamik entsprechen. Unsere Apparate aber sind nur Hüllen für das, was in ihrem Inneren vor sich geht und was wir fast

Abb. 9. Mo-Stäbchen in Ni-Al-Matrix, $v = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ ¹⁶

nie zu Gesicht bekommen. So wirkt ihr Äußeres willkürlich und gesetzlos. Möge es einer späteren Generation von Verfahreningenieuren vergönnt sein, auch hier Wandel zu schaffen.

So hinterläßt die im Kampf um die Anerkennung der Verfahrenstechnik erstarkte Pioniergeneration ihren Nachfolgern ein weites Feld für grundlegende Forschung und fruchtbare Entwicklung.

Literaturverzeichnis

- 1 K. Schiefer (Herausgeber), *Lexikon der Verfahrenstechnik*, Deutsche Verlagsanstalt, Stuttgart 1970, S. 541.
- 2 P. Graßmann, Hochschulbildung in Verfahrenstechnik, *Chimia* 23 (1969) 10, 345–51.
- 3 R. C. Weast (Herausgeber), *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd Edition, The Chemical Rubber Company, Cleveland 1971, S. F-270.
- 4 O. Krischer, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*, Band 1, 2. Auflage, Verlag Springer, Berlin 1963, S. 176–80.
- 5 D. A. Frank-Kamenetzki, *Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik*, Verlag Springer, Berlin 1959, Kap. III, S. 84–93.
- 6 R. C. Seagrave, *Biomedical Application of Heat and Mass Transfer*, The Iowa State University Press, 1971, S. 151.
- 7 P. Graßmann und F. Widmer, *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*, 2. Auflage, de Gruyter, 1974.
- 8 P. Graßmann, Verfahrenstechnik und Biologie, *Chemie-Ing.-Techn.* 39 (1967) 21, 1217–26.
- 9 P. Graßmann, *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*, 2. Auflage, Sauerländer, Aarau 1970.
- 10 P. Graßmann, Verfahrenstechnik und interdisziplinäre Forschung, *Chimia* 27 (1973) 6, 327–30.
- 11 T. H. Wilson, *Intestinal Absorption*, Saunders Company, Philadelphia/London 1962.
- 12 Z. Böszörményi, E. Cseh, G. Gárdos und P. Kertai, *Transport Processes in Living Organisms*, Budapest 1972, S. 17.
- 13 M. Schneider, *Physiologie des Menschen*, 15. Auflage, Verlag Springer, Berlin 1966, S. 462 ff.
- 14 W. Kurz, *Gerichtet erstarre eutektische Werkstoffe*, Verlag Springer, Berlin 1975.
- 15 British Information Services, *Desalination*, 2nd Edition, 1970.
- 16 W. De Sorbo und H. E. Chine, *Metal Membranes with Uniform Submicron Size Pores*, General Electric Technical Information Series 69-C-375, November 1969.
- 17 E. Weder, Diss. Nr. 4075, ETH Zürich 1967.

Wärmeleitfähigkeit von Dispersionen

Von H. Laederach*, P. Mötteli* und F. Widmer**



H. Laederach



P. Mötteli

Summary

Experimental and theoretical methods for the evaluation of the thermal conductivity of dispersions are described. With some restrictions the former developed "unsteady state method" for measuring the thermal conductivity of liquids can be extended to suspensions and emulsions too. Theoretical models—like the derived "single cell method"—allows to predict the thermal conductivity of dispersion with good accuracy.

1. Einleitung

Die Berechnung der meisten Wärmetransportprobleme und des technisch wichtigen Wärmeübergangs erfordert eine genaue Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit der am

* Dipl.-Ing. H. Laederach und Dipl.-Ing. P. Mötteli sind Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik

** Prof. Dr. F. Widmer ist Vorsteher des Institutes für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich.

Prozeß beteiligten Stoffe. Es ist daher verständlich, daß der Ermittlung und Messung von Wärmeleitfähigkeiten größte Aufmerksamkeit geschenkt werden muß.

Verschiedene Meßverfahren für Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase sind bekannt¹. Die stationären Verfahren beruhen auf den allgemein bekannten Lösungen der Fourierdifferentialgleichungen. Sie erfordern einen hohen experimentellen Zeitaufwand, und zudem wird die Genauigkeit der Messung von Flüssigkeiten und Gasen durch unkontrollierbare Wärmeableitung aufgrund der während des Meßvorgangs einsetzenden Konvektion beeinträchtigt. Dieser Nachteil wird durch die experimentell einfach anzuwendenden instationären Verfahren dank der kurzen Meßdauer behoben. Die numerische Auswertung basiert aber auf mathematisch anspruchsvolleren Gleichungen. Durch die am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik von Graßmann und Straumann² entwickelte instationäre Relativmethode läßt sich der mathematische Aufwand wesentlich vereinfachen. Dieses im nächsten Abschnitt kurz beschriebene Verfahren wurde seit 1960 am Institut zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Kältemitteln durch Widmer³, von Gasen durch Jobst⁴, von Elektrolyten durch Chiquillo⁵, von Kältemitteln unter Hochdruck durch Tauscher⁶, von Aromaten durch Bachmann⁷ und von speziellen Salzlösungen durch Müller⁷ im Temperaturbereich von -125°C bis $+300^{\circ}\text{C}$ mit sehr gutem Erfolg eingesetzt und angewandt.

In neuerer Zeit, vor allem im Hinblick auf den Schutz der Umwelt, stellte sich vermehrt das Problem, Disper-

sionen (Emulsionen und Suspensionen) auch durch thermische Verfahren zu trennen, um die einzelnen Komponenten der Wiederverwertung zuzuführen. Das Auslegen derartiger Prozesse erfordert aber die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit der betrachteten Dispersion als Funktion der Konzentration sowie der geometrischen Form und Verteilung der dispersen Phase. Einer früheren Anregung⁹ folgend, wurde mit dieser Arbeit versucht, das bisher nur für die Messung homogener Stoffe benützte instationäre Relativverfahren auf heterogene Flüssig-flüssig- bzw. Flüssig-fest-Systeme anzuwenden. Einige zum Teil neuentwickelte theoretische Modelle, die den Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit der Dispersion und derjenigen der beteiligten Phasen beschreiben, ließen sich anschließend mit Hilfe der Meßwerte auf ihre Eignung hin überprüfen.

2. Meßverfahren der instationären Relativmethode

2.1. Grundlagen

In dem zu untersuchenden fluiden Medium ist ein dünner Platindraht, welchem elektrisch eine konstante Heizleistung q_0 zugeführt wird, vertikal mit Hilfe einer geeigneten Sonde aufgespannt. Da die produzierte Wärmemenge nur durch Wärmeleitung der umgebenden Flüssigkeit vom Draht weggeführt werden kann, baut sich gemäß Abb. 1 um den Heizdraht herum ein von der Zeit abhängiges Temperaturfeld $T(r, t)$ auf, dessen Differentialgleichung folgendermaßen lautet (2. Fouriersches Gesetz):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \tag{1}$$

Unter Berücksichtigung der problemspezifischen Anfangs- und Randbedingungen wurde diese Differentialgleichung von Carslav-Jaeger¹⁰ gelöst. In dimensionsloser Schreibweise ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{4\pi \lambda T}{q_0} = \ln \frac{4at}{r_0^2} - 0,5772 \tag{2}$$

Die Gleichung (2) zeigt, daß die Drahttemperatur im unendlich ausgedehnten Flüssigkeitsfeld nach einer sehr kurzen Anlaufzeit asymptotisch mit dem Logarithmus

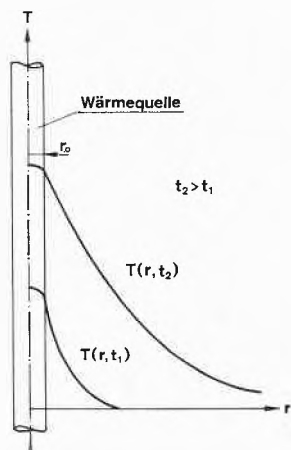


Abb. 1. Prinzip des instationären Hitzdrahtverfahrens mit Temperaturverlauf in dem den Draht umgebenden Medium

der Zeit ansteigt. Werden die in Funktion der Zeit registrierten Drahttemperaturen auf eine logarithmische Zeitskala umgezeichnet, ergibt sich für den Gültigkeitsbereich von Gleichung (2) eine Gerade. Durch Differentiation folgt, daß deren Steigung nur eine Funktion der Wärmeleitfähigkeit λ und der Heizleistung q_0 ist:

$$\frac{dT}{d \ln t} = \frac{q_0}{4\pi \lambda} \tag{3}$$

2.2. Die Messung nach der Relativmethode

Die oben beschriebene umständliche Auswertung läßt sich umgehen, wenn man den Temperaturanstieg des Drahtes unmittelbar als Funktion des Logarithmus der Zeit registriert. Die logarithmische Zeitskala wird dabei durch die Erwärmung eines zweiten ähnlichen Drahtes erzeugt, der sich in einem Medium bekannter Wärmeleitfähigkeit befindet. Es wird damit die Erwärmung des einen Drahtes im Medium mit unbekannter Wärmeleitfähigkeit λ_y mit der Temperaturänderung des andern im Vergleichsmedium verglichen, dessen Wärmeleitfähigkeit λ_x bekannt ist. Aus dem Verhältnis der beiden Temperaturänderungen, die umgekehrt proportional dem Wärmeleitvermögen sind, kann dann auf die Größe der unbekanntes Wärmeleitfähigkeit geschlossen werden. Diese Methode führt zu einer hohen Meßgenauigkeit, da sich teilweise systembedingte Meßfehler kompensieren. Abb. 2 zeigt ein vereinfachtes elektrisches Schalterschema der Meßanlage. Der je im Vergleichsmedium x bzw. im unbekanntes Medium y ausgespannte Draht D dient einerseits als Wärmequelle, andererseits wird er mit Hilfe der angeschlossenen Wheatstonschen Brücken als Widerstandsthermometer benützt. Werden vom Zeitpunkt $t = 0$ an beide Drähte durch die Stromquelle geheizt, so ändern sich deren Temperaturen nach einer Anlaufzeit entsprechend der Beziehung (2). Die zur Temperaturerhöhung des Drahtes proportionale elektrische Widerstandsänderung bewirkt in den Brückendiagonalen die ebenfalls mit dem Logarithmus der Zeit sich ändernden Ausgleichsspannungen.

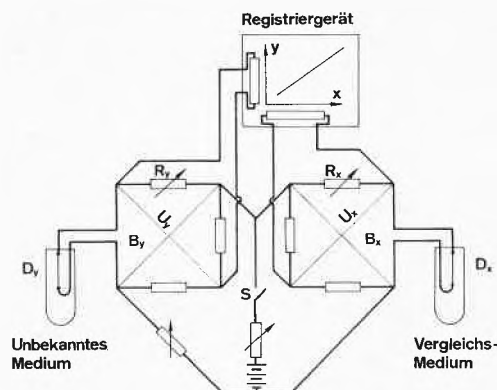


Abb. 2. Vereinfachtes elektrisches Schalterschema der Meßapparatur
 D_x, D_y Meßdrähte
 B_x, B_y Wheatstone-Brücken
 R_x, R_y Variable Widerstände zum Abgleich der Brücken B_x, B_y
 S Schalter

Nach Straumann¹¹ resultiert für die der unbekanntenen Wärmeleitfähigkeit λ_y proportionale Ausgleichsspannung U_y :

$$U_y = A \frac{\lambda_x}{\lambda_y} U_x + C \quad (4)$$

Somit repräsentiert in einem U_x - U_y -Koordinatennetz die Steigung der nach Gleichung (2) definierten Geraden ein Maß für das Verhältnis der beiden Wärmeleitfähigkeiten.

2.3. Übertragung der instationären Heizdrahtmethode auf zweiphasige Gemische

Zunächst ist es nicht offensichtlich, daß das oben beschriebene Verfahren auf zweiphasige Gemische angewendet werden darf. Die dem Verfahren zugrunde liegende Fourierrechnung (1) gilt streng nur für homogene isotrope Stoffe. Für die Anwendung des Verfahrens auf zweiphasige Gemische muß eine an die Teilchengröße der dispersen Phase geknüpfte Bedingung erfüllt sein: Die Durchmesser der Teilchen müssen viel kleiner sein als die Eindringtiefe L , in der während der Meßzeit eine Temperaturerhöhung ΔT meßbar ist. Diese qualitative Aussage ist in Abb. 3 illustriert. Es muß gewährleistet sein, daß während der Meßzeit ein «ausreichend durchschnittlicher» Wert des Systems erfaßt wird (Abb. 3 a). Zu große Teilchen würden, wie Abb. 3 b zeigt, die Messung verfälschen.

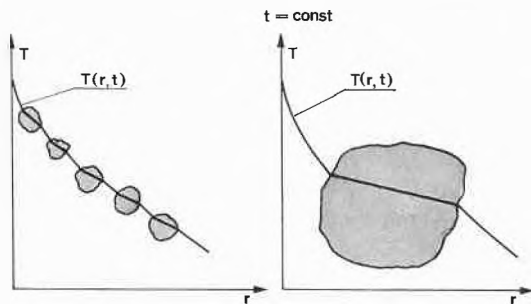


Abb. 3. Einfluß der Größe der dispersen Partikel auf das Temperaturfeld um den Heizdraht

Für die am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik benützte Apparatur liegt die Länge L während einer üblicherweise zehn Sekunden dauernden Messung in der Größenordnung von 2 bis 3 mm. Damit können Zweiphasengemische mit Teilchengrößen der dispersen Phase bis zu 0,3 bis 0,5 mm mit guter Genauigkeit ausgemessen werden.

3. Modellvorstellungen zur theoretischen Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit von Dispersionen

3.1. Modell der geschichteten Phasen

Im inhomogenen Zweiphasensystem lassen sich Leitungsvorgänge der Form $q^* = -\lambda \cdot F \cdot dT/dx$ modellmäßig durch zwei Grenzfälle beschreiben. Als Modell dient ein Einheitswürfel, aufgebaut aus parallelen Schichten der

reinen Phasen. Die einzelnen Schichtdicken ergeben sich nach dem Volumenanteil der entsprechenden Phasen in der betrachteten Dispersion. Im ersten Grenzfall fließt der Wärmestrom q^* parallel zur Schichtung (Abb. 4 a), im zweiten Grenzfall senkrecht zur Schichtung (Abb. 4 b). Diese beiden Grundmodelle stellen extreme Möglichkeiten der geometrischen Anordnung und somit auch für die resultierenden Werte der Wärmeleitfähigkeit einer Dispersion dar.

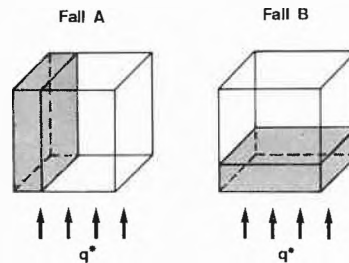


Abb. 4. Modell der geschichteten Phasen mit Orientierung zur Wärmefußrichtung

- a) Wärmefuß parallel zur Schichtung (Fall a)
- b) Wärmefuß senkrecht zur Schichtung (Fall b)

Bei bekannter Wärmeleitfähigkeit der beiden Phasen λ_K bzw. λ_D und gegebener Volumenkonzentration c läßt sich die resultierende Wärmeleitfähigkeit der beiden Grenzfälle leicht bestimmen:

$$\text{Fall a: } \lambda_A = \lambda_K(1-c) + \lambda_D c \quad (5)$$

$$\text{Fall b: } \lambda_B = 1 / \left(\frac{1-c}{\lambda_K} + \frac{c}{\lambda_D} \right) \quad (6)$$

Die tatsächliche Wärmeleitfähigkeit der homogen verteilten Dispersion muß in dem durch die beiden Grenzfälle definierten Intervall liegen. Kerber und Siems⁹ stellten durch Linearkombination der beiden Grundmodelle einen Ausdruck zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Dispersionen auf.

$$\lambda = \alpha \left[\lambda_K(1-c) + \lambda_D c \right] + \beta \left[1 / \left(\frac{1-c}{\lambda_K} + \frac{c}{\lambda_D} \right) \right] \quad (7)$$

Die Faktoren α und β sind von der Teilchenform der dispersen Phase abhängig. Beispielsweise wird für würfelförmige Partikel angegeben:

$$\alpha = \frac{2}{3}, \quad \beta = \frac{1}{3}$$

3.2. Modell der Elementarzelle

Das Modell der Elementarzelle beruht auf der Vorstellung, daß eine Dispersion mit n verteilten Partikeln aus n identischen Würfelzellen aufgebaut ist, in deren Zentren sich der disperse Stoff als reine Phase befindet (siehe Abb. 5). Jede Elementarzelle muß somit die gleiche Konzentration wie die betrachtete Dispersion aufweisen. Durch diese Bedingung sind auch die charakteristischen Abmessungen der Zelle gegeben. Da dieses Modell eine Variation der Partikelform der dispersen Phase erlaubt,

wurde im Fall a die Form eines Würfels, im Fall b die Form einer Kugel angenommen. Bei Kenntnis des mikroskopischen Aufbaus der Dispersion kann mit Hilfe dieser Modellvarianten die Wirklichkeit relativ genau beschrieben werden.

Fall a: Disperse Phase in Würfelform.

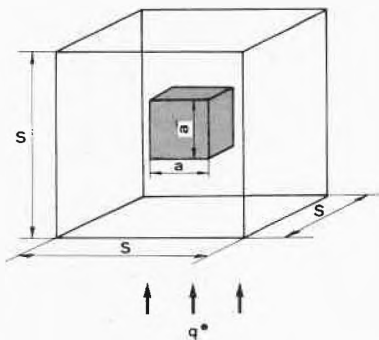


Abb.5a. Elementarzellenmodell: Variante mit eingeschriebenem Würfel

Für die Wärmeleitfähigkeit einer Dispersion nach diesem Modell resultiert¹²:

$$\lambda = \lambda_K (1-c^{2/3}) + c^{2/3} \left[\frac{1-c^{1/3}}{\lambda_K} + \frac{c^{1/3}}{\lambda_D} \right]^{-1} \quad (8)$$

Gültigkeitsbereich: $0 \leq c \leq 1$

Fall b: Disperse Phase in Kugelform.

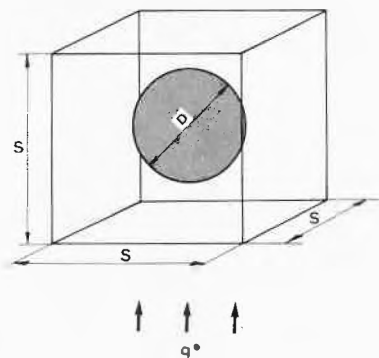


Abb.5b. Elementarzellenmodell: Variante mit eingeschriebener Kugel

Die Herleitung eines Ausdrucks für die Wärmeleitfähigkeit einer Dispersion aufgrund dieser Modellvorstellung ist relativ aufwendig. Nach Baxley¹³ ergibt sich:

$$\lambda = \lambda_K \left(1 - \frac{\pi}{4(1+2n)^2} \right) + \frac{\pi}{4(1+2n)^2} \frac{(0.5+n) \lambda_a \lambda_K}{0.5 \lambda_K + n \lambda_a} \quad (9)$$

$$\lambda_a = \lambda_K \lambda_D \left(\frac{2 \lambda_D}{(\lambda - \lambda)^2} \ln \frac{\lambda_D}{\lambda_K} - \frac{2}{\lambda_D - \lambda_K} \right)$$

$$n = 0.403 c^{1/3} - 0.5$$

Gültigkeitsbereich: $0 \leq c \leq \frac{\pi}{6} = 0,524$

4. Meßresultate und Diskussion

4.1. Messung der Wärmeleitfähigkeit von Suspensionen

Für die Messung mußte eine geeignete Suspension gefunden werden. Die Wahl fiel auf eine Polystyrol-Wasser-Glycerin-Mischung. Durch Zugabe von Wasser oder Glycerin konnte die Dichte der kontinuierlichen Phase genau auf die Dichte von Polystyrol abgestimmt und somit eine Sedimentation während des Meßvorganges vermieden werden. Allerdings erwies sich die Herstellung dieser statisch stabilen Suspension als schwierige Aufgabe, weil geringste Dichteunterschiede das Polystyrol sofort sedimentieren oder aufschwimmen ließen. Zur besseren Benetzung des Polystyrols mußte zusätzlich eine kleine Menge nicht-jonogenes Tensid beigegeben werden; ein Einfluß auf die Messung war nicht feststellbar.

Abb. 6 zeigt die Ergebnisse der Messung bei einer Temperatur von 20 °C im Vergleich zu den Auswertungen der beiden theoretischen Modelle (Elementarzellenmodell, Modell der geschichteten Phasen). Suspensionen mit Polystyrolkugeln von 0,25 bis 0,4 mm und 0,4 bis 0,5 mm Durchmesser wurden bis zu einer Volumenkonzentration von etwa 0,6 m³ Feststoff/m³ Suspension ausgemessen¹⁴. Dabei konnte kein signifikanter Einfluß des Teilchendurchmessers auf die Wärmeleitfähigkeit der Suspension festgestellt werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit Angaben anderer Autoren.

Die Wärmeleitfähigkeit einer Suspension ist somit nur abhängig von der Wärmeleitfähigkeit der beiden reinen Phasen und deren Konzentration. Im gültigen Anwendungsbereich des Elementarzellenmodelles bis $c = 0,58$ vermag dieses Modell die Messungen gut wiederzugeben. Das Modell der geschichteten Phasen zeigt dagegen kleine Abweichungen, die vor allem auf die schwierige Wahl der Faktoren α und β zurückzuführen sind.

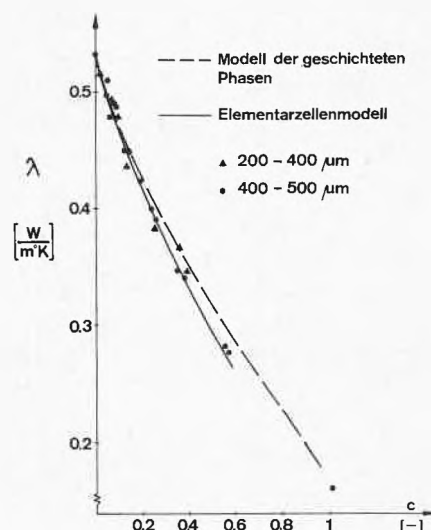


Abb. 6. Vergleich von gemessener und nach Schichten- bzw. Elementarzellenmodell berechneter Wärmeleitfähigkeit für Polystyrol-Wasser-Glycerin-Suspensionen in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes

4.2. Messung der Wärmeleitfähigkeit von Emulsionen

Für die Messungen wurde eine Rizinusöl-Wasser-Emulsion ausgewählt. Rizinusöl als eines der spezifisch schwersten Öle zeigte eine geringe Aufrahmtendenz in Wasser. Mit Hilfe kleiner Mengen nichtjonogener Emulgatoren ließen sich Emulsionen verschiedener Konzentration stabilisieren. Der Einfluß der Emulgatoren auf die Wärmeleitfähigkeit durfte aufgrund der geringen Konzentration vernachlässigt werden. Die Resultate der Messungen im gesamten Konzentrationsbereich zwischen reinem Wasser ($c = 0$) und reinem Rizinusöl ($c = 1,0$) bei einer Temperatur von 20°C sind in Abb. 7 dargestellt¹².

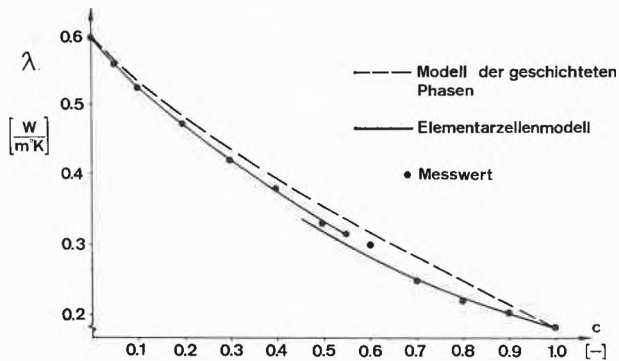


Abb. 7. Vergleich von gemessener und nach Schichten- bzw. Elementarzellenmodell berechneter Wärmeleitfähigkeit für Rizinusöl-Wasser-Emulsionen in Abhängigkeit des Ölgehaltes

Im Bereich $c = 0,55$ bis $c = 0,7$ fand eine Phasenumkehr statt, d. h. mit zunehmender Konzentration des Öls wird die bisher kontinuierliche Phase Wasser zur dispersen Phase. Wie die Resultate zeigen, vermag auch hier das Elementarzellenmodell die Meßdaten mit sehr guter Genauigkeit wiederzugeben. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß mit diesem Modell auch der Phasenwechsel simuliert werden kann, im Gegensatz zu dem im Bereich höherer Ölkonzentration ungenaueren Schichtenmodell.

4.3. Beurteilung der Modelle

1. Modell der geschichteten Phasen

Sowohl bei Suspensionen wie auch bei Emulsionen liegen die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten tiefer als die theoretischen Werte. Eine bessere Übereinstimmung durfte aber schon aufgrund der theoretisch nicht exakt erfaßbaren Linearkombinationsfaktoren α und β für kugelförmige disperse Partikel kaum erwartet werden.

2. Modell der Elementarzelle

Die gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte ist nicht weiter erstaunlich, stellt dieses Modell doch eine wirklichkeitsnahe Beschreibung einer Emulsion dar. Die exakte mathematische Bestimmtheit dieses Modells erlaubt zudem dessen uneingeschränkte Anwendung auf beliebige Dispersionen. Die allgemeine Gültigkeit dieses Ansatzes zeigt folgende Überlegung über den Einfluß des dispersen Teilchenspektrums.

Aufgrund mikroskopischer Betrachtungen einiger Emulsionen wurde festgestellt, daß die disperse Phase aus einem Spektrum verschieden großer Partikel besteht. Durch Auszählen einiger photographischer Aufnahmen konnten sehr viele Tröpfchen mit kleinerem Durchmesser als der mittlere Durchmesser nachgewiesen werden, dagegen nur wenige Tröpfchen mit einem größeren Durchmesser. Da das Volumen der dispersen Phase von der dritten Potenz des Partikeldurchmessers abhängt, beanspruchen diese wenigen großen Tröpfchen einen doch beträchtlichen Volumenanteil des dispersen Stoffes. Diese Tatsache führte zu einer Vorstellung zur Überprüfung des Elementarzellenmodells gemäß Abb. 8.

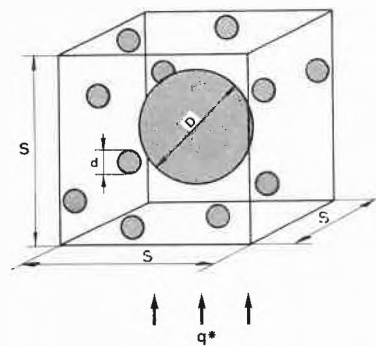


Abb. 8. Erweitertes Elementarzellenmodell zur Überprüfung des Einflusses der Partikelgrößenverteilung auf die Wärmeleitfähigkeit einer Dispersion

Die numerische Auswertung dieses erweiterten Elementarzellenmodells unter Variation des Durchmesserverhältnisses $\frac{d}{D}$, der Anzahl kleiner Tröpfchen m , der Gesamtkonzentration c der Zelle und des Verhältnisses der Wärmeleitfähigkeiten der beiden Phasen zeigte im Vergleich mit den Wärmeleitfähigkeitswerten des einfachen Elementarzellenmodells maximale Abweichungen von 3%. Die Vermutung, daß die Größenverteilung der dispersen Phase einen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit einer Dispersion ausüben könnte, hat sich somit bestätigt, doch liegt er innerhalb der Meß- und Rechengenauigkeit von Wärmeübergangsproblemen.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt experimentelle und theoretische Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Dispersionen. Es wird gezeigt, daß die am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik entwickelte instationäre Relativmethode auch zur Messung der Wärmeleitfähigkeit heterogener Flüssig-flüssig- bzw. Flüssig-fest-Systeme unter der Bedingung kleiner Partikelabmessungen der dispersen Phase benutzt werden kann.

Nach der Beschreibung des erwähnten Meßverfahrens sowie der Messungen von Testdispersionen verschiedener Volumenkonzentrationen werden geeignete Modelle zur

Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Dispersionen erläutert.

Der Vergleich der Meßwerte mit den aus den einzelnen Modellvorstellungen resultierenden theoretischen Werten zeigt, daß besonders das neuentwickelte Elementarzellenmodell ausgezeichnete Resultate liefert. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit einer Dispersion nach dem Elementarzellenmodell erfordert einzig die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeiten der reinen Phasen sowie deren Volumenkonzentration; die geometrische Form der dispersen Phase wird durch verschiedene Modellvarianten erfaßt. Mit Hilfe eines erweiterten Elementarzellenmodells wird noch der Einfluß des Partikelgrößenspektrums der dispersen Phase auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht, der sich jedoch als unbedeutend erweist.

Verzeichnis der Symbole

<i>A</i>	Apparaturkonstante	[-]
<i>a</i>	Temperaturleitfähigkeit	[m ² /s]
<i>C</i>	Konstante	[V]
<i>c</i>	Volumenkonzentration = $\frac{\text{Volumen disperse Phase}}{\text{Gesamtvolumen der Dispersion}}$	[-]
<i>D</i>	Durchmesser des dispersen Partikels	[m]
<i>d</i>	Durchmesser der kleinen dispersen Partikel	[m]
<i>L</i>	Temperaturreindringtiefe	[m]
<i>m</i>	Anzahl kleiner disperser Partikel	[-]
<i>q₀</i>	Heizleistung je Längeneinheit des Drahtes	[W/m]
<i>q*</i>	Wärmestrom	[W]
<i>R</i>	elektrischer Widerstand	[Ω]
<i>r₀</i>	Radius des Heizdrahtes	[m]
<i>r</i>	Radius	[m]
<i>S</i>	Elementarzellenabmessung	[m]
<i>T</i>	Übertemperatur	[°C]
<i>t</i>	Meßzeit	[sec]
<i>U</i>	elektrische Spannung	[V]
<i>α</i>	Formfaktor	[-]
<i>β</i>	Formfaktor	[-]
<i>λ</i>	Wärmeleitfähigkeit	[W/m grd]

Indizes

<i>D</i>	disperse Phase
<i>K</i>	kontinuierliche Phase
<i>x</i>	Vergleichsmedium
<i>y</i>	unbekanntes Medium

Literaturverzeichnis

- 1 L. Riedel, *Die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Suspensionen*, Archiv techn. Messen (1954).
- 2 P. Graßmann und W. Straumann, Ein instationäres Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen. *Int. J. Heat Mass Transfer* 1 (1960) 1, 50/54.
- 3 F. Widmer, Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten, insbesondere Kältemitteln, nach einem instationären Verfahren, *Kältetechnik* 14 (1962) 2, 38/41.
- 4 W. Tauscher, *Messung der Wärmeleitfähigkeit flüssiger Kältemittel mit einem instationären Hitzdrahtverfahren*, Diss. ETH, Prom. Nr. 4144, Zürich 1968.
- 5 R. Bachmann, *Messung der Wärmeleitfähigkeit und Schallgeschwindigkeit flüssiger Aromate*, Diss. ETH, Prom. Nr. 4436, Zürich 1969.
- 6 A. Chiquillo Alas, *Messung der relativen Wärmeleitfähigkeit wäßriger Salzlösungen nach einem instationären Hitzdrahtverfahren*, Diss. ETH, Prom. Nr. 3955, Zürich 1967.
- 7 W. T. Müller, *Messung der Wärmeleitfähigkeit und der Schallgeschwindigkeit wäßriger Salzlösungen in Funktion der Temperatur*, Diss. ETH, Prom. Nr. 4808, Zürich 1971.
- 8 W. Jobst, *Messung der Wärmeleitfähigkeit von organischen, aliphatischen Flüssigkeiten und von Gasen nach einem instationären Absolutverfahren*, Diss. ETH, Prom. Nr. 3547, Zürich 1964.
- 9 R. Kerber und W. Siems, Wärmeleitung in 2-Phasensystemen. *Chem.-Ing.-Techn.* 40 (1968) 23.
- 10 H. S. Carslaw und J. C. Jaeger, *Conduction of Heat*, 2nd ed., Clarendon-Press, Oxford 1959.
- 11 W. Straumann, *Ein instationäres Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen*, Diss. ETH, Prom. Nr. 3078 (1960).
- 12 H. Laederach, *Wärmeleitfähigkeit von Emulsionen*, Diplomarbeit am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik (1974).
- 13 A. Baxley, *Thermal Conductivity of Suspensions*, Diss. University of Arkansas (1967).
- 14 P. Mötteli, *Wärmeleitfähigkeit von Suspensionen*, Diplomarbeit am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik (1974).

Mehrphasenströmungen



Von P. Graßmann*
und K. Hilfiker**

K. Hilfiker

* Prof. Dr. Dr. E. h. P. Graßmann, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich

** Dr. K. Hilfiker, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ab 1.7.75 Alusuisse, Zürich

Summary

Many chemical processes involve two-phase flow, often with simultaneous heat and mass transfer, such as distillation. The relevant research activities carried out over the years at the "Institut für Verfahrens- und Kältetechnik" are summarized. References are given which discuss in greater detail the phenomenon of multiphase flow as flow regimes, pressure drop, heat transfer, slip and critical flow in pipes.

Einleitung

Beobachtungen über Mehrphasenströmungen hat es seit Menschengedenken gegeben; das Dahinziehen der Wolken, das Aufleben der Wasseroberfläche durch leise Winde bis zu tobenden Wellen auf dem Meer oder das Wirbeln von Sand und Schnee in der Luft wurden in Dichtung und Malerei dargestellt. Die physikalischen Vorgänge der Zweiphasenströmung werden, im Hinblick auf

technische Anwendungen, seit knapp fünfzig Jahren wissenschaftlich studiert und wurden neuerdings in mehreren Büchern zusammenfassend dargestellt^{1, 2, 3, 4}. Zu einer großen Herausforderung wurde die Erforschung der Mehrphasenströmung besonders in den letzten zehn Jahren, wegen ihrer umfassenden Bedeutung in der modernen Verfahrenstechnik. Jährlich werden weltweit über tausend Arbeiten darüber publiziert. Dazu sei bemerkt: Für die Ermittlung des Druckabfalles der Zweiphasenströmung ergibt sich ein Satz acht dimensionsloser Kennzahlen. Mit nur fünf Meßpunkten für die Abhängigkeit jeder Kennzahl werden $5^7 = 78125$ Meßpunkte benötigt^{5, 6}. Das sind etwa fünfhundert Forscherjahre mit anspruchsvollen Versuchseinrichtungen – für nur eine Facette der Mehrphasenströmung! Dementsprechend erfordert die Erforschung der Mehrphasenströmung ein gutes Team, das weltweit mit den großen einschlägigen Forschungsstätten koordinieren und konkurrenzieren muß.

Dampfblasen in Flüssigkeiten

Das Spektrum der Forschungsarbeiten über Mehrphasenströmung am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH ist weit. Zur Klärung der Elementarvorgänge bei der Retifikation wurde schon früh von Großmann⁷, Schulte-Vieting⁸, A. Frank⁹, Anderès¹⁰ und Wyß¹¹ Form und Aufstiegs geschwindigkeit von Dampfblasen in Flüssigkeiten und vor allem deren Wärme- und Stoffaustausch mit der Flüssigkeit untersucht. Etwas später maß Reinhart¹² Form, Geschwindigkeit und Widerstandsbeiwert fallender Tropfen von zwanzig Flüssigkeiten mit weit voneinander abweichenden Stoffgrößen.

Strömung in horizontalen Rohren

Mit Gas- bzw. Dampf-Flüssigkeits-Strömungen in horizontalen oder nur leicht geneigten Rohren haben wir es bei Abzugskanälen oder horizontalen Verdampferrohren – z.B. den Kältemittelrohren unter einem Kunsteisplatz – zu tun. Je nach den Mengenströmen von Gas und Flüssigkeit treten hierbei ganz verschiedene Strömungsbilder auf (Abb.1). Schicht¹³ gelang es, das Bakersche Diagramm, in dem die Existenzbereiche die-

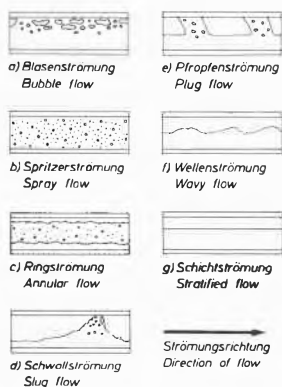


Abb. 1. Strömungsbilder bei horizontaler Strömung

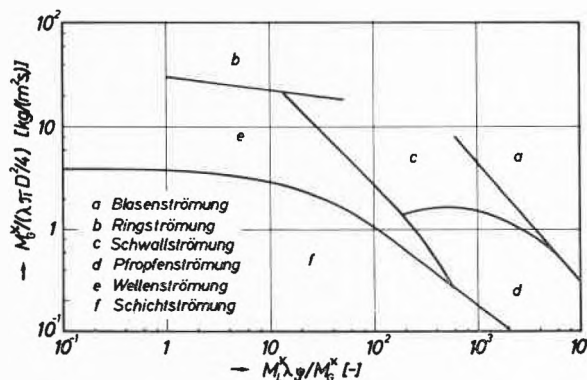


Abb. 2. Bakersche Strömungsbilderkarte mit Grenzen, nach Schicht¹³

ser Strömungsbilder eingezeichnet sind, zu verbessern (Abb.2). Ausgehend von dem bekannten Strömungsmodell von Lockhart und Martinelli (vgl. z. B. ⁶, S. 792), welches im Bereich der geschichteten Zweiphasenströmung recht gut erfüllt ist, konnte Johannessen¹⁴ ein Verfahren zur Berechnung von Druckverlust und mittlerem volumetrischen Flüssigkeitsanteil entwickeln. Auf Grund dieser Theorie ließen sich auch die Stabilitätsgrenzen in einer neuen dimensionslosen Strömungsbilder-Karte darstellen.

Strömung in vertikalen Rohren

Die Zweiphasenströmung im vertikalen Rohr läßt sich einerseits leichter behandeln, da im allgemeinen radiale Symmetrie vorausgesetzt werden darf. Andererseits muß aber nun neben den durch Wandreibung und durch die Beschleunigung bedingten Druckabfällen auch der hydrostatische Druck berücksichtigt werden.

Man könnte erwarten, daß die die Reibung bedingenden Schubspannungen an der Rohrwand immer so gerichtet sind, daß sie das Rohr *in* Richtung der Flüssigkeitsbewegung zu beschleunigen suchen. Kouremenos¹⁵ hat gezeigt, daß dies nicht immer der Fall sein muß. Läßt man nämlich durch ein senkrecht es Rohr große, fast das ganze Rohr füllende Blasen nach oben steigen, so fließt die verdrängte Flüssigkeit am Rande der Blasen nach abwärts. Dadurch entstehen Schubspannungen, die das Rohr nach *unten*, also entgegen der Strömung, zu beschleunigen suchen.

Befindet sich in einem Rohrabschnitt der Höhe *H* das Volumen *V'* der dichteren und *V''* der weniger dichten Phase, so ist der hydrostatische Druck gegeben durch

$$\Delta p_g = g \bar{\rho} H = g \left(\frac{V' \rho' + V'' \rho''}{V' + V''} \right) H = g [(1 - \epsilon'') \rho' + \epsilon'' \rho''] H. \quad (1)$$

Dabei sind ρ' und ρ'' die Dichten der beiden Phasen und $\epsilon'' \equiv V'' / (V' + V'')$ der Volumenanteil der leichteren Phase. Da immer damit gerechnet werden muß, daß beide Phasen mit verschiedenen Geschwindigkeiten w' und w'' strömen, läßt sich ϵ'' leider nicht aus den meist bekannten Volumenströmen V'^* und V''^* berechnen.

Es ist nämlich

$$\varepsilon''^* \equiv \frac{V''^*}{V''^* + V'^*} = \frac{w'' \varepsilon''}{w'' \varepsilon'' + w'(1 - \varepsilon'')} \neq \varepsilon'' \quad (2)$$

Um aus den Volumenströmen den hydrostatischen Druck zu berechnen, muß also entweder die mittlere Dichte $\bar{\rho}$ oder das Geschwindigkeitsverhältnis w''/w' bzw. der Schlupf $w'' - w'$ bestimmt werden.

Diese Lücke wurde von Kowalczewski¹⁶ für das Kältemittel R 12 und von Kütükçüoğlu¹⁷ für Wasser geschlossen. In beiden Arbeiten konnte auch mit Hilfe der γ -Strahl-Absorption die radiale Dichteverteilung ermittelt werden. Es ergab sich, daß sich nahe der Rohrachse ein Dampfkernel bildet, durch den die Flüssigkeit an den Rand gedrängt wird.

Auf Grund ausgedehnter Versuche konnten Vaihinger¹⁸ und Kaufmann¹⁹ Formeln für Wärmeübergang und Druckverlust für R 12 angeben, das in einem senkrechten, geheizten Rohr nach aufwärts strömt.

Anwendung des Impulssatzes auf die Verdampfung in Rohren

Verdampfung kann durch eine Druckentlastung (= Entspannungsverdampfung) oder auch zusätzlich durch Wärmezufuhr bedingt sein. Immer aber führt sie zu einer erheblichen Volumenvergrößerung, die in einem Rohr von gleichbleibendem Querschnitt eine Beschleunigung des Flüssigkeits-Dampf-Gemisches nach sich zieht. Für diese Beschleunigung ist ein zusätzlicher Druckabfall dp_a erforderlich. Nach dem Impulssatz ist er gegeben durch²⁰

$$- dp_a = m^* \cdot 2 \cdot dv \quad (3)$$

Dabei ist m^* die Massenstromdichte und im Falle gleicher Geschwindigkeit beider Phasen

$$v = v' + x(v'' - v')$$

das spezifische Volumen.

Eine Umformung von Gl. (3) führt auf

$$w^2 = -v^2 \frac{dp}{dv} \equiv a^2 \quad (4)$$

also auf eine formale Übereinstimmung mit der Gleichung für die Schallgeschwindigkeit. Die zahlenmäßige Berechnung zeigt, daß sich dafür für Dampf-Flüssigkeits-Gemische oft erstaunlich niedrige Werte von z.B. 2 m/s ergeben (Abb. 3). Dabei ist zu unterscheiden, ob die Volumenvergrößerung nur durch die Ausdehnung der Gasphase – also ohne Phasenumwandlung – zustande kommt, oder ob die sofortige Einstellung des Phasengleichgewichts vorausgesetzt wird. Bei der Strömung durch Blenden verläuft die Entspannungsverdampfung nicht im thermischen Gleichgewicht, so daß die effektive Schallgeschwindigkeit zwischen den Kurven A und B liegt²¹.

Dreiphasenströmung

Zu der einfachsten Anwendung der Dreiphasenströmung gehört die Umwälzung von Suspensionen durch Luft-einblasung, etwa im Zentralrohr großer Verweilzeitbehälter. Ähnliche Vorgänge spielen sich in Fluidisierbetten ab, wo z. B. eine flüssige und eine gasförmige Phase an einem Feststoffkatalysator miteinander zur Reaktion gebracht werden. Wesentlich verwickelter ist die Entspannungsverdampfung von Suspensionen, da fluid-dynamische und thermodynamische Vorgänge miteinander vielseitig gekoppelt sind. Als Anwendungsgebiete gelten die kontinuierliche Expansion siedender Suspensionen über große Druckbereiche bei der Tonerdeherstellung²² und die Eindickung von Schlämmen durch Verdampfen. Neuerdings wird versucht, bei der Gewinnung von Frischwasser aus Meerwasser in Entspannungsverdampfern Feststoffpartikel zuzugeben, z. B. BaSO₄, zur Verminderung der Krustenbildung, zur Erhöhung des turbulenten Wärmeaustausches und zur Verminderung des Siedeverzuges. Die Dreiphasenströ-

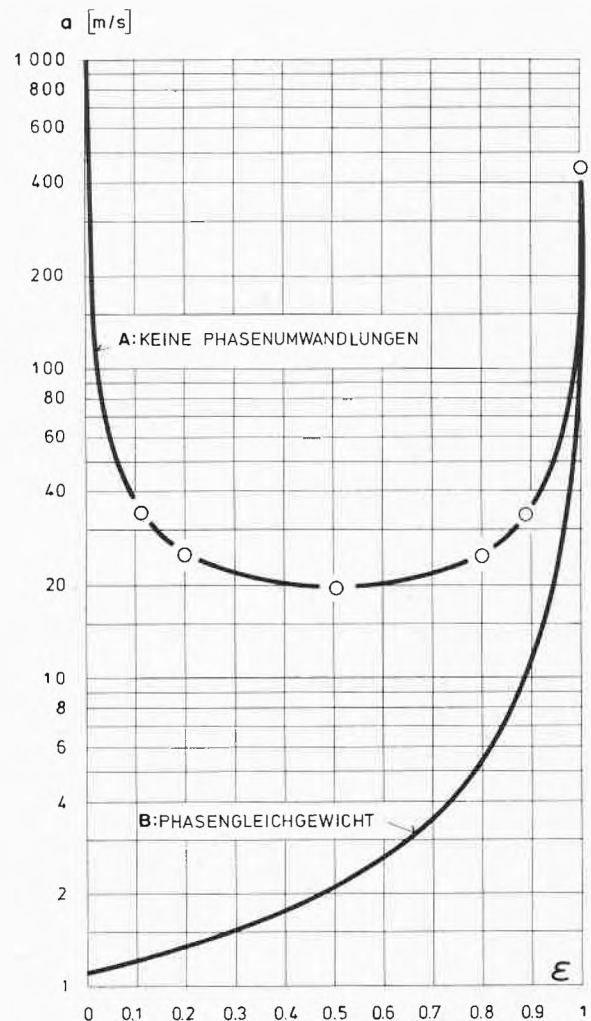


Abb. 3. Schallgeschwindigkeit für homogene Dampf-Wasser-Strömung in Abhängigkeit des Dampf-Raumvolumen-Anteils bei 1 bar, nach Hilfiker²⁰

mungen mit Phasenänderung ist Neuland. Das Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH hat vor drei Jahren mit der Forschung auf diesem Gebiet begonnen^{20, 21}. Im Hinblick auf Anwendungen bei der Herstellung von Aluminium untersuchte Hilfiker²⁰ die Entspannung einer Wasser-Sand-Suspension in einem 8 m hohen Rohr von 50 mm Durchmesser. Ermittelt wurden Druckverlauf, Phasenanteile und Durchsatzvermögen in Abhängigkeit der Eintrittstemperatur T_a und der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Rohrein- und -austritt der Meßstrecke (Abb. 4).

In Abb. 5 ist der Volumenstrom der Suspension V_0^* (gemessen bevor Verdampfung eintritt) in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz ΔT mit den Parametern T_a dargestellt. Damit Strömung über das 8 m hohe Meßrohr überhaupt einsetzt, ist eine minimale Temperaturdifferenz ΔT_0 erforderlich, und zwar abhängig von T_a . Mit zunehmendem ΔT steigt das Durchsatzvermögen vorerst sehr rasch an, insbesondere im Bereich hoher Temperaturen, so daß eine stabile Regelung von An-

lagen schwierig zu erreichen ist. In ein anderes Extrem gelangt man bei großem ΔT : es ist das Gebiet der *kritischen Strömung*, wo bei festgehaltenem T_a durch be-

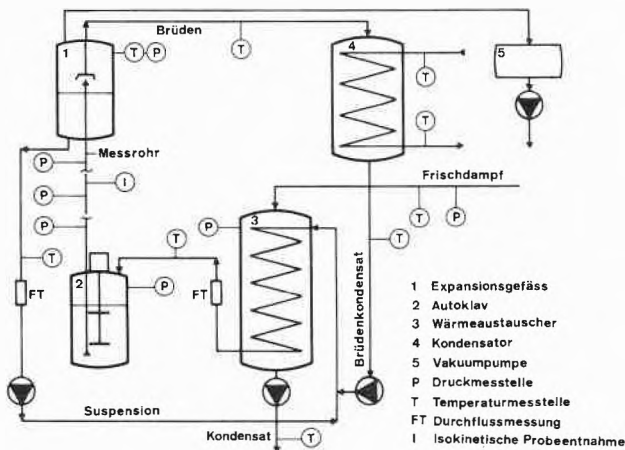


Abb. 4. Schema der Anlage «Vertikale Dreiphasen-Zweikomponentenströmung»

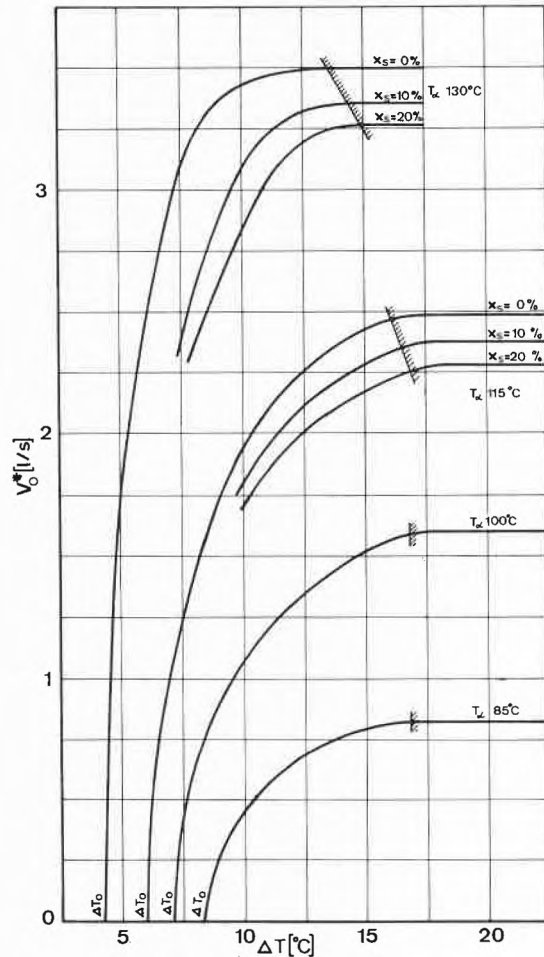


Abb. 5. Durchsatzvermögen V_0^* in Abhängigkeit von ΔT zwischen Rohreintritt und Rohraustritt. Rohrdurchmesser 50 mm, Rohrlänge 8 m

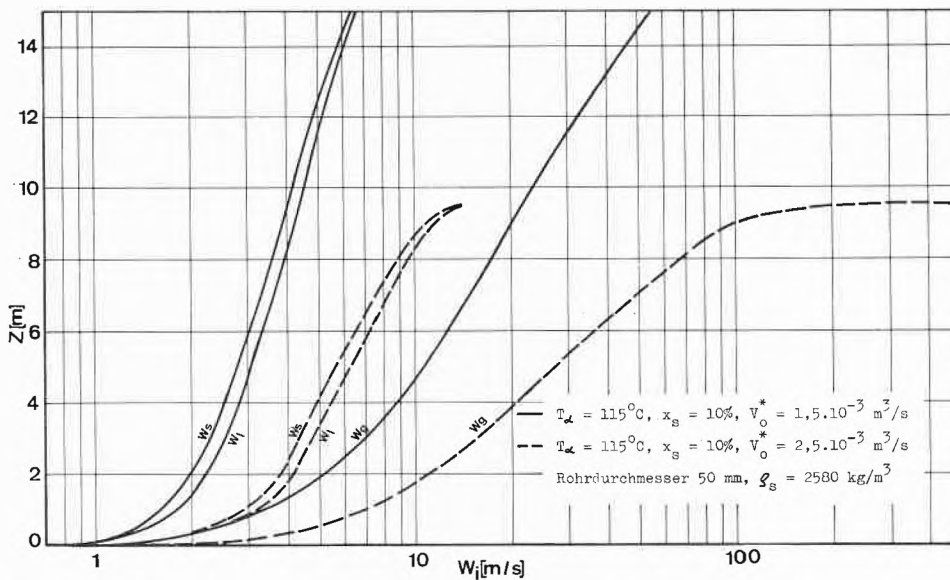


Abb. 6 Verlauf der Geschwindigkeit der drei Phasen entlang des Steigrohres

liebige Zunahme von ΔT (oder Δp) das Durchsatzvermögen nicht mehr zunimmt. Die Schallgeschwindigkeit ist am oberen Rohrende erreicht!

Für die Anfangstemperaturen von 115°C und 130°C ist als weiterer Parameter der Transportmassenanteil x_s des Feststoffes eingetragen: der Feststoff vermindert das Durchsatzvermögen.

Das von Hilfiker aus Energie- und Impulssatz entwickelte theoretische Modell gibt die über weite Temperaturbereiche erhaltenen Versuchsergebnisse mit der erfreulich hohen Genauigkeit von $\pm 10\%$ wieder. Abb. 5 zeigt den nach der Theorie berechneten Geschwindigkeitsverlauf der einzelnen Phasen. Für den Durchsatz $V_0^* = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ tritt bei $z = 9,75 \text{ m}$ kritische Strömung ein.

Abb. 6 zeigt, wie sich der Druckgradient aus Beschleunigungs-, Gravitations- und Reibungsdruckabfall zusammensetzt. Der starke Zuwachs des Gradienten des Beschleunigungsdruckabfalles am Rohrende erzeugt die kritische Strömung.

Zusammenfassung

Zweiphasenströmungen finden in der Verfahrenstechnik ein breites Anwendungsgebiet, besonders um ausge dehnte Berührungsf lächen für Wärme- und Stoffaustausch zu schaffen. Nach einem kurzen Hinweis auf das z. B. für die Rektifikation wichtige Problem der in einer

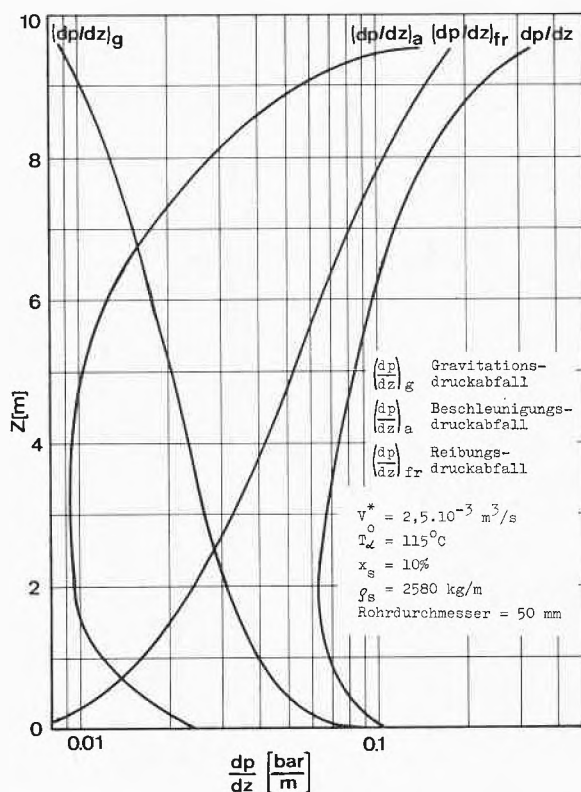


Abb. 7. Verlauf des Druckgradienten entlang des Steigrohres; kritische Strömung am Rohraustritt bei $z = 9,75 \text{ m}$

Flüssigkeit aufsteigenden Dampfblase und dem Verhalten fallender Tropfen wird besonders auf die Zweiphasenströmung in Rohrleitungen eingegangen. Viele Literaturhinweise vermitteln den Zugang zu den aus dem Institut für Verfahrens- und Kältetechnik hervorgegangenen Originalarbeiten. Dort finden sich Formeln für Druckabfall, Wärmeübergang, Schlupf und kritische Strömungsgeschwindigkeit.

Literaturverzeichnis

- 1 G. W. Govier und K. Aziz, *The Flow of Complex Mixtures in Pipes*, van Nostrand Reinhold Comp., New York 1972.
- 2 H. Brauer, *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmung*, Verlag Sauerländer, Aarau 1971.
- 3 E. Rhodes und D. S. Scott, *Cocurrent Gas-Liquid Flow*, Plenum Press, New York 1969.
- 4 G. F. Hewitt und N. S. Hall Taylor, *Annular Two-Phase Flow*, Pergamon Press, Oxford 1970.
- 5 P. Graßmann, *Zweiphasenströmungen in Rohrleitungen*, *Kältetechnik* 17 (1965) 2, S. 42-6.
- 6 P. Graßmann, *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*, 2. Auflage, Verlag Sauerländer, Aarau 1971.
- 7 U. Großmann, *Stoff- und Wärmeaustausch zwischen Flüssigkeit und aufsteigenden Dampfblasen bei Zweistoffgemischen*, Diss. Nr. 2396, ETH Zürich 1956 und *CIT* 28 (1956) 107-12.
- 8 H. J. Schulte-Vieting, *CIT* 27 (1955) 507-12.
- 9 A. Frank, *Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampfblase und Flüssigkeit bei N_2 - O_2 -Gemischen*, Diss. Nr. 2827, ETH Zürich 1958 und *CIT* 32 (1960) 330-5.
- 10 G. Anderès, *Abhängigkeit des Stoffaustausches zwischen Dampfblasen und Flüssigkeit von der Austauschrichtung und den Eigenschaften der Flüssigkeit*, Diss. Nr. 3101, ETH Zürich 1960 und *CIT* 31 (1959) 154-5.
- 11 E. Wyß, *Bestimmung von Wärme- und Stoffübergangszahlen zwischen Dampfblase und Flüssigkeit für Wasser gegen Wasserdampf und Wasser gegen Wasserdampf plus Inertgas*, Diss. Nr. 3234, ETH Zürich 1962 und *CIT* 34 (1962) 755-9.
- 12 A. Reinhart: *Das Verhalten fallender Tropfen*, Diss. Nr. 3412, ETH Zürich 1964, vgl. auch *CIT* 33 (1961) 348-9.
- 13 H. H. Schicht, *Experimentelle Untersuchungen an der adiabaten Zweiphasenströmung Wasser/Luft in einem horizontalen Rohr: Strömungsformen, Schwallströmung, Anlaufeffekte*, Diss. Nr. 4547, ETH Zürich 1970.
- 14 T. Johannessen, *Ein Beitrag zur Hydrodynamik der Zweiphasenströmung Gas/Flüssigkeit in horizontalen Rohren*, Diss. Nr. 5063, ETH Zürich 1973 und *J. Heat and Mass Transfer* 15 (1972) 1443-9.
- 15 D. A. Kouremenos, *Über die Strömung einzelner zylinderförmiger Gasblasen in vertikalen Kreisrohren*, Diss. Nr. 3939, ETH Zürich 1967, vgl. auch P. Graßmann, R. Büttiker und E. Cathrein: *Forschung in Ingenieurwesen* 30 (1964) 105-8.
- 16 J. J. Kowalczewski, *Two-Phase Flow in an unheated and heated Tube*, Diss. Nr. 3466, ETH Zürich 1964.
- 17 A. Kütükçüoğlu, *Strömungsform, Dampfvolumenteil und Druckabfall bei Zweiphasenströmung von Wasser-Wasserdampf in Rohren*, Diss. Nr. 4307, ETH Zürich, VDI-Verlag, Düsseldorf 1969.
- 18 D. Vaihinger, *Beitrag zur Bestimmung des Druckeinflusses auf den Wärmeübergang bei ausgebildeter Blasenverdampfung*, Diss. Nr. 4912, ETH Zürich 1972 und *Chem. Rdsch.* 26 (17. 1. 73) Nr. 3, S. 21-5.
- 19 W.-D. Kaufmann, *Untersuchung des Wärmeüberganges und des Druckverlustes bei der Zweiphasenströmung von R12 im senkrechten Rohr*, Diss. Nr. 5196, ETH Zürich 1973, *Chem. Rdsch.* 26, Nr. 3 (17. 1. 73) S. 3-9 und *CIT* 44 (1972) S. 921-7.

- 20 K. Hilfiker, *Dynamik der adiabaten Expansion von vertikaler Dreiphasen-Zweikomponentenströmung*, Diss. Nr. 5533, ETH Zürich 1975.
 21 B. Covelli, Diss. ETH (in Vorbereitung).
 22 K. Kaeslin, *Verfahren und Auslegung des Tonerdewerkes Gove*, *Schweiz. Bauztg.* 91 (1973) 2, 21-8.

Indizes

g	Gasphase
l	Flüssigphase
s	Feststoffphase
'	siedende Flüssigkeit
"	gesättigter Dampf
α	Anfangszustand
ω	Endzustand

Formelzeichen

T	absolute Temperatur	(K)
V	Volumen	(m ³)
V^*	Volumenstrom	(m ³ ·s ⁻¹)
a	Schallgeschwindigkeit	(m·s ⁻¹)
g	Gravitationskonstante	(m·s ⁻²)
m^*	spezifischer Massenstrom	(kg·m ⁻² ·s ⁻¹)
p	Druck	(N·m ⁻²)
v	spezifisches Volumen	(m ³ ·kg ⁻¹)
w	Geschwindigkeit	(m·s ⁻¹)
x_s	Massenstromanteil des Feststoffes in der Dreiphasenströmung	(-)
z	vertikale Koordinate, aufwärts positiv	(m)
ε''	Raumvolumenanteil der Dampfphase	(-)
ε''^*	Transportvolumenanteil der Dampfphase	(-)
ρ	Dichte	[kg·m ⁻³]

Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Extraktion am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich



Von D. Hody*

Summary

In this paper the activities of the Department of Chemical Engineering and Refrigeration during the last ten years are summarized. Investigations on droplet-behaviour, hold-up determination and mass-transfer in pulsed packed columns are followed by those concerning the hydrodynamic in spray-columns.

Further work was done on extraction columns with rotating elements. Correlations for calculating the mean drop-size, the hold-up and the influence of backmixing were worked out.

1. Einleitung

Ziel der Auslegung einer Flüssig-flüssig-Extraktionsanlage ist stets der optimale Stoffaustausch zwischen den beiden fluiden Phasen. Um die Mitte der sechziger Jahre lagen bereits zahlreiche Publikationen über Stoffaustauschmessungen an diversen Kolonnentypen vor. Meist war es jedoch unmöglich, den Einfluß der sehr zahlreichen Parameter auf den Stoffaustausch auszudrücken und zu erkennen, so daß die pauschalen Befunde der einzelnen Arbeiten es nicht zuließen, Vorausberechnungen und Maßstabveränderungen für technische Apparate mit genügender Sicherheit vorzunehmen.

* Dr. Dieter Hody ist Oberassistent am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich

Ausgehend von der Tatsache, daß in allen derartigen Apparaten die Bewegung der fluiden Medien entscheidenden Einfluß auf den Stoffaustausch hat, wurden im Laufe der letzten zehn Jahre am obengenannten Institut fünf Forschungsarbeiten zu diesem Themenkreis durchgeführt, die speziell der Untersuchung des hydrodynamischen Verhaltens der Flüssigkeiten in Kolonnen gewidmet waren. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse wurden dann auf den eigentlichen Stofftransport mit dem Ziel einer verlässlicheren Apparateauslegung angewandt.

Durch das Studium der Einzeleffekte, wie

- Tropfenbildung,
- Tropfengrößenverteilung,
- Tropfenbewegung und Hold-up,
- Rückvermischung,

geling es, das Zusammenwirken dieser Einflußgrößen auf den Stoffaustausch besser zu erkennen.

2. Ergebnisse bisheriger Untersuchungen

2.1. Pulsierte Füllkörperkolonnen

Versetzt man die Flüssigkeitssäule einer Extraktionskolonne in pulsierende Bewegung, so wirkt sich dies günstig auf den Stoffaustausch aus. In einer ausführlichen Arbeit von F. Widmer¹ sind die Zusammenhänge zwischen der Tropfenbildung an einer Düse, der Tropfengrößenverteilung (photographische und photoelektrische Meßmethode) sowie dem Hold-up der dispersen Phase in Funktion der Pulsationsbedingungen dargestellt. Stoffaustauschmessungen wurden unter Verwendung der obengenannten Resultate interpretiert. Zusammenfassend konnten Berechnungsmethoden für die Auslegung von pulsierten Füllkörperkolonnen erarbeitet werden.

2.2. Sprühkolonnen

In Analogie zum Stoffaustausch, bei dem die flüssigen Medien in direktem Kontakt miteinander stehen, kann unter gewissen Bedingungen auch der Wärmeaustausch ohne trennende Wände verwirklicht werden. Grundbedingung für die direkte Wärmeübertragung ist die Unlöslichkeit der beiden Medien ineinander. Betrachtet man den in Abb. 1 dargestellten Flüssig-flüssig-Wärme-

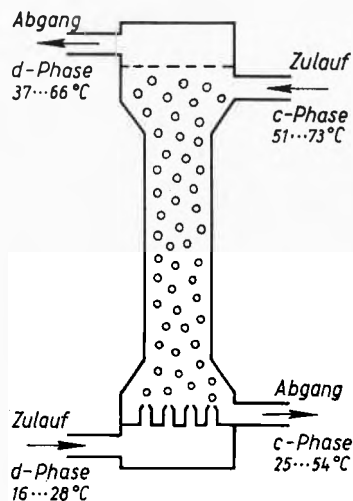


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Sprühkolonne, betrieben als Flüssig-flüssig-Wärmeaustauscher

austauscher ohne Einbauten, so entspricht dieser bezüglich seines hydrodynamischen Verhaltens genau einer Extraktionskolonne, jedoch ist kein Stoffaustausch vorhanden. An die Stelle des treibenden Konzentrationsgefälles (Stoffaustausch) trat in den Untersuchungen von R. Ferrarini² das treibende Temperaturgefälle (Wärmeaustausch). Die Ergebnisse dieser Arbeit seien hier kurz zusammengefaßt:

- Methoden zur Berechnung der Relativgeschwindigkeit von Tropfen in Fließbetten (Erweiterung des Anderson-Diagramms auf Tropfen);
- Ansätze zur Berechnung des Wärmeaustauschs in Fließbetten mit Hinweisen auf den Einfluß der Rückvermischung;
- Darstellung des Berechnungsganges zur Bemessung eines Flüssig-flüssig-Wärmeaustauschers.

Hervorzuheben sind ferner die sehr zahlreichen Vergleiche der Resultate von R. Ferrarini mit den Ergebnissen anderer Autoren.

In den bisher besprochenen Arbeiten wurden die Probleme der Rückvermischung der Phasen nicht behandelt. Diesem Themenkreis ist die Arbeit von A. Hupfau³ gewidmet. Mit einer speziell entwickelten Sonde (Abb. 2) gelangen ihm Messungen des lokalen Wärmedurch- und Wärmeübergangskoeffizienten. Aus den gemessenen Temperaturprofilen der beiden flüssigen Phasen längs der Kolonne konnte unter Anwendung des Dispersionsmodells die Rückvermischung in der Kolonne dargestellt werden.

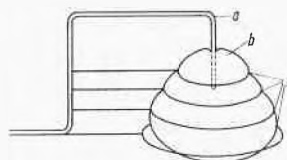


Abb. 2
Meßsonde zur Ermittlung der Temperatur in einem Tropfen
a Thermoelement
b Tropfen
c Auffang- und Halteringe

2.3. Rührretraktionskolonnen

Allgemein dienen Rührerlemente in Extraktionskolonnen der Aufteilung einer Phase in Tropfen zur Erzeugung großer Stoffaustauschflächen sowie zur innigen Vermischung der stoffaustauschenden Phasen.

Die Kenntnis der spezifischen Phasengrenzfläche $a \left(\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right)$ ist für die Auslegung von Apparaten von großer Wichtigkeit, denn sie beeinflusst in starkem Maße deren Dimensionen, wie die bekannte Gleichung (1) für die Höhe H_K einer Kolonne zeigt:

$$H_K = \frac{V_c^*}{F_K k_c a} \int_{x_{in}}^{x_c} \frac{dx}{x - x_e} \quad (1)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{HTU_c} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{NTU_c}$

An einer Kolonne vom Typ «Kühni» (150 mm Durchmesser, 12 Rührerstufen) wurden von A. Fischer⁴ umfangreiche Untersuchungen zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung für verschiedene Stoffsysteme durchgeführt (Abb. 3). Zusammen mit der Kenntnis des Hold-up (dieser wurde mittels Differenzmessung der statischen Drücke längs der Kolonne ermittelt) kann nun die spezifische Stoffaustauschfläche a bestimmt werden. Als Ergebnisse liegen empirische dimensionslose Gleichungen vor, die eine Berechnung des mittleren Tropfendurchmessers nach Sauter in Funktion der Geometrie und Drehzahl des Rührsystems sowie der physikalischen Stoffwerte des Flüssigkeitssystems erlauben. Bei der Auswertung von Stoffaustauschmessungen konnte A. Fischer auf diese sorgfältig erarbeiteten Größen für die Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten k_c zurückgreifen.

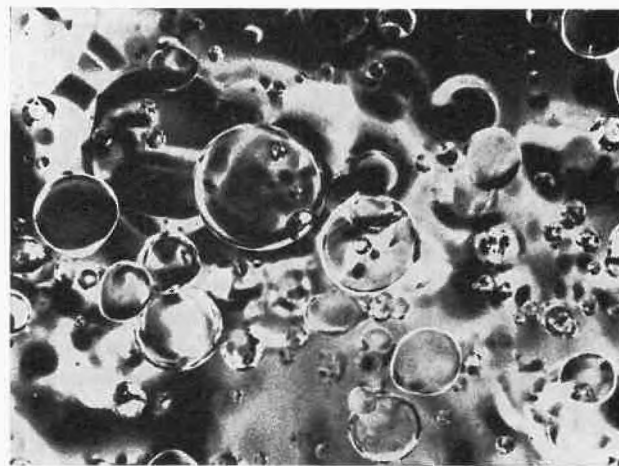


Abb. 3. Tropfenbild vom Gemisch Butylacetat-Wasser

A. Fischer wies in seiner Arbeit darauf hin, daß bei Anwendung von Gleichung (1), die nur für Pfropfenströmung gilt, die Einflüsse der Rückvermischung der Phasen nicht erfaßt werden.

Der Untersuchung der Rückvermischung ist die im folgenden zitierte Arbeit des Autors⁵ gewidmet, wobei die gleiche Versuchsanlage wie von A. Fischer verwendet wurde.

3. Untersuchung der Rückvermischung in einer Rührextraktionskolonne Typ «Kühni»

In technischen Gegenstromapparaten liegt der Zustand der Rückvermischung oder Längsmischung zwischen den beiden folgenden Grenzfällen:

- Pfropfenströmung (keine Rückvermischung),
- idealer Rührkessel (totale Rückvermischung).

Die Rückvermischung bewirkt eine Verkleinerung des treibenden Konzentrationsgefälles längs der Kolonne und somit bei gegebener Kolonnenhöhe eine Verschlechterung der Reinheit der Phasen am Kolonnenende⁶.

Eine Kolonnenauslegung ohne Berücksichtigung der Vermischungsverhältnisse, die durch die Geometrie der Kolonne und ihrer Einbauten sowie den Betriebszustand (Drehzahl der Rührelemente, Flüssigkeitsbelastung usw.) beeinflußt wird, wird bezüglich der Reinheiten der Stoffe zu anderen Ergebnissen führen, als sie sich im Betrieb einstellen werden.

3.1. Das Dispersionsmodell

In der hier behandelten Arbeit liegt dem experimentellen Vorgehen und der Auswertung das sogenannte Dispersionsmodell zugrunde, mit welchem der Vermischungszustand in einem durchströmten Apparat charakterisiert werden kann.

Analog zur molekularen Diffusion (Ficksche Gesetze) kann in einer Kolonne mit turbulenter Flüssigkeitsbewegung der makroskopische Zustand der Dispersion definiert werden.

Der Grad der Vermischung oder Dispersion kann durch Erfassung des Verweilzeitverhaltens der strömenden Medien beschrieben werden. Experimentell läßt sich dieses vergleichsweise einfach mittels einer Tracer-Methode (z.B. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch eine injizierte KCl-Lösung) ermitteln⁶.

In dimensionsloser Schreibweise lautet die Grundgleichung bei Anwendung der Tracer-Methode ohne Stoffaustausch und chemische Reaktion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2)$$

mit

$$z = \frac{x}{L}; \quad \tau = \frac{t \cdot v_c}{L}; \quad Bo = \frac{v_c \cdot L}{D_c}$$

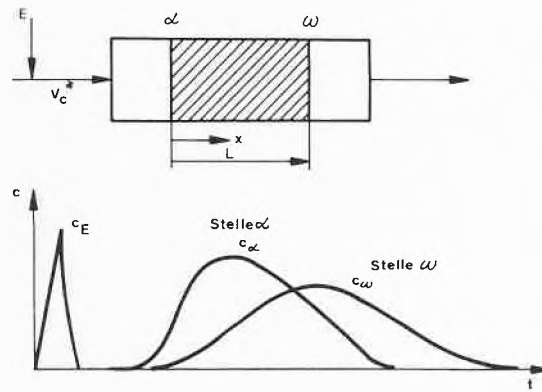


Abb. 4. Schematische Darstellung der Konzentrationsverläufe $c_E(t)$, $c_\alpha(t)$ und $c_\omega(t)$ beim System des «beiderseits offenen Reaktors»

Diese lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung muß für bestimmte Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden. Um einen möglichst guten Vergleich zwischen der theoretischen Lösung und den experimentellen Ergebnissen zu erzielen, ist darauf zu achten, daß die mathematisch formulierten Anfangs- und Randbedingungen möglichst gut im Experiment verwirklicht sind.

Abb. 4 zeigt schematisch die gewählte Versuchsanordnung (beiderseits offener Reaktor⁷) mit den Konzentrationsverläufen in Funktion der Zeit. Gemessen werden die zwei Konzentrationskurven $c_\alpha(t)$ -Eingangssignal und $c_\omega(t)$ -Antwortsignal, während das Signal der Einspritzung $c_E(t)$ bei dieser Meßtechnik ohne Bedeutung ist.

Ohne nähere Erläuterung sei hier die Lösung von Gleichung (2) unter den vorliegenden Bedingungen angegeben:

$$c_\omega(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo \cdot \mu}{\pi}} \int_0^t \frac{c_\alpha(\theta)}{(t-\theta)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{Bo}{4\mu(t-\theta)} [\mu - (t-\theta)]^2 \right\} d\theta \quad (3)$$

mit $\mu = \frac{v_c}{L}$ der mittleren Verweilzeit.

Grundgedanke der Methode ist, die Vermischungsparameter Bo und μ durch Iteration so anzupassen, daß unter Verwendung der gemessenen Punkte $c_\alpha(t)$ die nach Gleichung (3) errechneten Werte $c_\omega(t)$ der Antwortfunktion sich möglichst gut mit den gemessenen Punkten $c_\omega(t)$ decken. Diese nichtlinearen Regressionsrechnungen erfolgen mit einem Computer.

3.2. Meßergebnisse

Das Strömungsverhalten in der Kolonne wird sehr wesentlich von den Mischturbinen beeinflusst. Da die Kühni-Mischturbinen im Prinzip ein Kreiselpumpenrad ist, lag die Vermutung nahe, daß der geförderte Volumenstrom V_R^* eine charakteristische Größe zur Kennzeichnung des Vermischungszustandes in der Kolonne ist. V_R^* wurde aus Geschwindigkeitsmessungen mit einer DISA-Heißfilmsonde ermittelt. Die dimensionslose Gleichung für den geförderten Volumenstrom V_R^* in Funktion der Radgeometrie, Drehzahl und der Stoffwerte des Fördermediums hat folgende Form:

$$\frac{V_R^*}{D_R^3 \cdot n_R} = 2,09 \left(\frac{b}{D_R} \right) \left(\frac{V_{K20}}{v_c} \right)^{0,0267} \quad (4)$$

Ferner konnte aus den Geschwindigkeitsmessungen am Radaustritt mittels einer einfachen Modellvorstellung ein Ansatz zur Bestimmung des mittleren Tropfendurchmessers d_s der dispersen Phase nach Sauter entwickelt werden:

$$\frac{d_s}{D_R} = 0,079 Re_h^{0,14} We^{-1/3} \left(\frac{b}{D_R} \right)^{2/3} \quad (5)$$

mit

$$Re_h \equiv \frac{D_R b 2\sqrt{n_R}}{v_c} \quad We \equiv \frac{D_R^3 n_R^2 g_c}{\sigma}$$

Die nach diesem Ansatz ermittelten Werte für d_s stimmen mit den Ergebnissen von A. Fischer⁴ gut überein. Abb. 5 zeigt schematisch die Versuchsanlage mit den Kreisläufen für die kontinuierliche und disperse Phase sowie die Meßanordnung.

In Abb. 6 sind Versuchsergebnisse dargestellt, die mit einer Trennscheibe mit einem Öffnungsverhältnis

$$\beta = \frac{\text{freie Querschnittsfläche}}{\text{totale Querschnittsfläche}} \text{ von } 23\% \text{ erzielt wurden.}$$

Es sei noch erwähnt, daß $Bo = 0$ den Zustand des idealen Rührkessels und $Bo \rightarrow \infty$ den Zustand der Pfropfströmung charakterisieren.

Unter Verwendung des Volumenstromes V_R^* der Mischturbinen konnten die Versuchsergebnisse durch Bildung eines dimensionslosen Verhältnisses $\alpha = \frac{V_R^*}{V_c^*}$ zusammenfassend dargestellt werden (Abb. 7).

Die Geraden lassen sich mit dem Ansatz

$$Bo_{c,ST} = A, \exp(-A_2 \alpha) \quad (6)$$

ausdrücken.

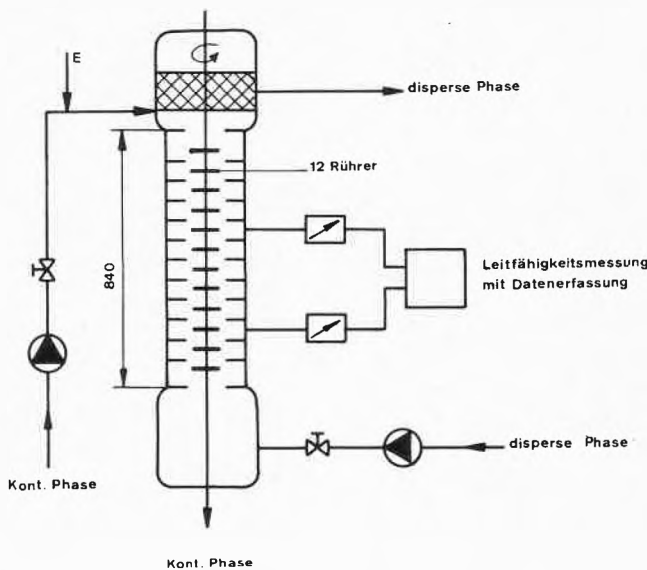


Abb. 5. Skizze der Versuchseinrichtung

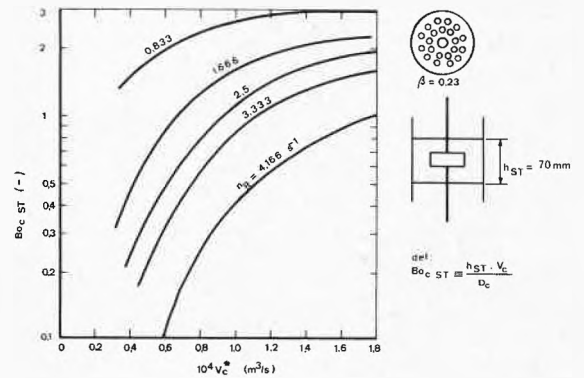


Abb. 6. Abhängigkeit der Bodenstein-Zahl pro Stufe $Bo_{c,ST}$ vom Volumenstrom der kontinuierlichen Phase V_c^* . Parameter: Drehzahl der Mischturbinen n_R

Über das Verhältnis α ist auch der Einfluß der kinematischen Viskosität der kontinuierlichen Phase v_c (siehe Gleichung 4) im Berechnungsansatz für die Bodenstein-Zahl enthalten. Erhöhte Viskosität vermindert die Rückvermischung, da der Fördervolumenstrom V_R^* der Mischturbinen sinkt. Bei der Auswertung von Gleichung (3) zeigte sich, daß die mittlere Verweilzeit μ genau dem erwarteten Wert nach der einfachen Beziehung $\mu = \frac{V_B}{V_c^*}$ entspricht; dies zeigt unter anderem, daß keine Toträume in der Kolonne vorhanden sind. Dieses Ergebnis und die Tatsache, daß die Übereinstimmung zwischen der gemessenen Konzentrationskurve $c_w(t)$ und der nach Gleichung (3) berechneten sehr gut ist, läßt die Aussage zu, daß das Dispersionsmodell die Verhältnisse in der Kolonne gut wiedergibt.

Versuche unter Anwesenheit einer dispersen Phase zeigten folgendes Bild: Für Volumenanteile der dispersen

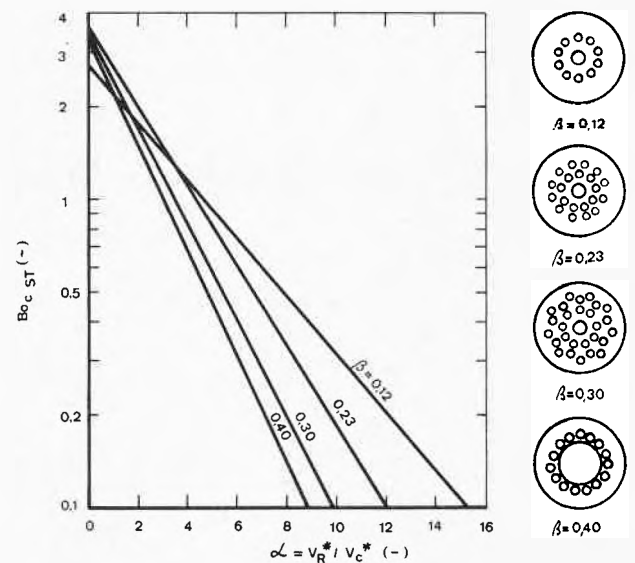


Abb. 7. Abhängigkeit der Bodenstein-Zahl pro Stufe $Bo_{c,ST}$ vom Volumenstromverhältnis α . Parameter: Öffnungsverhältnis der Trennscheiben β

Phase von $0 < \varepsilon_d < 0,12$ konnte kein Einfluß der dispersen Phase auf die Rückvermischung der kontinuierlichen Phase festgestellt werden.

3.3. Auslegung einer Extraktionskolonne unter Berücksichtigung der Rückvermischung

Wie bereits gesagt, kann mit Gleichung (1) die Höhe einer Kolonne für Pfropfenströmung berechnet werden. Der von W.J. Beek⁸ abgeleitete Ausdruck für die Berücksichtigung der Rückvermischung hat sich für die Praxis als brauchbar erwiesen:

$$\overline{HTU}_c = HTU_c + \frac{D_c}{v_c} + A \frac{D_d}{v_d} \tag{7}$$

\overline{HTU}_c ist die «scheinbare Höhe einer Übergangseinheit» unter dem Einfluß der Rückvermischung. Die Terme $\frac{D_c}{v_c}$ und $\frac{D_d}{v_d}$ (Dimension einer Länge) können als «Mischungslängen» charakterisiert werden.

Unter der Annahme, daß der Extraktionsfaktor A gleich 1 ist und vernachlässigt man in grober Näherung den Term $\frac{D_d}{v_d}$, so vereinfacht sich Gleichung (7) zu:

$$\overline{HTU}_c = HTU_c + \frac{D_c}{v_c} \tag{8}$$

Der Dispersionskoeffizient D_c kann über die Definitionsgleichung für die Bodenstein-Zahl (Abb. 6) und die numerischen Ergebnisse (Abb. 7) ermittelt werden.

$$D_c = \frac{v_c h_{sr}}{Bo_{c,eff}} \tag{9}$$

Die HTU_c können entsprechend Gleichung (1) berechnet werden.

3.4. Optimierung der Drehzahl der Mischturbinen

Die Optimierung wird anhand eines ausgewählten Beispiels dargestellt. Die verwendeten Stoffdaten und Betriebsgrößen sind aus Abb. 8 ersichtlich.

Enthalten in dieser Darstellung ist der von Fischer⁴ aufgezeigte Zusammenhang zwischen dem Sauter-Durchmesser und dem Hold-up ε_d sowie die Abhängigkeit des Stoffdurchgangskoeffizienten k_c von d_s .

Man erkennt aus Abb. 8, daß mit steigender Drehzahl infolge der anwachsenden spezifischen Stoffaustauschfläche a die HTU_c abnehmen, während der Dispersionskoeffizient D_c zunimmt.

Die Überlagerung der beiden Terme gemäß Gleichung (8) ergibt für \overline{HTU}_c ein Minimum, welches einer optimalen Drehzahl n_R zugeordnet ist. Die Kolonnenhöhe H_K ist für $n_{R, opt.}$ minimal.

Als Fortsetzung dieser Arbeit sind Versuche zur Ausarbeitung von Gesetzmäßigkeiten für den Scale-up derartiger Kolonnen vorgesehen.

4. Zum Stand einiger laufender Untersuchungen

Bisher liegen nur wenige unzulängliche Ergebnisse über die Rückvermischung der dispersen Phase in Flüssigflüssig-Extraktionskolonnen vor. Schwierigkeiten machen einerseits die Auswertung der Verweilzeitspektren

Beispiel: $\rho_c = 998 \text{ Kg/m}^3$
 $D_R = 85 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ $v_c^* = 5.55 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
 $b = 9.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ $\sigma = 0.0128 \text{ Kg/s}$

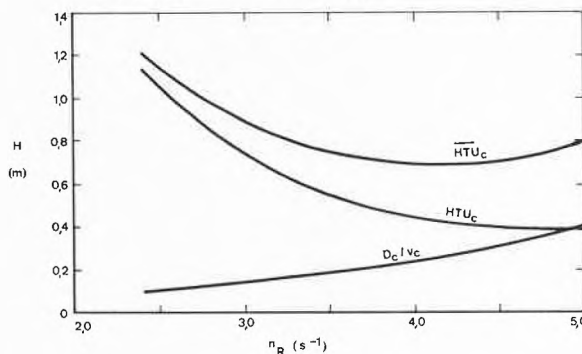


Abb.8. Verlauf der scheinbaren Höhe einer Übertragungseinheit \overline{HTU}_c mit Rückvermischung in Funktion der Raddrehzahl n_R

(die disperse Phase besteht aus Tropfen unterschiedlicher Größen) und andererseits die Koaleszenz der Tropfen. R. Bauer hat in einer ARD-Kolonne (150 mm \varnothing) die dispersen flüssigen Tropfen durch starre Kugeln gleicher Größe ersetzt, wobei die Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen etwa der von flüssigen Systemen entspricht.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Rückvermischung der beiden Phasen getrennt zu erfassen und ihre gegenseitige Beeinflussung zu klären. In Fortsetzung der Arbeiten von R. Ferrarini² und A. Hupfau³ führt B. Bühler Untersuchungen zur Rückvermischung der Phasen in Sprühkolonnen im Betriebszustand der dichten Tropfenpackung durch, wobei die Messung mit Hilfe einer in stationären Tracer-Methode vorgenommen wird.

Symbolverzeichnis

A	Extraktionsfaktor	[-]
a	spezifische Austauschfläche	[m ² /m ³]
b	Schaufelhöhe des Turbinenrührers	[m]
c	Konzentration	[-]
Bo	Bodenstein-Zahl	[-]
D	Dispersionskoeffizient	[m ² /s]
D	Durchmesser	[m]
d_s	mittlerer Tropfendurchmesser nach Sauter	[m]
F	Fläche	[m ²]
H, h	Höhe	[m]
HTU	Höhe einer Übertragungseinheit bei Pfropfenströmung	[m]
\overline{HTU}	scheinbare Höhe einer Übertragungseinheit unter Berücksichtigung der Rückvermischung	[m]
k	Stoffdurchgangskoeffizient	[m/s]
L	Länge	[m]
n	Drehzahl	[s ⁻¹]
NTU	Anzahl Übertragungseinheiten	[-]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
t	Zeit	[s]
V	Volumen	[m ³]
V^*	Volumenstrom	[m ³ /s]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
We	Weber-Zahl	[-]
X	Massenbeladung	[kg/kg]
x	Längenkoordinate	[m]
Z	dimensionslose Länge	[-]

Griechische Symbole

α	Volumenstromverhältnis V_R^*/V_c^*	[-]
β	Öffnungsverhältnis der Trennscheiben	[-]
ε	Volumenanteil	[-]
μ	mittlere Verweilzeit	[s]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
δ	Grenzflächenspannung	[kg/s ²]
τ	dimensionslose Zeit	[-]
Θ	Integrationsvariable in Gleichung (3)	[s]

Indizes

B	Behälter
c	kontinuierliche Phase
d	disperse Phase
e	Gleichgewicht
K	Kolonne
R	Turbinenrührer
ST	Stufe
α	Eintritt
β	Austritt

Literaturverzeichnis

- 1 F. Widmer, *Tropfengröße, Tropfenverhalten und Stoffaustausch in pulsierten Füllkörper-Extraktions-Kolonnen*, Diss. ETH Nr. 3872, Zürich 1966.
- 2 R. Ferrarini, *Die Berechnung der Strömung und des Wärmeaustauschs in Flüssig-flüssig-Sprühkolonnen*, Diss. ETH Nr. 4650, Zürich 1972.
- 3 A. Hupfau, *Lokaler Wärmeübergang und Rückvermischung in Flüssig-flüssig-Sprühkolonnen*, Diss. ETH Nr. 5093, Zürich 1973.
- 4 A. Fischer, *Hydrodynamik und Stoffaustausch in einer Flüssig-flüssig-Rühr-extraktionskolonne*, Diss. ETH Nr. 5016, Zürich 1973.
- 5 D. Hody, *Untersuchung der Rückvermischung in einer Flüssig-flüssig-Extraktionskolonne mit rotierenden Einbauten*, Diss. ETH Nr. 5560, Zürich 1975.
- 6 F. Widmer, Methoden zur Ermittlung der Vermischungsparameter in durchströmten Apparaten, *Chem. Rdsch.* 28 (1975) 26.
- 7 O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Verlag J. Wiley & Sons, New York 1972.
- 8 W. J. Beek, *Chem. Weekbl.* 58 (1962) 327-32.

Elektrolytische Messung von Stoffaustauschkoeffizienten

Von P. Graßmann*

Summary

Under certain circumstances the current through an electrolytic cell is dependent on mass transfer to the cathode only. Utilizing this fact a method for measuring local and instantaneous mass transfer coefficients had been developed at the Institute of Chemical Engineering and Refrigeration. This method was applied to measure the local distribution of mass transfer and turbulence on cylinders and spheres by forced and free convection, the mass transfer near a growing bubble as a function of time and distance and other problems of interest for chemical engineering.

Prinzip der Methode

Gelingt es, die Messung eines Vorgangs auf elektrische Messungen zurückzuführen, so ergeben sich die beiden großen Vorteile, daß sich die erhaltenen Signale fast beliebig verstärken und sich auch sehr schnelle Vorgänge verfolgen lassen. Schwierigkeiten macht es aber oft, eine geeignete Anordnung zu finden, in der diese Umsetzung gelingt.

Für den sonst nur schwer und ungenau zu messenden Stoffaustausch ist dies durch die Entwicklung der elektrolytischen Methode gelungen. Sie beruht auf folgender Tatsache¹: Zwischen einer Kathode und einer Anode befindet sich ein Elektrolyt, der aus einem in hoher Konzentration vorliegenden Leitelektrolyten – z. B. 2 n NaOH – und einem in niedriger Konzentration vorhandenen Meßelektrolyten – z. B. je 0,025-molar Kaliumferri- und Kaliumferrocyanid besteht. Bei Erhöhung der Spannung zwischen den Elektroden ergibt sich dann die in Abb. 1 wiedergegebene Strom-Spannungs-Kurve.

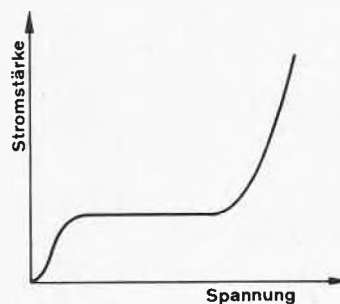


Abb. 1. Strom-Spannungs-Kennlinie eines zusammengesetzten Elektrolyten

Bei niedriger Spannung werden nämlich nur die Ionen des Meßelektrolyten entladen, da die Spannung für die Entladung des Leitelektrolyten noch nicht ausreicht. Würde man die Spannung weiter erhöhen, so würde auch mehr und mehr der Leitelektrolyt entladen, und die Stromstärke würde ein weiteres Plateau erreichen, das aber wegen der hohen Konzentration des Leitelektrolyten weit oberhalb des in der Abbildung dargestellten Bereichs liegen würde. Die Strom-Spannungs-Kennlinie verläuft also ähnlich wie bei dem bekannten Verfahren der Polarographie.

Die dem unteren Plateau entsprechende Stromdichte an der Kathode stellt unter gewissen Voraussetzungen ein Maß für den Stoffaustausch dar. Die das Plateau kennzeichnende konstante Stromstärke kommt nämlich dadurch zustande, daß alle an die Kathode gelangenden Kationen des Meßelektrolyten dort ent- bzw. umgeladen werden. Der Strom ist dann durch die Zahl der Kationen begrenzt, die durch Konvektion und Diffusion in die Nähe der Kathode gelangen. Das elektrische Feld ist

* Prof. Dr. Dr. E. h. P. Graßmann, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich

nämlich im gesamten Inneren der Flüssigkeit durch den in großem Überschuß vorhandenen Leitelektrolyten kurz geschlossen. Lediglich in unmittelbarer Nähe der Elektroden haben sich elektrische Doppelschichten molekularer Größenordnung aufgebaut. Mit einer Dicke von 10^{-9} m sind sie mehr als 10^4 mal dünner als die für den Stoffaustausch maßgebenden laminaren Unterschichten.

Mizushina² hat zusammenfassend über die Methode berichtet.

Untersuchungen im Institut für Verfahrens- und Kältetechnik

Angeregt durch einen Vortrag von N. Ibl wurde 1958 die Methode durch Trüb^{1,3} entwickelt und auf den Stoffübergang an einen querangeströmten Zylinder angewandt. Abweichend von früheren Messungen^{4,5,6}, bei denen nur räumliche und zeitliche Mittelwerte gemessen wurden, konnten dabei erstmals zwei Möglichkeiten der Methode ausgeschöpft werden:

1. Mit Elektroden von nur wenig mm² wurde der lokale Stoffaustauschkoeffizient gemessen.
2. Wegen des hohen zeitlichen Auflösungsvermögens der Methode wurden auch schnell ablaufende Vorgänge, z.B. die Turbulenzstruktur der Strömung, verfolgt.

Von Trüb³ wurde der örtliche Stoffaustausch an einem querangeströmten Zylinder als Funktion der Entfernung vom vorderen Staupunkt gemessen. Schütz⁷ untersuchte nach derselben Methode die freie Konvektion am waagrechten Zylinder, an der Kugel und die Anlaufströmung in einem Rohr. Der Verlauf des örtlichen Stoffaustauschkoeffizienten in Abhängigkeit der Entfernung

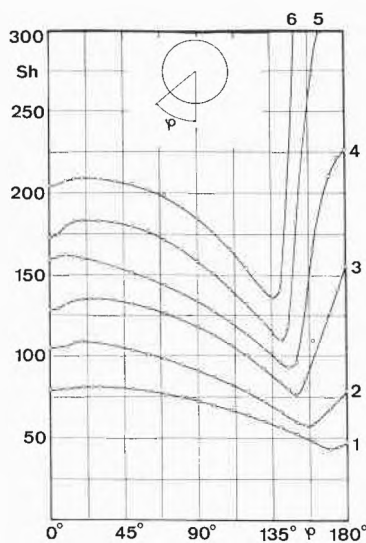


Abb.2. Sherwood-Zahl $Sh = \beta d/D$ (β = Stoffübergangskoeffizient [m/s]; d = Kugeldurchmesser [m]; D = Diffusionskoeffizient [m^2/s]) bei freier Konvektion an der Kugel mit dem Produkt ($Gr \cdot Sc$) als Parameter (nach ⁷, Abb.13) Kurve 1 ($Gr \cdot Sc$) = $3,17 \cdot 10^8$; Kurve 6 ($Gr \cdot Sc$) = $1,51 \cdot 10^{10}$

vom unteren Staupunkt ist in Abb.2 wiedergegeben. Abb.3 zeigt die großen Unterschiede der Turbulenzstruktur an den verschiedenen Stellen der Kugel.

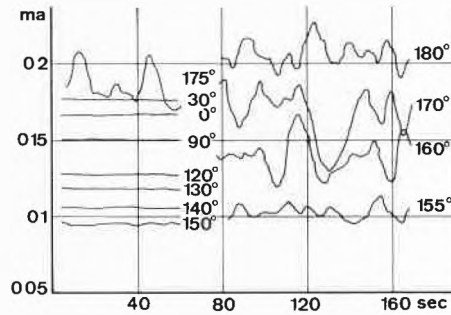


Abb.3. Turbulenzstruktur bei freier Konvektion an der Kugel, entsprechend Kurve 3 von Abb.2 mit ($Gr \cdot Sc$) = $1,82 \cdot 10^9$ (nach ⁷, Abb.9)

Für die Theorie des Siedens ist es wichtig, den Wärmeaustausch zwischen Wand und Flüssigkeit in nächster Nähe einer entstehenden und wachsenden Dampfblase zu kennen. Nun läßt sich bekanntlich vom Stoffaustausch auch auf den Wärmeaustausch schließen. Bei der von Weder⁸ und später auch von Bode⁹ benützten Anordnung war deshalb die Kathode aus einzelnen, voneinander isolierten Ringen als ebene horizontale Heizplatte ausgebildet, in deren Zentrum der Elektrolyt an einer einzelnen künstlichen Keimstelle zum Sieden gebracht wurde. Die entstehende Dampfblase wurde mit einer Frequenz von 100 Hz fotografiert und gleichzeitig der Strom in den verschiedenen Ringen R1 bis R6 (R1 ist der innere Ring) gemessen (Abb.4). So konnte jedem Entwicklungsstadium der Blase eine Verteilung von Stoffaustauschkoeffizienten zugeordnet werden.

Weder⁸ untersuchte auch den Fall, daß sich eine durch Konzentrationsdifferenzen bedingte freie Konvektion mit einer durch Temperaturdifferenzen bedingten überlagert. Wider Erwarten zeigte es sich, daß auch im Fall, daß beide Konvektionsströme einander *entgegengesetzt*

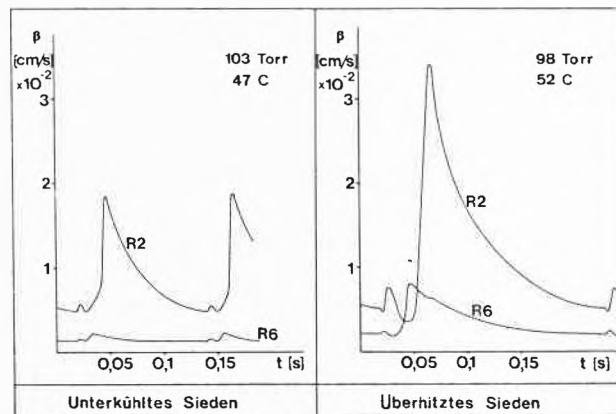


Abb.4. Stoffaustauschkoeffizient in der Nähe einer wachsenden Dampfblase als Funktion der Zeit (nach ⁹, Abb.4.11)

gerichtet sind, eine Verstärkung des Stoffaustausches eintritt. Es ist dies wohl durch die sehr verschiedene Dicke der für beide Vorgänge maßgebenden Grenzschichten bedingt.

Zur Zeit stehen Messungen über den Stoffaustausch zwischen Rieselfilm und Wand kurz vor dem Abschluß.

Die vielfach bewährte Methode ist sicher geeignet, um z. B. örtliche Stoffaustauschzahlen zwischen Katalysatorkörnern oder Füllkörpern und einer umgebenden Flüssigkeit zu messen. Die Übertragung auf Gase erfordert die Extrapolation von Schmidt-Zahlen in der Größenordnung von 10^3 – wie sie für die verwendeten Elektrolyte typisch sind – auf Werte in der Nähe von 1. Das gleiche gilt auch für die Übertragung auf Vorgänge des Wärmeaustausches. Hierbei muß bekanntlich die Schmidt-Zahl durch die Prandtl-Zahl ersetzt werden. Diese liegt aber z. B. für Wasser je nach der Temperatur zwischen rund 13 und 2.



A. Buck

Fluide Mischphasen und Phasengleichgewicht

Fluide Mischphasen und Phasengleichgewichte, besonders Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichte, sind aus der chemischen Industrie, bei Problemen der Reinhaltung der Luft, der Energiewirtschaft, der Kältetechnik usw. nicht wegzudenken, vielmehr spielen sie in den genannten Gebieten eine dominierende Rolle, indem ihre Kenntnis sowohl die Berechnung ablaufender Prozesse als auch die Dimensionierung der Apparate erst ermöglicht.

Um die Gleichgewichte zu berechnen, stehen eine große Zahl von Rechenmodellen und Rechenverfahren zur Verfügung. So kann beispielsweise das thermodynamische Gleichgewicht eines chemisch reagierenden Gasgemisches durch Minimieren der freien Enthalpie rein rechnerisch gefunden werden¹. Eine zusammenfassende Darstellung zur Realberechnung von Mischphasen und Mischphasengleichgewichten findet man bei R. Köpsel².

Es gibt Systeme, die aus Komponenten bestehen, die aufeinander starke Wechselwirkungen ausüben. Dadurch kommt es zu losen Zusammenschlüssen, ja sogar zu chemischen Verbindungen der Komponenten. Diese Mischphasen sind rechnerischer Behandlung heute noch nicht zugänglich. Es bleibt die aufwendige und zeitraubende experimentelle Ausmessung dieser Systeme.

Um die Möglichkeit der Verbesserung bestehender Harnstoffsynthesen abzuklären, wurde das System $\text{CO}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O—Harnstoff}$ im Gebiet kleiner Wassergehalte am Institut untersucht. Die Messungen von K. Rathgeb, die mit der im nachfolgenden 1. Teil beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt wurden, zeigen, daß durch die Einstellung geeigneter Synthesebedingungen wasserarme Harnstoffschmelzen mit hohem Harnstoffgehalt und gleichzeitig tiefem Biuretgehalt erzeugt werden können^{3,4}. Allerdings gaben die Meßwerte teilweise auch Anlaß zur Frage nach der thermodynamischen Konsistenz. Da ein Konsistenztest für das vorliegende Mehrkomponentensystem sehr aufwendig und zudem wenig genau ist, wurde eine von der vorgängigen völlig abweichende neue Methode zur Bestimmung der Gas- und Flüssigkeitszusammensetzung durch Durisch entwickelt. Diese Methode, im wesentlichen auf pyknometrischer Dichtemessung und Elementaranalyse von C, H und N der Gasphase sowie auf der Bestimmung des totalen NH_3 - und Harnstoffgehaltes in der Flüssigkeit beruhend, ist dem 2. Teil zu entnehmen.

Literatur

- 1 P. Graßmann, N. Ibl und J. Trüb, *CIT* 33 (1961) 529–33.
- 2 T. Mizushima, The Electrochemical Method in Transport Phenomena in Advances, in *Heat Transfer* 7 (1971) 87–161, Academic Press, New York 1971.
- 3 J. Trüb, *Eine elektrochemische Methode zur Messung des Stoffübergangs*, Diss. ETH Nr. 3119, Zürich 1960.
- 4 C. S. Lin, E. B. Denton, H. S. Gaskill und G. L. Putnam, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 2136–43.
- 5 C. R. Wilke, C. W. Tobias und M. Eisenberg, *Chem. Eng. Progr.* 49 (1953) 663–74.
- 6 R. Dobry und R. K. Finn, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 1540–3.
- 7 G. Schütz, *Die Messung lokaler Stoffübergangszahlen mit einer elektrochemischen Methode*, Diss. ETH Nr. 3646, Zürich 1965, und *Int. J. Heat and Mass Transfer* 7 (1964) 1077–82 und 6 (1963) 873–9.
- 8 E. Weder, *Messung des Stoffübergangs von einer Flüssigkeit an eine feste Oberfläche mittels einer elektrochemischen Methode*, Diss. ETH Nr. 4075, Zürich 1967, und *Wärme u. Stoffübertragung* 1 (1968) 10–14.
- 9 H. Bode, *Wärme- und Stoffübergang in der Umgebung wachsender Dampfblasen*, Diss. ETH Nr. 4752, Zürich 1971, und *Wärme- u. Stoffübertragung* 5 (1972) 134–40.

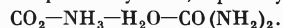
Teil 1

Versuchsanlage zur Bestimmung von Phasengleichgewichten, insbesondere des Systems $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$

Von K. Rathgeb* und A. Buck**

Summary

The construction of a static equilibrium apparatus is presented, which permits the determination of gas-liquid-equilibria of multi-component systems, especially of the system



Experiments can be made in the temperature range between 20 and 190°C and the pressure range between 1 and 200 bar.

Published and own data permit a preliminary qualitative description of the isobars in the three-dimensional space.

Zusammenfassung

Es wird der Aufbau einer statischen Gleichgewichtsapparatur beschrieben, die gestattet, Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichte von Mehrkomponentensystemen, speziell aber des Systems $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$ zu bestimmen. Das Einsatzgebiet der Apparatur überdeckt für den besonderen Fall den Temperaturbereich von 20 bis 190°C und den Druckbereich von 1 bis 200 bar. Die Apparatur arbeitet bei konstantem Volumen. Eigene und fremde Meßresultate des Systems $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_3\text{-CO(NH}_2)_2$ gestatten eine vorläufige, qualitative Darstellung der Isobaren im dreidimensionalen Raum.

1. Meßprinzip

Die Versuchsanordnung arbeitet nach der statischen Methode, die sich bei mittleren und hohen Totaldrücken bewährt hat⁵. Nach dieser Methode sind für ein gegebenes Gemisch bei bestimmter Temperatur der Druck und die Konzentration der Gas- und Flüssigkeitsphase zu bestimmen. Der Füllungsgrad, hier definiert als Verhältnis von Flüssigkeits- zu Totalvolumen, ist dabei nach Möglichkeit konstant zu halten. Um das Gleichgewicht durch Probeentnahmen nur wenig zu stören, achtete man darauf, die Probemengen im Verhältnis zum zu analysierenden Inhalt möglichst klein zu halten, was im Falle der Gasphase durch Anwendung von gaschromatographischen Methoden sehr gut gelang. Für die flüssige Phase waren die Probeentnahmen auf solche Kleinstmengen zu beschränken, die eine reproduzierbare Analytik gerade noch erlaubten. Die im folgenden mitgeteilten Daten sind bei konstantem Totalvolumen ermittelt worden.

2. Aufbau der Versuchsanlage

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau des druckaufnehmenden Gefäßes (Autoklav) mit den Armaturen sowie das Ölgefäß zur Konstanthaltung der Temperatur. Der aus rostfreiem Stahl hergestellte Autoklav (Inhalt 1000 cm³) steht in einem Ölgefäß und ist mit diesem fest verschraubt. Dieses Gefäß kann mit Hilfe eines Motors um seine Längsachse hin und her gedreht werden, so daß mit einer in den Autoklaven eingebauten Schikane gute Durchmischung erzielt wird.

Zur Messung und Regulierung der Temperatur im Autoklaven taucht ein durch ein rostfreies Kapillarröhrchen geschütztes Thermoelement in die flüssige Phase ein.

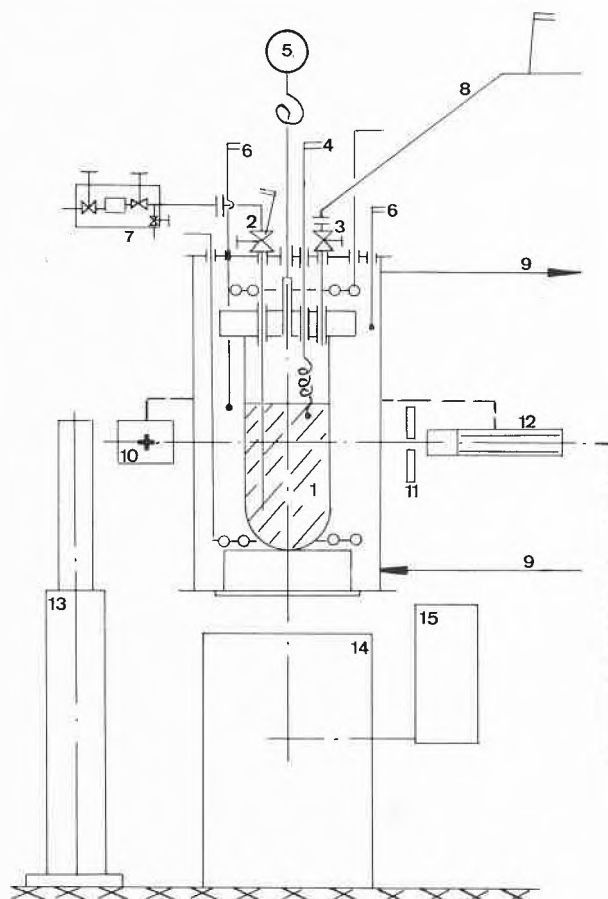


Abb. 1. Druckaufnehmendes Gefäß mit den Meßanschlüssen

1: Hochdruckgefäß, 2: Ventil (flüssige Phase), 3: Ventil (Gasphase), 4: Thermoelement (Reaktionsraum), 5: Präzisionsmanometer, 6: Thermoelement (Heizbad), 7: Flüssigkeitsprobenaufnehmer, 8: Gaskapillare zum GC, 9: Leitungen für Heizbad, 10: radioaktive Quelle, 11: Bleioptik, 12: Detektor, 13: hydraulischer Kolben (Bewegung von 10, 11, 12), 14: Tisch, 15: Motor, Getriebe zur Bewegung des Hochdruckgefäßes um die Längsachse

* Dr. K. Rathgeb, früherer wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH Zürich. Jetzige Anschrift: Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, CH-7013 Domat/Ems

** Professor A. Buck, a.o. Professor, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH Zürich

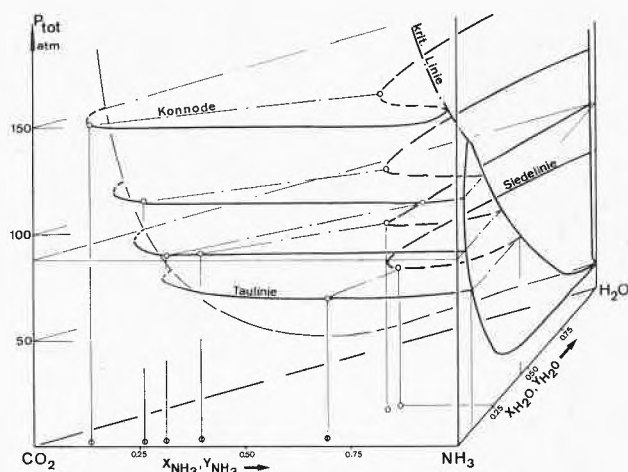


Abb. 2. Totaldruck in Funktion der Gasphasenzusammensetzung bei der Temperatur von 160°C. Die Zusammensetzungspunkte der Siedelinien entstehen durch Projektion der Punkte im 4-Stoff-System auf die Ebene der 3 Stoffe CO_2 , NH_3 und H_2O

Die Gleichgewichtsdruckmessung erfolgt mit einem Präzisionsmanometer, dessen Membranfühler durch den Autoklavendeckel hindurch mit dem Gasraum in Kontakt steht.

Die Entnahme der Gas- und Flüssigkeitsproben geschieht durch Kapillarröhrchen (Abmessungen 4×1 mm), die an beheizten Ventilen mit einem minimalen Totraumvolumen angeschlossen sind. Hierauf gelangt die Flüssigkeitsprobe in einen ebenfalls beheizbaren, druckfesten Aufnehmer, der direkt an das Ventil mit einer lösbaren Verbindung montiert ist.

Die Gasprobe wird über eine beheizbare Kapillare in einen neu entwickelten Gasdosierkopf (vgl. ⁴) geführt, von hier gelangt das Gas in einen Gaschromatographen. Zur Bestimmung der Lage des Flüssigkeitsspiegels diente eine auf Radioaktivität beruhende Niveaumeßeinrich-

tung. Auf einem Stahlträger einstellbar montiert, befindet sich die radioaktive Quelle, ferner die Blei-Optik und der Empfänger. Ein hydraulischer Kolben bewegt das Ganze in Richtung der Längsachse des Autoklaven. Da der Dichteunterschied zwischen der Gas- und Flüssigphase groß ist, läßt sich die Niveauhöhe sehr genau bestimmen. Nähere Einzelheiten über die radioaktive Niveaumessung sowie über die konstruktive Gestaltung der einzelnen Bauteile sind der Arbeit ⁴ zu entnehmen.

3. Meßergebnisse

Die oben beschriebene Versuchsapparatur wurde zur Ausmessung des dreivarianten Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes im System CO_2 - NH_3 - H_2O - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ entwickelt. Abb. 2 zeigt bei einer Temperatur von 160°C in räumlicher Darstellung den Totaldruck in Funktion der Gasphasenzusammensetzung (in Molanteilen). Die Daten der Zweistoffgemische wurden der Literatur entnommen ^{6, 7, 8}. Für die ausführlichen Meßergebnisse sei auf die Arbeiten ^{3, 4} verwiesen.

Literaturverzeichnis

- 1 A. Buck, Thermisches Gleichgewicht eines chemisch reagierenden Gasgemisches, *Chem. Rdsch.* 27 (1974) 12, 3-5.
- 2 R. Köpsel, *Ausgewählte rechnerische Methoden der Verfahrenstechnik*, Akademie-Verlag, Berlin 1974.
- 3 A. Buck und K. Rathgeb, Gleichgewicht des Systems CO_2 - NH_3 - H_2O -Harnstoff im Gebiet kleiner Wassergehalte, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1, 81-9.
- 4 K. Rathgeb, Untersuchung des Gas-Flüssigkeitsgleichgewichtes CO_2 - NH_3 - H_2O -Urea, Diss. ETH Nr. 4971, Zürich 1973.
- 5 E. Hala, J. Pick, V. Fried und O. Vilim, *Vapor-liquid Equilibrium*, Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Toronto/Sydney/Paris/Braunschweig 1967.
- 6 S. M. Lemkowitz, J. Zuidam und P. J. Van den Berg, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 22 (1972) 727.
- 7 D. S. Tsiklis und L. R. Linshits, *Russ. J. Phys. Chem.* 39 (1965) 1590.
- 8 S. Takenouchi und G. C. Kennedy, *Amer. J. Sci.* 262 (1964) 1058.



Teil 2

Zusammensetzung und Dichte der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase

Von W. Durisch*
und A. Buck**

W. Durisch

Summary

An experimental method for the determination of the composition and density of the coexisting phases in the vapour-liquid carbon dioxide/ammonia/water equilibrium system at high pressure and temperature is presented. Apart from the elemental analysis of the vapour phase, which required a specially developed sampling procedure, the chemical analyses were carried out by ordinary analytical methods. For the measurement of the vapour phase density, a high pressure high temperature gas pycnometer from a high alloy stainless steel was used. Results, including the concentration of urea in the vapour phase and of ammonium carbamate in the liquid phase are given for a charge density of 0.53 g/cm³, at a temperature of 170°C, and initial NH_3 : CO_2 and H_2O : CO_2 molar ratios of 2 and 0, resp.

* Dipl. Masch.-Ing. W. Durisch, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich

** Professor A. Buck, a.o. Professor am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich

1. Einleitung

Seit Bosaroffs Entdeckung der Harnstoffsynthese aus Kohlendioxid und Ammoniak gemäß Gleichung (1)



Kohlen- Ammoniak Ammonium- Harnstoff Wasser
dioxid carbaminat

im Jahre 1868¹ sind über 500 Arbeiten und seit 1965 bis heute schätzungsweise 600 Patentanmeldungen im Zusammenhang mit der genannten Synthese und der großtechnischen Herstellung des Harnstoffes veröffentlicht worden. Die anhaltende Flut von Publikationen beweist, daß Harnstoff (engl.: urea) ein sehr begehrtes Produkt ist. Sie zeigt aber auch, daß die Forschung auf diesem Gebiet noch keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden kann. Es fehlen unter anderem immer noch wesentliche Angaben über die Zusammensetzung der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase, obwohl diese zur Durchrechnung der Stoff- und Energiebilanzen und damit zur wirtschaftlichen Auslegung von Harnstoffanlagen unentbehrlich sind. Insbesondere sind bis heute keine Methoden zur quantitativen Ermittlung des Ammoniumcarbaminat-Gehaltes in der Harnstoffschmelze (im folgenden auch als flüssige Phase bezeichnet) und des Harnstoffgehaltes in der Gasphase bekanntgeworden. Kawasumi², der als erster umfassendere Angaben über die Zusammensetzung der beiden Phasen machte, nahm an, daß die Gasphase nur die Komponenten CO₂, NH₃ und H₂O enthalte; und über die Bestimmung des Ammoniumcarbaminat-Gehaltes in der Harnstoffschmelze schrieb er 1952: "It is impossible to measure the amount of ammonium carbamate distinguished from unconverted ammonia or carbon dioxide, although much of ammonium carbamate must exist in the liquid phase." Über die Existenz von Harnstoff in der mit der Harnstoffschmelze koexistierenden Gasphase sind in der Literatur nur Vermutungen geäußert^{3,4}, aber keine experimentellen Untersuchungen beschrieben worden. Am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik ist es nun gelungen, den Harnstoff in der Gasphase qualitativ einwandfrei nachzuweisen. Ferner wird ein Weg zur quantitativen Ermittlung des Ammoniumcarbaminat-Gehaltes in der Harnstoffschmelze und des Harnstoffgehaltes in der Gasphase gefunden. In der vorliegenden Arbeit soll nun dieser Weg beschrieben werden.

2. Problembeschreibung

Die Abb.1 zeigt schematisch das zu untersuchende Gleichgewichtssystem. In einem Hochdruckbehälter vom Volumen *V*, in dem sich der Gleichgewichtsdruck *p* ($80 < [p]/\text{bar} < 200$) und die Gleichgewichtstemperatur ϑ ($150 < [\vartheta]/\text{C} < 200$) eingestellt haben, befinden sich die Harnstoffschmelze und die Gasphase. Das Volumen der Gasphase sei mit *V''*, ihre Dichte mit ρ'' und die Molzahlen der in ihr enthaltenen Stoffe mit *n*₁^{''} für CO₂, *n*₂^{''} für NH₃, *n*₃^{''} für H₂O und *n*₄^{''} für CO(NH₂)₂ bezeichnet.

Die entsprechenden Molanteile seien sinngemäß mit *y*₁, *y*₂, *y*₃ bzw. *y*₄ bezeichnet. Die Konzentration des Ammoniumcarbaminates in der Gasphase wird in dieser Arbeit als vernachlässigbar klein angenommen. Der Salzartige Charakter dieses vergleichsweise großen Moleküls und der – wie sich in Abschnitt 7 noch zeigen wird – relativ kleine Molanteil des Ammoniumcarbaminates in der flüssigen Phase rechtfertigen diese Annahme. Für das chemische Gleichgewicht in der Gasphase vereinfacht sich damit Gleichung (1) zu $\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. In der flüssigen Phase haben sich die beiden chemischen Gleichgewichte gemäß Gleichung (1) eingestellt. Allfällige Nebenreaktionen werden im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt. Die Bezeichnung der Molzahlen und der Molanteile der in der flüssigen Phase enthaltenen Stoffe und der Flüssigkeitsdichte ist in Abb.1 ersichtlich. Das Problem besteht nun darin, die *y*_{*i*} *i* = 1 bis 4 und die *x*_{*j*} *j* = 1 bis 5 durch Experimente quantitativ zu ermitteln. Diese Experimente sind für vorgegebene Einfüllmengen an Ausgangsstoffen unter dem bei vorgegebenen Temperaturen eingetretenen Gleichgewichtsdruck durchzuführen.

3. Zusammensetzung der Gasphase

Sei in einer Gasprobe das Verhältnis von Kohlenstoff- zu Stickstoffatomen mit *c*, das von Wasserstoff- zu Stickstoffatomen mit *h* und das von Kohlendioxid- zu Ammoniakmolekülen mit *v* bezeichnet, so läßt sich zeigen, daß die Molanteile *y*_{*i*} aus diesen Verhältniszahlen wie folgt berechnet werden können:

$$y_1 = v(2c - 1)/N, \quad (2)$$

$$y_2 = (2c - 1)/N, \quad (3)$$

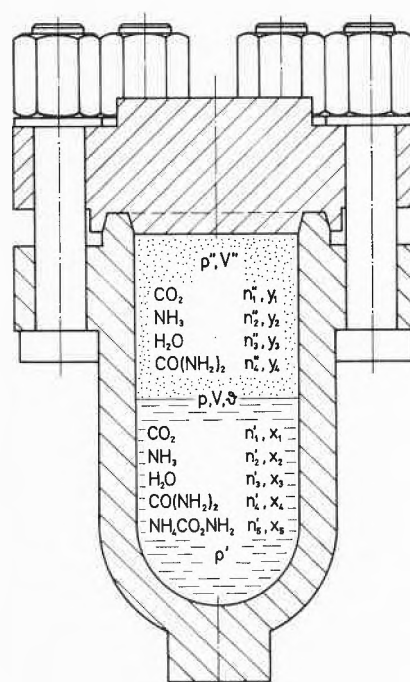


Abb.1 Gleichgewichtssystem

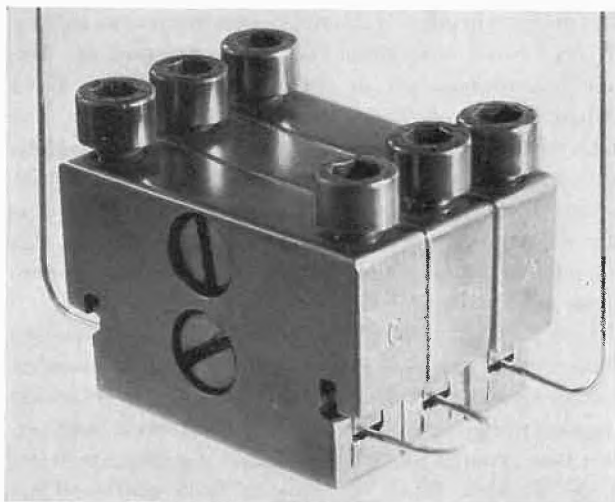


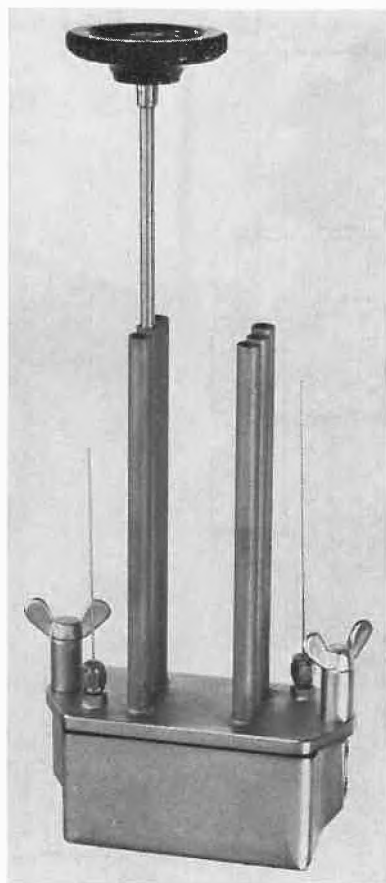
Abb. 2. Quetschvorrichtung

$$y_3 = [(h-3)(v-1/2) + v - c] / N, \quad (4)$$

$$y_4 = (v - c) / N, \quad (5)$$

$$\text{wobei } N = (h-1)(v-c) + (h+2v-1)(c-1/2).$$

Die Verhältniszahlen c und h wurden elementaranalytisch mittels eines CHN-Analyzers von Carlo Erba (Mod. 1104) bestimmt. Die Vorteile dieser Analysenmethode sind:

Abb. 3
Gasprobennehmer

- kein Einwiegen der Probe notwendig,
- geringe Probenmasse (0,5 bis 2 mg) und damit vernachlässigbar kleine Störung des Gleichgewichtsystems bei der Probennahme,
- chemische Veränderungen innerhalb der Probe beeinflussen das Analyseergebnis nicht,
- große Genauigkeit der Analyseergebnisse.

Zur isothermen Entnahme von Gasproben aus dem Hochdruckautoklaven wurde eine dem CHN-Analyzer angepaßte Probennahmetechnik mittels Silber-Kapillarrohren entwickelt. Abb. 2 zeigt die dazu konstruierte Quetschvorrichtung, Abb. 3 das Gehäuse, in das sie zur Probennahme eingebaut wird. Eine ausführlichere Beschreibung dieses neuartigen Gasprobennehmers, der sich bereits sehr gut bewährt hat, wird in der in Bearbeitung befindlichen Dissertation zu finden sein. Die Bestimmung der Verhältniszahl v erfolgte unter Zuhilfenahme maßanalytischer und gravimetrischer Analysemethoden, ähnlich wie dies von Kawasumi² durchgeführt und beschrieben wurde.

4. Die Gasdichte ρ'' und das Gasvolumen V''

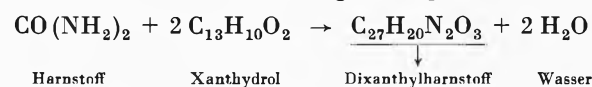
Um die in Abschnitt 6 aufgestellten Bilanzgleichungen zur Berechnung chemisch-analytisch nur sehr schwierig erfassbarer Flüssigkeitskonzentrationen, wie z. B. die des Ammoniumcarbaminates (5 S. 23, 7 S. 20), heranziehen zu können, ist die Kenntnis der Molzahlen n_i'' notwendig. Sind ρ'' und V'' bekannt, so ergibt sich mittels der aus den Gleichungen (2) bis (5) berechneten Molanteile y_i :

$$n_i'' = y_i \rho'' V'' / \sum_{n=1}^4 y_n M_n \quad i = 1 \text{ bis } 4. \quad (6)$$

Dabei bedeutet M_n die Molmasse des n -ten Stoffes in der Gasphase. Die experimentelle Bestimmung der Gasdichte ρ'' wird durch eine vom Verfasser entwickelte, auf dem Pyknometer-Prinzip beruhende, thermostatisierbare Hochdruck-Dichtemeßeinrichtung ermöglicht (Abb. 4). Die zur Überprüfung dieser Meßeinrichtung benötigten sehr genauen Dichten von komprimiertem Stickstoff wurden in⁶ berechnet. Die Messung des Gasvolumens V'' kann mit einer radioaktiven Niveaumeßanlage^{7,8} oder, wie es für diese Arbeit der Fall war, nach dem von Kawasumi² beschriebenen Verfahren – in etwas abgeänderter Form – durchgeführt werden.

5. Analyse des Harnstoffes und des Ammoniaks in der flüssigen Phase

Die quantitative chemische Analyse des sich in der flüssigen Phase befindenden Harnstoffes erfolgte gravimetrisch durch Ausfällen des Harnstoffes als Dixanthylharnstoff nach der Reaktionsgleichung



Diese relativ einfache und zuverlässige Methode wird erstmals von Fosse⁹ ausführlich beschrieben, dem diese

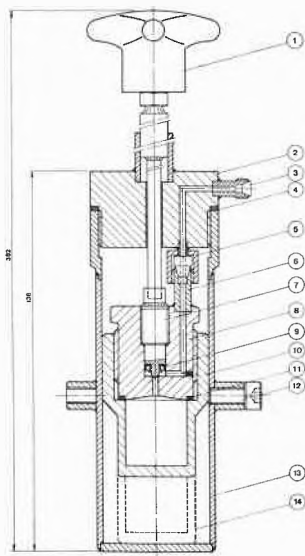


Abb. 4. Thermostatisierbares Hochdruck-Gaspyknometer

- 1: Sechskantschlüssel mit Kunststoffgriff
- 2: Abschluß des Pyknometergehäuses
- 3: Verschraubungskörper
- 4: Vitondichtung
- 5, 6: Druckringverschraubung
- 7: Ventilspindel des Pyknometerventils
- 8: Pyknometerabschluß
- 9: Teflondichtung
- 10: Pyknometergefäß 10 cm³
- 11: Aluminiumdichtung
- 12: Innensechskant-Schraube
- 13: Pyknometergehäuse
- 14: Pyknometergefäß 20 cm³

Ausfällungsreaktion schon 1907 bekannt war. Als Ergebnis liefert diese Analyse die Molzahl n'_4 . Die chemische Analyse des freien und als Ammoniumion im Ammoniumcarbaminat gebundenen Ammoniaks wurde mittels des Neßlerschen Reagenzes durchgeführt. Sie liefert die Molzahl A in der Gleichung

$$n'_2 + n'_5 = A \tag{7}$$

Zur Entnahme der für die beiden Analysen erforderlichen Proben diente eine speziell für diesen Zweck konstruierte Probenahmeeinrichtung, im wesentlichen bestehend aus einem flexiblen Hochdruck-Doppelrohr-Wärmeaustauscher, einem beheizten Hochdruckventil und einem Gummiballon.

6. Die Elementbilanzen

Der Massenerhaltungssatz für ein materiell geschlossenes, chemisch reagierendes System formuliert man zweckmäßigerweise in Form von Elementbilanzen. Es läßt sich zeigen, daß von den vier für das betrachtete Gleichgewichtssystem möglichen Elementbilanzen nur drei linear unabhängig sind. Diese drei Bilanzen und Gleichung (7) ermöglichen es nun, die vier noch unbekannt Molzahlen n'_1 , n'_2 , n'_3 , und n'_5 zu berechnen. Sei mit N_1 , N_2 bzw. N_3 die Molzahl Kohlenstoff, Wasserstoff bzw. Stickstoff, die anfänglich in Form von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O und NH_3 in den Hochdruckbehälter eingefüllt wurde, bezeichnet, so lautet die C-, H- bzw. N-Bilanz:

$$n'_1 + n'_5 = N_1 - n'_4 - n''_1 - n''_4 \tag{8}$$

$$3n'_2 + 2n'_3 + 6n'_5 = N_2 - 4n'_4 - 3n''_2 - 2n''_3 - 4n''_4 \tag{9}$$

$$n'_2 + 2n'_5 = N_3 - 2n'_4 - n''_2 - 2n''_4 \tag{10}$$

Mit der Abkürzung C , H bzw. N für die rechte Seite der Gleichungen (8), (9) bzw. (10) ergibt sich als Lösung des Gleichungssystems (7) bis (10) für die Unbekannten n'_1 , n'_2 , n'_3 und n'_5 :

$$n'_1 = C + A - N \tag{11}$$

$$n'_2 = 2A - N \tag{12}$$

$$n'_3 = (H - 3N)/2 \tag{13}$$

$$n'_5 = N - A \tag{14}$$

Mit der in Abschnitt 5 chemisch-analytisch bestimmten Molzahl n'_4 können nun die Molanteile x_j in der flüssigen Phase berechnet werden:

$$x_j = n'_j / \sum_{n=1}^5 n'_n \quad j = 1 \text{ bis } 5 \tag{15}$$

7. Numerisches Beispiel

In den Hochdruckbehälter vom Volumen $V = 1223,6 \text{ cm}^3$ wurde in Form von Harnstoff und Wasser $N_1 = 8,307 \text{ mol}$ Kohlenstoff, $N_2 = 49,84 \text{ mol}$ Wasserstoff und $N_3 = 16,61 \text{ mol}$ Stickstoff eingefüllt. Für eine vorgegebene Temperatur von 170°C stellte sich ein Gleichgewichtsdruck von $P = 111,2 \text{ bar}$ ein, und die chemischen Analysen der Gasphase ergaben: $c = 1,5022$, $h = 3,010$ und $v = 1,550$. Die Gleichungen (2) bis (5) liefern die in Tabelle 1 angegebene, in Mol- und Gewichtsprozenten ausgedrückte Zusammensetzung der Gasphase.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Gasphase bei einer Temperatur von 170°C , einer Beladungsdichte (Definition siehe ^{7,8}) von $0,53 \text{ g/cm}^3$ und den Anfangsmolverhältnissen $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ bzw. $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ von 2 bzw. 0

Stoff	Molanteile in %	Gewichtsanteile in %
CO_2	$y_1 = 59,6$	$w''_1 = 78,3$
NH_3	$y_2 = 38,4$	$w''_2 = 19,5$
H_2O	$y_3 = 1,1$	$w''_3 = 0,6$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$y_4 = 0,9$	$w''_4 = 1,6$

Die Messung der Gasdichte und des Gasvolumens ergab $\rho'' = 0,125 \text{ g/cm}^3$ und $V'' = 703 \text{ cm}^3$. Die chemische Analyse des Harnstoffes und die des freien und als Ammoniumion im Ammoniumcarbaminat gebundenen Ammoniaks lieferten die Molzahlen $n'_4 = 3,673 \text{ mol}$ und $A = 6,761 \text{ mol}$ in der flüssigen Phase. Die Gleichungen (6) bis (10) und (15) und die in Tabelle 1 enthaltenen Molanteile y_i ergeben nun die Zusammensetzung der Harnstoffschmelze, wie sie in Tabelle 2 in Mol- und Gewichtsprozenten angegeben ist.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Harnstoffschmelze (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 1)

Stoff	Molanteile in %	Gewichtsanteile in %
CO_2	$x_1 = 10,2$	$w'_1 = 12,6$
NH_3	$x_2 = 33,8$	$w'_2 = 16,1$
H_2O	$x_3 = 23,4$	$w'_3 = 11,8$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$x_4 = 23,4$	$w'_4 = 39,4$
$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$	$x_5 = 9,2$	$w'_5 = 20,1$

Die Dichte ρ' der Harnstoffschmelze, bei den unter Tabelle 1 angegebenen Versuchsbedingungen, berechnet sich nach der folgenden Gleichung (16) zu $\rho' = 1,077 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho' = \left(\sum_{m=1}^5 n'_m M_m \right) / (V - V'') \quad (16)$$

Dabei bedeutet M_m die Molmasse des m -ten Stoffes in der Harnstoffschmelze.

8. Schlußbemerkungen

Der in dieser Arbeit dargelegte Weg zur Ermittlung der Zusammensetzung und Dichte der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase erscheint recht einfach. Die dazu notwendigen Experimente bereiten jedoch beachtliche Schwierigkeiten. Diese Schwierigkeiten werden vor allem durch die hohe Temperatur und den hohen Druck, bei dem das in Abb. 1 dargestellte Gleichgewichtssystem untersucht wird, und die bekannte, starke Korrosivität der Harnstoffschmelze verursacht. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind: die Erkenntnis, daß Harnstoff auch in der Gasphase gebildet werden kann; sodann die – meines Wissens erstmalige – quantitative Angabe des Ammoniumcarbaminat-Gehaltes in der Harnstoffschmelze und des Harnstoffgehaltes in der mit ihr koexistierenden Gasphase. Beachtenswert ist ferner der im Vergleich zu Kawasumi² und Rathgeb^{7,8} wesentlich kleinere Wassergehalt in der Gasphase und der molanteilmäßig relativ geringe Ammoniumcarbaminat-Gehalt in der Harnstoffschmelze.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden zur Ermittlung der Dichte ρ'' und der Zusammensetzung der Gasphase können auch bei kontinuierlich arbeitenden Versuchs- oder Großanlagen zur Herstellung von Harnstoff angewendet werden. Enthält die Gasphase keinen Harnstoff, so folgt aus Gleichung (5) mit $y_4 = 0$, daß $v = c$ ist. Für diesen Fall ist also die Zusammensetzung der Gasphase allein durch die Elementaranalyse bestimmbar. Auch die Zusammensetzung der in kontinuierlich arbeitenden Harnstoffreaktoren anfallenden Harnstoffschmelzen kann nach der hier angegebenen Methode ermittelt werden. In den Gleichungen (8) bis (10) sind dann die n''_i $i = 1$ bis 4 Null zu setzen und die Molzahlen N_1 , N_2 bzw. N_3 in der zur Bestimmung der Molzahlen A und n'_4 genommenen Flüssigkeitsprobe durch quantitative CHN-Elementaranalyse zu ermitteln.

An dieser Stelle möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Professor A. Buck für die vielen wertvollen Ratschläge und Hinweise, der Inventa AG für Forschung und Patentverwertung (CH-7013 Domat/Ems) für die großzügige finanzielle Unterstützung, dem Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich für den

Arbeitsplatz, Versuchseinrichtungen, Meßgeräte und die Mitfinanzierung, dem Institutsmechaniker, Herrn W. Hafn, für die Hilfe beim Aufbau der völlig neu konzipierten, statischen Hochdruck-Phasengleichgewichtsapparatur sowie allen übrigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Symbolverzeichnis

ϑ	Gleichgewichtstemperatur	[°C]
p	Gleichgewichtsdruck	[bar]
V	Volumen des Hochdruckbehälters	[cm ³]
V''	Volumen der Gasphase	[cm ³]
ρ''	Dichte der Gasphase	[g/cm ³]
ρ''	Dichte der flüssigen Phase	[g/cm ³]
n''_i	Molzahl des i -ten Stoffes in der Gasphase	[mol]
y_i	Molanteil des i -ten Stoffes in der Gasphase	[-]
w''_i	Gewichtsanteil des i -ten Stoffes in der Gasphase	[-]
n'_j	Molzahl des j -ten Stoffes in der flüssigen Phase	[mol]
x_j	Molanteil des j -ten Stoffes in der flüssigen Phase	[-]
w'_j	Gewichtsanteil des j -ten Stoffes in der flüssigen Phase	[-]
c	Kohlenstoffzahl in der Gasphase	[-]
h	Wasserstoffzahl in der Gasphase	[-]
v	Verhältniszahl von Kohlendioxid zu Ammoniak in der Gasphase	[-]
M_n, M_m	Molmassen des n -ten bzw. m -ten Stoffes in der gasförmigen bzw. flüssigen Phase	[g/mol]
A	Molzahl des freien und gebundenen Ammoniaks in der flüssigen Phase	[mol]
N_1, N_2, N_3	Molzahlen des eingefüllten Kohlenstoffes, Wasserstoffes bzw. Stickstoffes	[mol]

Literaturverzeichnis

1. A. Basaroff, *Direkte Darstellung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak*, Diss. Germ. 5511, Universität Leipzig, 1868, 15 S.
2. S. Kawasumi, *Equilibrium of the CO₂-NH₃-Urea-H₂O System under High Temperature and Pressure. II. Liquid-Vapor Equilibrium in the Loading Mole Ratio of 2 NH₃ to CO₂*, *Bull. Chem. Soc. Japan* 25 (1952) 4, 227-38.
3. R. Kiyama und S. Minomura, *Reaction between ammonia and carbon dioxide under high pressure*, *Rev. Phys. Chem. Japan* 21 (1951) 1-8.
4. S. M. Lemkowitz, J. Zuidam und P. J. Van den Berg, *Phase Behaviour in the Ammonia-Carbon Dioxide System at and above Urea Synthesis Conditions*, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 22 (1972) 727-37.
5. U. R. Wenger, *Reaktions- und verfahrenstechnische Studie über die Harnstoffsynthese*, Diss. ETH Nr. 3958, Zürich 1968, 128 S.
6. W. Durisch, *Berechnung der Dichte von Stickstoff*, *Computer-Anwendungen 1974*, herausgegeben vom Rechenzentrum der ETH Zürich, S. 44-5.
7. K. Rathgeb, *Untersuchung des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes CO₂-NH₃-H₂O-Urea*, Diss. ETH Nr. 4971, Zürich 1973, 188 S.
8. A. Buck und K. Rathgeb, *Gleichgewicht des Systems CO₂-NH₃-H₂O-Harnstoff im Gebiet kleiner Wassergehalte*, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1, 81-9.
9. R. Fosse, *Origine et distribution de l'urée dans la nature. Application de nouvelles méthodes d'analyse de l'urée basées sur l'emploi du xanthidrol*, *Ann. Inst. Pasteur* 30 (1916) 525-92.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigstenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Herstellung von > 99,9997 % ³⁸Argon für die ⁴⁰K-⁴⁰Ar-Geochronologie *

Summary

For the conventional ⁴⁰K-⁴⁰Ar-dating method a very pure ³⁸Ar-spike is used as an internal standard for the mass spectrometric determination of the radiogenic ⁴⁰Ar content of the sample. By means of a 54 m long thermal diffusion column and a carrier gas of ³⁷Cl enriched HCl ³⁸Ar has been produced with < 10⁻⁵ % ³⁸Ar and < 3 · 10⁻⁴ % ⁴⁰Ar. The chemical purity is > 99,99 % Argon. Spike corrections will no longer be necessary with this preparation and younger rocks can be dated which is essential for geologic problems of the Alps and contemporary mountain systems.

Bei der Kalium-Argon Gesteinsaltersbestimmung wird das aus ⁴⁰K gebildete und im festen Material zurückbehaltene radiogene ⁴⁰Ar zum vorhandenen ⁴⁰K in Beziehung gesetzt:

$$t = \lambda^{-1} \ln [1 + (\lambda/\lambda_{Ar})(^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K})]$$

wobei λ totale Zerfallskonstante des ⁴⁰K, λ_{Ar} Teilzerfall durch K-Einfang oder Positronemission.

Zur Messung beider Isotopenhäufigkeiten hat sich die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsmethode durchgesetzt. Für ⁴⁰Ar ergibt eine vor der Argonextraktion zur Probe gefügte bekannte Menge ³⁸Ar das interne Eichsignal, für Kalium ein an ⁴⁰K angereicherter Zusatz vor dem Mineralaufschluß. Bei jungen (~20 Mio. Jahre) oder an Kalium armen Proben beträgt die extrahierte Argonmenge oft weniger als 10⁻⁶ ml STP. In diesem Fall ist es schwierig, die Kontamination der Probe mit atmosphärischem ⁴⁰Ar vollständig zu beseitigen, so daß aus der Anwesenheit von ³⁶Ar – ein eindeutiges Kriterium für Kontamination – eine Korrektur für nichtradiogenes ⁴⁰Ar ermittelt werden muß. Die massenspektrometrische Bestimmung der ⁴⁰Ar/³⁶Ar- und ⁴⁰Ar/³⁸Ar-Verhältnisse mit dem im atmosphärischen Argon bekannten ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis erlaubt dann, die gesuchte radiogene ⁴⁰Ar-Produktion zu gewinnen. Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Methode ist ein an ⁴⁰Ar und besonders an ³⁶Ar möglichst vollständig abgereichertes ³⁸Ar hoher chemischer Reinheit.

Die vor zwanzig Jahren mit K. Clusius erstmals hergestellten hochprozentigen ³⁸Ar-Proben¹ waren 1973 erschöpft, so daß über 200 Geochronologie-Laboratorien damit konfrontiert waren, eine der nützlichsten Altersbestimmungsmethoden verlassen oder ganz auf die neuere ⁴⁰Ar/³⁹Ar-Methode umstellen zu müssen. Bei dieser wird die Probe in einem Hochflußreaktor mit schnellen Neutronen aktiviert, wodurch mit ³⁹K (*n, p*) ³⁹Ar

eine der K-Menge (und damit der ⁴⁰K-Menge) proportionale ³⁹Ar-Ausbeute entsteht. Mit Hilfe geeigneter Neutronen-Monitoren und massenspektrometrischen Messungen des ⁴⁰Ar/³⁹Ar-Verhältnisses läßt sich direkt das ⁴⁰Ar/⁴⁰K-Verhältnis angeben, das in die anfangs erwähnte Gleichung eingesetzt wird. Diese Methode ist jedoch wesentlich teurer und umständlicher als die konventionelle und erfordert die Aufarbeitung hoch radioaktiver Proben und zusätzliche Radioaktivitätsmessungen. Auf Veranlassung der interessierten Geochronologen wurde daher eine Thermodiffusions (TD)-Anlage aufgestellt. Seit Ende 1974 kann damit wieder ³⁸Ar mit den erforderlichen Eigenschaften zur Verfügung gestellt werden. Das Vorgehen für die ³⁸Ar-Aufarbeitung wurde anhand einer Computer-Simulation des Trennprozesses gewählt und unterscheidet sich in Einzelheiten vom früheren¹, was hier kurz beschrieben sei:

1. TD-Anlage: 18 in Serie geschaltete Glasrohre; Länge je 300 cm; mittlerer Rohrradius 0,455 cm; Drahtradius (30 % Ir, 70 % Pt) 0,02 cm; Drahtzentrierung in Abständen von 20 cm durch punktgeschweißte Pt-Draht-Spirale; Temperatur des Drahts 973 K, des Rohrs 288 K; Gastransport zwischen den Rohren durch zwei an den Enden angebrachte Gasschaukeln mit Luftkühlern, welche praktisch übereinstimmende Aufheiz/Abkühlkurven ergeben, so daß keine Druckschwankungen auftreten; Schaukelperiode 10 min; Verschiebungsvolumen 25 ml bei Apparaturdruck und Raumtemperatur (doppeltes Verbindungsrohrvolumen); Gasentnahmemöglichkeit zwischen jedem Rohrpaar und an den Enden; Sicherheitsvorrichtungen gegen Kühlwasserausfall; Stromspeisung aus magnetischen Spannungsgleichhaltern.
2. Als Hilfsgas wird ein H³⁵Cl/H³⁷Cl-Gemisch beim Druck von 540 Torr verwendet. Die früher¹ eingesetzte komplizierte Mischung aus D³⁵Cl/D³⁷Cl/H³⁵Cl/H³⁷Cl erweist sich nach den inzwischen bekannt gewordenen TD-Faktoren von ⁴⁰Ar/H³⁵Cl, H³⁷Cl, D³⁵Cl, D³⁷Cl- und H³⁵Cl/H³⁷Cl, D³⁵Cl/D³⁷Cl-Gemischen^{2,3} als unnötig oder nachteilig⁴. ³⁸Ar reichert sich in diesem Hilfsgas ungefähr beim H³⁵Cl/H³⁷Cl-Verhältnis 3, also in der Nähe des natürlichen Chlorisotopenverhältnisses an, während ⁴⁰Ar und ³⁶Ar an die Enden der Anlage transportiert werden. Dieses Verhältnis wird durch vorgängige Chlorisotopenreinigung zwischen Rohr 8 und 9 (vom unteren Ende numeriert) einge-

* Eingegangen am 29. August 1975.

stellt, so daß zur ^{36}Ar -Abreicherung etwa 15 zur ^{40}Ar -Abreicherung etwa 12 charakteristische Trennlängen (zu etwa 200 cm) zur Verfügung stehen. Am «schweren Ende» wurde in drei Monaten $\text{H}^{37}\text{Cl} \geq 99\%$, am «leichten Ende» $\text{H}^{35}\text{Cl} \geq 99,9\%$ gemessen (nach Umwandlung von HCl in CH_3Cl mit Dimethylsulfat).

3. In diesem System erreichte eine am leichten Ende eingespiesene Probe von 15 ml STP 97,89% ^{38}Ar , 0,92% ^{36}Ar , 1,19% ^{40}Ar in einem Monat in den Röhren 6 bis 10 eine hohe Reinheit: Es konnten weder ^{40}Ar noch ^{36}Ar massenspektrometrisch (Atlas-Varian CH-4 und GD 150) nachgewiesen werden. Durch eine statische Messung mit Kompensation des Untergrunds konnte für das $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis als untere Grenze $> 10^7$, für $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ wegen eines größeren Untergrunds nur $> 3 \cdot 10^5$ festgestellt werden. Daraus folgt eine Isotopenreinheit des ^{38}Ar von $> 99,9997\%$ (gegenüber der natürlichen Häufigkeit von 0,063% im Argon ein Trennfaktor von $> 5 \cdot 10^8$).
4. Das von HCl durch eine Kühlfalle bei -196°C abgetrennte ^{38}Ar wird anschließend zuerst bei 600°C , dann bei 400°C (H_2 -Spuren) einem frischen Ca-Spiegel als Getter ausgesetzt und in einer zuvor bei 400°C auf $< 10^{-7}$ Torr evakuierten hahnenfreien Ultrahochvakuumanlage gehandhabt, worin die Abfüllung von Glasampullen mit etwa 0,1 ml STP ^{38}Ar erfolgt. In keinem Fall wird bei der Ca-Getterung ein Druckabfall beobachtet (obwohl dieser Getter O_2 , N_2 , HCl , H_2O , H_2 rasch aufnimmt). Verunreinigungen aus Luft, Hahnfett usw. verhalten sich mit äußerst kleiner Wahrscheinlichkeit in diesem Hilfsgas-Argon-System so wie ^{38}Ar . Sie wandern sehr rasch an die Enden der Trennanlage (wobei jedoch nur H_2 -Spuren am leichten Ende beobachtet werden). Massenspektrometrisch konnten keine Verunreinigungen, insbesondere auch kein $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ festgestellt werden, woraus als untere Grenze der chemischen Reinheit $> 99,99\%$ Argon folgt.
5. Für die Gewinnung eines genügenden Vorrats an ^{38}Ar wurden anschließend 50 ml STP 95,65% ^{38}Ar , 2,83% ^{36}Ar , 1,52% ^{40}Ar (geliefert aus einer TD-Anlage des Mound Laboratory der Monsanto Research Corpora-

tion, Miamisburg, Ohio) mit dem gleichen Resultat quantitativ aufgearbeitet. Ferner können der Trennanlage wöchentlich 65 ml 99% H^{37}Cl und 198 ml 99,98% H^{35}Cl entnommen werden.

Schlußfolgerung

Mit dem $> 99,9997\%$ igen ^{38}Ar -«spike» sind keine spike-Korrekturen mehr nötig, so daß die Meßgenauigkeit allein vom Geochronologen und seinen Apparaturen abhängt. Insbesondere sollte es damit möglich sein, jüngere Gesteine als bisher datieren zu können. Unter den Isotopentrennverfahren ist für die hier gelöste Aufgabe die Thermodiffusionskolonne die einzig mögliche Methode. Ein Hilfsgas aus an H^{37}Cl angereichertem gewöhnlichem Chlorwasserstoffgas bietet die für eine quantitative ^{38}Ar -Gewinnung günstigsten Eigenschaften.

Dem Schweizerischen Nationalfonds sei für die Unterstützung dieses Projektes gedankt (2.350.73). Herrn Professor H. Labhart, Zürich, danke ich für die Überlassung von 15 ml $\sim 99\%$ ^{38}Ar sowie für zwei Atlas-Varian CH-4 Massenspektrometer. U. Grünwald, P. Gosteli und K. Schindler halfen die TD-Anlage aufzubauen; Herr Grünwald überwachte den Betrieb der Anlage. Cand. phil. nat. L. Wöste bestimmte Argonisotopenverhältnisse und stud. chem. J. Sörensen Chlorisotopenverhältnisse. Vergleichsmessungen machte dankenswerterweise PD Dr. J. Hunziker, Geochronologe. Schließlich möchte ich Frau Prof. E. Jäger, Abteilung für Isotopengeologie des mineralogisch-petrographischen Instituts der Universität Bern, für die Anregung zu dieser Arbeit danken. Sie wies mich auf den Notstand der Geochronologen hin und organisierte die Unterstützung dieses Vorhabens.

Literatur

- 1 K. Clusius, E. Schumacher, H. Hürzeler und H. U. Hostettler, *Z. Naturforsch.* 11a (1956) 709.
- 2 K. Clusius und P. Flubacher, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2323.
- 3 W. Meier, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 405.
- 4 Diese Punkte und die Auswertung des Experiments werden a. a. O. beschrieben.

E. Schumacher

Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie der Universität Bern
Freiestraße 3, 3012 Bern

Der Schweizerische Chemiker-Verband und die Redaktion der *Chimia* beglückwünschen das ETH-Institut für

Verfahrens- und Kältetechnik

zu seinem 25jährigen Bestehen. Die unter der sehr verdankenswerten Führung des jetzigen Leiters des Instituts, Prof. Dr. F. Widmer, entstandene vorliegende Nummer der *Chimia* soll zudem ein Zeichen der Verehrung und Dankbarkeit gegenüber Prof. Dr. Dr. E. h. P. Graßmann sein, der 23 Jahre das Institut leitete und zur heutigen Blüte und Bedeutung förderte.

Wirtschaft

Unsere chemische Industrie könnte wesentliche Strukturänderungen vornehmen

Eine vor kurzem durch Herrn Dr. *Louis von Planta*, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, vorgenommene Beurteilung der Situation Mitte 1975 hat folgendes Bild für die schweizerische chemische Industrie ergeben:

«Alle Daten und Anzeichen bestätigen, daß sich unsere Industrie in einer schwierigen Lage befindet. Bei den verfügbaren Statistiken überwiegen die Minuszeichen bei weitem. Die Umsätze sind gegenüber dem Vorjahr stark gefallen und haben auch jetzt noch eine rückläufige Tendenz. Die Produktion hat um fast 20% abgenommen, wobei der Rückgang von Quartal zu Quartal etwas zunimmt. Die einzelnen Sparten sind davon allerdings unterschiedlich betroffen. Besonders erheblich sind die rezessionsbedingten Einbußen bei den Farbstoffen, den Kunststoffen sowie den Riech- und Aromastoffen. Dagegen konnte bei den Schädlingsbekämpfungsmitteln die Produktion weiter gesteigert werden. Beträchtlich ist auch die Abnahme des schweizerischen Außenhandels mit chemischen Erzeugnissen. Bei den Chemieeinfuhren beträgt der Rückgang in den ersten sieben Monaten 1975 im Vergleich zum Vorjahr 23%. Die Chemieausfuhren haben in den Monaten Januar bis Juli 1975 um 14,4% abgenommen. Diese Einbuße ist fast doppelt so hoch wie jene der schweizerischen Gesamtausfuhren (-7,4%). Im Gegensatz zu den meisten anderen Branchen ist bei der chemischen Industrie ein Beschäftigungseinbruch bis jetzt ausgeblieben. Nur in ganz vereinzelten Fällen waren Firmen gezwungen, aus konjunkturellen Gründen Personal zu entlassen oder Kurzarbeit einzuführen. Vielfach werden allerdings keine Neuanstellungen vorgenommen und Abgänge nicht ersetzt.

Die geschilderte Entwicklung unserer Branche wird hauptsächlich durch den Abbau überhöhter Lager, die Konjunkturschwäche im In- und Ausland sowie den überhöhten Kurs des Schweizer Frankens bestimmt. Lassen Sie mich zu diesen drei Faktoren, deren Zusammentreffen die Schwierigkeiten potenziert, einige Erläuterungen anbringen.

Als Reaktion auf die Versorgungsschwierigkeiten beim Erdöl und seinen Derivaten und auf die damit verbunde-

nen Preissteigerungen entwickelte sich Ende 1973/Anfang 1974 seitens der Abnehmer chemischer Erzeugnisse eine stürmische, wirtschaftlich nicht gerechtfertigte Nachfrage. Aus Sicherheitsüberlegungen und zum Teil wohl auch in der Absicht, weiteren Preiserhöhungen zuvorzukommen, wurden überhöhte Lager angelegt. Diese Lageranhäufungen hatten natürlich zur Folge, daß ein beträchtlicher Teil des Geschäftsvolumens vorweggenommen war, denn die überfüllten Lager mußten über kurz oder lang abgebaut werden, was zwangsläufig zu einer Verengung der Absatzmöglichkeiten führt.

Zwischen dem erwarteten Lagerabbau, der sich im 2. Semester 1974 bemerkbar zu machen begann, und den weltweiten Rezessionserscheinungen besteht eine gewisse Wechselwirkung. Das hatte zur Folge, daß der Abbau der erhöhten Lager retardiert wurde und bis heute noch nicht vollständig vollzogen ist.

Die Verschlechterung der Konjunkturlage im Inland und im Ausland war auch für die chemische Industrie deutlich fühlbar; einzelne Sparten unserer Industrie bekamen die Auswirkungen sofort und massiv zu spüren, weil wichtige Abnehmerbranchen, wie z. B. die Textil- und die Autoindustrie sowie die Bauwirtschaft, vom Konjunkturrückgang besonders stark betroffen waren. Weitaus am schwerwiegendsten sind indessen die nachteiligen Folgen, die sich aus der beschleunigten Höherbewertung des Schweizerfrankens ergeben. Der Höhenflug des Frankens hat unsere Wettbewerbsfähigkeit gegenüber den hauptsächlichsten Konkurrenten massiv geschwächt. Für die chemische Industrie im Vordergrund steht dabei der Aufwertungseffekt gegenüber den Währungen der Bundesrepublik, Großbritanniens, Frankreichs, Italiens und zum Teil auch Japans. Gegenüber der amerikanischen Konkurrenz stellt die Währungsverschiebung in erster Linie ein schweres Handicap auf deren Binnenmarkt dar. Mehr und mehr macht sich allerdings die Konkurrenz der amerikanischen Chemiefirmen auch auf Drittmärkten, hauptsächlich in Lateinamerika, bemerkbar.

Die währungsbedingte Verschlechterung unserer Wettbewerbsstellung ist natürlich in einer Zeit mit geschrumpf-

ter Nachfrage besonders gravierend. Es hat sich gezeigt, daß wir bei rückläufiger Konjunktur bei unseren Abnehmern nicht mehr mit Verständnis für kursbedingte Verteuerungen rechnen können. Weil ihnen – angesichts des Nachfragerückganges – die Möglichkeit zur Kostenüberwälzung fehlt, wechseln einzelne unserer Kunden von schweizerischen auf andere Lieferanten. Sollte diese Si-

tuation über längere Zeit anhalten, so wird dies zu einer für uns sehr nachteiligen Verlagerung der Warenströme führen. Damit verbunden wären einschneidende Strukturveränderungen, denn unsere Firmen müßten wesentliche Teile ihrer Aktivitäten von der Schweiz ins Ausland verlagern oder einstellen.»

Infochemie

Kernenergie-Streiflichter

Atompolitik

Am 30. Juni 1975 hat die Energy Research and Development Administration (ERDA) ihr lange erwartetes «Weißbuch» zur Energiepolitik der USA veröffentlicht. Da der Bericht zuvor von Spitzenfunktionären der Regierung sowie von Präsident Ford selbst begutachtet worden war, kann er als repräsentative Meinung der Ford-Administration bezeichnet werden. Das Fazit des Berichtes: Die ERDA bezeichnet Uran als die «einheimische Energiequelle mit dem größten Potential» und Leichtwasserreaktoren, zusammen mit Kohle, Öl und Gas als die wichtigste Energiequelle für die nahe Zukunft (bis 1985)». Der Bericht ist in drei Zeitphasen gegliedert: kurzfristige Energiepolitik bis 1985, mittelfristig 1985 bis 2000 und langfristig nach dem Jahr 2000. Im Gegensatz zur Ansicht der früheren AEC wird das Brüterprogramm im ERDA-Weißbuch nicht mehr als kurzfristige Priorität ersten Ranges aufgeführt, sondern rangiert – zusammen mit der Fusion und Sonnenenergie – als höchste Priorität in der Phase nach 2000.

Kurz und mittelfristig will die ERDA insbesondere die Forschung und Entwicklung in der Konverter-Technologie und dem zugehörigen Brennstoffkreislauf sowie die Hochtemperaturreaktor-Technologie fördern. Bezüglich Leichtwasserreaktoren wird in dem Bericht vor allem auf die folgenden Gebiete besonderes Gewicht gelegt: erhöhte Produktivität, Wiederaufbereitung, Fabrikation von Uran/Plutoniumbrennstoff, Abfallbehandlung und -lagerung, Safeguards sowie Anreicherungstechnologien. Beim gasgekühlten Hochtemperaturreaktor liegt der Schwerpunkt in der Entwicklung des direkten Gasturbinenzyklus. Nach Plänen der ERDA sollen in den USA bis zum Jahre 2000 rund 30 % des Gesamtenergieverbrauches oder rund 800 000 MW durch Kernenergie gedeckt werden. Davon soll der Brüter rund 10 % aufbringen. In der Praxis würde dies rund 720 Leichtwasserreaktoren und etwa 80 Brüter bedeuten.

Anläßlich der 16. ordentlichen Generalversammlung der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie (SVA) sprach Prof. Dr. iur. F. Gygi, Bern, zum Thema «Die rechtlichen Probleme des Baus von Kernkraftwerken in der Schweiz». Sein Referat schloß mit einem «Ausblick auf die Volksinitiative für Wahrung der Volksrechte und der Sicherheit von A-Werken», der u. a. die folgenden Kernsätze enthielt: «Hiervor abgesehen bedeutet je-

doch die Annahme dieser Initiative einen Rückschritt hinter den Staatenbund vor 1848 zurück, als gemeinsame Probleme nur im Einvernehmen unter den Kantonen gelöst werden konnten, aber es wenigstens nicht noch auf die Zustimmung von Gemeinden ankam. Wenn der Bundesstaat Aufgaben von der Tragweite der Landesversorgung mit Energie nur noch mit dem Einverständnis einiger Gemeinden und Kantone erfüllen kann, dann rufe man nie mehr nach einer Gesamtenergiekonzeption des Bundes. Wenn dieser Geist Oberhand gewinnt, dürften die Kantone nutzbare Wasserkräfte für ihre eigene Energie reservieren und die Ausfuhr an andere Kantone lediglich zulassen, wenn alle Kantonsbürger und die Gemeinden entlang der betreffenden Wasserläufe zustimmen.»

Im Bericht an ihre Regierung hat sich die konsultative Energieexpertenkommission Frankreichs kürzlich für die Realisierung des französischen Nuklearenergieprogrammes ausgesprochen. Der Bericht enthält u. a. Empfehlungen, wonach bis 1985 die Elektrizität im Minimum mit 35 % an die Energieversorgung des Landes beitragen soll und bis zum selben Zeitpunkt der Anteil des Erdöls auf maximal 40 % gesenkt werden müsse. Diese Empfehlungen bedeuten, daß sich Frankreich beim Bau zukünftiger Kraftwerke fast ausschließlich auf die Kernenergie stützen muß.

Atomwirtschaft

Die Exxon Nuclear Company Inc. (Bellevue, Wash., USA) hat die Exxon Nuclear International gegründet, welche am 1. August in Brüssel ein europäisches Büro eröffnete. Exxon ist im gesamten Gebiete des Brennstoffzyklus tätig. Insbesondere ist die Gesellschaft der einzige unabhängige Brennelementhersteller für Leichtwasserreaktoren in den USA und erhielt sogar von einem deutschen Kernkraftwerkbetreiber Nachladeaufträge. Exxon Nuclear trat bisher auf dem Weltmarkt, abgesehen vom Nachladegeschäft, eher diskret in Erscheinung. Durch die Bildung einer internationalen Tochtergesellschaft und vor allem der Eröffnung von Büros in Brüssel wird sich dies nun ändern. Da die Exxon Nuclear die immensen Ressourcen ihrer Muttergesellschaft im Hintergrund hat und es ihr auch gelungen ist, die

besten Brennstoffspezialisten aus den USA anzuheuern, wird sie ohne Zweifel zu einem sehr gewichtigen Faktor im weltweiten Brennstoffgeschäft werden.

Kernkraftwerke

Ein 12-Milliarden-DM-Geschäft zwischen Brasilien und der BRD machte vor kurzem auch in der Tagespresse Schlagzeilen, die das Gespenst einer brasilianischen Atombombe beschworen, ohne jedoch viel Substanz zu bieten. Was sind nun die Tatsachen?

Am 27. Juni wurde in Bonn ein deutsch-brasilianisches Rahmenabkommen unterzeichnet, wonach die BRD Brasilien eine nukleare Infrastruktur liefern soll. Es enthält Vereinbarungen über die Kontrolle des Spaltstoffflusses durch die Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO) in Wien, und zwar mit Überwachungsmaßnahmen, die weit über die Vorschriften des Atomsperrvertrages hinausgehen. Damit ist gewährleistet, daß kein Spaltmaterial zur Bombenherstellung abgezweigt werden kann. Das Rahmenabkommen umfaßt im wesentlichen folgende Vorhaben:

Die Gründung verschiedener deutsch-brasilianischer Gemeinschaftsgesellschaften für den Abbau von Uran in Brasilien, für den Bau einer Urananreicherungsanlage nach dem Trenndüsenverfahren in Brasilien, technische Hilfe seitens deutscher Unternehmen für den Bau einer kommerziellen Fabrik zur Herstellung von Brennelementen für brasilianische Reaktoren und für den Bau einer Pilotanlage für die Wiederaufbereitung bestrahlter Brennelemente. Im weiteren sieht das Abkommen den Bau von acht 1300-MW-Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktoren bis 1990 vor und enthält Vereinbarungen über den Aufbau einer brasilianischen Ingenieurfirma für Kernkraftwerke, den Bau einer Fertigungsstätte für große Reaktorkomponenten in Brasilien und die Förderung der Know-how-Übertragung von Einzelunternehmen der europäischen Reaktorkomponentenindustrie an brasilianische Firmen.

Was die Kernkraftwerke anbetrifft, so hat die KWU vorerst den Auftrag für zwei Druckwasserreaktoreinheiten von je 1325 MW, die als Blöcke -2 und -3 von Angra dos Reis erstellt werden. Während die KWU hier noch federführend für das gesamte Projekt ist und der größte

Teil der Ausrüstungen sowie die Brennelementeausstattung aus der BRD stammen werden, ist vorgesehen, daß bei den nachfolgenden Projekten der brasilianische Anteil sukzessive auf 90 % ansteigen wird. Angra dos Reis-2 soll 1976 in Angriff genommen werden und Block -3 achtzehn Monate später.

In Spanien sind bekanntlich drei Kernkraftwerke in Betrieb, und acht nukleare Einheiten der Klasse 900 bis 1000 MW stehen in Bau. Kürzlich hat die spanische Regierung einem Programm zugestimmt, das die Erstellung von 25 zusätzlichen Kernkraftwerken bis 1984 vorsieht. Jetzt sind die ersten Aufträge dieser neuen Serie vergeben worden. Westinghouse, die bereits die Kernkraftwerke Lemoniz-1 und -2 baut, wurde als Lieferant für zwei weitere Einheiten der 1000-MW-Klasse gewählt, die zu Beginn der achtziger Jahre in Betrieb gehen sollen. Ebenfalls die Lieferung von zwei nuklearen Dampferzeugungsanlagen, Turbogruppen und Brennelemente-Erstausrüstung mit einer elektrischen Leistung von je 977 MW (BWR/6) erhielt die amerikanische General Electric zugesprochen, deren Inbetriebnahme für 1980/81 vorgesehen ist. Schließlich gelang nun auch der deutschen KWU ein Durchbruch in Spanien. Die Union Electrica S. A., Madrid, erteilte ihr einen «Letter of Intent» zur Lieferung des nuklearen Dampferzeugungssystems, der Turbine, des Generators sowie der Brennelementeerstausrüstung für das Kernkraftwerk Trillo. Das Kernkraftwerk wird mit einem KWU-Druckwasserreaktor arbeiten und eine elektrische Bruttoleistung von 1032 MW erbringen, die Übergabe ist für 1982 geplant.

Die luxemburgische Kernenergie-Gesellschaft Société Luxembourgeoise d'Energie Nucléaire (SENU) hat die Absicht erklärt, das erste Kernkraftwerk des Landes vom Konsortium Brown, Boveri & Cie. AG (BBC), Mannheim, Babcock-Brown Boveri Reaktor GmbH, Mannheim, und Hochtief, Frankfurt, bauen zu lassen. Voraussetzung für die Umwandlung der Kaufabsichtserklärung in einen definitiven Auftrag ist u. a. die Eigenschaft des Standortes und die Bereitschaft des luxemburgischen Staates, sich an dem Projekt zu beteiligen. Die für eine Bruttoleistung von 1300 MW ausgelegte Anlage mit Druckwasserreaktor soll in der Gemeinde Remerschen an der Obermosel schlüsselfertig erstellt werden.

Andreas C. Mey

Kurzberichte aus Industrie und Handel

Oberflächen- und Porositätsmeßgerät

Das «Micromeritic» Oberflächen- und Porositätsmeßgerät Modell 2100 eignet sich für spezifische Oberflächen von 0,001 m²/g aufwärts, für Porendurchmesser von etwa 10 Ångström aufwärts bis zur oberen Grenze der Gasadsorptions- und Gasdesorptionsmethode. Von allen nicht korrodierenden Gasen oder Dämpfen mit einem Sättigungsdruck von weniger als etwa 1,00 Torr können Porenverteilungs-

analysen sowie an Gasen und Dämpfen mit höherem Sättigungsdruck Oberflächenanalysen und Chemisorptionsanalysen durchgeführt werden.

«Micromeritic» wendet ein ausgereiftes Verfahren an, denn das Gerät ist mit einem Spezialdruckanzeiger für schnelle und genaue Analysen von Oberflächen, Porenvolumen, Porenverteilungen und

Chemisorptionen ausgestattet. Empfindlichkeit und Genauigkeit des Drucksystems sind gleich für alle Gase im Bereich von 10^{-4} bis 1.000 Torr. Vier Proben können gleichzeitig entgast und für die Messung vorbereitet werden. Weiterhin besitzt das Gerät viele Eigenschaften, die ein leichtes Arbeiten und Auswerten der Resultate ermöglichen.

IG Instrumenten-Gesellschaft AG, Postfach, 8045 Zürich

Ein automatisches Viskositätsmeßsystem

Das AVS-System ist ein Ersatz für die allgemein angewandte manuelle, mit subjektiven Meßfehlern behaftete Methode mit Kapillarkapillarmessern. Automatisch wird die absolute bzw. relative Viskosität von Flüssigkeiten aller Art bestimmt. Je nach Anwendungsfall kann entsprechend den Gegebenheiten durch die einzelnen Baugruppen eine optimale Meßeinrichtung zusammengestellt werden.

Das Grundgerät mit dem Meßstativ ist für Einzelmessungen geeignet. Bei größerem Probenanfall ist eine Erweiterung entweder über den Meßstellenumschalter oder den Probenautomaten möglich. Der Meßstellenumschalter ist für serielle Meßreihen bei Verwendung bis zu 6 Viskosimetern ausgelegt.

Beim Probenautomaten werden die zu messenden Proben in Flaschen in das Probenmagazin eingesetzt. Nacheinander werden vom Probenautomaten die Probenflüssigkeiten gemessen, das Viskosimeter gespült und die Probe gewechselt.

Gemeinsames Merkmal für das AVS-System ist die Präzision durch Quarzuhr und das Ausdrucken der Meßwerte mit 0,01 sec Auflösung. Beim Meßstellenumschalter und beim Probenautomaten erfolgt zum Meßwert eine eindeutige Probenidentifizierung. Speziell der Probenautomat bietet für den kontinuierlichen Betrieb den Vorteil der unkritischen Probeneingabe mit genauen und eindeutigen Meßergebnissen.

Schleiffer Technik AG, CH-8714 Feldbach (Zürich)

Siegfried AG, Zofingen

Die Siegfried AG wurde 1873 in Zofingen (AG) gegründet, wo sie auch heute noch ihren Sitz hat. Fabrikationsstätten befinden sich aber nicht nur in der Schweiz, sondern auch in der Bundesrepublik Deutschland und in den Vereinigten Staaten; insgesamt beschäftigt die Siegfried AG 850 Arbeitnehmer. Exportbeziehungen bestehen zu 100 Ländern.

Das Arbeitsgebiet der Siegfried AG läßt sich im wesentlichen mit «Pharmazeutische Produkte, Feinchemikalien, Agrochemische Produkte und Chemikalienhandel» umreißen. Die Firma verfügt über ein umfassendes Sortiment von Rohstoffen, Chemikalien und Präparaten für Kunden aus Industrie, Gewerbe und Labor, wobei traditionsgemäß besonderer Wert auf einheitliche und gleichbleibend hohe Qualität der Erzeugnisse gelegt wird. Diesem anspruchsvollen Ziel dient auch die leistungsfähige analytische Abteilung.

Das Vertriebsprogramm umfaßt über 6000 geprüfte Chemikalien, Rohstoffe und Spezialprodukte. Die Siegfried AG pflegt besonders den Klein- und Mittelmengenbedarf, tätigt jedoch mit zahlreichen Produktlinien auch Geschäfte im Großbedarf. Als Absatzschwerpunkte sind die Pharma-, Chemie-, Nahrungsmittel-, Getränke-, Maschinen- und Apparate- sowie Metallindustrie zu nennen. Zudem beliefert die Firma auch Kunden der folgenden Branchen: Elektro, Futtermittel, Galvanisches Gewerbe, Glas, Graphisches Gewerbe, Gummi, Kosmetik, Kunststoff, Milchwirtschaft, Baustoffe, Lacke und Farben, Papier, Foto, Tabak, Textil, Uhren, Waschmittel, usw. Die 2500 bestehenden und über 10000 potentiellen schweizerischen Kunden können mit Erzeugnissen aus folgenden Produkt- und Tätigkeitsbereichen beliefert werden: reine und reinste Chemikalien, technische Chemikalien und Rohstoffe, Laugen, Lösungsmittel, Säuren, pharmazeutische Feinchemikalien (Wirkstoffe), Extrakte für

die pharmazeutische und die Nahrungsmittelindustrie, Drogen, galenische Präparate, Tabletten, Dragées, usw. Überdies ist die Siegfried AG in der Lage, exklusive Fabrikationen nach Kundenwünschen zu übernehmen, und zwar im pharmazeutischen und chemischen sowie chemisch-technischen Bereich. Um die verschiedenartigen Bedürfnisse der schweizerischen Kundschaft besser befriedigen zu können, wurde die neue Sparte «Industriebedarf Schweiz» geschaffen. Zu den rationellen Erleichterungen des modern ausgebauten Kundendienstes gehören qualifizierte Verkaufsberater, ein eigener Fuhrpark (acht Lastwagen, vier Camionetten), Geleiseanschluß, ausgebautes Telefonbestellwesen, technische Beratung in einschlägigen Fachbereichen sowie traditionelle Beziehungsvielfalt im Einkauf. Ein computergesteuertes Bestellwesen wird aufgebaut, um Hunderte von täglichen Lagerbewegungen noch besser bewältigen zu können. Zudem entsteht eine umfassende Sortimentsdokumentation, die ab Ende 1975 allen Interessenten zur Verfügung stehen wird. S.

Ein Trockenlaufkompressor

Die Klein, Schanzlin & Becker AG, Frankenthal, in der Schweiz vertreten durch KSB Zürich AG, ist seit vielen Jahren eine bekannte Firma für die Lieferungen und die Serviceleistungen auf den Gebieten Pumpen und Armaturen.

Als Lieferant von Kompressoren ist die Firma trotz zahlreicher Lieferungen an Brauereien, die Tabakindustrie, die chemische Industrie, usw. sowie an Kernenergiewerke jedoch weniger bekannt.

Während in vergangener Zeit die Anlagen meist mit bewährten Kompressoren stehender Bauart ausgerüstet wurden, stehen in jüngster Zeit nun Verdichter in V-Bauart zur Verfügung.

Die neuen Trockenlaufkompressoren in V-Bauart dienen zur Verdichtung von öl- und schmiermittelfreier Luft oder anderen Medien in Brauereien, der Nahrungsmittel-, pharmazeutischen, chemischen und petrochemischen Industrie, bei der Kunststoffherstellung, Textilindustrie und als Instrumenten- und Steuerluftverdichter.

Die Maschinen werden ein- sowie zweistufig für Liefermengen zwischen 50 und 2550 m³/h und Enddrücken bis 20 bar gebaut.

Besondere Merkmale:

- schnelle Installation und Inbetriebnahme durch direkt angeflanschten E-Motor
- schwingungselastische Aufstellung ohne Fundament
- optimaler Ausgleich der Massenkräfte und -momente gewähren beste Laufruhe
- betriebssicher durch reichliche Dimensionierung der Maschinenteile, die in ununterbrochenen Hochleistungseinsätzen ihre Bewährungsprobe bestanden haben

KSB Zürich AG, Postfach 159, CH-8035 Zürich

Genug Nahrung für 40 Milliarden

Für den schwedischen Ökologen Gunnar Adler-Karlssohn ist die medizinische Versorgung ein zweitrangiges Problem. Wie er anlässlich eines Kongresses von Ärzten und Pharmazeuten zum Thema «Grenzen der Medizin» in Davos erklärte, wäre für viele Nationen schon eine ausreichende Ernährung die richtige Medizin. Und nach George Wald, dem Nobelpreis-Biologen und Leiter des biologischen Forschungszentrums der amerikanischen Harvard-Universität, kann die Erde tatsächlich etwa 40 Milliarden Menschen ernähren (heutige Weltbevölkerung: 3,5 Milliarden). Das allein genüge jedoch nicht zum Überleben der Menschheit. Ein bedrohliches Problem würden schon in wenigen Jahren die durch die Technisierung «überflüssig» gewordenen, d. h. arbeitslosen Menschen darstellen. Dieses Problem entspringt nach seinen Worten allerdings nicht einer Krise des Wissens, sondern einer Krise der Politik. ips

Chronik Informationen Literatur**Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes****Herbsttagung 1975**

Thema: Die Grundlagenforschung in der pharmazeutischen Industrie

Datum: Samstag, 15. November 1975, 10 bis etwa 16 Uhr

Ort: SANDOZ AG, Basel, Auditorium 510, Eingang Hünigerstraße 101, Gebäude 503, Untergeschoß

Programm

- 10.00 Uhr Begrüßung und Einführung: Dr. M. Rutishauser, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
- 10.05 Uhr Prof. Dr. A. Cerletti, SANDOZ AG, Vizepräsident des Schweizerischen Wissenschaftsrates: Stellung und Bedeutung des Bereichs «Grundlagenforschung» im Gesamtsystem «Forschung und Entwicklung»
- 10.30 Uhr Prof. Dr. A. Fischli, HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG: Chirale Ökonomie
- 11.00 Uhr Kaffee, von SANDOZ AG offeriert
- 11.15 Uhr PD Dr. K. Winterhalter, Friedrich Miescher-Institut, Basel: Sauerstoff in biologischen Systemen
- 11.40 Uhr Dr. J. Costeli, Leiter des Woodward-Institutes der CIBA-GEIGY AG: Beiträge zur Chemie der β -Lactam-Antibiotika
- 12.05 Uhr Prof. Dr. Th. Staehelin, Institut für Immunologie, Basel: Kleine chemische Ursachen – große biologische Folgen
- 12.30 Uhr Diskussion
- 13.00 Uhr Mittagessen
- 14.15 Uhr Besuch des Instituts für Immunologie und des Friedrich Miescher-Instituts
Die Laboratorien für medizinisch-chemische Grundlagenforschung von SANDOZ AG wird Herr Prof. Dr. A. Cerletti bei seinem Vortrag im Film vorstellen. Der wahlweise Besuch der beiden andern Institute erfolgt für die angemeldeten Teilnehmer unter kundiger Führung.
- 16.00 Uhr ca. Schluß der Tagung
Die Mitglieder des SchV erhielten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte.

Neue Mitglieder

Marc Guggi, dipl. Chem. ETH, Rehalpstraße 107, 8008 Zürich
Freddy Ammann, cand. chem., Zwysigstraße 6, 9000 St. Gallen

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

Internationaler Preis für moderne Ernährung. Der Zentralverband schweizerischer Milchproduzenten hat diesen Preis, der mit 15 000 Franken dotiert ist, dieses Jahr Herrn Prof. Dr. G. Semenza von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich verliehen. Eine neutrale Jury hatte das Thema «Verdauung der Milch» für dieses Jahr ausgewählt. Der diesjährige Preisträger beschäftigt sich seit 1962 mit dem Stoffwechsel im Darm, speziell der Lokalisation und der Funktion zuckerspaltender Enzyme, vor allem der Laktase.

Chronik**Ehrungen**

Ehrenadresse der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich für Herrn Dr. Dr. h. c. Otto Isler. Anlässlich des Carotinoid-Symposiums der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, das vom 25. bis 29. August 1975 in Bern stattfand (vgl. *Chimia* 29 [1975], 403), hat die ETH Zürich an den Präsidenten des Symposiums, Herrn Dr. Dr. h. c. Otto Isler, Forschungsleiter der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, eine Ehrenadresse gerichtet, in welcher seine Verdienste als industrieller Forscher und seine bahnbrechenden wissenschaftlichen Arbeiten auf den Gebieten Vitamine und Carotinoide gewürdigt wurden.

Ernennungen

Universität Bern. Dr. Heinz P. Weber wurde ans Institut für angewandte Physik berufen und zum außerordentlichen Professor ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne. Dr. François Rothen wurde vom Assistenz-Professor zum ordentlichen Professor für experimentelle Physik befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Der Bundesrat hat folgenden Lehrbeauftragten in Würdigung ihrer geleisteten Dienste den Professorentitel verliehen: PD Dr. Gerhard Bayer, Institut für Kristallographie und Petrographie, und PD Dr. René Steiner, dipl. ing.,

Chef des Ressorts Metalle bei der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe (EMPA) Dübendorf. – Assistenzprofessor Dr. *W. Lukosz*, Physiker, wurde zum außerordentlichen Professor für Optik ernannt. – Oberassistent Dr. *Hans Stichen*, Institut für Lebensmittelwissenschaft, wurde zum außerordentlichen Professor für Bodenchemie gewählt. – Folgende Herren wurden auf den 1. Oktober 1975 zu Privatdozenten ernannt: Dr. *Max Dobler*, Laboratorium für organische Chemie, für das Lehrgebiet «Röntgenstrukturanalyse biologisch wichtiger Substanzen» und Dr. *Felix Hippenmeier*, Kantonsapotheker Zürich, für das Lehrgebiet «Arzneimittelprüfung, vor allem über die praktischen Anforderungen an eine sachgemäße Herstellung und Kontrolle (GMP) von Arzneimitteln».

Rücktritte

Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne. Prof. Dr. *J. Troe*, ordentlicher Professor für physikalische Chemie, tritt auf den 15. Oktober 1975 von seinem Amt zurück, um an die Universität Göttingen überzusiedeln.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *H. Wehrli*, Privatdozent für «Chemie organischer Naturstoffe», tritt auf den 1. Oktober 1975 von seinem Amt zurück.

Veranstaltungen

Inland

Biochemische Vereinigung Bern. 24. Oktober 1975: Dr. *H. Lutz* (The Worcester Foundation for Experimental Biology, Shrewsbury, Mass. 01545, USA), Korrelation gewisser Strukturen und Funktionen der Erythrozytenmembran (um 17.15 Uhr im Hörsaal des Medizinisch-Chemischen Instituts, Bühelstraße 28).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 28. Oktober 1975: Dr. *J. Gutzwiller* (Chemische Forschung der Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Asymmetrische Totalsynthese biologisch wirksamer Steroide. – 11. November 1975: Prof. Dr. *E. Havinga* (Universität Zürich), Photochemie von Trienen (jeweils um 17.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 6. November 1975: Dr. *C. B. Burckhardt* (Hoffmann-La Roche & Co., Basel), Ultraschall-Abbildung und ihre Anwendung in der Medizin (mit einem Film). – 20. November 1975: Dr. *A. Daniel* (Photographisches Institut der ETH Zürich), Zum Mechanismus der Entwicklung photographischer Silberhalogenid-Kristalle (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal F 82, Clausiusstraße 25).

SIA-Fachgruppe für Verfahrenstechnik. 23. Oktober 1975: Fortbildungskurs «Stoffaustausch mit chemischer Reaktion», organisiert durch die Arbeitsgruppe Chemische Reaktionstechnik (Professor *Richarz* und Professor *Widmer*, beide ETH Zürich). Nähere Angaben und Kursort: Dr. *J. P. Cornaz*, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, Tel. 061 25 00 12 (intern 3951).

CRE (Conversion of Refuse to Energy)
First International Conference and Technical Exhibition
Montreux-Switzerland, 3–5 November 1975

In Anwesenheit von Bundesrat *Willi Ritschard*, Vorsteher des Eidgenössischen Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartements, wird am 3. November 1975 in Montreux die erste internationale Konferenz über die Umwandlung von Haus- und Industriemüll in Energie eröffnet.

Die Schirmherrschaft über diese Konferenz haben führende Ingenieur- und Umweltschutzorganisationen übernommen: der World Environment and Resources Council mit den ihm angeschlossenen Organisa-

tionen des US World Environment and Resources Council, das Institute of Electrical and Electronic Engineers (IEEE), die American Society of Mechanical Engineers (ASME), die Schweizerische Gesellschaft für Umweltschutz (SGU) und der Schweizerische Ingenieur- und Architektenverein (SIA), Fachgruppe Verfahrenstechnik. Den Vorsitz der Konferenz hat Prof. Dr. *N. Y. Kirov*, Leiter des Department of Fuel Technology der Universität of New South Wales in Sydney, Australien, übernommen. Schirmherr der Konferenz ist Prof. Dr. Dr. e. h. *Peter Grassmann* von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Den Programmausschuß leitet Prof. Dr. *Fritz Widmer*, Vorsteher des Institut für Verfahrenstechnik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

Diese hochaktuelle Konferenz richtet sich an alle, die sich mit den Verfahren und der Errichtung von Abfallverwertungsanlagen und deren Teile, der Müllverbrennung, der Fernheizung und der Energieversorgung und den damit verbundenen Umweltaspekten befassen. Das wissenschaftliche Programm der Konferenz umfaßt die im Gesamtzusammenhang mit der Umwandlung von Abfall in Energie stehenden Fachfragen. Es enthält über 90 Beiträge von fachlich ausgewiesenen Autoren, vor allem aus den USA und Kanada, Europa und Australien.

Parallel zur Konferenz findet die erste technische Ausstellung für das Fachgebiet der Umwandlung von Müll in Energie statt.

Das ausführliche Konferenzprogramm mit Anmeldeformular kann bei *C. D. Herrmann*, Konferenz-Sekretär, P. O. Box 511, CH-8021 Zürich, bezogen werden.

Euchem-Konferenz über Stereochemie

In der Woche vom 9. bis 15. Mai 1976 wird auf dem Bürgenstock die 11. Euchem-Konferenz über Stereochemie stattfinden. Die Teilnehmerzahl ist begrenzt. Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldungen bis spätestens 15. Januar 1976 an den Präsidenten: Professor *A. R. Battersby*, F. R. S., University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, zu richten.

Ausland

4. Internationales (6. Europäisches) Symposium «Chemische Reaktionstechnik»

6. bis 9. April 1976, Heidelberg, BRD

durchgeführt unter der Mitwirkung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen (E. F. C. I. W.), des American Institute of Chemical Engineers und der American Chemical Society organisiert von deutschen Mitgliedsvereinen der E. F. C. I. W.: DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., VDI-Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

Das wissenschaftliche Programm ist in folgende Sektionen unterteilt: Reaction Analysis / Reaction Models / Case Histories / Interaction between Transport Phenomena and Chemical Reaction / Multiphase Reactions – Gas-Solid, Liquid-Solid, Liquid-Liquid Übersichtsvorträge werden gehalten zu folgenden Themen: Reaction Analysis, Reactor Models, Chemical Engineering Aspects of Hydrocracking, Gas/Solid Reactors, Multiphase Reactors, Polymerisation Reactors, Interaction between Transport Phenomena and Chemical Reaction, Experimental Techniques for Parameter Estimation for Chemical Reactor Models, Gasification of Coal

Auskünfte: Dechema, D-6 Frankfurt am Main 97, Postfach 97 0146

Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin '75

14. Kongreß und Ausstellung
Düsseldorf, 12. bis 15. November 1975

Auskünfte: Düsseldorf Messegesellschaft mbH (NOWEA), D-4000 Düsseldorf 30, Postfach 32 02 03

Berichte Informationen

Rückblick auf die Ineltec 75

Die Ineltec 75, Fachmesse für industrielle Elektronik und Elektrotechnik, die vom 9. bis 13. September 1975 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfand, hatte den erwarteten großen Besucherstrom zu verzeichnen. An den Messeschaltern wurden 30 958, also rund 31 000 Eintrittskarten verkauft, gegenüber 25 736 an der Inel 1973.

Die Zusammenlegung der beiden Fachgebiete der industriellen Elektronik und Elektrotechnik hat sich eindeutig bewährt. Die deutliche Steigerung der Besucherzahl dürfte zum großen Teil auf diese Messekombination und somit auf die Ausweitung des Angebotsspektrums zurückzuführen sein. Unter den bisherigen Ausstellern der Inel waren allerdings auch kritische Stimmen zu hören: die Veranstaltung sei nun so umfangreich geworden, daß sie kaum mehr in einem Tag bewältigt werden könne. Dagegen wurde die neue Messekombination von den neu hinzugekommenen Ausstellern der Elektrotechnik und vor allem von den Firmen mit gemischtem Programm einstimmig begrüßt.

Die Frage nach den Wirtschaftsaussichten für die Branche wurde eher zurückhaltend, im ganzen aber doch zuversichtlich beantwortet. Bemerkenswert ist dabei, daß kleinere und mittlere Betriebe die Zukunftsaussichten etwas günstiger beurteilen. Des weiteren ergibt eine erste Sichtung der Umfragen ein interessantes Resultat: Firmen, die mit großen Erwartungen zur Messe gekommen sind, bezeichnen diese mehrheitlich als erfüllt.

Die anlässlich der Ineltec 75 durchgeführte Fachtagung mit dem Thema «Mittel und Wege der Optimierung der Energieerzeugung und Energieverteilung» verzeichnete ausschließlich Fachbesucher von hoher Qualität. Die Fachtagung bot einen umfassenden Überblick über den jetzigen Stand der Energieerzeugung und Energieverteilung und zeigte Möglichkeiten für die Zukunft auf, wobei die zu bewältigenden Aufgaben auch von der Wirtschaftlichkeit her betrachtet wurden. Die Besucher der Fachtagung wurden mit den Grundlagen für die Realisierung eines hohen Standes der Technik vertraut gemacht. Dies gilt sowohl für das Angebot der Industrie als auch für die Abnehmer.

Die nächste Ineltec soll vom 6. bis 10. September 1977 stattfinden.

Hauptversammlung 1975 der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Köln

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), die vom 8. bis 13. September 1975 in Köln ihre Hauptversammlung abhielt, ist eine wissenschaftliche Vereinigung von internationalem Ruf und die anerkannte Ständesorganisation der Chemiker in der Bundesrepublik. Sie vertritt rund 12 000 Chemiker aus Wissenschaft, Wirtschaft, Behörden und freier Tätigkeit und zählt auch etwa 4 000 Studenten zu ihren Mitgliedern.

Die Hauptversammlungen der GDCh finden alle zwei Jahre statt. Die dort gehaltenen Referate repräsentieren den neuesten Stand chemischer Forschung und Technik. Die von der GDCh verliehenen Auszeichnungen – in diesem Jahr der neue Karl-Ziegler-Preis, die Adolf-von-Baeyer-Denkünze und die Emil-Fischer-Medaille – gelten als geschätzte Ausweise hervorragender wissenschaftlicher Leistungen.

In 38 Ortsverbänden und 15 Fachgruppen betreibt die GDCh eine intensive Breitenarbeit, die vor allem der Weiterbildung der im Beruf stehenden Chemiker gilt. Das Wissen auf dem Chemiegebiet verdoppelt sich derzeit in jeweils sechs bis sieben Jahren. Diese rapide Entwicklung macht «lebenslanges Lernen» für jeden Chemiker, der sich im Beruf behaupten und weiterkommen will, zum vordringlichen Gebot.

Der wissenschaftlichen und beruflichen Weiterbildung dienen auch mehrere von der GDCh herausgegebene wissenschaftliche Zeitschriften sowie die alle 14 Tage erscheinenden *Nachrichten aus Chemie und Technik*, in der Fachwelt als «Blaue Blätter» bekannt. In Berlin gibt die GDCh den *Chemischen Informationsdienst (ChemInform)*

heraus, der aus dem ältesten chemischen Referate-Dienst der Welt, dem *Chemischen Zentralblatt*, hervorgegangen ist. *ChemInform* wertet laufend rund 400 chemiewissenschaftliche Zeitschriften aus aller Welt aus und berichtet jährlich über rund 20 000 Veröffentlichungen in Kurzform.

Zu ihren vordringlichen Aufgaben zählt die GDCh die Ausbildung des Chemikernachwuchses. Sie kümmert sich intensiv um die Bildungs- und Hochschulpolitik und widmet auch dem Chemieunterricht an den Schulen große Aufmerksamkeit. GDCh

Vergiftungserscheinungen

Wir entnehmen die nachfolgenden Ausführungen der *Europa Chemie* (Handelsblatt GmbH, D-4 Düsseldorf 1):

Nichts gegen Reformkost. Nichts auch gegen Leute, die sich mit Reformkost ernähren. Nichts selbst gegen solche, die daraus eine Weltanschauung machen. Und nichts schließlich gegen Reformkunden, die sich in ihrem Reformhaus für 50 Pfennig eine «reform rundschau» besorgen.

Aber alles gegen einen Text, wie wir ihn im Juli-Heft (7) 1975 dieser Rundschau entdeckten. Schreibt da ein Prof. Dr. Max Thürkauf, Basel, unter der Überschrift «Der langsame und der schnelle Tod» – wir zitieren: «Herr und Frau Müller zum Beispiel haben vor dem schnellen Tod mehr Respekt als vor dem langsamen. Daher gibt es weder Dynamit noch Zyankali in ihrem Haushalt. Aber sie sind von zahlreichen Dingen umgeben, die den langsamen Tod fördern. In Schränken und Schubladen, ja sogar in der Hausapotheke oder im Nachttisch lagern Fläschchen, Döschen und Röhrchen mit ...onen, ...umen, ...inen gegen Schmerzen, Unruhe, Aufregung oder Babys. In der Küche liegt wurmfrees Obst und Gemüse; die Würmer wurden vergiftet. Wo ist das Gift? Meistens haftet noch etwas davon am Obst und Gemüse – nur ein wenig. ‚Was sind das für Gifte?‘ ‚Insektizide‘. ‚Erzeugen Insektizide Krebs?‘ ‚Nein‘. ‚Wer hat das gesagt?‘ ‚Ein Arzt auf einer Krebsaufklärungskonferenz.‘ ‚Weiß man das so sicher?‘ ‚Nein‘. ‚Warum sagt er dann, daß Insektizide keinen Krebs erzeugen?‘ ‚Weil er es sagen muß.‘ ‚Warum muß er?‘ ‚Weil er bei einer Insektizidfabrik angestellt ist.‘ ‚Gibt es noch andere Zide?‘ ‚Ja, zum Beispiel Herbizide.‘ ‚Weiß man, ob die Herbizide Krebs erzeugen?‘ ‚Außer den Wissenschaftlern, die bei der Herbizidfabrik angestellt sind, weiß es niemand.‘ ‚Was wissen die?‘ ‚Daß Herbizide keinen Krebs erzeugen.‘» Ende des Zitats.

Hier wird wieder mit haltlosen Verdächtigungen Brunnenvergiftung betrieben. Nicht nur wird die Industrie pauschal diffamiert, auch die Ärzte werden pauschal der Industriefähigkeit geziehen. Das Vertrauen in einen Stand wird damit fahrlässig untergraben. Aus Sorge um die Gesundheit der Menschen?

Man wird den Verdacht nicht los, daß hier Angst geschürt wird, um die Leser in die Reformhäuser zu treiben oder sie bei der Stange zu halten. Daß auch in dieser Branche kein reiner Altruismus waltet, beweist der reichhaltig bestückte Anzeigenteil in eben dieser «reform rundschau». Schöne Reformer!

Bücher

Metal-To-Metal Bonded States of the Main Group Elements

By *M. J. Taylor*. 207 pages. Academic Press Inc. (London) Ltd., London 1975. Bound £ 5.80.

Kleine Verbände mit metallisch gebundenen Atomen werden erst seit zwölf Jahren intensiv erforscht: es sind die Metallcluster-Komplexe $M_n L_m^{(-)}$ mit einem metallischen «Kern» und peripheren Liganden, meist CO, PR₃, Halogenid u.a. Über ligandfreie neutrale Aggregate aus Metallatomen hat man Kenntnisse aus der Hochtemperatur-Massenspektroskopie. In keinem Fall ist jedoch bisher für M_n ein Gesamtbild mit struktureller, elektronischer, thermodynamischer und chemischer Information für $n > 2$ bekanntgeworden. Während die Festkörperphysik seit langem den makroskopischen metallischen Zustand genau untersucht, ist noch völlig unklar, in welcher Weise dieser Zustand über $M_n, n = 1(1) \dots \infty$ entsteht. – In

diesem Buch werden die heutigen Kenntnisse über «Hauptgruppen»-Atomcluster (komplexe), d. h. *b*-Metallcluster-Komplexe sowie Alkali- und Erdalkalimetall-Dimere dargestellt. Das als Einzelfall und deshalb Kuriosum jedermann bekannte $[\text{Hg}-\text{Hg}]^{2+}$ hat Analoge, z. B. in Mg_2^{2+} , Zn_2^{2+} , Cd_2^{2+} , und Homologe, in z. B. Hg_3^{2+} , Hg_4^{2+} und vielleicht höheren *catena*-Quecksilberverbindungen, gefunden, die sich alle in Salzschnmelzen synthetisieren lassen und mit zunehmender Kettenlänge erwartungsgemäß farbiger werden. In der III. Gruppe wiederholt sich das Phänomen bei $\text{Ga}_2\text{X}_4^{2-}$, analogen In- und Tl-Verbindungen, bei denen das Bild jedoch wesentlich reichhaltiger wird durch das Auftreten von Mixed-Valence-Verbindungen mit MI und MIII neben MII-MII oder dem bisher einzigartigen kettenförmigen In_3^{3+} -«Kern». Die Indium- und Thalliumchemie mit tiefen oder gemischten Oxydationszahlen ist noch nicht überzeugend erforscht und geordnet. In Gruppe IV werden *catena*-Hydride $\text{M}_n\text{H}_{2n+2}$ in den höheren Perioden instabiler: Ge $n < 9$, Sn $n < 2$, Pb $n = 1$. Mit besseren, d. h. «weicheren» Donorliganden wie PPh_3 oder SnMe_3 (!) werden (verzweigte) Ketten und Ringe mit bis zu 20 Zinnatomen zugänglich, während Pb nur tetraedrische Skelette mit 5 Pb-Atomen zu bilden scheint. – Besonders interessant sind heteronukleare Metallcluster zwischen IV-b- und Übergangsmetallen, die vor allem mit Sn in großer Zahl bekannt sind (Ti, Zr, Rh, Ni, Pt, Co und Halogenid, CO, Ph, CN[⊖] und PR₃ oder Diphosphin-Chelatliganden). – Die Bi-cluster-Chemie leitet zu Sb-, As-Clustern und schließlich zur Te-, Se-Kettenchemie, die den Übergang zu der geläufigeren Nichtmetall-Polymerchemie (Polysulfane, Polyphosphane) markiert. – Das Buch zeichnet sich durch eine äußerst reichhaltige Bibliographie aus. Die Chemie wird ausschließlich beschreibend dargestellt und stützt sich vor allem auf strukturelle Daten. Der Versuch einer theoretischen Ordnung der Phänomene unterbleibt. In diesen Gebieten geht es, wie fast überall in der anorganischen Chemie, zunächst um das Sammeln von Fakten in einem vernachlässigten Bereich. Die präparativen Erfolge in der organischen Chemie mit Sn- und Tl-Derivaten dürften anspornend wirken, die Lücken zu verkleinern.

E. Schumacher

Technische Chemie

Eine Einführung in die Chemische Reaktionstechnik. Von E. Fitzer und W. Fritz. XIII + 552 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Broschiert DM 44,-.

Es ist sehr erfreulich, daß mit diesem Werk eine deutschsprachige Einführung in die chemische Reaktionstechnik erschienen ist. Sie wird als Studienbegleiter jedem Studenten des Chemie-Ingenieurwesens, aber auch dem Chemiker und Verfahreningenieur wertvolle Dienste erweisen. – In übersichtlicher Form und mit Beispielen untermauert werden einleitend die Aufgaben der chemischen Reaktionstechnik besprochen sowie wirtschaftliche Überlegungen zum optimalen Reaktorbau und Betrieb aufgestellt. Die physikalisch-chemischen Grundlagen und Stoff- und Energiebilanzen führen über zu den verschiedenen möglichen idealen Modellvorstellungen von Reaktoren (Rührkessel, Strömungsrohr, Kaskade), deren kontinuierlicher Betrieb mit den entsprechenden Verweilzeitverteilungen im Vordergrund steht. Das Buch schließt mit einigen Kapiteln über heterogene Reaktionen und Polymerisationen und bespricht die dafür verwendeten Reaktortypen. – Ein ausführliches Literaturverzeichnis begleitet jedes Kapitel des Werkes, das in einer vernünftig einfachen Ausstattung gehalten und sehr preiswert ist.

W. Richarz

Einführung in die Trennverfahren

Von E. Krell, H.-P. Frey, G. Gawalek und G. Werner. 333 Seiten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974. Plastikband DM 32,-.

Das Buch ist eine Einführung in die Trennverfahren und vermittelt die dazu nötigen wesentlichen Grundlagen, wobei der Hauptakzent im Gebiet der Verfahrenchemie liegt. Es soll als Anleitung für die Laborarbeit einerseits und für Versuche im Pilotmaßstab andererseits dienen, wobei aber teilweise der Übergang zu technischen Dimensionen angedeutet wird. In den einzelnen Kapiteln werden Trennverfahren in der Chemie, Systematik, Theorie, thermische Trennverfahren (Destillation, Diffusion, Trocknung, Kristallisation, Sublimation,

Gefriertrocknung), Verteilungsmethoden (Adsorption, Extraktion, Absorption, Ionenaustausch, Molekularsiebe, Einschlußverbindungen), chromatographische Verfahren (Gas-, Säulen-, Dünnschicht-, Papier-, Ionenaustauschchromatographie), elektrochemische Verfahren (Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse, Elektrolyse), Membrantrennprozesse, mechanische, biologische und biochemische Trennverfahren behandelt. Das Buch kann dem angehenden Verfahrenchemiker als knapp gefaßtes, klares und übersichtliches Lehrmittel und dem Praktiker als Nachschlagewerk sehr empfohlen werden.

H. Arm

The Infrared Spectra of Complex Molecules

Vol. 1, Third Edition. By L. J. Bellamy. VI + 426 pages. Chapman & Hall Ltd., London 1975. Bound £ 8.00.

Die dritte Auflage dieses klassischen Werkes über chemische Infrarotspektroskopie ist ähnlich wie dessen 1. Auflage, die 1954 erschien, in 4 Teile mit 22 Kapiteln gegliedert. In den vergangenen zwanzig Jahren sind nur wenige neue charakteristische Gruppenfrequenzen gefunden worden. Dagegen sind in diesem Zeitraum viele offene Fragen geklärt worden. Diesem Sachverhalt trug der Autor Rechnung durch Beschränkung auf die Wiedergabe von nunmehr als feststehend anzusehende Gruppenfrequenzen und deren Beeinflussung durch induktive und elektromere Effekte. Dadurch konnten einzelne Kapitel erheblich konzentriert werden und der Umfang des Werkes trotz enormen Wachstums der Zahl der Arbeiten über Gruppenfrequenzen seit 1954 auf etwa 400 Seiten beschränkt werden. Obwohl die Infrarotspektroskopie als Hilfsmittel der Strukturanalyse organischer Verbindungen heute weit weniger wichtig ist als etwa magnetische Kernresonanz, kommt Bellamy's Buch noch immer erhebliche Bedeutung als einfach und übersichtlich angelegtes Handbuch für den praktischen Gebrauch im Laboratorium zu. Mit dem bis 1973 nachgeführten Literaturverzeichnis erlaubt es zudem rasche Rückgriffe auf Einzeldarstellungen über Gruppenfrequenzen spezieller Verbindungsklassen. Ferner sollte darauf hingewiesen werden, daß das Werk ergänzt wird durch einen Band 2, in welchem die gegenwärtigen Vorstellungen über die Beeinflussung von Gruppenfrequenzen durch induktive und elektromere Effekte wiedergegeben werden. Da diese Effekte in vielen Fällen enge Beziehungen zu Reaktionsmechanismen haben, ist ihr Verständnis auch für Synthetiker, physikalische Chemiker, Biologen u. a. m. von Nutzen.

HS. H. Günthard

Chemical Applications of Pattern Recognition

By P. C. Jurs and T. L. Isenhour. VI + 183 pages. John Wiley & Sons Ltd., Chichester 1975. Bound £ 7.80.

Dieses Buch verdient ernsthafte Lektüre jener analytischen Chemiker (s. u.), die diese Methoden noch nicht anwenden. «Pattern Recognition» betrifft das Entdecken, Wahrnehmen und Erkennen von Regelmäßigkeiten (invariante Eigenschaften) innerhalb einer Folge von Messungen, welche ein Objekt oder einen Vorgang beschreiben. Ihr Zweck ist meist, eine Probestoffe von Beobachtungen als Element einer Menge zuzuordnen, der es angehört, womit z. B. analytisch eine Strukturzuordnung oder die Identifizierung eines Zusatzstoffes zu einem Nahrungsmittel gemeint sein kann. Dieses Problem beschäftigt die Informatiker seit langem, etwa bei der Auswertung von Luftbildphotographien, Mikrophotographien, bei der Personenerkennung durch Sprachlaute oder Fingerabdrücke, beim Auffinden pathologischer Veränderungen aus einem EKG oder EEG usw. In der Chemie ist vornehmlich die organische Massenspektroskopie den Methoden des Pattern Recognition unterworfen worden. Es existieren heute mehrere kommerziell erhältliche Systeme, die Spektren-Strukturzuordnungen für eine Probe anhand einer auf Magnetband gespeicherten Substanz-Spektrenbibliothek und geeigneten Vergleichs- und Klassifizierungsalgorithmen ausführen. – Jurs und Isenhour sind bekannte Autoren auf diesem Gebiet. Sie entwickeln in leicht lesbarer Weise die Grundlage und Funktion der Datenauswertung mit Pattern-Recognition-Methoden, wobei neben Massenspektren Infrarotspektren, elektrochemische «Spektren», NMR-Spektren und, besonders wichtig, die Spektrenkombination behandelt werden. Die Kapitel enthalten u. a. eine Einführung in binäre Klassifizierungsalgorithmen, Vorbehandlung (Transformation) der Daten, Entwicklung von Dis-

kriminierungsfunktionen und die Selektion von Merkmalen. Es ist ein Fortran-Programm beigegeben, das vorführt, wie der Computer anhand von Proben-Daten mit fünf Merkmalen aus zwei bekannten Klassen diese unterscheiden lernt (Training-Program) und das Gelernte dann auf die Voraussage der Zuordnung einer unbekanntem Datenmenge anwendet. (Das Programm enthält einen Schnitzer, der zwar die Funktion nicht beeinträchtigt, aber das vorgeführte Beispiel entwertet: S.174 muß es heißen: $30 \text{ IDPR (I) = I + NTRSET}$; ohne diese Korrektur sagt der Computer trivialerweise die Klassierung einer Teilmenge des Trainingsatzes richtig voraus!). Dieses Programm läuft auf einem Minicomputer mit 4 K 16 bit Worten und hat erheblichen didaktischen Wert. – Im Kapitel VI (Further Transformations) wird Wesentliches über nichtlineare "threshold logical units" geboten, die den früher in der Massenspektrometrie verwendeten linearen weit überlegen sind. Ferner werden zur Datenreduktion u.a. die Fourier- und Hadamard-Transformationen und die Faktoranalyse behandelt. – Schließlich wird auch der umgekehrte Prozeß, die Voraussage von Eigenschaften aufgrund vorgegebener Strukturen, mit den gleichen Methoden angegangen. – Das Buch enthält viel Tabellenmaterial, das die Leistungsfähigkeit, aber auch die Grenzen einzelner Methoden demonstriert. Ferner ist eine ausführliche Bibliographie kapitelweise beigegeben, die zu relevanten Artikeln aus der chemischen Literatur führt. – «Analytische Chemiker» sind wir heute alle. Ein eigentlicher analytischer Chemiker zeichnet sich u.a. dadurch aus, daß er die hier behandelten Methoden beherrscht.

E.Schumacher

Makromoleküle

Struktur – Eigenschaften – Synthesen – Stoffe. 3., überarbeitete und erweiterte Auflage 1975. XXXVI + 972 Seiten. Von H.G. Elias. Verlag Hüthig & Wepf, Heidelberg. Kunststoffeinband DM 110,-. Das heute schon zu den Standardwerken der makromolekularen Chemie zählende Buch von H.G. Elias liegt nun in einer dritten Auflage vor. Der Text ist wie angekündigt weitgehend überarbeitet und dem heutigen Stand des Wissens entsprechend. Durch Einfügung einer Fülle neuen Tatsachenmaterials auf Basis der jüngsten Literatur ist der Charakter des Buches als Nachschlagewerk verstärkt worden, und in diesem Sinne bietet es eine wertvolle Ergänzung der Taschenbücher, die lediglich physikalische Daten vermitteln. Auf der anderen Seite ist es jedoch schwieriger geworden, in dem Buch zu lesen. Der Leser bedarf einer Vorbildung in dem Fachgebiet der makromolekularen Chemie, dann findet er die von ihm erwünschte Information, die er auf Grund der angeführten Literatur vertiefen kann. – Das Werk ist überwiegend vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus abgefaßt. Der synthetische Gesichtspunkt tritt in den Hintergrund, insbesondere was präparative Methoden anbelangt. Weiterhin fehlen weitgehend verarbeitungstechnologische Gesichtspunkte; das Kapitel 12 bzw. die Seiten 388–411, also insgesamt lediglich etwa 20 Seiten, sind für dieses Thema reserviert. – Das vorliegende Buch kann allen Kollegen, die sich mit makromolekularen Verbindungen beschäftigen, bestens empfohlen werden. H. Batzer

Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil D1: *Chemie in Lösung*. Ergänzungswerk, Band 20: *Transurane*. Hauptredaktor: K.-C. Buschbeck. XII, VII + 176 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York 1975. Gebunden DM 293,-. – Teil D2: *Chemie in Lösung*. Ergänzungswerk, Band 21: *Transurane*. Hauptredaktor: K.-C. Buschbeck. VI, VIII + 278 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York 1975. Gebunden DM 448,-.

Die Herausgabe von Teilbänden über die Lösungschemie von Elementen ist neu im Gmelin-Handbuch. Bei den Transuranen bot sich eine zusammenfassende Behandlung dieses Gebietes an, weil für die Gewinnung und Abtrennung von Transuranen hydrometallurgische Verfahren die wichtigste Rolle spielen und daher die Lösungschemie dieser Elemente besonders gründlich studiert wurde. Die Fülle des Materials erforderte die Herausgabe von zwei Bänden. Teil D1 enthält die Kapitel: 1. Physical properties of aqueous solutions, 2. Elec-

trochimie en solution aqueuse, 3. Les réactions d'oxydoréductions des éléments, 4. Precipitation and coprecipitation of the transuranium elements from aqueous solution, 5. Complex chemistry in aqueous solutions. Im Teil D2 werden folgende Themen behandelt: 6. Solvent extraction and chemistry in organic solvents, 7. Ion exchange reactions, 8. Solutions des éléments transuraniens dans les sels fondus. – Sämtliche Beiträge wurden, wie bei den früher erschienenen Transuran-Bänden, von Forschern verfaßt, die aktiv an der wissenschaftlichen und technologischen Entwicklung der Transuran-Chemie beteiligt sind. Dies wirkt sich günstig auf die Qualität der Darstellung aus, so daß die einzelnen Kapitel der Transuran-Bände wie Review-Artikel in wissenschaftlichen Journalen zu lesen sind. Demgegenüber ist es von vergleichsweise geringer Bedeutung, daß sich gelegentlich sachliche Fehler nicht völlig vermeiden lassen. So ist z. B. in Band D1 die Definition der Hydrolysekonstante $*K_1$ auf Seite 136, Tabelle 5/3 falsch. Richtig sollte es heißen $*K_1 = [\text{MOH}][\text{M}^+]/[\text{M}]$.

H. Gamsjäger

Growth of Crystals from the Vapour

By M.M. Faktor and I. Garret. IX + 293 pages. Verlag Chapman & Hall, London 1974. Gebunden £ 7,-.

Im Vorwort äußern sich die Autoren über die Notwendigkeit – oder die Überflüssigkeit – eines weiteren Buchs zum Sachgebiet «Kristallwachstum» und «Kristallzüchten». Sie finden, daß eine reichliche Vielzahl allumfassender Literatur mit zahllosen Einzelheiten existiere und daß sie sich daher auf die anwendungsnahen Gesichtspunkte sowie die den jeweiligen Prozessen zugrunde liegenden Voraussetzungen begrenzen müßten. Darum auch die Beschränkung auf das Kristallwachstum ausschließlich aus der Gasphase. In kurzen Zügen gehen die Autoren in einer knappen Einleitung vom Begriff des Kristalls aus, der ja nicht so selbstverständlich als tatsächlich bekannt vorausgesetzt werden kann. Sofort schreiten sie zur Thermodynamik weiter und leiten sodann zur Kristallbeschreibung und zur Strukturlehre im engeren Sinne über. Es folgt ein Abriss über Defekte. Dann beendet ein Abschnitt mit Erwägungen zur Chemie eines zu wählenden Systems einleitenden Teil. Ein Hauptkapitel befaßt sich mit der Dampf/Kristall-Grenzfläche, mit der Adsorption und dem Keimbildungsschritt. Ein weiteres Hauptkapitel beschreibt den Transport in der Gasphase; hier sind nun zahlreiche Sachbeispiele unterlegt. Nach diesem Hauptbestandteil des Werks verbleiben u.a. Reaktionsabläufe; hier werden Trennungs-, Reinigungs- und Dotierverfahren *via* Gasphase besprochen. Ein 6. Kapitel liefert in gedrängter Form eine Zusammenstellung experimenteller Methoden zum Kristallzüchten aus der Gasphase, und das abschließende 7. Kapitel beleuchtet noch offene Gebiete. Die Bibliographie ist mit 239 Zitaten, welche zum Teil bis 1973 nachgeführt sind, nicht überaus gründlich; aber das ist auch nicht der Zweck des Buchs, wie aus Obigem hervorgeht. Im ganzen scheint es uns ein gut überblickbares Kondensat mit sehr viel Information auf engem Raum zu sein, und das zu einem für Kontinentaleuropa erträglichen Preis: eine Art publizistisches Wunder.

R. Giovanoli

Meß-, Steuer- und Regelungstechnik in der Chemischen Industrie

Von W. Peinke. 109 Seiten. Verlag Carl Hanser, München/Wien 1975. Broschiert DM 22,-.

Der Verfasser beabsichtigt mit diesem Buche, dem Nichtfachmann einen Überblick über die Meß-, Steuer- und Regelungstechnik zu vermitteln. Dies geschieht in der Hauptsache durch beschreibende Behandlung einer Auswahl der gebräuchlichsten Geräte und Verfahren ihres Einsatzes. Nur in einzelnen Fällen wird dabei kurz auch auf die theoretischen Grundlagen eingegangen. Der größere Teil des Buchumfanges ist dabei den Meßgeräten und Meßverfahren gewidmet (etwa 60%), während der Behandlung der Regelungs- und Steuerungstechnik einschließlich Prozeßrechner relativ wenig Raum zugestanden wird. Ein kurzes Schlußkapitel geht noch auf allgemeine Fragen der Prozeßinstrumentierung ein. – Die exemplarische Behandlung und die betont einfache Darstellung entsprechen dem Zweck des Buches sehr gut. Klare und mit sorgfältig redigierten Bildlegenden versehene Abbildungen unterstützen und ergänzen dabei

den Text. – Der Leser, der ausführlichere Angaben oder eine vertiefte Behandlung sucht, wird auf die Literatur verwiesen, wobei gegen hundert Quellen im Verzeichnis aufgeführt sind. Hier wäre zu wünschen, daß diese Literaturstellen mit größerer Sorgfalt ausgewählt und vor allem auf den jeweiligen neuesten Stand gebracht würden. Dies gilt vor allem für die zitierten zusammenfassenden Bücher, die fast ausnahmslos als veraltet angesehen werden müssen. Von diesem Schönheitsfehler abgesehen, kann das Buch sehr empfohlen werden.

P. Profos

Topics in Current Chemistry

Managing Editor: F. Boshke. Springer-Verlag, Berlin 1975. Vol. 53: *Gas-Phase Electron Diffraction*. 119 pages. Cloth DM 42,-. Vol. 54: *Triplet States I*. 163 pages. Cloth DM 42,-. Vol. 55: *Triplet States II*. 135 pages. Cloth DM 58,-. Vol. 56: *Theoretical Inorganic Chemistry*. 159 pages. Cloth DM 58,-.

The very coherent volume 53 starts with a review by Haaland of molecules containing carbon bound to beryllium, boron, aluminium, iron, indium, tin, lead and several other elements, frequently showing highly unexpected stereochemistry. The pioneer laboratory for electron diffraction in Oslo has indeed prospered. Vilkov and Khaikin discuss nitrogen and oxygen bound to silicon, phosphorus, sulphur and chlorine, emphasizing minor changes in bond angles and distances. Yokoseki and Bauer study the slightly simpler problem of carbon-fluorine bonds, where increasing fluorine substitution increases the fractional charge of the carbon atom and shortens the distances. – In volume 54, Devaquet combines thorough quantum-chemical comments with a discussion of potential hyper-surfaces. Dauben, Lodder and Ipaktschi discuss photochemical reactions of certain ketones involving excited triplet states. August Maki and Zuchlich introduce biochemical problems in proteins, which can show significant phosphorescence. Volume 55 continues the subject of triplets by Urs Wild describing both theoretical approximations and modern spectroscopic techniques such as modulation excitation and time-resolved spectroscopy, and interesting results are presented for triplet-triplet absorption of aromatic molecules. Döpp treats reactions of aromatic nitro compounds involving excited triplet levels, whereas Diirr surveys carbenes [having triplet groundstates like most nickel (II) compounds and O₂] obtained from diazo compounds. – Volume 56 starts with a review by the writer about the relations between Pearson softness, electric polarizabilities and chemical properties of copper (II), palladium (II), mercury (II) etc. Brunner describes the reactions and symmetry retention of optically active organo-transition metal complexes. Pignolet gives an extensive review of the dynamics of intramolecular rearrangements of tris (bidentate) complexes such as dithiocarbamates and diketonates (including tropolonates) with many interesting examples of varying time-scale and the influence of temperature. Finally, Vepřek proposes a theory for heterogeneous reactions in non-isothermal low pressure plasma obtained in special electric discharges. – It is not easy to know whether the higher price per page of the two last volumes are due to the presence of 32 and 16 pages of differing quality (used for art reproductions) but there is no doubt that this interesting series with many new facets and interdisciplinary appeal should be found in useful and inspiring chemical libraries. The affluent individuals apt to buy all the volumes are disappearing like the railway tycoons who provided the large telescopes.

C. K. Jørgensen

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grönwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim / Bergstraße, Boschstraße 12, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim / Bergstraße.

Nr. 15, 87. Jahrgang, Erstes August-Heft 1975: Organische Verbindungen in der Natur: Die Grenzen unseres Wissens, M. Blumer. –

Bildung, Nachweis und Reaktionen von Phosphinidenen (Phosphandiolen), U. Schmidt.

Nr. 16, 87. Jahrgang, Zweites August-Heft 1975: Mikroverkapselung, W. Sliwka. – Methoden zur Herstellung von Brückenkopf-Olefinen, R. Keese. – Nichtenzymatische Simulierung von Nitrogenasereaktionen und der Mechanismus der biologischen Stickstoff-Fixierung, G. N. Schrauzer.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moebling und K. Steffes, 6940 Weinheim / Bergstraße, Boschstraße 12, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim / Bergstraße.

Nr. 15, 47. Jahrgang, August 1975: Einführung in die Problematik von Schallimmissionsmessungen in der Umgebung von Industrieanlagen, L. Schreiber. – Schalltechnische Planung bei petrochemischen Neuanlagen zum Schutze der Arbeitsplätze und der Nachbarschaft, B. Stüber. – Zur Beurteilung der Schallimmission in der Nachbarschaft von Anlagen. Benutzung von verteilungsfreier Statistik zur Schätzung von Langzeitbeurteilungspegel, D. Kühner.

Nr. 16, 47. Jahrgang, August 1975: Vorkommen von Quecksilber in Gewässern und seine analytische Erfassung, H. A. Winkler. – Krustenbildung und ihre Verhinderung bei der thermischen Meerwasser-Entsalsung durch Behandlung des Seewassers, H. Panahandeh. – Entwicklungsstand und Einsatzmöglichkeiten von Lasern, P. Mioduszewski.

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. 8, 4. Jahrgang, August 1975: Aktuelle Produktionsverfahren zur Gewinnung von stabilen Isotopen der Elemente C, N, O und S, Dr. D. Stachewski. – Glas für die Kerntechnik, I, Dr. W. Jahn. – Beispiel radiometrischer Prozeßsteuerung in der Kunststoff- und Textilindustrie, A. Kosmowski. – Ist der Einsatz von Rohrmembransystemen bei Umkehrosmose und Ultrafiltration wirtschaftlich? K. Marquardt. – Drehzahlgeregelte Pumpenantriebe für die Kläranlage der BASF, H. Scharpenberg. – Altreifen – Müll oder «Rohstoff»? Ing. H. Sprunck, Ing. E. Bibus und Ing. J. Henkel.

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. 8, 99. Jahrgang, August/September 1975: Nichtklassische oder exotische Atome, C. Keller. – Chemie energiereicher Atome, G. K. Wolf. – Zum Einfluß der chemischen Bindung auf die Halbwertszeit von Radionukliden, C. Keller. – Verhalten und Wirkung von Translamentelementen im Säugetierorganismus, A. Seidel.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boshke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Biological Cycles for Elements in the Environment, J. M. Wood. – Übergangsmetall-Carben-Komplexe in der präparativen organischen Chemie, K.-H. Dötz. – Metallorganische Verbindungen, H. Schmidbaur. – Osteosynthesen, C. Burri, L. Kinzl und A. Rüter. – Lipoprotein Receptors and the Genetic Control of Cholesterol Metabolism in Cultured Human Cells, M. S. Brown and J. L. Goldstein.



Herstellung von Polyestern durch ringöffnende, ionische Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden und Ringäthern*

Karl-Heinz W. Reichert

II. Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Summary

For the preparation of polyesters an ionically initiated ring-opening copolymerization reaction of dicarboxylic acid anhydrides and cyclic ethers can be used beside the conventional polycondensation technique. The main advantage of this copolymerization reaction with respect to the polycondensation is, that higher molecular weights can be obtained (up to 100 000) with this method. Using anionic initiators, e.g. carboxylates, polyesters from three- and four-membered cyclic ethers and cyclic anhydrides can be prepared whereas with cationic initiators, e.g. with PF_5 or with triethyloxoniumfluoroborate, cyclic ethers of any ring size are copolymerizable with dicarboxylic acid anhydrides. With anionic initiation an alternating arrangement of the comonomers along the chain was pointed out, whereas from cationic copolymerization polyesters with ether groups in the polymer backbone were established, even above the ceiling temperature of the cyclic ether. From chemical degradation experiments and from spectroscopic investigations the ether/ester ratio of these copolymers was ascertained. This ratio, which is a quantity of the relative reactivity of the comonomers was compared with spectroscopically obtained structural data of the monomers. Furthermore investigations on the pathway and the mechanism of the ring-opening copolymerization were carried out. On both the anionic and the cationic reaction a living character of the copolymers could be observed.

1. Einleitung

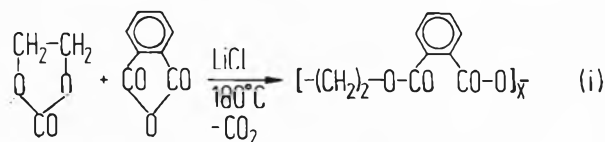
Die klassische Herstellung von Polyestern erfolgt durch Polykondensation von multifunktionellen Carbonsäuren mit Polyalkoholen in einer Stufenreaktion. Für jede Reaktion gelten dabei die Bedingungen des Veresterungsgleichgewichts. Um nach dieser Methode Polymere mit höheren Molekulargewichten zu erzielen, ist es daher unerlässlich, diese Gleichgewichte möglichst weit nach der Seite der Reaktionsprodukte zu verschieben, d. h. das Kondensationswasser möglichst vollständig aus dem Reaktionsansatz zu entfernen, was im allgemeinen längere Reaktionszeiten bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls die Anwendung von Vakuum erfordert. Spezielle Methoden, die Gleichgewichte nach der Seite

höhermolekularer Polykondensate zu verschieben, sind die azeotrope, destillative Entfernung des Wassers unter Zusatz von geeigneten Lösungsmitteln oder aber die Polyesterherstellung durch Umesterung von niedrigen Di- und Polyalkylestern mit multifunktionellen Alkoholen, wobei Kondensationsprodukte entstehen, die wegen ihrer erhöhten Flüchtigkeit besser als Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können.

Unter Verwendung geeigneter Reaktionspartner ist es schließlich in den letzten Jahren möglich geworden, Polyester unter völliger Vermeidung der Abspaltung von Kondensationsprodukten durch einfache Additionsreaktionen aus niedermolekularen Verbindungen herzustellen.

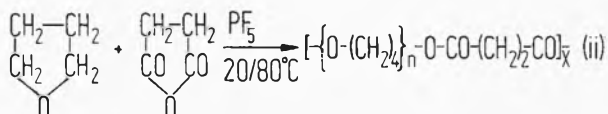
Die ringöffnende Copolymerisation von Di- und Polycarbonsäureanhydriden mit zyklischen Äthern, die sowohl durch anionische¹⁻¹¹ als auch durch kationische Initiatoren¹²⁻²⁰ ausgelöst werden kann, führt in diesem Sinn nach relativ kurzen Reaktionszeiten zu hochmolekularen Polyestern.

Durch anionische Copolymerisation können drei- oder viergliedrige Ringäther mit zyklischen Carbonsäureanhydriden zur Reaktion gebracht werden; anstelle der Ringäther lassen sich dabei auch die von diesen abgeleiteten zyklischen Carbonate oder Sulfite als Reaktionspartner verwenden, die unter den Reaktionsbedingungen leicht und quantitativ in die entsprechenden Ringäther übergehen und daher ebenfalls für die Polyestersynthese Verwendung finden. In Gl. (i) ist die anionisch initiierte Copolymerisation am Beispiel der Bildung von Polyäthylenglykolphthalat aus Phthalsäureanhydrid (PSA) und Äthylenglykolphthalat (EGC) schematisch dargestellt, die von Hamann et al.^{4,6-9} ausführlich untersucht worden ist.



* Vortrag anlässlich des 5. Internationalen Makromolekularen Symposiums, 6./7. Juni 1974, in Interlaken, Schweiz. Vgl. hierzu *Chimia* 28 (1974) 455.

Während die anionische Copolymerisation auf die Reaktion von 3- und 4-Ringäthern begrenzt ist, können durch kationische Initiierung Ringäther beliebiger Ringgröße, z. B. Tetrahydrofuran (THF) oder Oxepan (OCHP), mit Dicarbonsäureanhydriden copolymerisiert werden [Gl. (ii)]^{15,16}.



Auch metallorganische Initiatoren sind für die ringöffnende Copolymerisation von zyklischen Äthern und Dicarbonsäureanhydriden, vor allem von Tsuruta et al.²¹ sowie später von Hsieh²² verwendet worden. Mit Hilfe von geeigneten koordinativ wirksamen komplexen Initiatoren aus Metallalkylen, Wasser und Alkoholen konnten Tsuruta et al.²¹ stereoreguläre Polyester durch Umsetzung von Dicarbonsäureanhydriden mit Racematen von optisch aktiven Oxiranen erhalten.

2. Anionische Copolymerisation

Bereits 1905 setzte Weinschenk¹ als erster Epichlorhydrin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von tertiären Aminen um, ohne allerdings die makromolekulare Natur des Reaktionsproduktes zu erkennen. Fisch und Hofmann³ untersuchten die Polyesterbildung aus Epoxiden und Dicarbonsäureanhydriden und beobachteten, daß bei der Reaktionsführung ohne Initiator Epoxid im Überschuß verbraucht wird. Für die anionisch initiierte Copolymerisation benutzte Fischer⁵ tertiäre Amine als Initiatoren, Hamann et al.^{4, 6-9} vor allem Alkali-Halogenide und -Carboxylate sowie auch quartäre Ammoniumhalogenide. Als Anhydridmonomer wurde bisher hauptsächlich Phthalsäureanhydrid, daneben auch Bernsteinsäure-, Glutar- und Maleinsäureanhydrid u. a. eingesetzt; als Ringätherkomponenten wurden untersucht: Äthylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin, Phenoxypropenoxid und Oxetan sowie die zyklischen Carbonate von Äthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,3- und 2,3-Butylenglykol und Äthylenglykolsulfid. Im allgemeinen wird die Reaktion zwischen An-

hydrid und Epoxid bei etwa 80 bis 150°C in Substanz oder in Lösung, die Reaktion von Anhydriden mit zyklischen Carbonaten bei etwa 140 bis 220°C in der Schmelze mit etwa 1 Mol-% Initiator durchgeführt; sie ist gewöhnlich nach einigen Stunden beendet.

Von den in Tabelle 1 beispielhaft charakterisierten Umsetzungsprodukten von Phthalsäureanhydrid mit Phenoxypropenoxid bzw. mit Äthylenglykolcarbonat und LiCl als Initiator sind besonders die letzteren wegen ihrer – gemessen an konventionellen Polyestern – ungewöhnlichen Molekulargewichte bemerkenswert. Bei fraktionierten Produkten wurden von Hilt et al.⁷ sogar Molekulargewichte bis etwa 180 000 beobachtet.

Außer den gewöhnlich eingesetzten bifunktionellen zyklischen Monomeren sind für die anionische Copolymerisation auch Polycarbonsäureanhydride und Epoxidverbindungen mit höherer Funktionalität, z. B. Tri- und Pyromellithsäureanhydrid, Copolymere aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, Polyvinylencarbonat und Bisphenol-A-Epoxide, zur Herstellung von vernetzten Filmen verwendet worden, welche sich durch gute mechanische Eigenschaften auszeichnen²³.

Die anionische Initiierung der beschriebenen Polyester-synthese läßt sich nicht nur mit niedermolekularen Verbindungen, sondern auch mit Stoffen auslösen, die die Initiatorgruppe, z. B. Carboxylat- oder Alkoholatgruppen, gebunden an einen größeren Molekülverband, enthalten. So können z. B. Block-Copolymere mit Polyesterblöcken aus den Kaliumsalzen von Polyglykolen oder von Phenolnovolaken mit endständigen Carboxyl- bzw. Phenolatgruppen durch Umsetzung mit Dicarbonsäureanhydriden und Epoxiden hergestellt werden²⁴. Entsprechend wurden aus den Kaliumsalzen von Styrol-Acrylsäure-Copolymeren Pfropf-Copolymere mit Polyesterzweigen erhalten²⁴. Ganz analog lassen sich Polyester-Pfropfreaktionen auch an der Oberfläche von kristallinen Festkörpern durch dort chemisch verankerte initiiierende Gruppen durchführen. Auf diese Weise konnten Nollen et al.²⁵ Polyester-moleküle über oberflächliche Natriumsilicatgruppen auf siliciumdioxid-modifizierten Titandioxidpigmenten verankern, während Kroker et al.²⁶ die Pfropfung von Polyestern auf Kupferphthalocyanin (CuPc)-monocarbonsäure-Pigmente mit oberflächlichen Carboxylatgruppen gelang (Abb. 1).

Tabelle 1. Darstellung von Polyestern aus Phthalsäureanhydrid und Phenoxypropenoxid bzw. Äthylenglykolcarbonat⁶

Polyester Nr.	Dicarbonsäureanhydrid	Epoxid bzw. zyklisches Carbonat	Lösungsmittel	Katalysator	Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	Säurezahl	\bar{M}_n a)
1	Phthalsäureanhydrid	Phenoxypropenoxid	Dichlorbenzol	LiCl	200	60	2,6	11 000
2	do.	do.	Trichlorbenzol	LiCl	200	12	2,4	14 000
3	do.	do.	–	LiCl	200	8	0,02	50 000
4	do.	Äthylenglykolcarbonat	–	LiCl	200	8	0,3	56 000
5	do.	do.	–	LiCl	180	15	0,2	93 000
					200	24		

a) Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mit Dampfdruckosmometer, bei Polyester 1,2 und 5 in 1,1-Dichloräthan, bei 3 und 4 in Chloroform.

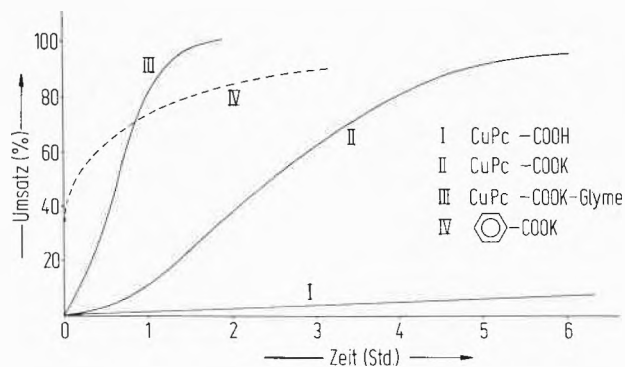
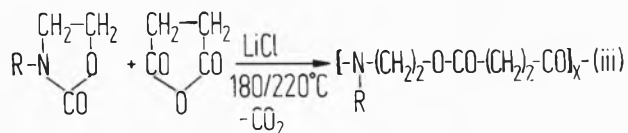


Abb. 1. Polyestersynthese mit Kupferphthalocyaninmonocarbonsäure^{26, 27}

Durch Komplexierung des Kations mit zyklischen Polyäthern (Glyme) läßt sich dabei die Bildungsgeschwindigkeit des Polyesters infolge verstärkter Dissoziation des Carbonsäuresalzes beschleunigen²⁷.

Entsprechend der als Ringäther-Lieferanten dienenden zyklischen Carbonate können ferner Oxazolidinone-2 mit Dicarbonsäureanhydriden unter den Bedingungen der anionischen Copolymerisation, z. B. mit LiCl als Initiator, bei 180 bis 220 °C umgesetzt werden [Gl. (iii)]. Unter CO₂-Abspaltung bilden sich dabei Äthyleniminderivate, die in einer ringöffnenden Copolymerisation mit zyklischen Anhydriden Polyesteramide ergeben^{28 a/b}. Aus Phthalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid wurden so z. B. Polyesteramide mit 3-Phenyloxazolidinon-2 (Tabelle 2) bzw. mit 3,5-Diphenyloxazolidinon-2 mit Molekulargewichten bis etwa 3500 erhalten^{28 b}.



Reaktionsverlauf der anionischen Copolymerisation und chemische Konstruktion der Polymeren

Die anionische Copolymerisation von zyklischen Anhydriden mit Ringäthern wurde am Beispiel der Umsetzung von Phthalsäureanhydrid (PSA) mit Äthylengly-

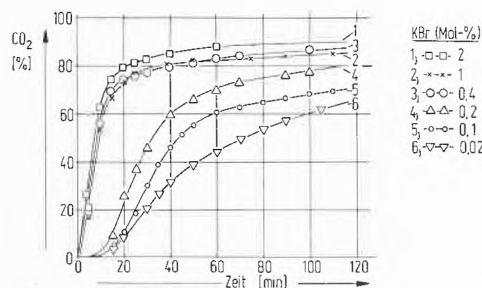


Abb. 2. Reaktionsverlauf von Phthalsäureanhydrid/Äthylenglykolarbonat (1/1) bei 200 °C und verschiedenen Initiatorkonzentrationen⁷

kolcarbonat (EGC) ausführlicher untersucht^{7,9}. Als besonders wirksame Initiatoren stellten sich dabei die Alkalihalogenide und quartäre Ammoniumverbindungen heraus. Aufgrund von Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen durch CO₂-Abspaltung, konnte festgestellt werden, daß die Initiatorwirkung von Alkalichloriden mit steigender Elektropositivität der Kationen entsprechend zunehmender Neigung der Salze zur Dissoziation, d. h. in der Reihenfolge Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺, bei Natriumhalogeniden mit steigendem Ionenradius entsprechend einer verstärkten Polarisierbarkeit bzw. Nukleophilität der Anionen, d. h. in der Reihenfolge F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻, zunimmt. Die Geschwindigkeit der Copolymerisation nimmt mit steigender Initiatorkonzentration bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration der Salze zu (Abb. 2). Die Tatsache, daß parallel hierzu auch die Leitfähigkeit des Reaktionsmediums bis zur Sättigungskonzentration beträchtlich ansteigt, läßt auf einen ionischen Mechanismus der Initiierung und des Wachstums der Copolymerisation schließen. Dementsprechend ist die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels bzw. des Reaktionsmediums abhängig, wie von Hilt et al.^{7,9} gezeigt werden konnte (Tabelle 3).

Aufgrund dieser Untersuchungen wurde der in Abb. 3 dargestellte Reaktionsverlauf für den Kettenstart und den Wachstumsschritt der anionisch initiierten Copolymerisation vorgeschlagen. Danach sollte das Initiator-

Tabelle 2. Umsetzung von Dicarbonsäureanhydriden mit 3-Phenyloxazolidinon-2^{28 b, a)}

Versuch Nr.	Anhydrid	Temperatur °C	CO ₂ -Abspaltung nach 3 h Mol-%	Reaktionszeit h	Gesamt-CO ₂ -Abspaltung Mol-%	Polymerausbeute Mol-%	\bar{M}_n ^{b)}
1	PSA	160	8,0	50,0	80,8	78,0	1500
2		180	22,9	19,0	87,8	83,0	1480
3		200	34,5	12,0	93,2	89,0	1200
4	BSA	170	24,2	23,5	89,6	86,0	1110
5		190	40,8	15,0	97,3	93,0	2200
6		200	55,7	10,0	98,5	93,0	2400
7		210	89,8	4,5	98,2	95,5	2500

a) 1 Mol-% LiCl.

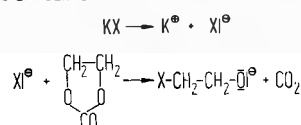
b) Molekulargewichte bei 37 °C, in Aceton mit Dampfdruckosmometer gemessen.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmediums^{7,9}

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante bei 200 °C des		v_{Br} % Umsatz Minute
	Lösungsmittels	Reaktionsgemisches	
1. Reines Nitrobenzol (I)	16,6	20,9	11,5
2. Mischung 3 Mole I/1 Mol II	12,1	16,7	0,94
3. Mischung 2 Mole I/2 Mole II	8,8	13,3	0,51
4. Mischung 1 Mol I/3 Mole II	5,6	10,4	0,26
5. Reines Trichlorbenzol (II)	3,4	7,2	0,11

anion als Endgruppe in die Polymerkette eingebaut werden. Untersuchungen unter Verwendung von ¹⁴C-Benzoesäure-Na als Initiator zeigten eindeutig, daß dies der Fall ist^{7,9}: mit steigender Konzentration an markiertem Benzoesäure werden Polyester mit abnehmendem Molekulargewicht und zunehmender radioaktiven Impulsrate erhalten. Außerdem konnte die geforderte Beziehung zwischen Molekulargewicht und Impulsrate auch an entsprechenden fraktionierten Produkten bestätigt werden^{7,9}.

Startreaktion:



Kettenwachstum:

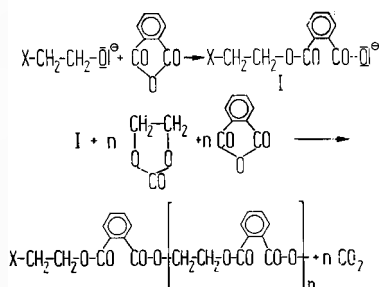


Abb. 3. Start- und Wachstumsreaktion der anionischen Copolymerisation von Ringäthern mit Dicarbonsäureanhydriden^{7,9}

Die Geschwindigkeit der anionischen Copolymerisation von zyklischen Anhydriden mit EGC wurde häufig durch Verfolgen der abgespaltenen CO₂-Menge untersucht. Parallel ausgeführte volumetrische Bestimmungen der Restkonzentration des Anhydrid-Monomeren ergaben jedoch am System PSA/EGC mit LiCl, daß die beiden Comonomeren, auch bei Überschuß einer Komponente, in äquimolarem Verhältnis in das Copolymer eingebaut werden⁶, was auch für die salzkatalysierte Reaktion von PSA mit Phenoxypropenoxid beobachtet wurde⁶. Da jedoch kleinere Anteile an (Poly-)Ätherstrukturen in der Molekülkette nach diesen Methoden nicht völlig auszuschließen sind, wurde die chemische Struktur solcher Copolymeren durch definierten chemischen Abbau und analytische Bestimmung der Spaltprodukte charakterisiert. Gaschromatographische sowie dünnschichtchro-

matographische Untersuchungen der nach alkalischer Verseifung von Polyestern aus PSA und EGC erhaltenen Diolfractionen zeigten eindeutig das alternierende Copolymerisationsverhalten dieser beiden Monomeren bei der anionisch initiierten Reaktion, das für einen breiten Bereich der Ausgangsmonomerverhältnisse Gültigkeit hat⁸.

Der Kettenabbruch erfolgt, der Erwartung für einen anionischen Polymerisationsverlauf entsprechend, durch Protonenübertragung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen. Als wirksame Übertragungsmittel fungieren, wie analytisch und durch Molekulargewichtsuntersuchungen nachgewiesen wurde, vor allem Carbonsäuren, Alkohole und Wasser (Abb. 4), die zur Ausbildung von Carboxyl- und Hydroxyl-Endgruppen Anlaß geben^{7,9}.

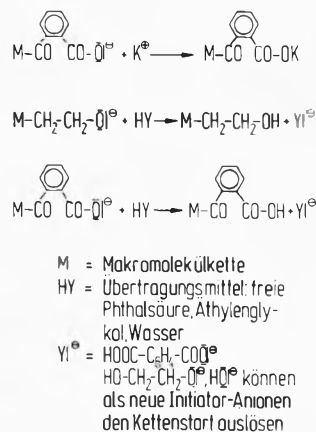


Abb. 4. Kettenabbruchreaktionen bei der anionischen Copolymerisation von Ringäthern mit Dicarbonsäureanhydriden^{7,9}

Durch Rekombination der wachsenden anionischen Molekülkette mit dem Alkaligeegenion wird zum Teil die nicht dissoziierte Salzform zurückgebildet, wie Hilt et al.^{7,9} nachgewiesen haben. Isolierte Makromoleküle mit diesen Endgruppen (siehe Abb. 4) können als «schlafende» Polymere aufgefaßt werden, die bei erneuter Zugabe von Monomeren wieder dissoziieren und ohne zusätzlichen Initiator die Copolymerisation wiederum auszulösen imstande sind. Nach mehrmaligem Umfällen von ¹⁴C-benzoesäure-markierten Polyestern aus PSA und EGC konnte dieses Verhalten anhand der Molekularge-

wichtszunahme und der dabei abnehmenden Impulsrate von Hilt et al.⁷ experimentell bestätigt werden. Die Versuche zeigen, daß selbst in aufgearbeiteten Copolymeren ein gewisser Lebendcharakter in «eingefrorenem» Zustand erhalten bleibt.

3. Kationische Copolymerisation

Für die kationische Copolymerisation von Ringäthern mit zyklischen Anhydriden können im Gegensatz zur anionisch initiierten Reaktion sowohl niedere als auch höhergliedrige Ringäther eingesetzt werden. Meerwein¹² benutzte für die Tetrahydrofuran (THF)-Polymerisation mit Lewis-Säuren u. a. Dicarbonsäureanhydride als Co-Initiatoren und stellte deren Einbau in die Polymerkette anhand von auftretenden Estergruppen fest. Unter erhöhtem Druck erhielten erstmals Austin und Cass¹³ in Gegenwart von Lewis-Säuren aus Tetrahydrofuran und Dicarbonsäureanhydriden lineare Polyester.

Im Gegensatz zur anionisch initiierten Copolymerisation werden bei der kationisch initiierten Reaktion im allgemeinen Polyester mit zusätzlichen Ätherbausteinen in der Molekülkette erhalten. Die Molekulargewichte der Produkte erreichten bisher, wahrscheinlich infolge von Übertragungsreaktionen, nur mittlere Werte (etwa 3500)¹⁵⁻¹⁹. Als Ringäther wurden inzwischen verschiedene Oxirane^{14, 20} und Oxetane²⁹⁻³¹ sowie vor allem THF, Oxepan (OCHP) und andere fünf- und höhergliedrige Oxacyklen¹⁵⁻¹⁹ (siehe Tabelle 4), ferner auch einige

zyklische Acetale^{15, 16}, wie 1,3-Dioxolan und Trioxan, eingesetzt. Bemerkenswert ist vor allem die Copolymerisationsfähigkeit der methylsubstituierten Tetrahydrofurane, 2 MTHF und 3 MTHF, mit zyklischen Anhydriden, obwohl diese Verbindungen mit kationischen Initiatoren nicht homopolymerisiert werden können.

Von den zyklischen Anhydriden wurde Bernsteinsäureanhydrid (BSA) am intensivsten untersucht^{14-19, 29-31}, außerdem Methylbernsteinsäureanhydrid (MBSA), Glutarsäure- und (monomeres) Adipinsäureanhydrid (GSA bzw. ASA) sowie verschiedene cycloaliphatische, olefinisch ungesättigte und aromatische Dicarbonsäureanhydride (siehe z. B. Tabelle 5).

Interessant ist ferner die Tatsache, daß auch lineare Polyäther, wie Polyäthylenoxid und Polytetramethylenoxid, sowie Polyformaldehyd unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie Ringäther mit zyklischen Anhydriden in Gegenwart von kationischen Initiatoren zu äthergruppenhaltigen Polyestern umgesetzt werden können^{15, 16}. Auch lineare Poly-anhydride, wie z. B. Polyadipinsäureanhydrid, lassen sich – soweit sie überhaupt existieren – anstelle der monomeren zyklischen Anhydride mit Ringäthern zu esterhaltigen Polymeren umsetzen¹⁸. Diese Beobachtungen sind sehr wahrscheinlich so zu erklären, daß je nach Reaktionsbedingung Insertionen an den Homopolymeren durch Transacylierung stattfinden, die jedoch mit dem Polymerabbau durch Depolymerisation und anschließender Copolymerisation der zyklischen Monomeren in Konkurrenz stehen.

Tabelle 4. Copolymerisation von Oxazyklen mit Bernsteinsäureanhydrid (1/1), 3 Mol-% $\text{PF}_5 \cdot \text{THF}/120^\circ\text{C}$ Badtemperatur/60 Minuten¹⁵

Ringäther	Gesamtumsatz (Gew.-%)	Äthergehalt ^{a)} (Mol.-%)	Anhydridumsatz ^{b)} (%)	Ätherumsatz ^{b)} (%)	\bar{M}_n ^{c)}
THF	89,2	16,2	82,5	98,5	5900
2 MTHF	68,9	4,3	67,5	70,3	890
3 MTHF	64,7	14,2	59,8	70,5	1630
OCHP	47,0	84,4	12,8	81,4	2050
1,4 DO ^{d)}	12,1	34,0	10,4	15,8	1300
OCHX	10,2	39,5	7,8	13,6	990

a) $[\text{Mole Äther}/(\text{Mole Äther} + \text{Mole Diester})] \times 100$; Elementaranalyse, Esterzahl, IR.

b) Berechnet aus Äthergehalt.

c) Dampfdruckosmometer; in $\text{CHCl}_3/37^\circ\text{C}$ ($\bar{M}_n < 3000$), in Chlorbenzol/ 65°C ($\bar{M}_n > 3000$).

d) 1,4 DO/BSA (0,5/1,0).

Tabelle 5. Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Tetrahydrofuran (1/1), 3 Mol-% $\text{PF}_5 \cdot \text{THF}/120^\circ\text{C}$ Badtemperatur/60 Minuten¹⁵

Ringanhydrid	Gesamtumsatz (Gew.-%)	Äthergehalt ^{a)} (Mol.-%)	Ätherumsatz ^{b)} (%)	Anhydridumsatz ^{b)} (%)	\bar{M}_n ^{c)}
BSA	89,2	16,2	98,5	82,5	5900
HHPSA	69,5	26,5	84,7	62,7	8270
MSA	21,6	44,5	29,1	16,0	
PSA ^{d)}	14,1	63,0	24,5	9,0	1950

a) $[\text{Mole Äther}/(\text{Mole Äther} + \text{Mole Diester})] \times 100$; Elementaranalyse, Esterzahl, IR.

b) Berechnet aus Äthergehalt.

c) Dampfdruckosmometer; in $\text{CHCl}_3/37^\circ\text{C}$ ($\bar{M}_n < 3000$), in Chlorbenzol/ 65°C ($\bar{M}_n > 3000$).

d) Versuchstemperatur 130°C .

Als kationische Initiatoren werden vor allem Lewis-Säuren (BF_3 -Ätherat, SbCl_5 , SnCl_4 , PF_5 u. a.), zum Teil in Kombination mit Cokatalysatoren, wie *t*-Butylchlorid, Acetylchlorid oder Epoxiden, eingesetzt. Als weitere wirksame Klasse von kationischen Initiatoren dienen Oxoniumsalze, wie z. B. Triäthylxoniumfluoroborat oder ein von Hoene^{34, 39} beschriebenes THF-Dioxoniumsalz [siehe Gl. (v)]; ferner Perchlorsäure, Pyrosulfurylfluorid und Trifluormethansulfonsäureanhydrid³² oder Fluor- bzw. Trifluormethansulfonsäureester³³.

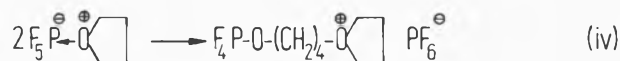
Die Reaktion zwischen Dicarbonsäureanhydrid und Ringäther wird im allgemeinen oberhalb der Ceiling-Temperatur des Ringäthers durchgeführt, d. h. bei der THF-Copolymerisation in Substanz bei einer Badtemperatur von 120°C^{15, 16} oder z. B. in 1,2-Dichloräthan (DCE)-Lösung bei 20 bis 80°C¹⁷⁻¹⁹.

Auch bei der kationisch initiierten Copolymerisation können statt der normalerweise verwendeten bifunktionalen zyklischen Monomeren Reaktionspartner mit höherer Funktionalität eingesetzt werden. So lassen sich z. B. durch Umsetzung von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit THF unter der Wirkung von Lewis-Säuren vernetzte Filme mit guten mechanischen Eigenschaften herstellen²³.

Reaktionsverlauf der kationischen Copolymerisation und chemische Konstitution der Polymeren

Am Beispiel der THF-Copolymerisation wurde die kationische Copolymerisation von zyklischen Anhydriden mit Ringäthern ausführlicher untersucht¹⁷⁻¹⁹. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse einiger Versuche zur Copolymerisation von THF mit BSA in Lösung unter Variation der Ausgangs-Monomerkonzentration mit PF_5 als Initiator zusammengestellt. Bemerkenswert ist dabei, daß die eingesetzte THF-Konzentration einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, während die Anhydridkonzentration nur eine geringe Wirkung zeigt. Bei der Polymerisation von Ringäthern mit Lewis-Säuren konnten allerdings von verschiedenen Autoren Induktionsperioden beobachtet werden³⁵⁻³⁸, die auf eine langsame Bildung der initiierten Spezies aus dem Ad-

dukt von Lewis-Säure und Ringäther hinweisen. Meerwein¹³, Lyudvig et al.³⁸ sowie Gorin et al.³⁸ postulierten hierfür die Bildung eines sogenannten Autokomplexes [Gl. (iv)].



Ohne Kenntnis der Natur dieser vorgeschalteten Reaktion wurden kinetische Untersuchungen am System THF/BSA mit PF_5 daher so durchgeführt, daß vor Zugabe des Anhydrids z. B. THF mit PF_5 etwa 30 Minuten bei 50°C behandelt und erst nach Depolymerisation des gebildeten Polyäthers durch Verdünnen mit Lösungsmittel und gleichzeitiger Temperaturerhöhung die Copolymerisation gestartet wurde, die dann ohne Induktionsperiode abläuft¹⁷. Zur Aufklärung der Natur der aktiven Spezies bei der THF-Polymerisation mit PF_5 sind in letzter Zeit vor allem ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Untersuchungen durchgeführt worden^{34, 39, 40}. Mit Sicherheit ist danach bewiesen, daß die aktive Spezies ein Oxoniumhexafluorophosphat ist. Hoene^{34, 39} konnte dabei zudem ein THF-Dioxoniumsalz [Gl. (v), (vi)] isolieren, welches sich als ausgezeichneter Polymerisationsinitiator ohne Induktionsperiode, auch für die Copolymerisation von THF mit zyklischen Anhydriden, erwies^{18, 19, 34, 39}.



Durch Zusatz von THF zu einem ausreagierten Copolymerisationsansatz von THF mit BSA und Beobachtung einer Zunahme des Molekulargewichtes und des Äthergehaltes der entstehenden Produkte konnte auch für die kationische Copolymerisation der Lebendcharakter der Polymermoleküle nachgewiesen werden⁴¹.

Bei der ringöffnenden kationischen Copolymerisation von zyklischen Anhydriden mit Ringäthern unterliegt der Homopolymerisationsschritt des Ringäthers in einer

Tabelle 6. Copolymerisationsreaktion THF/BSA in Dichloräthan (DCE) bei 80°C mit verschiedenen Ausgangs-Monomerkonzentrationen. Initiatormenge: 2 mMol PF_5 . Lösungsmittel: 99,0 g = 1,0 Mol DCE. Reaktionstemperatur: 80 ± 0,2°C. Reaktionszeit: 2 Std.¹⁷

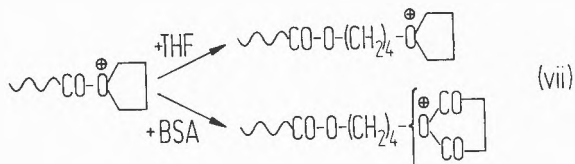
THF (Mol)	BSA (Mol)	Vol. a) (ml)	[THF] ₀ (Mol/l)	[BSA] ₀ (Mol/l)	g Polymeres b) 2 Stunden	Umsatz nach 2 Stunden (Gew.-% c)
0,1	0,1	97	1,03	1,03	3,4	19,8
0,15	0,1	102	1,48	0,98	4,9	23,6
0,2	0,1	106	1,89	0,95	6,6	27,1
0,4	0,1	121	3,30	0,83	10,3	26,5
0,2	0,05	100	2,00	0,50	6,5	33,6
0,2	0,2	114	1,75	1,75	6,9	20,0

a) Volumen des Reaktionsgemisches bei 60°C.

b) Zum Teil Mittelwerte aus mehreren Versuchen.

c) Bezogen auf die Summe der Gewichte des eingesetzten THF und BSA.

Reihe von Fällen, so z.B. bei THF, den Bedingungen der Gleichgewichtspolymerisation. Oberhalb der Ceiling-Temperatur des Ringäthers ist daher die Anlagerung, z.B. von THF an ein wachsendes Alkyltetramethylenoxoniumion statistisch unwahrscheinlich, während an ein wachsendes Acyltetramethylenoxoniumion [Gl. (vii)] sowohl THF als auch Anhydrid in konkurrierenden Schritten angelagert werden können, deren Wahrscheinlichkeit von der chemischen Konstitution der einzelnen Comonomeren abhängt.



Der Anteil an Äthergruppierungen im Reaktionsprodukt sollte daher bei der Copolymerisation oberhalb der Ceiling-Temperatur ein Maß für die relative Reaktivität der Comonomeren darstellen. Entsprechende Untersuchungen über den chemischen Aufbau von Copolymeren wurden am System THF/BSA durch verseifenden Abbau und Bestimmung der zuvor reacylierten Diol-Spaltprodukte ausgeführt¹⁷. Bei einer ebenfalls untersuchten Modellreaktion von THF mit Acetanhydrid (ESA), deren Reaktionsverlauf in Abb. 5 dargestellt ist, wird durch Verwendung des offenkettigen Anhydrids gegenüber der Copolymerisationsreaktion nur die molekulare, nicht aber die kinetische Kette beeinträchtigt. Die bei Copolymeren erst nach Abbau anfallenden Oligo-äther-Diacetatgemische [Gl. (viii)] können daher bei der Modellreaktion auf direktem Weg erhalten werden.

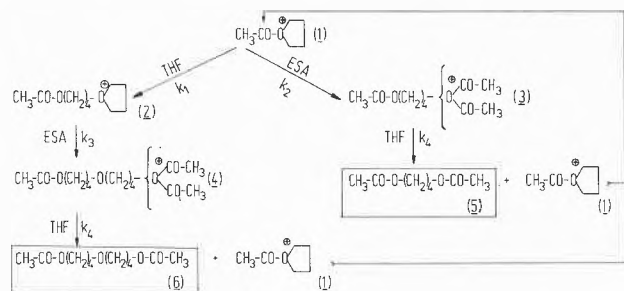
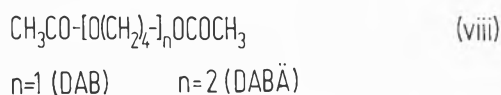


Abb. 5. Reaktionsschema der kationischen Modellreaktion THF/ESA¹⁷



Die für Reaktionen von THF mit BSA bzw. mit ESA bei 80 °C in Lösung nach dieser Methode erhaltenen Daten (Abb. 6) ergaben höhere Ätheranteile für die Modellreaktion mit ESA als für die Copolymerisation mit BSA¹⁷.

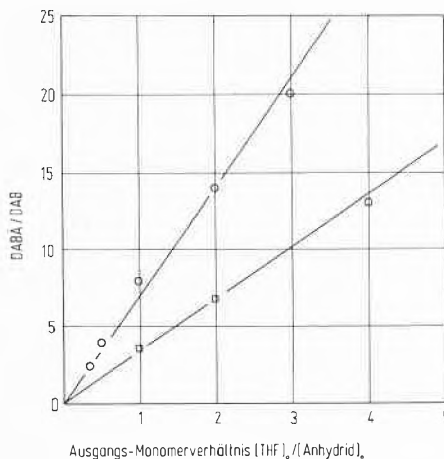
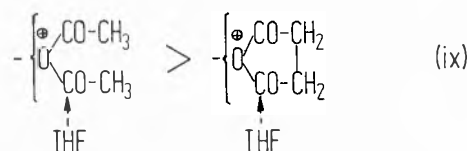
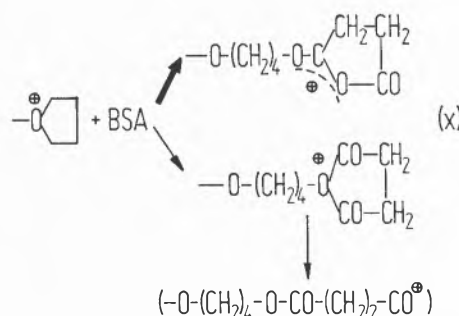


Abb. 6. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Ausgangs-Monomerverhältnis bei 80 °C in DCE; THF/ESA (●) bzw. THF/BSA (▲)¹⁷

Gleichzeitig wurden für die Modellreaktionen bei 80 °C in Lösung deutlich höhere Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten beobachtet als für die Copolymerisation mit BSA. Bei diesen erhöhten Temperaturen scheint die Reaktion unabhängig von der Anhydridkonzentration und nach der ersten Ordnung von der Ringätherkonzentration abzulaufen, so daß die Weiterreaktion der aktivierten Anhydride [Gl. (ix)] als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtreaktion angesehen wurde¹⁷.



Untersuchungen über die kationische Copolymerisation von THF mit verschiedenen Anhydriden oberhalb T_c bei 20 °C in Lösung^{18, 19} zeigten jedoch, daß die Reaktion mindestens unter diesen Bedingungen unabhängig ist von der THF-Konzentration und wahrscheinlich nach der ersten Ordnung von der Anhydridkonzentration abläuft²³. Danach müßte der Alkylierungsschritt des Anhydrids durch das wachsende Oxoniumion [Gl. (x)] die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit bestimmen. Die Alkylierung von Anhydriden findet zwar aufgrund von H-NMR-Untersuchungen^{18, 48} bevorzugt am Carbonyl-



sauerstoff statt. Andererseits läßt sich die weitere Anlagerung eines Ringäthers unter Bildung der Estergruppierung leichter aus der am Brückensauerstoff alkylierten Form verstehen, was schließlich auch die Existenz eines langsamen Teilschrittes erklären würde.

Ferner ist es nicht völlig auszuschließen, daß das alkylierte Anhydrid nicht direkt mit einem Ringäther in Reaktion tritt, sondern unter Ringöffnung in ein Carboxoniumion [Gl. (x)] übergeht. Yamashita et al.^{29, 42, 43} konnten nämlich zeigen, daß die Polymerisation von Vinylverbindungen nicht durch Oxoniumionen ausgelöst werden kann. Bei Copolymerisationsversuchen von Adipinsäureanhydrid (ASA) mit Styrol wurden jedoch Copolymere mit Styrolblöcken, Ester- und Ketogruppen erhalten¹⁸, die auf eine intermediäre Bildung von Carboxoniumionen hinweisen.

Aus dem Vergleich der Copolymerisationsgeschwindigkeiten von THF mit verschiedenen zyklischen Anhydriden bei 20°C in Lösung konnten interessante Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität der Monomeren abgelesen werden^{18, 19}: Die Geschwindigkeitskonstante des THF-Verbrauchs ist umgekehrt proportional der Wellenzahl der Carbonyl-Valenzschwingung der Anhydride (Abb. 7). Parallel hierzu ergaben HNMR-Untersuchungen, daß die Verschiebung der Protonensignale von CHCl₃ in Gegenwart von Anhydriden mit abnehmender Carbonylschwingungsfrequenz zunimmt⁴⁷.

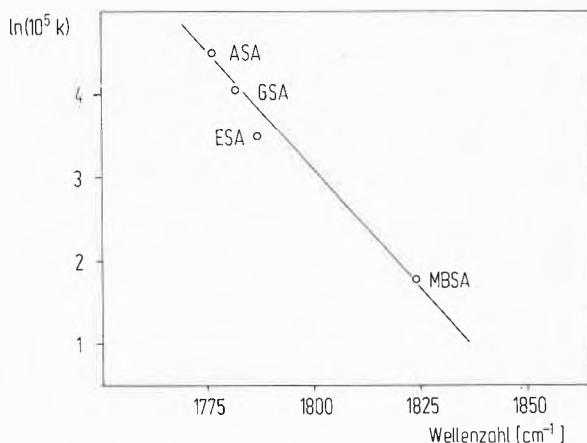


Abb. 7. Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der kationischen Copolymerisation von THF mit zyklischen Anhydriden und der Carbonylabsorptionsfrequenz^{18, 19}

Die Copolymerisationsgeschwindigkeit nimmt also mit steigender Basizität des Anhydridcarbonyl-Sauerstoffes zu. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Yamashita et al.⁴⁴⁻⁴⁶, die bei der kationischen Copolymerisation von Ringäthern und zyklischen Formalen bzw. Lactonen ebenfalls einen Zusammenhang zwischen den Strukturdaten der Monomeren (Basizität) und der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen konnten.

Literaturverzeichnis

- 1 A. Weinschenk, *Chem.-Ztg.* 29 (1905) 1311.
- 2 Brit. Pat. 500300 (1939) Henkel; US Pat. 2822350 (1958) Firestone; US Pat. 2966479 (1960) Shell.
- 3 W. Fisch und W. Hofmann, *J. Polymer Sci.* 12 (1954) 497; W. Fisch, W. Hofmann und J. Koskikallio, *J. Appl. Chem.* 1956, 429, *Chem. & Ind.* 1956, 756.
- 4 E. Schwenk, Dissertation, Stuttgart 1957.
- 5 R. F. Fischer, *J. Polymer Sci.* 44 (1960) 155; *Ind. Engng. Chem.* 52 (1960) 321.
- 6 E. Schwenk, K. Gulbins, M. Roth, G. Benzing, R. Maysenhölder und K. Hamann, *Makromol. Chem.* 51 (1962) 53.
- 7 A. Hilt, J. Trivedi und K. Hamann, *Makromol. Chem.* 89 (1965) 177.
- 8 A. Hilt und K. Hamann, *Makromol. Chem.* 92 (1966) 55.
- 9 A. Hilt, K.-H. Reichert und K. Hamann, *Makromol. Chem.* 101 (1967) 246, Teil I.
- 10 W. M. Posika, *J. Polymer Sci. A* 3 (1965) 4287.
- 11 Y. Tanaka und H. Kakiuchi, *J. Macromol. Chem.* 1 (1966) 307.
- 12 P. R. Austin und O. W. Cass, US Pat. 2811512 (1957) DuPont.
- 13 H. Meerwein, *Angew. Chem.* 72 (1960) 927.
- 14 A. Ishigaki, T. Shono und Y. Hachihama, *Makromol. Chem.* 79 (1964) 170.
- 15 J. Habermeier, K.-H. Reichert und K. Hamann, *J. Polymer Sci. C* 16 (1967) 2131. J. Habermeier, Dissertation, Stuttgart 1967.
- 16 A. Hilt, K.-H. Reichert und K. Hamann, *Makromol. Chem.* 101 (1967) 246, Teil II.
- 17 W. Öchsner und K.-H. Reichert, *Makromol. Chem.* 150 (1971) 1.
- 18 G. Berner, Dissertation, Stuttgart 1973.
- 19 G. Berner und K.-H. W. Reichert, 1. International Symposium on Polymerisation of Heterocycles, Warschau, Juni 1975, *Preprints*, S. 98.
- 20 R. J. Kern und J. Schaefer, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 6.
- 21 T. Tsuruta, K. Matsuura und S. Inoue, *Makromol. Chem.* 75 (1964) 211. K. Matsuura, T. Tsuruta, Y. Terada und S. Inoue, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 258.
- 22 H. L. Hsieh, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 7 (1973) 1525.
- 23 K.-H. W. Reichert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 24 A. Hilt, K. Hamann und S. Keifer, D. B. Pat.-Anm. P 1570 411.7, Dez. 1965 (Chemische Werke Hüls AG).
- 25 K. Nollen, V. Kaden und K. Hamann, *Angew. Makromol. Chem.* 6 (1969) 1.
- 26 R. Kroker und K. Hamann, *Angew. Makromol. Chem.* 13 (1970) 1.
- 27 H.-G. Raven, Dissertation, Stuttgart 1972.
- 28 a) Fabrik van Chemische Producten Vandelingenplaat N.V., Belg. Pat. 612000 (1962). b) S. Burckhardt, K.-H. Reichert und K. Hamann, *J. Polymer Sci. A-1*, 4 (1966) 1245.
- 29 T. Tsuda und Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* 86 (1965) 304. T. Tsuda, T. Shimizu und Y. Yamashita, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. [Kogyo Kagaku Zasshi]* 67 (1964) 2145.
- 30 S. Aoki, T. Otsu und M. Imoto, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. [Kogyo Kagaku Zasshi]* 67 (1964) 1958.
- 31 T. Tsuda, T. Nomura und Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* 86 (1965) 301.
- 32 S. Smith und A. J. Hubin, *ACS Polymer Preprints* 13/1 (1972) 66.
- 33 K. Matyjaszewski, P. Kubisa und S. Penezek, *J. Polymer Sci. Chem.* 13 (1975) 763.
- 34 R. Hoene, Dissertation, Stuttgart 1971.
- 35 R. Hoene und K.-H. W. Reichert, *Makromol. Chem.* 168 (1973) 145.
- 36 E. B. Lyudvig, B. A. Rozenberg, T. M. Zvereva, A. R. Gantmakher und S. S. Medvedev, *Polymer Sci. USSR* 7 (1965) 296.
- 37 D. Sims, *Makromol. Chem.* 98 (1966) 235.

- 38 S. Gorin, L. Monnerie und J. Laforest, *Bull. Soc. Chim. France* 5 (1967) 1265.
 39 R. Hoene und K.-H. W. Reichert, *Makromol. Chem.*, eingereicht September 1975.
 40 F. Andruzzi, A. Pescia und G. Ceccarelli, *Makromol. Chem.* 176 (1975) 977.
 41 J. Habermeier, Dissertation, Stuttgart 1967, S. 110.
 42 Y. Yamashita, K. Umehara, K. Ito und T. Tsuda, *J. Polymer Sci. B 4* (1966) 241.
 43 K. Ito, T. Inoue und Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* 117 (1968) 279.
 44 S. Iwatsuki, N. Takikawa, M. Okada, Y. Yamashita und Y. Ishii, *J. Polymer Sci. B 2* (1964) 549. S. Iwatsuki, N. Takikawa, M. Okada, Y. Yamashita und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. [Kogyo Kagaku Zasshi]* 67 (1964) 1236.
 45 M. Okada, N. Takikawa, S. Iwatsuki, Y. Yamashita und Y. Ishii, *Makromol. Chem.* 82 (1965) 16.
 46 Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada und S. Iwatsuki, *J. Polymer Sci. A-1* 4 (1966) 2121.
 47 G. Reichert, Diplomarbeit, Stuttgart 1974.
 48 W. Ihl, Diplomarbeit, Stuttgart 1974.

Abkürzungen

ASA	=	Adipinsäureanhydrid (monomer)
BSA	=	Bernsteinsäureanhydrid
CuPc	=	Kupferphthalocyanin
DAB	=	1,4-Diacetoxybutan
DABA	=	4,4'-Diacetoxybutyläther
DCE	=	1,2-Dichloräthan
1,4 DO	=	1,4-Dioxan
EGC	=	Äthylenglykocarbonat
ESA	=	Essigsäureanhydrid
Glyme	=	Zyklischer Polyäther
GSA	=	Glutarsäureanhydrid
HHPSA	=	cis-Hexahydrophthalsäureanhydrid
MBSA	=	Methylbernsteinsäureanhydrid
MSA	=	Maleinsäureanhydrid
2 MTHF	=	2-Methyltetrahydrofuran
3 MTHF	=	3-Methyltetrahydrofuran
OCHP	=	Oxacycloheptan (Oxepan)
OCHX	=	Oxacyclohexan (Oxan)
PSA	=	Phthalsäureanhydrid
THF	=	Tetrahydrofuran

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Nukleophile Acylierung über Glycidnitrile *

Summary

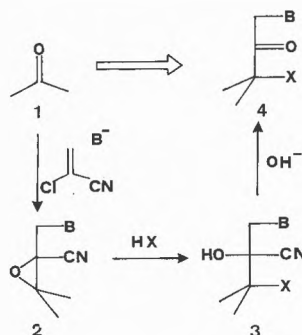
Carbonylcompounds **1**, 2-chloroacrylonitrile and alkoxides react in a three-component-condensation with formation of glycidonitriles **2**. 2-Cyclohexylenepoxy-3-methoxy-propionitrile **5** e.g. is obtained in 85% yield from cyclohexanone, 2-chloroacrylonitrile and sodium-methoxide. Glycidonitriles are useful intermediates for the synthesis of α,α' -difunctionalised ketones. **5** e.g. is easily transformed into the corresponding α -methoxy- α' -hydroxyketone **8**, the α -methoxy- α',β' -unsaturated ketone **9**, the α -methoxy- α' -chloroketone **10**, the α -methoxyketone **11** as well as the butenolide **12**.

Einleitung

White¹ veröffentlichte kürzlich eine interessante Arbeit über Darzens-Kondensationen, die durch Anionen ausgelöst werden, welche in einer vorgelagerten Michael-Addition gebildet worden sind. In zwei Vorträgen berichteten wir² bereits vor einiger Zeit über eine ähnliche Reaktion, nämlich die Dreikomponenten-Kondensation von 2-Halogen-acrylsäurederivaten, Basen B^- und Carbonylverbindungen zu Glycidssäurederivaten **2**.

Als Synthesemethode schien uns vor allem die entsprechende Kondensation unter Einsatz von 2-Chloracrylnitril von Interesse, da Glycidnitrile **2** nach Öffnung des Epoxydrings über die Cyanhydrine **3** leicht in α,α' -

difunktionalisierte Ketone **4** überführbar sein sollten. Die in der Reaktionssequenz $1 \rightarrow 4$ ($X=OH$) bewirkte Kettenverlängerung entspricht dabei formal der Addition des hypothetischen Acylanions $B-CH_2-\bar{C}=O$ an die Carbonylverbindung **1**³.

Synthese von 2-Alkylidenepoxy-3-alkoxy-propionitrilen (Glycidnitrile **2** mit $B=OR$)

Der erste Schritt der von **1** nach **2** führenden Umsetzung ist die Michael-Addition der Base B^- an 2-Chloracrylnitril; diese Reaktion ist bekannt⁴, insbesondere die baseninduzierte Addition von Alkoholen⁵, Mercaptanen⁶, Aminen⁷ oder C-H-aciden Verbindungen^{1, 8}. In der Folge greift das Nukleophil am Kohlenstoff der Carbonyl-

* Eingegangen am 15. September 1975. Eine ausführliche Mitteilung soll in *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

gruppe von 1 an, wonach sich der Epoxydring unter Ausstoßung des Chlor-Anions schließt. Diese Darzens-Kondensation zu 2 kann jedoch nur dann erfolgreich verlaufen, wenn konkurrierende Zerfalls- und Nebenreaktionen des Michael-Addukt-Anions reversibel (β -Elimination) oder vergleichsweise langsam sind (α -Elimination, Zyklisation, Umlagerung, Polymerisation). Wir fanden, daß sich als Basen für die Dreikomponenten-Kondensation vor allem Alkoholate oder Anionen C-H-acider Verbindungen⁹ von pK_a etwa 10 bis 15 mit nur einem aciden H eignen. Zur Synthese der 2-Alkyliden-epoxy-3-alkoxypropionitrile bzw. deren Iminoester haben sich zwei Verfahren bewährt:

- A) Zur Lösung von 1,0 Mol 2-Chloracrylnitril in 500 ml Methanol werden 1,5 Mol Natriummethanolat in 500 ml Methanol, dann 0,7 Mol der Carbonylkomponente 1 zugegeben, über Nacht stehen gelassen und aufgearbeitet. Dieses Verfahren liefert die Iminoester, aus welchen anschließend die Glycidnitrile 2 durch basenkatalysierte Abspaltung von Methanol bei der Destillation hergestellt werden.
- B) Das Gemisch von 1 Mol der Carbonylkomponente 1 und 1 Mol 2-Chloracrylnitril wird in eine Lösung von 1 bis 2 Mol Alkohol (z.B. Allylalkohol), 1 Mol Kalium-tert. Butanolat in etwa 1 l tert. Butanol bei 40° eingetropt und anschließend aufgearbeitet. Dieses Verfahren liefert direkt die Glycidnitrile 2 und eignet sich speziell zur Umsetzung von Aldehyden I.

Wie eine Auswahl von Beispielen zeigt (Tabelle 1), ist diese Art der Glycidnitril-Kondensation vor allem auf Aldehyde und normal reaktive Ketone anwendbar; sie scheint jedoch ungeeignet zur Umsetzung von Ketonen mit sterisch abgeschirmter oder durch π -Delokalisation stark desaktivierter Carbonylgruppe.

Reaktionen von

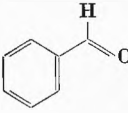
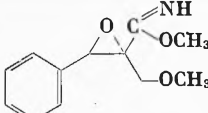
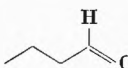
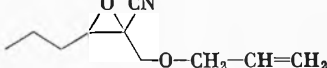

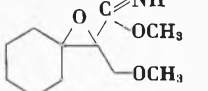

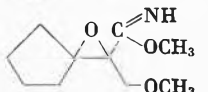
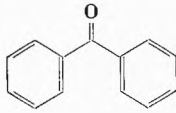
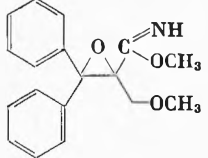
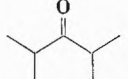
2-Alkylidenepoxy-3-alkoxy-propionitrilen

Die Glycidnitrile 2 sind als Synthesezwischenprodukte von Interesse, da sie sich in meist sehr einfachen Reaktionen in eine Vielzahl polyfunktioneller Carbonylderivate umwandeln lassen. Einige Umsetzungen, ausgehend von 2-Cyclohexylidenepoxy-3-methoxy-propionitril 5 seien als Beispiele angeführt.

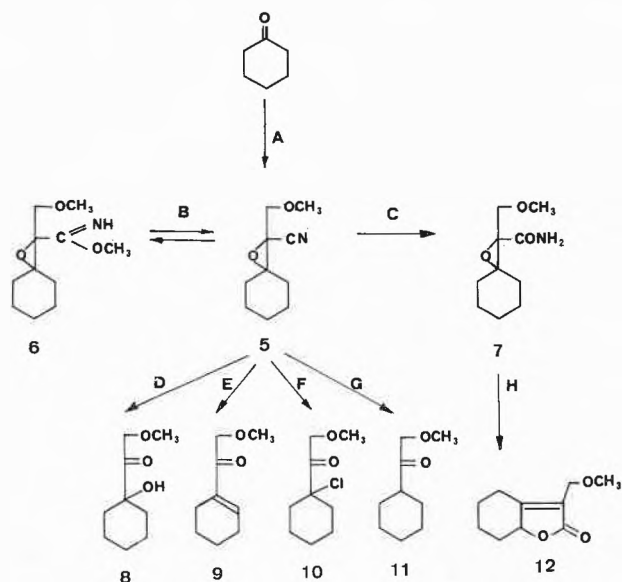
Das in Methanol gelöste Nitril 5 bildet in Gegenwart von etwas Base innert weniger Stunden schon bei Raumtemperatur quantitativ den Iminoester 6. Bei erhöhter Temperatur (etwa 80°) und mit einer katalytischen Menge Natriumalkolat läßt sich der Iminoester 6 quantitativ wieder in das Nitril 5 umwandeln. Die baseninduzierte Hydrolyse von 5 oder 6 zum Amid 7 in Methanol-Wasser bei Raumtemperatur ist in wenigen Stunden abgeschlossen.

Die säureinduzierte Hydrolyse des Epoxyds 5 mit anschließender basischer Aufarbeitung zur Spaltung des Cyanhydrins führt je nach den gewählten Reaktionsbedingungen bevorzugt zum α -Hydroxyketon 8 (Hydro-

Tabelle 1. Beispiele von Glycidnitrilkondensationen

Carbonyl- verbindung	Base	Verfahren	Produkt	Ausbeute %
	NaOCH ₃	A		80 ^a
	KOCH ₂ -CH=CH ₂	B		70 ^a
	NaOCH ₃	A		85
	NaOCH ₃	A		32
	NaOCH ₃	A		7
	NaOCH ₃	A	-	-

^a Gemisch beider Diastereomeren



lyse mit 5 N HClO_4 bei 0°) oder zum α,β -ungesättigten Keton **9** (Hydrolyse mit 2 N H_2SO_4 bei 80°). Wird das Nitril **5** in Äther mit wasserfreiem Eisen-III-chlorid bei Raumtemperatur umgesetzt und erst unter sauren, dann basischen Bedingungen aufgearbeitet, wird in guter Ausbeute das α -Chlorketon **10** erhalten¹⁰.

Es ist bekannt¹¹, daß Grignard-Reagentien sowohl am Kohlenstoff der Nitrilgruppe als auch am Kohlenstoff des Epoxydrings angreifen. Wir fanden, daß das Nitril **5** mit Phenylmagnesiumbromid in Äther bevorzugt das Keton **11** liefert, als Nebenprodukte wurden Benzonnitril und Benzophenon nachgewiesen.

Es ist überraschend und für präparative Zwecke von Interesse, daß sich Glycidamide, z. B. das Amid **7**, durch Kochen in 2 N Schwefelsäure in guter Ausbeute direkt in Butenolide, z. B. **12**, überführen lassen.

Studien zur Bildung von Cyclopropan- und Oxiran-Derivaten in der Dreikomponentenreaktion von Basen, α -Halogen-acrylsäure-derivaten und Carbonylverbindungen*

Summary

The competitive formation of oxiranes **1** and cyclopropanes **2** in the reaction of 2-halogeno-acrylic acid-derivatives, carbonyl-compounds and bases is discussed. The product ratio **1** : **2** depends strongly upon the acidity of the carbonyl-compound as well as the structure of the acrylic acid-derivative. Cyclopropanes **2** are predominantly formed in the base-induced reaction of 2-halogeno-acrylic acid-derivatives and CH-acids bearing two geminal acidic H. Oxiranes **1** on the other hand are produced in a three-component-condensation of 2-halogeno-acrylic acid-derivatives, carbonyl-compounds and carbanions of CH-acids of a pK_a 8 to 15, bearing only one acidic H. The utility of glycidonitriles **1b** as intermediates is demonstrated by the conversion of **1b** into the γ -keto- δ -spirolactone **4**.

* Eingegangen am 15. September 1975.

Die Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt 2.0410.73 unterstützt.

Literaturverzeichnis

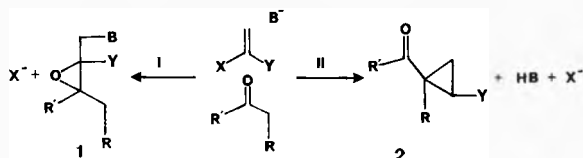
- 1 D. R. White, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 95 (1975).
- 2 R. Scheffold, "Three Component Condensations with 2-Chloroacrylnitrile", Vorträge an Forschungsseminarien der Ciba-Geigy Research Laboratories, Summit, N.J. (18.6.1974), und Hoffmann-La Roche Research Laboratories, Nutley, N.J. (20.6.1974).
- 3 Literatur über «Nukleophile Acylierung» vgl. J. E. Baldwin, G. A. Höfle und O. W. Lever Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 7125.
- 4 Vgl. z. B. «2-Chlor-acrylnitril», *Technisches Merkblatt der Firma Münzing & Co.*, Heilbronn 1972.
- 5 K.-D. Gundermann und H.-J. Rose, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1081; A. E. Kalaijan und G. A. Chukaijan, *Arm. Khim. Zh.* 25 (1972) 663.
- 6 K.-D. Gundermann und R. Thomas, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1432; V. N. Mikahilowa und I. K. Feldmann, *Zh. Org. Khim.* 3 (1967) 1599.
- 7 A. F. Kalaijan und G. A. Chukaijan, *Arm. Khim. Zh.* 25 (1972) 663; K.-D. Gundermann, K. Burzin, F.-J. Sprenger und H. Schulze, *Chem. Ber.* 105 (1972) 312.
- 8 R. Madsen, F. J. Preston und S. O. Lawesson, *Ark. Kemi* 28 (1968) 395.
- 9 Vgl. R. Scheffold, P. Bissig, B. Granwehr, K. L. Ghatak und B. Patwardhan, *Chimia* 29 (1975) 462.
- 10 Vgl. in diesem Zusammenhang die durch Eisen-III-chlorid katalysierte Ätherspaltung in Essigsäureanhydrid zu Acetaten, B. Ganem und V. R. Small Jr., *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3728.
- 11 J. Cantacuzène, D. Ricard und M. Thézé, *Tetrahedron Letters* 1967, 1365; J.-M. Normant, *ibid.* 1973, 4253; J. Cantacuzène und A. Keramat, *Bull. Soc. Chim. France* 1968, 4540.

R. Scheffold, P. Geisser und R. Boss

Institut für Organische Chemie
der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

Ein alternativer, zu Cyclopropanderivaten **2** führender Reaktionsweg II enthält folgende Schritte:

1. Deprotonierung der mindestens zwei α -H enthaltenden Carbonylkomponente durch die Base B^- .
2. Addition des Enolatanions an das Michael-System.
3. Protontransfer unter erneuter Bildung eines Enolatanions.
4. Zyklisation unter Ausstoßung von X^- .



Unter den Faktoren, die über den Reaktionsablauf zu Oxiranen **1** bzw. Cyclopropanen **2** entscheiden, kommen sowohl der Acidität der Carbonylkomponente als auch der Struktur des Acrylsäurederivats entscheidendes Gewicht zu. Beispiele aus Versuchsreihen mit variabler Carbonyl- bzw. Michael-Komponente mögen dies illustrieren (vgl. Tabellen 1 und 2).

Aus Tabelle 1 sowie Untersuchungen von Madsen, Preston und Lawesson⁵ geht hervor, daß bei der basisch induzierten Reaktion von 2-Chloracrylnitril mit Verbindungen, die mindestens eine CH-acide Methyleneinheit von pK_a von etwa 8 bis 15 enthalten, bevorzugt Cyclopropanderivate entstehen. Diese Reaktion verläuft über Zwischenprodukte, wie sie analog auch bei der bekannten Cyclopropan-Synthese⁶ aus α -Halogen-carbonyl-derivaten mit Michael-Systemen auftreten. Die in Tabelle 2 gezeigte starke Abhängigkeit der Produkt-

Tabelle 1. Dreikomponentenkondensation von 2-Chloracrylnitril, Natriummethanolat und variabler Carbonylverbindung in Methanol

Carbonyl- verbindung	pK_a	Produkte			
		Oxiran- derivat	Ausb.	Cyclopropan- derivat	Ausb.
	~ 20 a)		85 %	Spuren	5 % d)
	10,7 b)	nicht festgestellt c)			75 % e)

- a) Geschätzter Wert, vgl. Ebel².
- b) pK_a -Wert².
- c) Als hauptsächliches Nebenprodukt wird 2-Chlor-3-methoxypropionsäureiminomethylester gebildet.
- d) Nicht näher untersuchtes Gemisch diastereomerer 1,6-Dicyano-dispiro [2,1,2,3] decan-4-one.
- e) Gemisch beider Diastereomeren im Verhältnis 1 : 3.

Tabelle 2. Dreikomponentenkondensation von Cyclohexanon, Natriummethanolat und variablem 2-Halogenacrylsäurederivat in Methanol.

2-Halogen-acryl- säure-derivat	Produkte			
	Oxiran- derivat	Ausb.	Cyclopropan- derivat	Ausb.
		85 %		<5 % c)
		5 %		56 % d)
		55 %		1 %

- a) In situ hergestellt aus 2,3-Dichlorpropionsäure-methylester³ und Natriummethanolat.
- b) Dargestellt aus 2,3-Dibrompropionsäure-äthylester mit N,N-Dimethylanilin⁴.
- c) Nicht näher untersuchtes Gemisch diastereomerer 1,6-Dicyano-dispiro [2,1,2,3] decan-4-one.
- d) Von den sechs möglichen Diastereomeren werden nur deren zwei gebildet. Es handelt sich um die beiden 1,6-Dimethoxycarbonyl-dispiro [2,1,2,3] decan-4-one, in welchen die Estergruppen bezüglich der Carbonylfunktion anti-Stellungen besetzen⁸.

* Über die Konfigurationsaufklärung soll in einer Mitteilung in *Helv. Chim. Acta* berichtet werden.


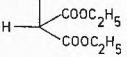
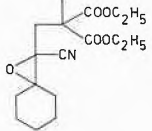


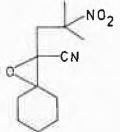

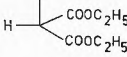
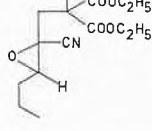
verteilung bei Variation der Abgangsgruppe (Cl und Br) ist erstaunlich und zur Zeit nicht befriedigend verstanden.

Synthese von Glycidnitrilen **1b** (B = Kohlenstoff-Substituent)

Entsprechend der Synthese von Glycidnitrilen **1a** ($B=OR$)¹ können in einer Dreikomponenten-Kondensation von Carbanionen, 2-Chloracrylnitril und Carbonylverbindungen auch Glycidnitrile **1b** ($B = \text{Kohlenstoff-Substituent}$) hergestellt werden. Für diesen Reaktionstyp kommen als Basen B^- jedoch nur Carbanionen von Verbindungen mit pK_a von etwa 8 bis 15 in Betracht, die ein einziges acides H enthalten, wie z. B. Anionen von Alkyl-malonestern, Alkyl-malondinitrilen, 2-Nitroalkanen, usw.

Für präparative Ansätze wird die CH-Säure durch Kalium-tert.-butanolat oder Natriumhydrid deprotoniert, das Salz in tert.-Butanol bzw. Benzol gelöst oder suspendiert und dazu langsam ein äquimolares Gemisch der

Tabelle 3. Synthese von Glycidnitrilen durch basische Dreikomponenten-Kondensation von CH-Säuren, Carbonylverbindungen und 2-Chloracrylnitril

Carbonyl- verbindung	CH-Säure	Produkt	Ausbeute
			85 %
			59 %
			65 % a)

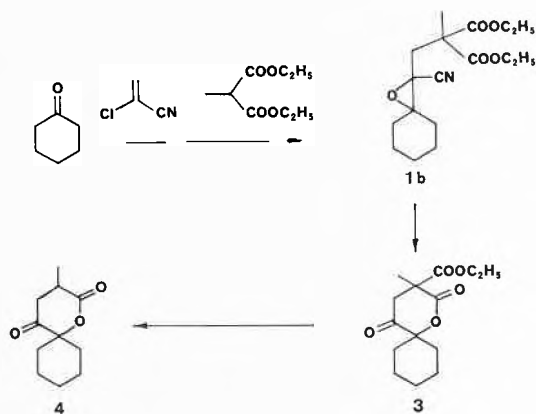
a) Diastereomergemisch etwa 1:1.

Carbonylkomponente und 2-Chloracrylnitril bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsdauer variiert je nach Carbonylkomponente von 0,5 bis 2 Std. bei 20 bis 80°, wonach wie üblich aufgearbeitet wird.

Trägt die CH-Säure intramolekular eine Keton- oder Aldehyd-Funktion, so findet die Glycidnitril-Kondensation ausschließlich intramolekular statt⁷. Aus diesem Grund kommen Anionen von 2-Alkylacetessigestern oder von 2-Alkyl-1,3-diketonen als Basen B⁻ für die intermolekulare Dreikomponenten-Kondensation nicht in Betracht.

Synthese von γ -Keto- δ -lactonen

Glycidnitrile 1b, die durch basische Kondensation von Alkylmalonestern, 2-Chloracrylnitril und Aldehyden bzw. Ketonen leicht zugänglich sind, lassen sich in einfachen Folgereaktionen in Lactone überführen. Die säureinduzierte Öffnung des Epoxidrings führt direkt zu Lacton-cyanhydrinen, welche bei der basischen Aufarbeitung γ -Keto- δ -lactone 3 liefern. Als Beispiel diene die dreistufige Synthese des Spirolactons 4 aus Cyclohexanon:



Das in einer Stufe zugängliche Glycidnitril 1b ergibt nach Hydrolyse in wenig 70prozentiger Perchlorsäure bei 20°, Extraktion mit Methylenchlorid und Waschen des Extraktes mit Natronlauge den Ester 3. Basische Esterhydrolyse, gefolgt von thermischer Decarboxylierung der Säure, liefert das Spirolacton 4 in etwa 50% Gesamtausbeute, bezogen auf Cyclohexanon.

Die Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt 2.0410.73 unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 R. Scheffold, P. Geisser und R. Boss, *Chimia* 29 (1975) 493.
- 2 H. F. Ebel, *Die Acidität der CH-Säuren*, Verlag Thieme, Stuttgart 1969.
- 3 C. Herschmann, British Pat. 794360 (1958), *Chem. Abstr.* 53 (1959) 225 c.
- 4 C. S. Marvel, J. Dec, H. G. Cooke und J. Cowan, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 3495.
- 5 P. Madsen, F. Preston und S. O. Lawesson, *Ark. Kemi* 28 (1968) 395.
- 6 O. Widman, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 51 (1918) 533, *ibid.* 907; L. Mc Coy, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6568, *ibid.* 82 (1960) 6416, *ibid.* 84 (1962) 2246; L. Mc Coy, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 2078, *ibid.* 29 (1964) 240; L. Mc Coy und G. W. Nachtigall, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 4312; R. Fraisse und R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. France* 1957, 986; R. Fraisse, *ibid.* 1959, 1102; R. Fraisse und M. Guitard, *ibid.* 1960, 788; *ibid.* 1961, 200; M. Mousseron und R. Fraisse, *C. R. Acad. Sci.* 248 (1959) 887, M. Mousseron, R. Fraisse, R. Jacquier und G. Bonavent, *ibid.* 248 (1959) 1465, *ibid.* 2840.
- 7 Vgl. Beispiele bei D. R. White, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 95 (1975).

R. Scheffold, P. Bissig, K. L. Ghatak, B. Granwehr und B. Patwardhan

Institut für organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

Oxidative Transformations of Some Azinyl Sulfides*

Summary

Some mixed azinyl sulfides were prepared as multidentate model compounds in order to study their oxidative transformations. It could be observed that hydrogen peroxide attacked the sulfide bond or caused N-oxidation of the pyridine ring, but the predominant process was hydrolytic cleavage of the sulfide bond.

Recently we have described the conversion of methylthiopyridazines or their N-oxides into the corresponding methylsulfinyl or methylsulfonyl derivatives¹. In order to get some insight in the different susceptibility of an azine ring nitrogen and/or the sulfide bond towards oxidation we have prepared some mixed azinyl sulfides and they were treated with hydrogen peroxide.

Compounds **1**, **2** and **3** were prepared from 3,6-dichloropyridazine or 6-chloro-3-methylpyridazine and pyrimidine-2(1H)thione or pyridine-2(1H)thione. Compound **1** was obtained from the sodium salt of pyrimidine-2(1H)thione and 3,6-dichloropyridazine in N, N-dimethylformamide after 6.5 h at room temperature and 30 min at 80°, m.p. 215 to 217°. Compound **2** was obtained from pyridine-2(1H)thione and 6-chloro-3-methylpyridazine in 1,2-dimethoxyethane after 30 min at room temperature, m.p. 68°. In a similar manner compound **3** was obtained, but using 3,6-dichloropyridazine, after 24 h, m.p. 128°. Compound **4** was prepared from the sodium salt of pyrimidine-2(1H)thione and 6-chloro-3-methylpyridazine in N, N-dimethylformamide after 5 h at 80° and 4 days at room temperature, m.p. 96 to 97°. However, when in a similar experiment 6-chloro-3-methylpyridazine was attempted to react with pyridine-4(1H)thione in 1,2-dimethoxyethane under reflux for 1.5 h, a mixture of the thione **5** (m.p. 204° lit.² gives m.p. 205°) and the sulfide **6** (m.p. 60° lit.³ gives m.p. 67 to 68°) was obtained. This transformation is explain-

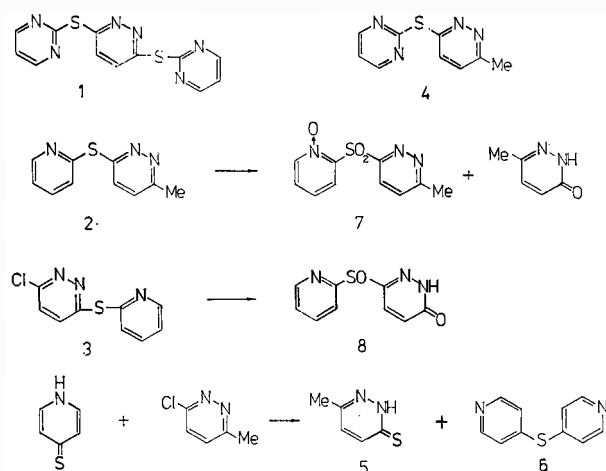
able in terms of an intermediate pyridinium salt formation with subsequent reaction with the thione, as observed in the case of other pyridylpyridinium salts^{3,6}.

Reactions of these multidentate compounds with hydrogen peroxide revealed that oxidation is not as straightforward as observed earlier with methylthiopyridazines¹. Three types of transformations could be observed, i.e. oxidation of the sulfide bond, N-oxidation and hydrolytic cleavage. The later reaction may be predominant under certain conditions, i.e. in particular at elevated temperatures or in the presence of a catalyst. Some typical examples are presented here.

When a solution of compound **3** in glacial acetic acid was treated with 85% hydrogen peroxide at room temperature and the progress of the reaction was followed by thin layer chromatography until the starting material was no more present, the workup of the reaction mixture afforded the sulfoxide **8**, m.p. 185°. As evident, in addition to the oxidation of the sulfide bond also hydrolysis of the chlorine atom at the pyridazine ring took place. However, if the same reaction was conducted at 50° for 6.5 h, 6-chloropyridazin-3(2H)one (m.p. 138°, lit.⁴ gives m.p. 138 to 140°) was isolated, indicating the hydrolytic cleavage of the sulfide bond.

In a similar manner compound **2** afforded with 85% hydrogen peroxide at 50° a mixture of compound **7** (m.p. 210 to 214°) and 6-methylpyridazin-3(2H)one (m.p. 138°, lit.⁵ gives m.p. 138°). In this case, S- and N-oxidation took place, indicating that the pyridine ring is attacked preferentially. If the same reaction was conducted at room temperature, but in the presence of sodium tungstate as catalyst, 6-methylpyridazin-3(2H)one and a small amount of an unidentified compound could be isolated.

Structural assignments have been made on hand of spectroscopic and analytical data as described previously¹ or by comparison with authentic specimens.



* Received 16 September, 1975.

- 1 T. Šega, A. Pollak, B. Stanovnik and M. Tišler, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3307.
- 2 B. Stanovnik and M. Tišler, *Croat. Chem. Acta* **36** (1964) 81.
- 3 D. Jerchel, H. Fischer and K. Thomas, *Chem. Ber.* **89** (1956) 2921.
- 4 J. Druey, K. Meier and K. Eichenberger, *Helv. Chim. Acta* **37** (1954) 121.
- 5 W. G. Overend and L. F. Wiggins, *J. Chem. Soc.* 1947 239.
- 6 T. Zincke and G. Weispfenning, *J. prakt. Chem.* **85** (1912) 211.

A. Petrič, B. Stanovnik and M. Tišler

Departement of Chemistry, University of Ljubljana
61000 Ljubljana, Yugoslavia

Vortragsreferate

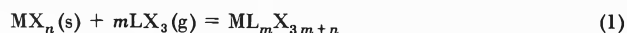
Berner Chemische Gesellschaft

13. Juni 1975

Prof. Dr. F. P. Emmenegger (Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg, 1700 Fribourg)

Gasförmige Metallkomplexe

1967 hat E. W. Dewing¹ beobachtet, daß die Chloride der zweiwertigen Übergangsmetalle und der Erdalkalimetalle in einer Atmosphäre von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid einen scheinbaren Dampfdruck haben, der um viele Größenordnungen höher ist als bei gleicher Temperatur in einem evakuierten Gefäß. Er erklärte diesen Befund mit der Reaktion (1).



M = Erdalkali-, Übergangs- oder Seltenes Erdmetall

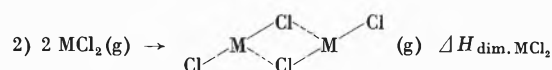
L = Al, Fe, Ga

X = Cl, Br, I

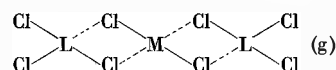
Die Thermodynamik der Reaktion (1) wurde in den letzten Jahren mit folgenden Methoden untersucht:

Dampfdruckmessung durch Mitführung², chemischer Transport³, optische Spektroskopie⁴ und Abschrecken von Gleichgewichtsgas mit nachfolgender chemischer Analyse^{5,6}. Das so gesammelte Datenmaterial läßt sich folgendermaßen zusammenfassen und interpretieren:

Die Entropieänderung der Reaktion (1) ist weitgehend eine Änderung der Translationentropie und darum wenig von M und L abhängig. Wenn M ein zweiwertiges Metall ist, so findet man im Mittel $\Delta S_{298} \approx -24 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Unterschiedliche Freie Energien der Reaktion (1) dürften darum im wesentlichen vom Enthalpieglied herrühren. Teilt man die Reaktion (1) in drei Teilschritte auf, und betrachtet – der Einfachheit halber – den Fall, wo M ein zweiwertiges Metall ist,



so leuchtet ein, daß für die Bildung von



ungefähr gilt

$$\Delta H_{\text{Komplexbildung}} \approx \Delta H_{\text{dim. LCl}_3} + \Delta H_{\text{dim. MCl}_2} + \Delta H_{\text{subl. MCl}_2}$$

Da bisher gemessene Gleichgewichtskonstanten mit diesen thermodynamischen Abschätzungen gut übereinstimmen, darf man vermuten, daß die Schätzmethode auch einen gewissen prognostischen Wert hat.

Über die Struktur von gasförmigen Metallkomplexen erhält man beschränkte Information aus der Stöchiometrie^{3,5} und aus den optischen Spektren^{4,5}, indem man aus Energie und Intensität von *d-d*-Übergängen auf die Geometrie des Chromophors schließt. Demnach ist M in $\text{MAl}_2\text{Cl}_6(g)$ tetraedrisch, quadratisch-planar oder oktaedrisch von den Chlorid der beiden AlCl_3 -Tetraeder umgeben, wie das schematisch in Abb. 1 dargestellt ist. Die Raman-Spektroskopie als Methode der Strukturaufklärung von Gasphasenkomplexen steht noch am Anfang. In $\text{CuAl}_2\text{Cl}_6(g)$ scheint nur die Struktur der Abb. 2 mit den Schwingungsspektren vereinbar⁷.

Abb. 1. Koordinationsgeometrie von M in Gasphasenkomplexen

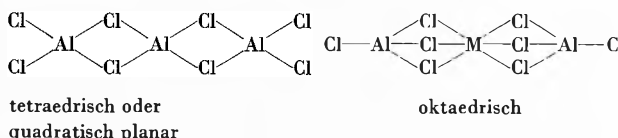
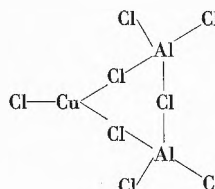


Abb. 2. Mutmaßliche Struktur von $\text{CuAl}_2\text{Cl}_6(g)$ nach⁷



Neben dem wissenschaftlichen Interesse, z. B. zum Studium der Komplexbildung ohne Beeinflussung durch Solvatations- oder Gitterkräfte, besteht auch ein praktisch technisches Interesse an gasförmigen Metallkomplexen, z. B. bei der Aufbereitung von Kernbrennstoffen über die fraktionierte Destillation von Chloriden, in der Kristallzucht mit chemischem Transport, in der Herstellung und Reinigung wasserfreier Metallchloride, usw. Als Beweis für das Interesse an gasförmigen Metallkomplexen mag die Tatsache gelten, daß diesen Verbindungen an der XVII Internationalen Konferenz für Koordinationschemie 1976 ein Hauptvortrag gewidmet sein wird.

Autoreferat

- 1 E. W. Dewing, *Nature* 214 (1967) 483.
- 2 E. W. Dewing, *Met. Trans.* 1 (1970) 2169.
- 3 H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* 382 (1971) 249.
- 4 H. A. Øye, D. M. Gruen, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 2229.
- 5 A. Dell'Anna und F. P. Emmenegger, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1145.
- 6 K. Lascelles, R. A. J. Shelton und H. Schäfer, *J. less. Comm. Metals* 29 (1972) 109.
- 7 F. P. Emmenegger, C. R. Rohrbasser und C. W. Schläpfer, *J. Inorg. Nucl. Chem. Letters* (accepted for publication).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

26. Juni 1975

Dr. Rolf Dessauer (Organic Chemicals Department der E. I. du Pont de Nemours [Deutschland] GmbH, Frankfurt am Main)

Das «Dylux»-Sofortbildverfahren

Einführung

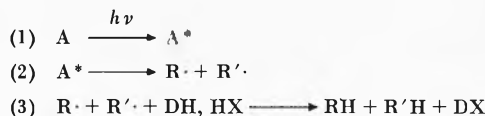
Die lichtempfindliche «Dylux»-Schicht besteht aus einem komplexen Gemisch organischer Verbindungen. Sie enthält kein Silber, ist sehr dünn und vor der Belichtung gelblich gefärbt. Die «Dylux»-Beschichtung kann auf verschiedenen Unterlagen erfolgen.

Die Exposition löst in der Schicht eine Reihe organisch-chemischer Reaktionen aus, welche je nach Art der Belichtung unterschiedlich ablaufen. Mit ultraviolettem Licht bilden sich spontan stabile Farbstoffe, und sichtbares Licht führt zur Inaktivierung wichtiger Reaktionspartner, d. h. es «fixiert». Diese besonderen Eigenschaften machen den üblichen Verarbeitungsprozeß überflüssig.

Farbstoffbildung

Die in der Schicht inkorporierten Photoinitiatoren A absorbieren UV-Licht und gehen dadurch in einen angeregten, energiereichen Zustand A^* über. Dieser Zustand ist instabil und führt zum Zerfall der Moleküle in freie Radikale $R\cdot$ und $R'\cdot$. Anders ausgedrückt: UV-Licht photolytisiert ausgewählte Photoinitiatoren. Die gebildeten freien Radikale oxydieren einen gleichfalls inkorporierten, farblosen Leukofarbstoff DH bzw. dessen Salz DH, HX zum Farbstoff DX.

Der beschriebene Reaktionsablauf



ist allen «Dylux»-Materialien gemein.

Das Aktivierungsspektrum hängt von der Art der gewählten Photoinitiatoren ab. Normalerweise umfaßt der Empfindlichkeitsbereich 200 bis 430 nm (Abb. 1).

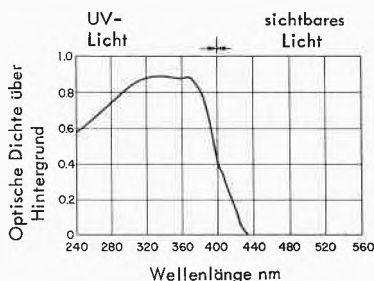
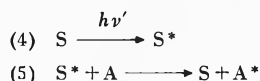


Abb. 1
Farbstoffbildung

Durch Zusatz bestimmter Sensibilisatoren S, welche nach



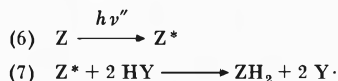
wirken, läßt sich der Empfindlichkeitsbereich des Materials bis 500 nm erweitern.

Die Farbstoffbildung (3) wurde mit verschiedenartigsten Leukofarbstoffen nachgewiesen. Es konnten blaue, grüne, gelbe und rote Farbstoffe sowie Mischfarben erhalten werden. Zur Erzielung maximaler Stabilität und Empfindlichkeit des Systems wurden solche Leukofarbstoffe gewählt, welche sich durch besondere Stabilität und hohe Extinktionskoeffizienten im oxydierten Zustand auszeichnen.

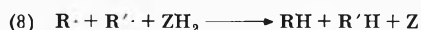
Deaktivierung

Das bei der Farbstoffbildung erzeugte Bild ist sofort verwertbar, also bei normalem Licht betrachtbar oder projektionsfähig. Sollen die Bilder aber bei ultraviolethaltiger Raumbeleuchtung gehandhabt werden, ist eine Deaktivierung zu empfehlen, welche die weitere Farbstoffbildung in den bildfreien Schichtpartien verhindert. Dies kann z. B. durch Chemikalien erfolgen, welche in die Reaktionsfolge der Farbstoffbildung eingreifen. Auch durch Erwärmung wird die Fähigkeit zur Farbstoffbildung zerstört und dadurch ein stabiler Hintergrund erhalten.

Vorzuziehen ist aber die Stabilisierung des Bildes durch Photoerzeugung von sogenannten Radikalfängern ZH_n . Diese Stoffe bilden sich bei Einwirkung von sichtbarem Licht der Wellenlänge 400 bis 500 nm aus inkorporierten Deaktivatoren Z und Wasserstoffspendern HY:



Diese Radikalfänger reagieren mit den gebildeten Radikalen R und R' (2) und verhindern durch folgende Konkurrenzreaktion ihre Umsetzung zum Farbstoff (3):



Je nach Art der Belichtung führt mithin die Reaktionsfolge zur Farbstoffbildung oder Deaktivierung. Aus Gl. (8) geht hervor, daß eine verlässliche Deaktivierung, welche einen nahezu weißen Hintergrund ergibt, von der gleichzeitigen Bildung von Radikalen und Radikalfängern abhängt. Deshalb und weil der Deaktivator gleichzeitig als Ultraviolettabschirmer wirkt, geht die Deaktivierung im Überschneidungsgebiet (Abb. 2) besonders rasch vor sich.

Die für «Dylux» empfohlenen Lichtquellen strahlen hauptsächlich entweder im bilderzeugenden oder im deaktivierenden Spektralbe-

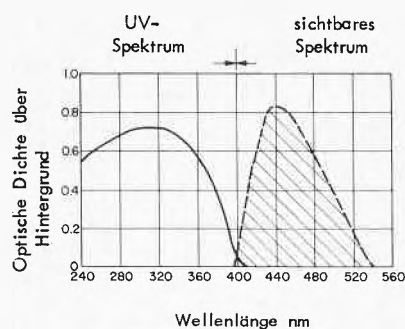


Abb. 2
Bildaufbau und
Deaktivierung

reich aus. Mit Breitbandlichtquellen kann man die Absorption der lichtempfindlichen Schicht im Zwischenbereich durch entsprechende Filter herabsetzen.

Die oben aufgeführten Photoreaktionen verlaufen mit einer Quantenausbeute bis zu 1.

Eigenschaften

Die photographische Empfindlichkeit von «Dylux» ist natürlich bedeutend niedriger als die der klassischen Silberhalogenidmaterialien, weil der Verstärkungsprozeß der Entwicklung fehlt. Zur Erzielung einer optischen Dichte von 0,3 ist jedoch nur eine Strahlungsenergie von 2 m wattsec/cm² erforderlich. Die Dichte steigt bei zunehmender Intensität mit einem Gamma von 0,5 bis 0,75 bis maximal 2,0 an. Dies wird durch Abb. 3 veranschaulicht.

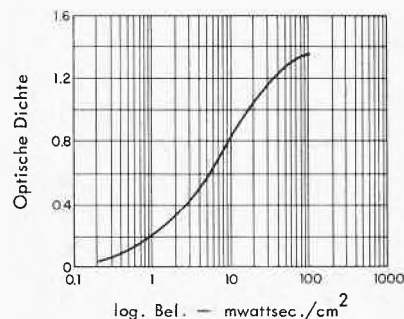


Abb. 3. Sensitometrisches Diagramm

Der Bilderaufbau hat also Halbtoncharakter. Um die Handhabung bei gedämpfter Raumbeleuchtung zu ermöglichen und die Verarbeitung in einer Dunkelkammer zu vermeiden, wurde die Deaktivierungsempfindlichkeit niedriger gewählt. Zu einer vollständigen Deaktivierung, d. h. zum Erhalt einer Hintergrunddichte von 0,1 oder weniger, sind deshalb intensive Tageslichtquellen nötig. Dieses Empfindlichkeitsverhalten hat zur Folge, daß bei Einwirkung üblicher Lichtarten die Farbstoffbildung etwas rascher voranschreitet als die Deaktivierung.

Die «Dylux»-Schichten unterliegen dem Schwarzschildeffekt bei niedrigen Strahlungsintensitäten. Deshalb bleibt auch bei längerer Einwirkung geringer UV-Intensität auf nicht deaktivierte Bilder ein gewisser Kontrast erhalten.

Die besonderen Eigenschaften des Materials ermöglichen die alternative Herstellung von Negativen oder Positiven. Belichtet man die Vorlage im Kontakt mit UV und inaktiviert dann mit sichtbarem Licht, so wird ein stabiles Negativ erhalten. Ändert man die Reihenfolge und belichtet zuerst mit weißem Licht die Vorlage auf «Dylux» und exponiert dann das partiell inaktivierte latente Bild mit UV, so wird direkt ein Positiv erhalten.

Seine Gradation liegt wie die des Negativs bei 0,5 bis 0,7 (Abb. 4). Die molekulardispersive Verteilung der lichtempfindlichen Substanzen und Farbstoffe ergibt ein hervorragendes Auflösungsvermögen. In Filmen wurden bis zu 750 Linienpaare/mm und auf Papier bis zu 250 Linienpaare/mm erreicht.

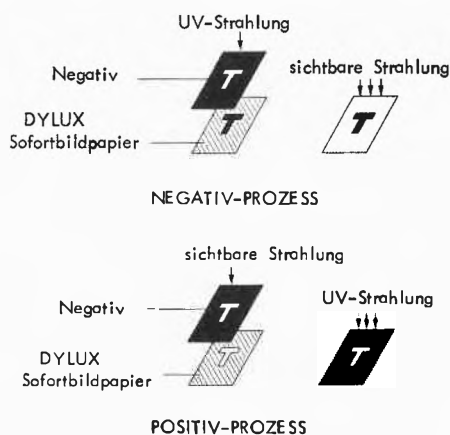


Abb. 4. Negativ- und Positiv-Prozess

Die Lichtbeständigkeit der Farbstoffe ist als gut zu bezeichnen und wird den praktischen Erfordernissen voll gerecht. So können z. B. Filme in üblichen Diaprojektoren mehrere Stunden lang ohne sichtbare Farbänderung projiziert werden. Der Kontrast von Aufsichtsbildern, welche eine Woche lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, blieb ebenfalls erhalten.

Auch in unverarbeitetem Zustand ist «Dylux» gut haltbar. Die sechsmonatige Aufbewahrung bei normaler Luftfeuchte und Temperaturen bis zu 35°C beeinflusst die sensitometrischen Daten nicht.

«Dylux»-Materialien lassen sich bei normaler Zimmerbeleuchtung bequem handhaben. Ist vor der Beleuchtung eine Handhabung von mehreren Stunden bei Zimmerbeleuchtung erforderlich, sollten jedoch Gold-Leuchtröhren verwendet werden, da hierdurch die lichtempfindliche «Dylux»-Schicht am wenigsten beeinträchtigt wird.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft ist die Möglichkeit des Nachkopierens. Es ist ohne Schwierigkeiten möglich, vor der Entaktivierung der lichtempfindlichen «Dylux»-Schicht zusätzliche Informationen in das Originalbild einzukopieren.

Photometrische Eigenschaften des «Dylux»-503-Papiers

Bildträger	Papier
Farbstoffbildung	
Bildfarbe	Blau
Spektralempfindlichkeit	250–380 nm
Allgemeinempfindlichkeit	25–40 mj/cm ²
Auflösungsvermögen	250 Linienpaare/mm
Kontrast	0,9–1,1
Gamma	0,5–0,75
Tonskala	18
(nach Stufengraueil von 21 Stufen)	
Optische Dichte vor Farbstoffbildung	0,10
Farbe vor der Bildentstehung	Hellgelb
Entaktivierung	
Hintergrund nach der Entaktivierung	Weiß
Spektrale Empfindlichkeit	390–500 nm
Allgemeinempfindlichkeit	500–2000 mj/cm ²
Optische Dichte (Hintergrund)	0,1
Gamma	0,5–0,7
Tonskala	14
(nach Stufengraueil von 21 Stufen)	

Zusammenfassung

«Dylux»-Produkte ergänzen vorhandene photographische Materialien und bieten besonders dort nützliche Anwendungsmöglichkeiten, wo es auf die folgenden Eigenschaften ankommt:

- Trockene Verarbeitung
- Handhabungsbequemlichkeit
- Sofortiges Bild nach der Belichtung
- Arbeit ohne aufwendige Heiz-, Lüftungs- oder Trockenanlagen
- Positive und negative Kopiermöglichkeit

Autoreferat

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

87. Jahresversammlung vom 5./6. September 1975 in Bulle

Hauptvorträge

E. Schumacher (Institut für anorganische Chemie der Universität Bern)

Die Rolle der analytischen Chemie in der Hochschulausbildung

Traditionsgemäß gehörte die analytische Chemie zum Lehrauftrag der Professoren für Anorganische Chemie. Diese Zuordnung ist völlig überholt, einerseits weil sich die Professoren für Anorganische Chemie entschlossen haben, diese Wissenschaft wirklich zu pflegen, andererseits weil sich jedermann in die Lage versetzt fühlt, Analytiker zu spielen, indem er die Knöpfe einer teuren black-box dreht und dabei ein mit Zahlen, Kurven oder auch nur Brumm beschriebenes Papier erhält. Die Fakultäten korrigierten die Lehraufträge nicht; ein Zeugnis der sozialen Stabilität unserer ehrwürdigsten Institution. Als Folge davon ist der Professor für analytische Chemie allmählich ausgestorben: Bei jeder Nachfolge eines Professors für anorganische und analytische Chemie wurde das zweite Adjektiv gestrichen. Die Natur rächte sich, indem sie aus der Asche an jeder Universität neue Mutanten erzeugte, die neue Adjektive erhielten: Professor für NMR-Spektroskopie, für Massenspektroskopie, IR-Spektroskopie, ESR-Spektroskopie, für kolligative Eigenschaften, radioaktive, elektrochemische, Röntgenbeugungs-, Röntgenfluoreszenz-, Fluoreszenz-, thermochemische-, photochemische-, ESCA-, Photoelektronen-Analysen und natürlich für Gaschromatographie, Flüssig-flüssig-Chromatographie und einige weitere. Jeder dieser Professoren sagte den Studenten, daß seine Methode wichtiger sei als diejenige seines Kollegen. Wenn sie dann als junge Doktoren in die Industrie gingen, mußte die Firma die ganze Kollektion an Apparaten anschaffen, damit die teuren Mitarbeiter nicht völlig frustriert wurden. Die Konkurrenz mußte nachziehen, teils aus dem gleichen Grund, teils wegen der Konkurrenz. Bald fand der medizinische Stab dieser Firmen, daß teure Instrumente Status verleihen und füllten ihre Laboratorien ebenfalls damit an. Dies veranlaßte die medizinischen Fakultäten und die Spitäler, dasselbe zu tun. Als alle Forschungs- und Fürsorgekredite in die Tasche der Instrumentenfirmen gewandert waren und nichts mehr übrig blieb, um zu forschen und Kranke zu heilen, rebellierte die Natur wieder. Sie produzierte eine neue Gattung «Analytischer Chemiker», der wohl ausgebildet ist in formaler Logik, Logistik, Informatik und Systemanalyse. Er sagte: Stopp den Unsinn; definiere Dein Problem, Dein ganzes Problem, dann kann ich Dir sagen, welche Methoden die beste Antwort für den geringsten Aufwand an Geld und Zeit geben. Dieser eine, wirkliche Professor für Analytische Chemie ist W. Simon, ETH-Z. Natürlich lautet sein Lehrauftrag nicht «Analytische Chemie», sondern «spezielle organische Chemie», und auch diese Zusammenfassung ist nicht wahr, weil die Geschichte erst zu zwei Dritteln abgelaufen ist. Noch gibt es etwas Forschungsgeld für neue Instrumente, und gelegentlich verlassen Patienten Spitäler ohne bleibenden Schaden. Autoreferat

G. Frey, P. Anker et J. C. de Man (Société d'assistance technique pour produits Nestlé S.A., La Tour de Peilz)

Quelques applications de techniques analytiques modernes dans l'industrie alimentaire

Les qualifications requises et les tâches du chimiste analyte dans une industrie alimentaire sont différentes, selon que l'on considère sa position dans un petit ou un grand centre de production, dans un des laboratoires régionaux ou encore dans les laboratoires du centre.

Il est important pour le chimiste analyste d'avoir aussi de bonnes connaissances en technologie alimentaire. Les nouvelles techniques analytiques font de plus en plus appel à des connaissances en chimie physique instrumentale.

Le choix des méthodes analytiques est lié parfois à des facteurs limitatifs tels que: législation, possibilités locales en personnel et en matériel, coût, etc. On peut classer les méthodes utilisées dans trois catégories: les méthodes de référence, les méthodes courantes de laboratoire et les méthodes rapides. Des exemples de techniques analytiques modernes sont donnés: le dosage de la matière grasse et des protéines du lait frais, mesure de sa densité, le dosage de la créatinine, l'analyse des acides aminés, le dosage enzymatique des sucres, la chromatographie en phase gazeuse des graisses, le dosage des éléments-trace et l'automatisation dans le domaine du dosage des vitamines. Autoreféré

Kurzvorträge

R. C. Daniel (Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld)

Contribution à la rationalisation du travail de laboratoire

La pratique de laboratoire montre que, lors de la détermination de plusieurs constituants d'un échantillon (humidité, cendres, éléments divers), les calculs ultérieurs sont très simplifiés pour tous les dosages lorsqu'on choisit un poids fixe, par exemple $10,000 \pm 0,005$ g. Le temps de pesée est cependant plus long que lors de la pesée d'un poids quelconque.

Avec une balance électronique et le traitement automatique des données par ordinateur (off-line), la nécessité de la détermination d'un poids fixe n'est plus remplie et un gain de temps appréciable peut être ainsi réalisé.

Les deux méthodes sont comparées sur la base du dosage de la teneur en humidité ou en cendres.

Le gain de temps sur l'ensemble des opérations (pesées et calculs) atteint près de 30% ; sur les pesées uniquement, plus de 50%.

Autoreféré

P. Kummer, E. Bürgin (Laboratorium der Coffex AG, Schaffhausen)

Neue Erkenntnisse zur quantitativen Analyse der Carbonsäure-5-hydroxy-tryptamide in Kaffee

Zur Beurteilung eines sogenannten «reizarmen» oder «milden» Kaffees wird sein Gehalt an bestimmten Carbonsäure-5-hydroxy-tryptamiden (C-5-HT) herangezogen. Diese C-5-HT befinden sich ausschließlich in der äußeren Wachsauflagerung der Kaffeebohnen. Zu den bisher bekannt gewordenen Analysen der C-5-HT werden einige kritische Betrachtungen bezüglich Extrakterstellung und Standardabweichungen angestellt. Die Standardabweichungen dieser Analysen liegen zwischen 4% und 17%. Die C-5-HT werden dabei, nach dünnstichtchromatographischer Abtrennung, über einen blauen Indophenolfarbstoff spektrophotometrisch bestimmt. Anschließend wird über zwei neu entwickelte Analysenverfahren berichtet, nämlich einer direkten Bestimmung der C-5-HT anhand der UV-Absorption und einer Methode mittels Direktauswertung ab Dünnstichtplatte (Messung des reflektierten Lichts) wiederum nach Umwandlung der C-5-HT in einen blauen Indophenolfarbstoff.

Es wurden Standardabweichungen von 1,2% bis 7,9% für die Bestimmungsmethode im UV und von 0,6% bis 6,0% für die Direktauswertung ab Dünnstichtplatte gefunden. Beide Analysen liefern gut übereinstimmende Resultate, jedoch um etwa 30% niedrigere Werte als die bisher bekannt gewordenen Analysenmethoden. Nach den angestellten Untersuchungen liefern die beiden «neuen» Analysenmethoden die richtigen C-5-HT-Werte. Autoreferat

P. Ryser (Institut für anorganische Chemie der Universität Bern)

Pufferfreie Isotachophorese von Anionen

Es wird von einer neu entwickelten Apparatur berichtet, in der isotachophoretische Trennungen von Anionen und Kationen aller Art in pufferfreien Trennsystemen ausgeführt werden können. Die

Trennsäule ist eine Teflonkapillare von 10 cm Länge. Die Trennungen erfolgen aufgrund von Unterschieden der totalen Beweglichkeiten, welche wesentlich größer sind als diejenigen der Ionenbeweglichkeiten. Deshalb erfolgen die Analysen außerordentlich rasch und mit gutem Auflösungsvermögen. Die Methode erlaubt eine quantitative und qualitative Schnellanalyse von Ionengemischen. Autoreferat

J.-Cl. Landry, C. Birraux et W. Haerdi (Département de chimie minérale et de chimie analytique de l'Université Genève)

Modèle de l'adsorption du plomb (II) par les silicates à l'aide d'électrodes sélectives

La fixation du plomb par la bentonite est étudiée par électrodes sélectives.

Préalablement à cette étude, les propriétés de la bentonite sont déterminées: nombre de sites et constante acide-base microscopique. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a pas plus d'un ion Pb^{+2} par site. Ils permettent aussi de déterminer la constante d'échange mixte:

$$K^* = \frac{[SiOPb^{+2}][H^+]}{[SiOH][Pb^{+2}]} \quad (\text{valeur expérimentale } K^* = 10^{-2,4})$$

Autoreféré

P. Anderegg, F. Schur und H. Pfenninger (Versuchsstation Schweizerischer Brauereien, Zürich)

Zur Bestimmung der alpha-Amylase-Aktivität

Einleitend wird die Herkunft verschiedener α -Amylasen sowie deren Eigenschaften und Bedeutung bei industriellen Herstellungsprozessen beschrieben. Im weiteren erfolgt eine Einteilung der Verfahren zur Enzymaktivitätsbestimmung. Die einzelnen Analysenschritte der in der Praxis gebräuchlichsten Methoden zur α -Amylaseaktivitätsbestimmung werden dann ausführlich diskutiert. Im wesentlichen lassen sich vier verschiedene Meßprinzipien unterscheiden, nämlich die Bestimmung der Abnahme des Jod-Stärke-Komplexes, der gebildeten reduzierenden Gruppen, des Abbaus von farbstoffgekoppelten Stärkepräparaten und der Viskositätsabnahme. Es wird auf Vor- und Nachteile der einzelnen Meßprinzipien wie auch auf deren Anwendungsgebiete hingewiesen. Schließlich folgt die Beschreibung einer selbst entwickelten viskosimetrischen Methode, die aussagefähige und gut reproduzierbare Resultate liefert. Autoreferat

P. Georges (Eidgenössische Alkoholverwaltung, Bern)

Nachweis von Fälschungen durch Zuckering von Williamsbirnenmaischen

Zwischen dem Alkoholgehalt und der Gesamtheit der nichtflüchtigen Inhaltsstoffe von Williamsbirnenmaischen wurde eine enge Beziehung gefunden.

$$\frac{\text{Alkoholgehalt Vol.-%}}{\text{Trockensubstanz g/l}} \cdot 10 = K_0 = 0,901$$

(Ernte 1973) Standardabweichung $s_0 = 0,060$

K_0 ist repräsentativ für eine Ernte und muß jedes Jahr neu bestimmt werden. Die K -Werte gezuckerter Maischen (trocken oder naß) werden im Vergleich zu K_0 zu groß. Für die Zuckering gilt:

$$\text{Zuckering \% (kg/100 kg Maische)} = 1,667 \cdot \text{Ausbeute}_0 \left(\frac{K - K_0}{K_0} \right)$$

Ausbeute_0 = durchschnittlicher Alkoholgehalt in Vol.-% ungezuckerter Maischen für das entsprechende Jahr. Autoreferat

B. Strahlmann (Internationale Palsgaard Organisation, Juelsminde)

Analytische Chemie und Lebensmittelgesetzgebung

(Der Abdruck dieses Vortragsreferats erfolgt in *Chimia* 12 1975.)

An der diesjährigen Jahresversammlung konnten wir zum ersten Mal Forschungsarbeiten in Posterform vorführen. Es handelte sich um die zwei folgenden Kurzvorträge:

A. Achermann und H. Neukom, Institut für Lebensmittelwissenschaft ETH Zürich, Beitrag zur Brotaromaforschung

M. Erard und A. Miserez, Abteilung Lebensmittelkontrolle am Eidgenössischen Gesundheitsamt, Bern, Bestimmung von Benz-a-Pyren in Raucharomen.

Die Reproduktionstechnik

und im weiteren Sinne die «Bildwissenschaft» spielen in der heutigen Zeit eine hervorragende Rolle. Nicht ohne Grund wurde das Schlagwort vom «siècle de l'image» geprägt. Die nachfolgenden Ausführungen mögen einen Einblick vermitteln und zugleich zeigen, wie weitläufig die Probleme gelagert sind. Die zwei großen Kreise umfassen die Bereitstellung der Bildunterlage, wobei die herkömmliche Photographie eine große Rolle spielt. Schon lange, und besonders unter dem heutigen Zwang, kommt das silberfreie Material zum Einsatz. Darüber berichtet die Arbeit von D. Reichel. Der zweite Kreis bildet die Druckformenherstellung.

Das letzte Heft der *Chimia* 1975 wird in das Gebiet der Textilchemie führen.

Forschung und Entwicklung in der graphischen Industrie



Von P. Fink *

1. Definition der Drucktechnik

Seit der Erfindung der Buchdruckerkunst durch Gutenberg wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um eine Bild- oder Textvorlage in hoher Auflage zu reproduzieren. Alle heute verwendeten Arbeitsverfahren, die sich auch noch in zahlreichen Varianten durchführen lassen, haben gemeinsam, daß in mehreren Verfahrensschritten vorgegangen wird.

Im allgemeinen wird zunächst die Bild- oder Textvorlage in eine für die Herstellung der Druckform geeignete Form gebracht. So wird etwa eine Bildvorlage in der Reprophotographie in die einzelnen Farbauszüge zerlegt und durch Reduktion des Kontrastumfangs, durch Maskierung und meistens auch Rasterung den Erfordernissen des Druckprozesses angepaßt. Der nächste Schritt be-

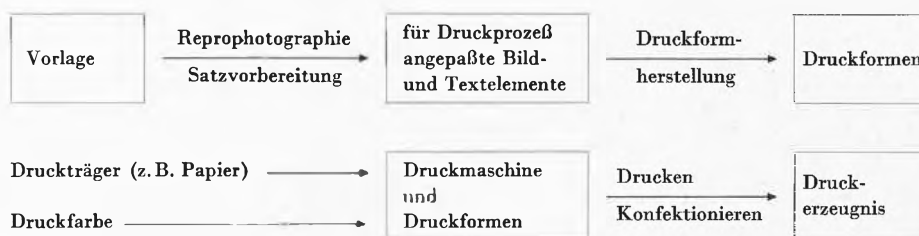
steht in der Herstellung der Druckformen. In der Ausgestaltung und Funktionsweise der einzelnen Druckformen unterscheiden sich bekanntlich die einzelnen Verfahren am stärksten. Buch- und Flexodruck benützen die eingefärbten erhöhten Partien der Druckform. Der Offsetdruck benützt hydrophile und hydrophobe Stellen der Druckplatte zur Differenzierung von druckenden und nichtdruckenden Stellen, im Tiefdruck werden in den Zylinder unterschiedlich tiefe Näpflchen geätzt, welche die zu übertragende Farbe aufnehmen. Im Siebdruck schließlich wird die Druckfarbe mit Hilfe einer Schablone aufgebracht.

Neuere Entwicklungen zeigen aber, daß damit noch lange nicht alle Möglichkeiten ausgeschöpft sind. So hat der elektrostatische Druck sich bereits auf bestimmten Sektoren durchgesetzt, und beim Ink-Jet-Printing werden programmierte Dosierdüsen eingesetzt, die die Aufgaben der Druckform zu übernehmen haben.

Das Ziel des eigentlichen Druckprozesses ist es, die Druckfarbe wohl dosiert an ganz bestimmten Partien eines Druckträgers aufzubringen und dadurch dem «weißen» Druckträger eine Fülle von Information zu übergeben. Zu diesem Zwecke werden Druckträger und Farbe der Druckmaschine zugeführt und dort mit Hilfe der Druckform zusammengebracht. Die in der Druckform enthaltene Information wird dabei auf den Druck übertragen und ein Informationsträger in hoher Auflage erstellt. Wichtig ist, daß der Druck eine Information auf einem substantiellen Träger darstellt, die sehr leicht aktiviert und abgerufen werden kann. Es bedarf dazu nur des Lichtes. Dies ist einer der wesentlichen Unter-

* Prof. Dr. P. Fink, Direktor der EMPA, CH-9001 St. Gallen

Schema des Druckprozesses



schiede etwa zur Informationsübermittlung mit Hilfe eines Bildschirms. Auch wird eine Information bei einem Druck problemlos gespeichert und weist eine hohe Lagerfähigkeit auf.

2. Wo steht heute die Druckindustrie ?

Die Druckverfahren sind im Laufe der Zeit stets dem modernen Stand der Fertigungstechnik angepaßt worden und weisen daher heute einen hohen Grad von technischer Perfektion auf. Viele Arbeitsläufe sind wesentlich rationalisiert worden, und auch Ansätze zu einer Automatisierung bestimmter Arbeitsvorgänge sind vorhanden. Andererseits kann aber noch in keiner Verarbeitungsstufe auf den gut ausgebildeten Fachmann verzichtet werden. Die Vielfalt der Anforderungen an ein Druckergebnis bringt es mit sich, daß die meisten Druckaufträge einer eingehenden Bearbeitung durch Fachleute bedürfen und daß auch die Überwachung der einzelnen Arbeitsgänge sowie die Anpassung der Arbeitsbedingungen an das gesteckte Ziel noch nicht durch Automaten, sondern nur durch den Fachmann vorgenommen werden können. Trotzdem ist das ursprünglich vorherrschende handwerkliche Können immer mehr von einem technischen Planen abgelöst worden. Der Übergang vom Gewerbe zur Industrie hat sich praktisch überall vollzogen, und immer mehr findet man technisch gut ausgebildete Führungskräfte in der Druckindustrie.

Die Einteilung der Druckindustrie aufgrund der einzelnen Druckverfahren vermag heute nicht mehr zu befriedigen. Sie ergäbe eine wirtschaftlich nicht sinnvolle Aufgliederung, und selbst auf technischem Gebiete sind die gemeinsamen Merkmale der einzelnen Verfahren relevanter als deren Unterschiede.

Besser wird heute von den Druckerzeugnissen her unterteilt, und zwar etwa:

- Verlagsdruck, der neben Zeitungen und Zeitschriften vor allem Bücher, Versandkataloge, Prospekte u. dgl. umfaßt.
- Verpackungsdruck, der sich vor allem auch durch die Vielfalt der zu bedruckenden Materialien auszeichnet und heute Funktionen der Werbung und Käuferinformationen zu übernehmen hat.
- Drucke für die Büro- und EDV-Technik, die mit der rasanten Entwicklung auf diesem Gebiete vor ganz neue Probleme gestellt wurden und sich etwa durch Produkte wie Endlosformulare, Lochkarten, OCR-

Formulare (Optical Character Reading) oder durch Mikrofichen umschreiben lassen.

Neben diesen meist in großtechnischem Maßstab erstellten Druckerzeugnissen haben aber auch immer noch die sogenannten Akzidenzarbeiten ihre Bedeutung. Hier zeigt sich dann vor allem auch der Vorteil der Beweglichkeit und Anpassungsfähigkeit eines kleinen Betriebes an die Wünsche des Kunden; die hier zur Ausführung gelangenden Kleinaufträge eignen sich andererseits nicht für die Einplanung in einen großtechnischen Fabrikationsprozeß.

Stark in Diskussion steht immer die Konkurrenzfähigkeit der einzelnen Druckverfahren. Fälschlicherweise wird gelegentlich angenommen, daß sich mit der Zeit eines der drei großen Verfahren, Buchdruck - Offsetdruck - Tiefdruck, so durchsetzen werde, daß die andern beiden fast bedeutungslos werden könnten. Genauere Analysen zeigen aber, daß für jedes Verfahren bestimmte Anwendungsgebiete vorhanden sind und es sich vor allem darum handelt, daß eine Druckerei ihre betrieblichen Mittel möglichst sinnvoll einsetzt, um konkurrenzfähig zu bleiben. Bei Neueinrichtungen ist selbstverständlich sorgfältig zu überlegen, welches Verfahren am besten die dem Betrieb durch seine Auftraggeber gestellten Aufgaben zu lösen vermag. Um solche Entscheidungen jedoch treffen zu können, bedarf es zuverlässiger wirtschaftlicher und technischer Entscheidungsunterlagen. Daneben steht vor allem auf dem Sektor des Verlagsdrucks auch die Konkurrenz durch andere Massenmedien in Diskussion. Dabei werden Fragen diskutiert, wie weit der Bildschirm das gedruckte Bild und Wort zu verdrängen mag. Auch stellen die verschiedenen audiovisuellen Mittel eine gewisse Konkurrenzierung des Buches dar. Doch hat bis heute die Entwicklung gezeigt, daß der befürchtete Einbruch von dieser Seite her in das Verlagswesen noch nicht stattgefunden hat. Immerhin muß die Forschung auf dem Gebiete der Drucktechnik auch die andern Informationsmittel in ihrer Entwicklung sorgfältig verfolgen, um nicht plötzlich eines Tages schwerwiegende wirtschaftliche Einbußen zu erleiden.

3. Wo steht die Forschung ?

Der Übergang vom Gewerbe zur Industrie hat eine Reihe von Problemen gebracht, die das Berufsbild des Druckers wesentlich beeinflussen. Die Zulieferungsindustrien, wie Druckmaschinenfabriken, Papierfabriken und Druckfarbenfabriken, sind Betriebe, die über eigene Ingenieure verfügen und oft auch eine entsprechende Forschungs-

und Entwicklungsabteilung angegliedert haben. In einem gewissen Maße profitiert natürlich der Drucker von der Forschung in diesen Betrieben. Andererseits ist er einem breiten Angebot dieser Zulieferungsindustrie ausgesetzt und muß für eine Wahl über die nötigen technischen Entscheidungskriterien verfügen. Im allgemeinen ist der Drucker ein Empiriker und läßt sich vor allem auch durch praktische Ergebnisse, die sich mit bestimmten Maschinen oder Materialien erreichen lassen, überzeugen.

Auf der andern Seite stellen die Kunden des Druckers bestimmte Qualitätsforderungen. Diese sind meistens nicht technisch formuliert, sondern es liegen ihnen mehr gestalterische Elemente zu Grunde. Vielfach nehmen diese Wünsche auch zu wenig auf die technischen Möglichkeiten des Druckers Rücksicht. Es ist dann die Aufgabe des Druckers, mit seinen technischen Mitteln und mit der richtigen Materialwahl ein den Vorstellungen seiner Kunden entsprechendes Druckerzeugnis herzustellen. Vor allem hat die starke Entwicklung der Technik nach dem letzten Krieg dazu geführt, daß der Drucker immer mehr bei der Wissenschaft auch Unterstützung suchte. Die Wissenschaftler sollten ihm vor allem helfen, tiefer in die Abläufe seiner Arbeitsverfahren hineinzusehen und Kriterien für eine Qualitätsbeurteilung aufzustellen. Dies war der Grund, weshalb in den verschiedensten Ländern graphische Forschungsinstitute gegründet wurden.

Auch in der Schweiz haben sich die interessierten Kreise des graphischen Gewerbes und der Zulieferungsindustrie zu einer Forschungsgemeinschaft, dem Verein zur Förderung wissenschaftlicher Untersuchungen im graphischen Gewerbe, kurz UGRA genannt, zusammengeschlossen. Die UGRA hat die verschiedenen Fragen der einzelnen Mitglieder gesammelt, um sie einer wissenschaftlichen systematischen Analyse zu unterziehen. Da in der Schweiz nicht die Möglichkeit bestand, ein eigenes Institut zu gründen, wurde mit der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, EMPA, St. Gallen, ein Vertrag abgeschlossen, in welchem die UGRA die EMPA beauftragt, in einem gewissen Mindestumfang jährlich Forschungs- und Entwicklungsarbeiten durchzuführen.

Diese Zusammenarbeit mit einem bereits bestehenden Institut hat sich sehr bewährt, und heute ist an der EMPA St. Gallen eine Sektion Drucktechnik vorhanden, die sich im internationalen Rahmen auch mit den verschiedenen graphischen Forschungsinstituten in den verschiedensten Ländern messen kann.

Selbstverständlich ist auch eine internationale Zusammenarbeit notwendig. Aus diesem Grunde haben sich die graphischen Forschungsinstitute zusammengeschlossen und in der IARIGAI, deren Mitglied auch die UGRA ist, werden die gemeinsamen Probleme diskutiert und Forschungsergebnisse ausgetauscht. Dadurch wird gewährleistet, daß nicht an zu vielen Orten Mehrfacharbeit geleistet wird.

4. Zielsetzungen einer anwendungsorientierten Forschung

Der Schwerpunkt der Forschung auf dem graphischen Sektor liegt bei der anwendungsorientierten Forschung, die sich etwa die folgenden Ziele setzt:

- Verbesserung des Druckprozesses, und zwar
 - durch höhere Produktionsleistung, also etwa Steigerung der Maschinengeschwindigkeit, Verbesserung von Farbe, Papier und Druckform, Vermeidung von zu viel Ausschuß,
 - durch Vereinfachung oder Verbesserung der einzelnen Verfahrensschritte oder durch Einführung neuer Prinzipien bei diesen Arbeitsstufen,
- Verbesserung der Druckbildqualität, insbesondere bezüglich Reproduktionstreue und Entwicklung von Korrektur- und Kontrollmethoden,
 - durch Erzeugung neuer Effekte (so liegen etwa Versuche vor, durch gewisse Maßnahmen den Eindruck einer dritten Dimension zu erwecken).

Die Forschung hat aber auch die Aufgabe Teilvorgänge in ihrem Ablauf zu studieren, um daraus zu lernen, wie Fehler vermieden werden oder in welcher Richtung verfahrensmäßig Verbesserungen möglich wären. Gerade dieses Gebiet muß durch die Druckindustrie selbst erforscht werden, da ja der Druckprozeß ein Zusammenwirken verschiedener Produkte, wie Papier, Farbe, Druckplatte, darstellt und der Drucker in dieser Beziehung von den Zulieferindustrien wohl Unterstützung, jedoch keine voll integrierte Behandlung erwarten darf. Ein weiteres Ziel ist es, die eingesetzten Materialien bezüglich ihrer Eignung zu prüfen und aus der Beanspruchung bei der Verarbeitung und im Gebrauch Schlüsse auf die zu verlangenden Materialeigenschaften zu ziehen. Neu dazu kommt in dieser Richtung auch die Bewertung der Materialien bezüglich ihrer Umweltbelastung.

Schließlich stellt jede wissenschaftliche Arbeit ein systematisches Anpacken der gestellten Probleme voraus. Es ist daher auch äußerst wichtig, daß die Forschungsinstitute sich mit der Systematik des Druckens befassen. Neuere Tendenzen gehen hier vor allem auch auf eine möglichst globale Betrachtungsweise, etwa mit Hilfe der Informationstheorie, da der Druck als ein Informationsverarbeitungsprozeß angesehen wird.

Selbstverständlich spielen auch beim Druckprozeß physikalische und chemische Grundlagen eine wichtige Rolle. Die eigentliche Grundlagenforschung, aus der auch die Druckindustrie Nutzen ziehen kann, erfolgt jedoch weniger in den verschiedenen Forschungsinstituten, sondern ist vornehmlich Aufgabe der Hochschulforschung. Dies schließt natürlich nicht aus, daß auch gelegentlich im Rahmen der graphischen Forschung doch auch Arbeiten ausgeführt werden, die schon recht nahe an eine Grundlagenforschung herankommen.

5. Einige praktische Beispiele aus der schweizerischen Forschung auf dem Druckereisektor

Die Bedeutung wissenschaftlicher Ansätze auch in der Druckindustrie zeigen etwa die nachstehenden Beispiele, die vor allem im Rahmen der UGRA studiert wurden.

Ein wichtiges Kontrollverfahren in der graphischen Industrie ist die Farbdichtemessung. Heute verfügen viele Druckereien über entsprechende Densitometer, die es ihnen erlauben, sowohl die Angleichung von Andrucken mit dem Fortdruck vorzunehmen, als auch die Gleichmäßigkeit des Auflagedruckes zu kontrollieren.

Eine wichtige Aufgabe der UGRA war es, bei den schweizerischen Druckereien die densitometrischen Kontrollverfahren einzuführen und auch entsprechende Meßelemente zu schaffen. Vor allem für die Plattenkopie im Offset wurde ein UGRA-Testkeil geschaffen, der sich seit einigen Jahren praktisch auf jeder Platte als Kontrollelement befindet.

Der Drucker verwendet auf seiner Maschine zum Ausgleich von Überspannungen und als kompressibles Element einen Aufzug. Lange war im Buchdruck die Zusammensetzung dieser Aufzüge, die aus einer Reihe Papierbogen und Kunststoffolien oder einem sogenannten Drucktuch bestanden, das streng gehütete Geheimnis des Druckers. Eine Studie über die Funktionen dieses Aufzuges zeigte, daß die oft verlangte unendliche Vielfalt gar nicht nötig war, sondern daß man mit wenigen Aufzügen, die sich bezüglich ihrer Kompressibilität unterscheiden, ganz gut auskommen kann. Durch praktische Versuche unterstützte Studien der UGRA führten dann zur Schaffung von drei Einheitsaufzügen mit relativ wenigen Grundmaterialien. Dadurch konnte ein wesentlicher Beitrag zur Rationalisierung der Arbeiten geschaffen werden.

Die Beurteilung verschiedener im Druck eingesetzter Materialien ist immer wieder eine wichtige Aufgabe. Es geht darum, vor allem von den drucktechnischen Anforderungen her bestimmte Wünsche aufzustellen und

deren praktische Überprüfung im Labor zu realisieren. In diesem Zusammenhang sind etwa Filmmaterialien und Papiere auf ihre Dimensionsstabilität untersucht, die beim Offsetdruck verwendeten Gummitücher bewertet, Druckwalzen charakterisiert und für die Einbandmaterialien der Buchbinder Kennzahlen geschaffen worden.

Wichtig sind auch die Untersuchungen bei Druckfarben. Hier geht es einerseits um die Feststellung der mit solchen Druckfarben erzielbaren Echtheiten. Eine ganze Reihe von Normen wurde europäisch gemeinsam aufgestellt. Eine andere wichtige Leistung, bei der Druckfarbenfabriken und Forschungsinstitute zusammengearbeitet haben, war die Schaffung der Europa-Skala für den Mehrfarbendruck. Es ist gelungen, mit Hilfe der Farbmetrik die für den Mehrfarbendruck verwendeten Grundfarben eindeutig zu definieren und zu vereinheitlichen.

Immer wieder spielen auch Schadenfälle eine Rolle und geben Anstoß zu Forschungsarbeiten. So wurde das rückseitige Vergilben von Drucken als sogenannter «Geistereffekt» immer wieder als Störung empfunden. Eingehende Untersuchungen über das Verhalten der Farbtrocknung zeigten dann, daß diese Vergilbung mit den flüchtigen Produkten bei der Farbtrocknung etwas zu tun hat. Es konnten auch jene Bestandteile von Druckfarben eruiert werden, die sich diesbezüglich kritisch verhalten. Damit war es möglich, bei der Farbrezeptierung einen Beitrag zur Vermeidung solcher «Geistereffekte» zu leisten.

Der Katalog wichtiger Hilfeleistungen der Forschung an die graphische Industrie ließe sich natürlich noch stark erweitern. Diese kurzen Beispiele sollen einzig zeigen, in welcher Richtung die Wissenschaft sich bemüht, der schweizerischen Druckindustrie behilflich zu sein, weiterhin an der Spitze der Drucktechnik zu stehen und stets qualitativ hochwertige Produkte den Kunden zur Verfügung zu stellen.

Grenzflächenphänomene im Offsetdruck



Von K. Schläpfer*

* Dr. K. Schläpfer, Chef Sektion «Drucktechnik», EMPA CH-9001 St. Gallen

1. Was ist Offsetdruck?

Zunächst ist die berechtigte Frage zu stellen: Was ist überhaupt «Drucken»? Eine gebräuchliche Definition findet sich in DIN 16514:

«Wiedergabe einer textlichen und/oder bildlichen Darstellung in beliebiger Anzahl durch Übertragung von Druckfarbe bzw. färbenden Substanzen auf den Bedruckstoff mittels einer Druckform.»

Was das Drucken also von anderen Reproduktionsverfahren abgrenzt, ist die Verwendung einer Druckform. Die Druckverfahren werden daher auch weiter unterteilt nach der Art, wie auf der Druckform die druckenden und nichtdruckenden Stellen differenziert sind. Bekannt sind hier vor allem drei Prinzipien:

– der Hochdruck – der Flachdruck – der Tiefdruck.

Wohl das einleuchtendste Druckprinzip ist jenes des Hochdrucks: Hier liegen die druckenden Stellen erhöht und die nichtdruckenden Stellen vertieft. Das einfachste Beispiel einer Hochdruckform ist der Stempel. Tatsächlich kann man das manuelle oder maschinelle Stempeln als «Drucken» bezeichnen.

Das Tiefdruckprinzip ist praktisch die Umkehrung des Hochdruckprinzips: Die druckenden Stellen liegen gegenüber den nichtdruckenden Stellen vertieft. Weshalb dieses Prinzip überhaupt Bedeutung erlangt hat, versteht man am besten aus der historischen Entwicklung: Die Gold- und Silberschmiede des Mittelalters waren interessiert, ihre gravierten Zeichnungen sichtbar zu machen. Zu diesem Zweck färbten sie das gravierte Metall so ein, daß die Farbe nur in den Vertiefungen blieb. Durch Anpressen von Papier gegen die eingefärbten Vertiefungen war es dann möglich, einen Abdruck der Zeichnung zu erstellen.

Das Flachdruckprinzip ist von seiner formalen Definition her ebenfalls nicht sehr einleuchtend. Nach DIN 16529 ist der Flachdruck wie folgt definiert:

«Druckverfahren, bei dem die druckenden und nichtdruckenden Stellen der Druckform praktisch in einer Ebene liegen. Das Verfahren beruht auf dem gegensätzlichen physikalisch-chemischen Verhalten bestimmter Substanzen (farbannehmend – farbabstoßend).»

Den Flachdruck kann man praktisch als die Erfindung eines einzigen Mannes betrachten: Es war Alois Senefelder, der um 1800 feststellte, daß mit Hilfe des Prinzips der Fett- und Wasserabstoßung gedruckt werden kann. Er zeichnete zunächst das zu druckende Bild mit fetthaltiger Tinte auf einen Kalkstein. Wenn der Stein anschließend mit Wasser gefeuchtet und mit Ölfarbe überwischt wurde, so blieb die Ölfarbe nur an den gezeichneten Stellen haften. Ein Abdruck der Zeichnung war somit auf einfache Weise möglich, indem ein Blatt Papier gegen den Stein gepreßt wurde. Da die Druckform aus Stein bestand, wurde dieses Verfahren Lithographie genannt (*lithos* [griech.] = Stein). Später wurden Metallplatten verwendet, und man druckte wegen der mechanisch sehr empfindlichen Druckformenoberfläche auch nicht mehr direkt auf Papier, sondern zuerst auf ein Gummituch, welches dann seinerseits gegen das Papier abgewickelt wird. Diese indirekte Variante des Flachdrucks wird heute als Offsetdruck bezeichnet. Mit dem Wort «Offset» wird dabei das indirekte «Absetzen» (*set off*) der Farbe auf das Gummituch verdeutlicht.

Die Grundmerkmale des Offsetdrucks sind heute immer noch gleich wie zur Zeit von Senefelder:

- Die druckenden Stellen der Druckform bestehen aus einem lipophilen («fettfreundlichen») Material.
- Die nicht druckenden Stellen bestehen aus einem lipophoben (fettabweisenden) und gleichzeitig hydrophilen («wasserfreundlichen») Material.

- Um eine Abstoßung der Druckfarbe an den nichtdruckenden Stellen sicherzustellen, muß die Druckform vor jeder Einfärbung gefeuchtet werden. Das Feuchtmedium nennt man Wischwasser. Im einfachsten Fall kann dies reines Wasser sein. Zur Beeinflussung des Benetzungsverhaltens werden jedoch häufig Zusätze verwendet.

Beim Offsetdruck – wie überhaupt bei den Drucktechniken – handelt es sich um rein empirisch entstandene Verfahren. Da Drucken bis vor kurzem als reines Handwerk – ja sogar als Kunsthandwerk – angesehen wurde, hat man sich trotz der zunehmenden Bedeutung der Verfahren stets mit der Feststellung begnügt, daß die Verfahren funktionieren, und die Frage, wie sie funktionieren, wurde erstaunlich spät gestellt. Der vorliegende Beitrag setzt sich speziell mit dem «Wie» im Offsetdruck auseinander. Dabei erkennt man, daß die dabei tangierten Phänomene nicht nur eng mit den Grundlagen der Grenzflächenchemie und -physik verknüpft sind, sondern daß es selbst 170 Jahre nach der Erfindung des Offsetdrucks noch nicht vollumfänglich möglich ist, alle Phänomene wissenschaftlich zu erfassen und zu deuten.

2. Theoretische Grundlagen

Wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine ebene Festkörperoberfläche gebracht, so kann der dabei resultierende Randwinkel θ Werte zwischen 0 und 180° annehmen.

- Ist der Randwinkel θ gleich 0° , so bezeichnet man dies als Spreitung.
- Liegt der Randwinkel θ zwischen 0 und 90° , so nennt man dies Nichtspreitung.
- Liegt der Randwinkel θ zwischen 90 und 180° , so spricht man von Nichtbenetzung.
- Ist der Randwinkel θ gleich 180° (was nur theoretisch möglich ist), so nennt man dies Abstoßung.

Mit Hilfe der Youngschen Gleichung

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

kann der Randwinkel mit folgenden drei Parametern in Beziehung gebracht werden:

γ_{SV} = Oberflächenspannung des Festkörpers

γ_{LV} = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

γ_{SL} = Grenzflächenspannung Festkörper/Flüssigkeit

Der Index V bedeutet dabei, daß Festkörper und Flüssigkeit mit ihrem Dampf im Gleichgewicht stehen.

Aus der Youngschen Gleichung kann nun durch Einführung des Spreitungskoeffizienten S eine Beziehung hergeleitet werden, die die Bedingung für das Spreiten einer Flüssigkeit liefert.

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

Eine Flüssigkeit spreitet, wenn S positiv ist, oder wenn

$$\gamma_{SV} > \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

Ist S negativ, so spreitet die Flüssigkeit nicht. Da sich bei einer nichtspreitenden Flüssigkeit ein endlicher Randwinkel ergibt, kann der Spreitungskoeffizient auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$S = \gamma_{LV}(\cos \theta - 1). \quad (3)$$

Während die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten sowie die Grenzflächenspannung zweier Flüssigkeiten durch Messungen leicht zugänglich sind, ist es bis heute nicht möglich, Oberflächenspannungen von Festkörpern oder Grenzflächenspannungen Festkörper/Flüssigkeit mit den konventionellen Methoden experimentell zu bestimmen. Es hat aber nicht an Versuchen gefehlt, γ_{SV} und γ_{SL} wenigstens approximativ zu ermitteln.

Wahrscheinlich die bekannteste Näherung ist die Extrapolationsmethode von *Zisman*, der vorgeschlagen hat, die Oberflächenspannung eines Festkörpers aus den Oberflächenspannungen einer homologen Flüssigkeitsreihe zu ermitteln. *Zisman* führte dabei den Begriff der kritischen Oberflächenspannung γ_C ein, die wie folgt definiert ist:

$$\gamma_C = \gamma_S - (\gamma_{SL})_0. \quad (4)$$

$(\gamma_{SL})_0$ ist dabei die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit, wenn θ gegen Null strebt. Das heißt mit andern Worten, daß γ_C identisch ist mit der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, die gerade auf dem Festkörper spreitet.

Verschiedene Autoren neigen nun zur Ansicht, daß $(\gamma_{SL})_0$ Null ist, oder zumindest vernachlässigbar klein, was bedeuten würde, daß $\gamma_C \sim \gamma_S$ ist.

Wie allerdings schon *Zisman* selbst festgestellt hat, ergeben sich mit verschiedenen Flüssigkeitsreihen unterschiedliche Werte für die kritische Oberflächenspannung. Demzufolge kann γ_C keine flüssigkeitsunabhängige Kenngröße eines Festkörpers sein, und somit kann auch $(\gamma_{SL})_0$ nicht Null sein. *Melrose* glaubt, daß $(\gamma_{SL})_0$ beispielsweise für Kohlenwasserstoffe zwischen 10 und 18 mN/m variiert.

Ein zweiter Näherungsvorschlag, die Oberflächenspannung von Festkörpern zu bestimmen, stammt von *Fowkes*, der folgende Beziehung einführte:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\Phi \sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L}. \quad (5)$$

Die Größe Φ ist dabei der Wechselwirkungsparameter von *Good* und *Girifalco*. Bei Systemen fest/flüssig mit ungefähr gleichen intermolekularen Kräften kann stets angenommen werden, daß Φ in der Größenordnung von 1 liegt. Sind die intermolekularen Kräfte aber sehr verschieden – was z. B. der Fall ist bei einer polaren Flüssigkeit auf einem apolaren Festkörper – so ist Φ kleiner als 1.

Durch Kombination der beiden Gleichungen (4) und (5) kann auch eine Beziehung zwischen dem Wechselwirkungsparameter Φ und der kritischen Oberflächenspannung γ_C von *Zisman* hergestellt werden:

$$\gamma_C = \Phi^2 \cdot \gamma_S. \quad (6)$$

Daraus folgt:

$$(\gamma_{SL})_0 = \gamma_S(1 - \Phi^2). \quad (7)$$

Aus Gl. (7) ist nun klar ersichtlich, daß $(\gamma_{SL})_0$ nur vernachlässigbar klein wird, wenn Φ annähernd 1 ist.

Werden die beiden Gleichungen (1) und (5) miteinander kombiniert, so ist es auch möglich, eine Beziehung zwischen θ und γ_C herzustellen:

$$\gamma_C = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)^2}{4}. \quad (8)$$

Diese Gleichung erlaubt, γ_C zu bestimmen, ohne daß mit einer homologen Reihe von Flüssigkeiten gearbeitet werden muß. Das löst aber das Problem, γ_S zu bestimmen keineswegs, da auch Φ experimentell nicht meßbar ist. Es bleibt daher keine andere Wahl, als mit der verbleibenden Differenz $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ aus der Youngschen Gleichung weiterzurechnen. Diese Differenz nennt man Benetzungsspannung β_{SL} :

$$\beta_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}. \quad (9)$$

Setzt man β_{SL} in Gl. (2) ein, so folgt:

$$S = \beta_{SL} - \gamma_{LV}. \quad (10)$$

Da β_{SL} nur durch Randwinkelmessungen zugänglich ist, ist die Bestimmung von S wiederum nur auf die Fälle von Nichtspreitung beschränkt.

Bis jetzt wurden nur Systeme Flüssigkeit/Festkörper besprochen. Bringt man nun einen Flüssigkeitstropfen auf eine *Flüssigkeitsoberfläche*, so muß unterschieden werden, ob die zu benetzende Flüssigkeit (im folgenden Substratflüssigkeit genannt) als größeres Volumen vorliegt oder als dünne Schicht, adsorbiert auf einem Festkörper. Im ersten Fall kann die Youngsche Gleichung nicht mehr angewandt werden, da die Oberfläche der Substratflüssigkeit deformierbar ist. Aus der Tatsache, daß ein Flüssigkeitstropfen auf einer deformierbaren Oberfläche Linsenform annimmt, kann eine modifizierte Youngsche Gleichung abgeleitet werden:

$$\cos \theta \cdot \gamma_{LV} \cdot \gamma_{SL} = \gamma_{SV}^2 \cdot \gamma_{LV}^2 \cdot \gamma_{SL}^2. \quad (11)$$

In dieser Gleichung bezeichnet der Index S die Substratflüssigkeit und L die Flüssigkeit in Tropfenform.

Liegt die Substratflüssigkeit jedoch als dünne, auf einem Festkörper adsorbierte Schicht vor, so behält die Youngsche Gleichung ihre Gültigkeit, da die Oberflächendeformation vernachlässigbar klein ist.

Da sich die vorliegende Arbeit mit der Benetzung im Offsetdruck befaßt, erhebt sich die Frage, welche der beiden Gleichungen – die Youngsche Gleichung oder Gl. (11) – nun für die Wechselwirkung zwischen Druckfarbe und Wasser maßgebend ist. Nach Ansicht des Verfassers ist es eher die Youngsche Gleichung, denn die Deformation der Substratflüssigkeit kann als vernachlässigbar klein angesehen werden, besonders wenn es sich um einen Farbfilm handelt. Da im Offsetdruck Festkörperoberflächen gleichzeitig von zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten benetzt werden, ist

es außerdem auch wichtig, den Fall zu betrachten, wenn eine Flüssigkeit durch eine andere verdrängt wird:

L_1 und L_2 seien zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten, die mit der Festkörperoberfläche S in gleichzeitigem Kontakt stehen. L_1 wird in diesem Fall durch L_2 verdrängt, wenn

$$\gamma_{SL_1} > \gamma_{SL_2} + \gamma_{L_1L_2}. \quad (12)$$

Die γ -Werte bezeichnen hier die Grenzflächenspannungen zwischen je zwei Phasen.

Aus Gl. (12) läßt sich (entsprechend dem Spreitungskoeffizienten S) ein Verdrängungskoeffizient S_D ableiten, der folgendermaßen definiert ist:

$$S_D = \gamma_{SL_1} - \gamma_{SL_2} - \gamma_{L_1L_2}. \quad (13)$$

S_D ist positiv, wenn L_1 durch L_2 verdrängt wird. Dies bedeutet auch, daß L_2 nicht durch L_1 verdrängt werden kann. Unabhängig von der Größe von S_D kann eine Flüssigkeit nicht verdrängt werden, wenn ihre Grenzflächenspannung zum Festkörper Null ist.

Da die Grenzflächenspannung γ_{SL} in einem System fest/flüssig nicht meßbar ist, kann die Gl. (13) nicht zur Bestimmung von S_D herangezogen werden. Es ist aber möglich, die Grenzflächenspannungen durch die Benetzungsspannung zu ersetzen. Dann gilt:

$$S_D = \beta_{SL_2} - \beta_{SL_1} - \gamma_{L_1L_2}. \quad (14)$$

3. Typische Werte für die im Offsetdruck maßgebenden Benetzungsgrößen

Soweit der Offsetdruck auf Benetzungserscheinungen beruht, sind zwei Flüssigkeiten und zwei Festkörperoberflächen maßgebend, nämlich:

- die Farbe
- das Wischwasser
- die Druckplatte, bestehend aus Bildstellen und bildfreien Stellen

Das Benetzungsverhalten dieser vier Komponenten kann mit sieben Parametern umschrieben werden, nämlich mit:

- γ_F = Oberflächenspannung der Druckfarbe
- γ_W = Oberflächenspannung des Wischwassers
- γ_{FW} = Grenzflächenspannung Druckfarbe/Wasser
- β_{FB} = Benetzungsspannung Druckfarbe/Bildstelle
- β_{WN} = Benetzungsspannung Wasser/bildfreie Stelle
- β_{FN} = Benetzungsspannung Druckfarbe/bildfreie Stelle
- β_{WB} = Benetzungsspannung Wasser/Bildstelle

Die Indizes bedeuten dabei: F = Farbe; W = Wasser; B = Bildstelle; N = bildfreie Stelle.

3.1 Oberflächenspannung der (flüssigen) Farbe

Wie aus verschiedenen Untersuchungen hervorgeht, variiert die Oberflächenspannung von Offsetdruckfarben praktisch unabhängig von ihrer Zusammensetzung, nur

zwischen 30 und 36 mN/m. Die Oberflächenspannung einer Offsetfarbe ist daher nicht beliebig wählbar, wenn konventionelle Komponenten wie trocknende Öle, Alkyde, Mineralöle und Harze verwendet werden. Die Oberflächenspannung hängt auch nicht mit der Kohäsion der Druckfarbe zusammen, die normalerweise durch den Tack-Wert charakterisiert wird.

Da die Farbe während des Druckprozesses Temperaturschwankungen unterworfen ist, interessiert auch die Frage, wie sich die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur ändert. Gemäß verschiedenen Autoren nimmt die Oberflächenspannung mit zunehmender Temperatur ab, und zwar um 0,1 mN/m pro 1°C.

3.2 Oberflächenspannung des Wischwassers

Im Gegensatz zur Druckfarbe kann die Oberflächenspannung des Wischwassers in einem sehr großen Bereich variieren. Meist liegen die Werte zwischen 40 und 70 mN/m. Es kann aber auch Wischwasser mit Werten von 30 mN/m oder 75 mN/m im Offsetdruck verwendet werden.

Die bekanntesten Zusätze, die eine Erniedrigung der Oberflächenspannung bewirken, sind Isopropanol, Glykole oder Netzmittel. Eine Erhöhung der Oberflächenspannung wird normalerweise nicht angestrebt, doch kann sie durch Zugabe von anorganischen Salzen erreicht werden.

3.3 Grenzflächenspannung Druckfarbe/Wasser

Bekanntlich ist die Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten unabhängig von den Oberflächenspannungen der beiden Flüssigkeiten, und daher auch nicht daraus errechenbar. Dennoch gibt es gewisse Regeln:

- Sind zwei Flüssigkeiten miteinander mischbar, so ist ihre Grenzflächenspannung stets Null.
- Die Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten kann nie größer sein als die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit dem höheren Wert.
- Die Grenzflächenspannung ist immer kleiner als 52 mN/m, ausgenommen in Systemen mit Quecksilber.

Die Grenzflächenspannung zwischen Druckfarbe und reinem Wasser variiert normalerweise im Bereich von 10 bis 20 mN/m. Wird die Oberflächenspannung des Wischwassers erniedrigt, so wird auch die Grenzflächenspannung kleiner. Wie Untersuchungen zeigten, kann selbst eine Grenzflächenspannung von nur 1 mN/m für den Offsetprozeß noch genügend sein. Wichtig ist nur, daß sich die beiden Flüssigkeiten nicht miteinander mischen.

Abb. 1 zeigt für einige lipophile Flüssigkeiten, wie deren Grenzflächenspannung gegenüber einer wäßrigen Phase abnimmt, wenn auch die Oberflächenspannung der wäßrigen Phase abnimmt. In diesem Fall wurde als wäßrige

Grenzflächenspannung (mN/m)

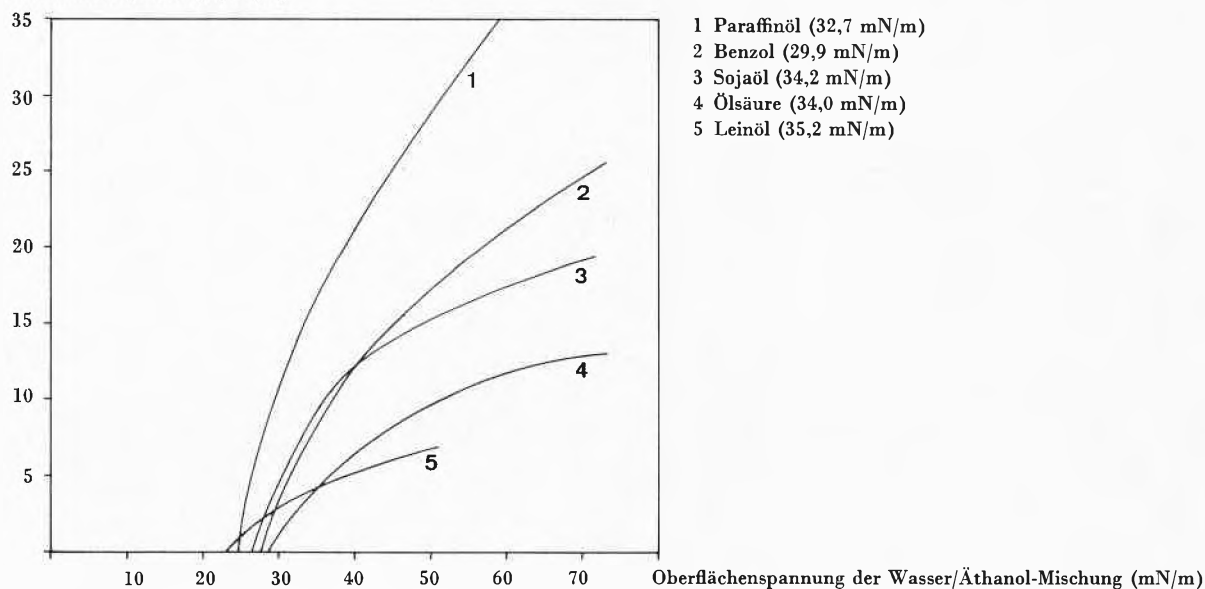


Abb.1. Grenzflächenspannung einiger lipophiler Flüssigkeiten gegenüber einer Reihe von Wasser/Äthanol-Mischungen

Phase Wasser/Äthanol verwendet. Wie schon erwähnt, können die Grenzflächenspannungen für andere wäßrige Lösungen durchaus verschieden sein. Dies zeigen Tabelle 1 und Abb.2: Hier ist die Grenzflächenspannung von Ölsäure gegen je eine Oberflächenspannungsreihe von Wasser/Äthanol-, Wasser/Isopropanol- bzw. Wasser/Hexanol-Mischungen aufgetragen. Aus dem Diagramm ist klar ersichtlich, daß die Grenzflächenspannung selbst bei identischen Oberflächenspannungen verschieden sein kann, sofern die Flüssigkeiten chemisch verschieden sind. Ferner geht aus den beiden Abbildungen hervor, daß die Grenzflächenspannung normalerweise nicht Null ist, wenn die wäßrige Lösung eine Oberflächenspannung

von mehr als 30 mN/m besitzt. Abb.3 zeigt für zwei lipophile Flüssigkeiten die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom pH-Wert der wäßrigen Phase. Als wäßrige Phase diente hier ein 0,03-*n*-Citratpuffer, der mit Natronlauge auf die verschiedenen pH-Werte eingestellt wurde. Da sowohl Ölsäure als auch Erdnußöl im alkalischen Bereich teilweise wasserlöslich werden können (Ölsäure durch Salzbildung, Erdnußöl durch Verseifung), ist verständlich, daß die Grenzflächenspannung im alkalischen Bereich abnimmt. Druckfarbenbindemittel sind bekanntlich ebenfalls verseifbar, was der Grund ist, weshalb Wischwasser nie einen pH-Wert über 7 besitzen soll.

Grenzflächenspannung (mN/m)

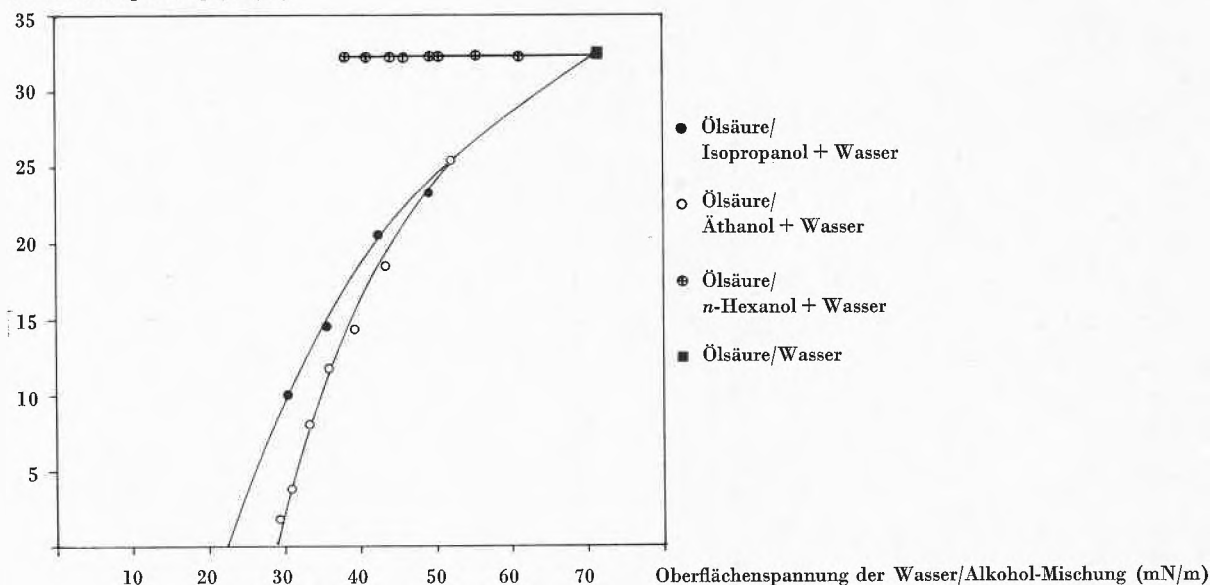


Abb.2. Grenzflächenspannung von Ölsäure gegenüber einer Reihe von Wasser/Alkohol-Mischungen

Tabelle 1. Grenzflächenspannung und Oberflächenspannung von wäßrigen Alkohollösungen

Zusammensetzung Vol. %	Oberflächenspannung mN/m	Grenzflächenspannung mN/m gegen Ölsäure
<i>Isopropanol/Wasser</i>		
5	49,6	9,3
10	42,5	8,3
17	35,6	5,9
25	30,3	4,1
<i>Hexanol/Wasser</i>		
0,05	60,1	12,9
0,1	55,1	12,9
0,15	50,4	12,8
0,175	49,5	12,8
0,2	47,6	12,9
0,25	44,3	12,9
0,3	41,7	12,9
0,4	38,6	12,8
<i>Äthanol/Wasser</i>		
10	51,4	10,2
20	42,8	7,4
30	37,3	4,8
40	32,9	3,3
50	30,9	1,5
60	29,0	0,8

3.4 Randwinkel und Benetzungsspannungen an Bildstellen und bildfreien Stellen

Wie bereits erwähnt, bestimmen vier verschiedene Benetzungsspannungen die Wechselwirkung zwischen der Offset-Druckplatte, der Druckfarbe und dem Wasser. In Tabelle 2 sind die Werte für die Benetzungsspannung von einigen typischen lipophilen und hydrophilen Flüssigkeiten an Bildstellen aufgeführt. Die Werte wurden aus Randwinkelmessungen erhalten. Wegen der hohen Kohäsion von Offsetdruckfarben konnten keine direkten Messungen mit Druckfarben durchgeführt werden.

Tabelle 2. Benetzungsspannung von lipophilen und hydrophilen Flüssigkeiten an Bildstellen

Flüssigkeit	Oberflächenspannung mN/m	Benetzungsspannung mN/m				
		Kopierschicht (Diazo)	Kopierlack	Kupfer	Messing	Aluminium
<i>lipophil</i>						
Soja-Öl	34,2	31,3	sp	31,2	32,2	sp
Leinöl	35,2	30,5	sp	33,3	30,0	29,7
Ölsäure	32,5	30,4	sp	30,4	29,4	31,0
Mineralöl	27,3	sp	sp	sp	sp	sp
<i>hydrophil</i>						
Wasser	72,1	19,9	14,5	— 9,7	4,8	2,4
Glycerin	65,2		6,9	10,3	7,1	— 6,4
Äthylenglykol	46,5		22,0	24,6	17,6	— 1,3
Isopropanol/Wasser 10 %	42,5	25,4	18,3	15,4	17,8	
Isopropanol/Wasser 25 %	30,3	25,7	26,5	23,0	24,9	
Äthanol/Wasser 36 %	34,4	25,4	26,9	26,9	25,6	13,7

sp = spreitet

Grenzflächenspannung (mN/m)

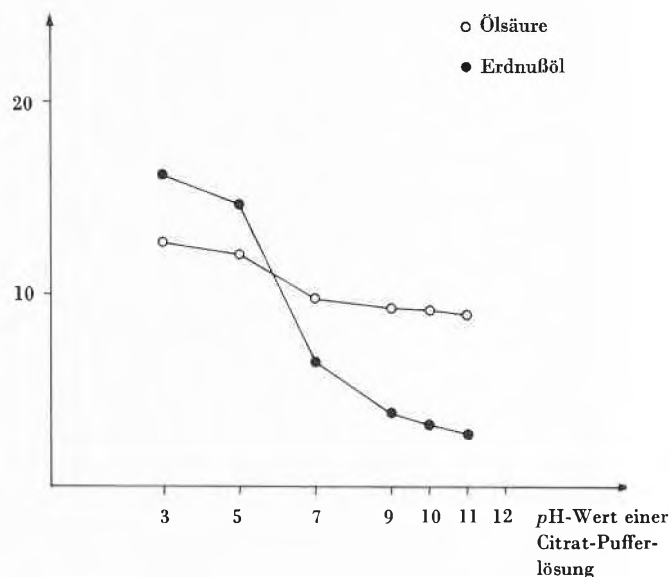


Abb. 3. pH-Abhängigkeit der Grenzflächenspannung

Wie Tabelle 2 zeigt, liegen die Benetzungsspannungen der lipophilen Flüssigkeiten an den Bildstellen, alle in der gleichen Größenordnung, nämlich bei etwa 30 mN/m. Im Gegensatz dazu differieren die Benetzungsspannungen der hydrophilen Flüssigkeiten sehr beträchtlich. Die Werte hängen vor allem von der Größe der Oberflächenspannung ab. Für Wasser und Glycerin sind sie sehr niedrig; während sich für Alkohol/Wasser-Mischungen Werte ergeben, wie sie auch mit lipophilen Flüssigkeiten erhalten werden. Auf dem gleichen Festkörper ergibt jedoch eine lipophile Flüssigkeit stets eine etwas höhere Benetzungsspannung als eine hydrophile Flüssigkeit, wobei die Differenz mindestens 4 mN/m beträgt, und dies selbst, wenn die Oberflächenspannung der hydrophilen Flüssigkeit niedriger ist als jene der lipophilen.

Tabelle 3. Benetzungsvermögen von Ölsäure und Wasser auf hydrophilen Metallen

Metall und Behandlung	Randwinkel	
	Ölsäure $\gamma_L = 32,5$	Wasser $\gamma_L = 72,1$
<i>Aluminium</i>		
gekörnt, entschichtet	spreitet	spreitet
gekörnt, hydrophil präpariert	spreitet	spreitet
anodisiert, entschichtet	12	spreitet
anodisiert, hydrophil präpariert	spreitet	spreitet
<i>Chrom</i>		
entschichtet	spreitet	20
hydrophil präpariert	spreitet	spreitet

entschichtet: Zustand nach Entfernung der lichtempfindlichen Schicht

hydrophil präpariert: gummiert und anschließend mit Wasser gereinigt

In Tabelle 3 ist das Benetzungsverhalten von Ölsäure und Wasser auf bildfreien Stellen beschrieben. Auf den ersten Blick scheint es sehr erstaunlich, daß eine lipophile Flüssigkeit wie Ölsäure auf bildfreien Stellen spreiten kann. Das scheint der üblichen Auffassung zu widersprechen, daß Metalle wie Aluminium und Chrom hydrophil sind. Wie aber aus der Theorie der Oberflächenchemie bekannt ist, haben alle Metalle eine hohe Oberflächenspannung. Dank dieser Eigenschaft besitzen sie auch eine hohe Affinität gegenüber jeder Flüssigkeit, gleichgültig, ob diese lipophil oder hydrophil ist. Die Spreitungstendenz von lipophilen Flüssigkeiten ist dabei aufgrund ihrer niedrigeren Oberflächenspannung eindeutig größer als jene von Wasser. Die Affinität von Metallen zu Wasser ist nur dann größer, wenn die metallische Oberfläche eine chemische Wechselwirkung mit dem Wasser eingehen kann. Dies gilt beispielsweise für Metalle wie Eisen, Chrom, Zink, Aluminium usw., die sehr leicht einen Oxid- oder Hydroxidfilm auf ihrer Oberfläche bilden können.

Der hydrophile Charakter einer Metalloberfläche schließt dabei aber nicht aus, daß auch lipophile Flüssigkeiten auf deren Oberfläche spreiten können.

4. Zum Mechanismus des Offsetdrucks

Nach landläufiger Auffassung beruht die Farbübertragung im Offsetdruck darauf, daß der Druckfarbenfilm durch das Wischwasser abgestoßen wird und umgekehrt. Das würde bedeuten, daß der Spreitungskoeffizient immer negativ sein müßte, unabhängig davon, ob der Farbfilm oder das Wasser als Substratflüssigkeit agiert. Kommt beispielsweise die Druckfarbenwalze in Berührung mit dem Wasserfilm (und nimmt man an, daß der Wasserfilm als Substrat reagiert), so müßte die Druckfarbe auf der Wasseroberfläche einen möglichst großen Randwinkel bilden. Es kann nun aber leicht gezeigt werden, daß dies nicht stimmt und daß die Druckfarbe sogar auf dem Wasserfilm spreitet, sofern die Ober-

flächenspannung des Wischwassers größer als 50 mN/m ist. Da Wischwasserzusammensetzungen mit Oberflächenspannungswerten über 50 mN/m sehr gebräuchlich sind, muß daraus geschlossen werden, daß der Spreitungskoeffizient von Farbe auf Wasser und umgekehrt in bezug auf die Farbübertragung offenbar nur wenig Bedeutung hat. Dies trifft tatsächlich zu; ja es kann sogar gezeigt werden, daß nicht einmal die Oberflächenspannungen von Druckfarbe und Wasser einen Einfluß auf die Farbübertragung haben.

Um den wirklichen Mechanismus der Farbübertragung im Offset zu verstehen, muß berücksichtigt werden, daß nebst der Benetzung immer auch eine Spaltung der miteinander in Kontakt stehenden Flüssigkeitsfilme auftritt. Kommen also ein Farbfilm und ein Wasserfilm miteinander in Berührung, so ist für die Farbübertragung nicht maßgebend, ob eine Abstoßung erfolgt, sondern in welchem Flüssigkeitsquerschnitt die Spaltung eintritt. Bekanntlich hängt die Spaltung stark von der Kohäsion des Flüssigkeitsfilms ab, wobei ebenso bekannt ist, daß Offsetfarben eine hohe Kohäsion besitzen. Dank dieser hohen Kohäsion erfolgt nun die Spaltung immer im Wasserfilm, unabhängig davon, wie groß der Spreitungskoeffizient zwischen Druckfarbe und Wasser ist.

(Die geringe Kohäsion des Wasserfilms schließt ebenfalls aus, daß die Spaltung an der Grenzfläche Druckfarbe/Wasser erfolgen kann.) Da stets der Wasserfilm gespalten wird, bewirkt jeder Kontakt zwischen Druckfarbe und Wasser, daß auf dem Farbfilm Wasser verbleibt (das in der Folge auch in emulgierter Form in die Farbe eindringen kann). Der Spreitungskoeffizient gibt dann noch darüber Auskunft, ob das Wasser auf der Filmoberfläche spreitet oder nicht.

Damit das Wasser von der Druckfarbe nicht abgestoßen wird, darf auch die Grenzflächenspannung zwischen Druckfarbe und Wasser nicht zu groß sein. Untersuchungen zeigten hier, daß die Grenzflächenspannung vor allem das an der Farboberfläche adsorbierte Wasser beeinflusst, der Anteil des emulgierten Wassers aber von der Kohäsion der Druckfarbe abhängt.

Aufgrund der Tatsache, daß sich auf der Farbfilmoberfläche Wasser befindet, ist es ferner notwendig, daß die Druckfarbe das Wasser von den Bildstellen zu verdrängen vermag (denn der Wasserfilm kommt ja zuerst auf die Bildstelle). Dies bietet keine Probleme, sofern die Bildstelle schon eingefärbt ist. In diesem Fall wird die Verdrängung dadurch gewährleistet, daß die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Farbfilmen Null ist. Gelangt das Wasser auf die noch nicht eingefärbte Bildstelle bei Druckbeginn, so lautet die Bedingung für die Verdrängung

$$\beta_{FB} > \beta_{WB} + \gamma_{FW}$$

Aus den in Tabelle 2 aufgeführten Werten ist ersichtlich, daß diese Bedingung normalerweise erfüllt ist, und zwar um so besser, je höher die Oberflächenspannung des Wischwassers ist.

Andererseits darf aber die Druckfarbe den Wasserfilm keinesfalls auf den bildfreien Stellen verdrängen. Das trifft zu, wenn

$$\gamma_{WN} < \gamma_{FN} + \gamma_{WF}$$

bzw.

$$\beta_{FN} < \beta_{WN} + \gamma_{WF}$$

Da Offsetfarben in der Lage sind, auf wasserführenden Metallen zu spreiten, wäre es ideal, wenn die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Metall Null wäre. Allein durch den Hydroxidfilm des Metalls wird dies im allgemeinen nicht ausreichend gewährleistet. Um die Adhäsion des Wischwassers auf dem Metall zu begünstigen, muß man die bildfreien Stellen mit einem wasserlöslichen Kolloid behandeln. Selbst wenn die Druckfarbe auch auf dem Kolloidfilm noch spreitet, ist eine Verdrängung des Wassers dann nicht mehr möglich, da die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und dem Kolloid Null ist.

Nebst den bisher genannten Voraussetzungen müssen noch zwei weitere Bedingungen erfüllt sein:

- a) Die Druckfarbe muß an den Bildstellen genügend haften.
- b) Das Wischwasser muß einen kontinuierlichen Film auf den bildfreien Stellen bilden.

Bedingung (a) wird bestimmt durch die Kohäsion der Druckfarbe und die Benetzungsspannung an der Grenzfläche Druckfarbe/Bildstelle. Je höher die Kohäsion ist, um so größer muß auch die Benetzungsspannung sein. Da die Kohäsion mit konventionellen Methoden nicht meßbar ist – der Tack-Wert ist kein geeignetes Maß für die Kohäsion –, können leider keine zahlenmäßigen Anforderungen für die Kohäsion formuliert werden. Was die Benetzungsspannung zwischen Druckfarbe und Bildstelle betrifft, ist aus Tabelle 2 ersichtlich, daß trocknende Öle auf Bildstellen nicht spreiten. Wenn man annimmt, daß sich die fertige Druckfarbe gleich verhält, so bedeutet dies, daß die Benetzungsspannung nicht optimal ist, und durch die Wahl anderer Bildstellen-substrate oder Druckfarbenbestandteile noch verbessert werden könnte.

Bedingung (b) wird bestimmt durch die Benetzungsspannung an der Grenzfläche Wischwasser/bildfreie Stelle und durch die Dicke des Wasserfilms. Ist die Benetzungsspannung zu gering (bzw. der Randwinkel zu groß), so muß die Filmdicke vergrößert werden, um einen kontinuierlichen Wasserfilm zu erhalten. Selbst eine absolut abstoßende Oberfläche kann grundsätzlich

noch benetzt werden, wenn der Flüssigkeitsfilm nur dick genug ist. Will man also die Wasserführung im Offset reduzieren, so muß eine hohe Benetzungsspannung gewährleistet sein. Dies erreicht man durch eine geeignete hydrophile Präparation der bildfreien Stellen und/oder durch eine niedrigere Oberflächenspannung des Wischwassers.

5. Benetzungsbedingungen im Offsetdruck

Die bisherigen Ausführungen zeigen, daß der Mechanismus des Offsetdrucks nicht nur durch Benetzungsgesetzmäßigkeiten erklärt werden kann, obwohl natürlich die Benetzung eine vorherrschende Erscheinung ist. Mindestens eine weitere Größe ist ebenso entscheidend, nämlich die Kohäsion der Druckfarbe. Leider ist aber diese Größe in ihrer Wechselwirkung mit den Benetzungsgrößen nicht meßbar.

Soweit die Benetzungsgrößen experimentell zugänglich sind, sollten folgende Bedingungen erfüllt sein:

$$\begin{aligned} \beta_{FB} &> \beta_{WB} + \gamma_{FW}, \\ \beta_{FN} &< \beta_{WN} + \gamma_{FW}, \\ \beta_{WB} &< \beta_{FB} + \gamma_{FW}, \\ \beta_{WN} &> \beta_{FN} + \gamma_{FW}, \\ \gamma_{FW} &> 0. \end{aligned}$$

Indirekt werden auch γ_W und γ_F durch die obigen Bedingungen bestimmt. Bis zu einem gewissen Grad sind sie aber variabel, ohne den lithographischen Mechanismus in Frage zu stellen. Idealerweise sollten sie folgende Anforderungen erfüllen:

$$\begin{aligned} \gamma_W &< \gamma_F + \gamma_{FW}, \\ \gamma_F &< \gamma_W + \gamma_{FW}. \end{aligned}$$

Das ist erfüllt für $\gamma_W = \gamma_F$.

Um die Größe β und γ zu messen, werden ein Tensiometer sowie ein Randwinkelmeßgerät benötigt. Problemlos können diese Größen aber nur im Falle von Wischwasser gemessen werden. Mit Druckfarben sind keine Randwinkelmessungen möglich. Deshalb müssen solche Messungen mit niedrigviskosen Bindemittelkomponenten oder besser mit Flüssigkeiten, die gegenüber Wasser die gleiche Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung wie die Druckfarbe selbst aufweisen, durchgeführt werden.

Eine zweite Einschränkung ergibt sich aus der Tatsache, daß Benetzungsspannungen auf Festkörpern nur bei endlichen Randwinkeln gemessen werden können. Es ist somit nicht möglich, die Benetzungsspannung bei einer spreitenden Flüssigkeit zu beurteilen.

Neue Einsatzmöglichkeiten für Diazotypiefilme*



Von D. Reichel**

Summary

It is quite a long way back since Dr. West claimed the first patent on diazo-recording in 1885. Meanwhile the principle has spread into various applications. Wherever direct duplicates from a translucent original are needed diazo offers a good and economic possibility—on paper and today even on clear polyester base.

This paper mainly deals with applications on transparent polyester films, describing the principal reactions and possibilities (dry, semi-dry/wet development) as well as marking out the limits of the whole system (sensitivity).

Duplicating is a big part in graphics. All kind of printers or photolitho men are in need of duplicates. As silver is becoming more and more expensive diazofilms are substituting contact photofilms. Qualitywise «diazos» are approaching even a very good lith-contact in density and gradation and are already much better in resolution, definition and special properties like «see through color» for registration, dimensional stability and development characteristics (build in sensitometry).

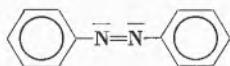
Beside graphic applications today diazotype-films are already widely used in microduplication, textile printing, to make key and proofing films, overhead transparencies and last but not least in mask-duplication for printed circuits.

Diazotypie

Geschichtlicher Rückblick

Die Anfänge des heute unter dem Begriff «Diazotypie» zusammengefaßten Verfahrens zur Informationsaufzeichnung und Speicherung reichen bereits bis vor die Jahrhundertwende zurück.

1881 beschrieben Berthelot und Vielle die Bildung eines roten Farbstoffes bei der Zersetzung von trockenem Phenyl Diazoniumnitrat am Sonnenlicht → Bildung eines Azobenzolderivates



1885 Dr. West erhielt das erste Patent auf dem Gebiet der Diazotypie (DRP 53455).

1890 erhielten Green, Cross und Bevan ein Patent auf die Verwendung von Diazoniumverbindungen des Primulins zur Bildaufzeichnung (DRP 56606).

* Vortrag, gehalten am Photographischen Kolloquium an der ETH am 23. Januar 1975.

** Dr. D. Reichel, Folex Dr. H. Schlußner AG, CH-8022 Zürich

1895 entdeckte Andersen das Freiwerden von Stickstoffgas bei der Zersetzung von wäßrigen Diazoniumsalzlösungen und die Bildung von Phenol in der Lösung.

1917 setzte K. Kögel erstmals Diazoniumsalze und Kuppler gleichzeitig in eine lichtempfindliche Beschichtung ein.

Bald danach setzte die industrielle Verwertung des Diazotypieverfahrens ein. 1923 kamen die ersten Lichtpauspapiere auf den Markt, 1932 der erste Lichtpausfilm. Heute hat das Verfahren Eingang gefunden in unterschiedlichste Anwendungsbereiche, und die Materialien haben einen Qualitätsstandard erreicht, welcher ihren Einsatz auch als anspruchsvolle Repromaterialien erlaubt und rechtfertigt. Diazotypiefilme auf maßbeständiger Unterlage haben bereits ein Stück aus jenem Kuchen geschnitten, welcher vor noch nicht allzulanger Zeit ausschließlich dem Fotofilm gehörte.

Einsatzgebiete

Anfänglich als Ersatz der Blaupause (Eisencyanid-Komplexe, Turnbullsblau, Berlinerblau) gedacht, wurden und werden auch heute noch in großem Umfang *Diazopapiere* zum Vervielfältigen von Plänen und Zeichnungen eingesetzt. Später ging man dazu über, diese «Lichtpauschichten» auch auf durchscheinendes Papier oder Kunststoff-Folien zu gießen und schuf so die transparenten Zwischenpausen zur Schonung der wertvollen Originalzeichnungen.

Mit dem Aufkommen des Mikrofilmes wurden Diazotypieschichten auf klarer Acetatfolie entwickelt, welche bis heute die einfachste und billigste Methode zur Duplikatherstellung sind und deren wirtschaftliche Bedeutung mit steigendem Einsatz des Mikrofilmes auch in der Datenverarbeitung (COM, CIM) ständig wächst.

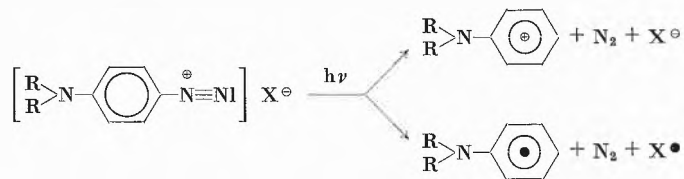
Die Einfachheit der Duplikatherstellung in Verbindung mit vorteilhaften ökonomischen Aspekten sowie die Möglichkeit von maßgeschneiderten sensitometrischen Eigenschaften, welche in der Schicht vorprogrammiert werden können, hat weitere Einsatzgebiete wie

- Duplikatfilme für die graphische Industrie,
- Dessinierfilme für den Filmdruck (Textildruck),
- Farbfilme für Prüfzwecke und Tageslichttransparente,
- Vorlagen und Arbeitsmasken für gedruckte Schaltungen, usw.

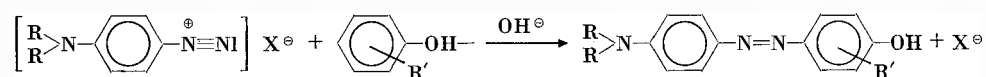
eröffnet, auf welche im folgenden noch näher eingegangen werden soll. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß die Photolyse von Diazoniumsalzen auch das Verfahrensprinzip vieler vorsensibilisierter Offsetplatten darstellt und zum Start von Photopolymerisationen und Vernetzungsreaktionen ausgenutzt wird.

Reaktionsprinzipien

Der Aufzeichnungsprozeß beruht auf einer photolytischen Zersetzung von Diazoniumsalzen in Phenylradikale, Phenylkationen und Stickstoff:



Ein nach Kontaktbelichtung erhaltenes «latentes Bild» besteht somit aus gelblichem, unzersetztem Diazoniumsalz neben dessen farblosen Zersetzungsprodukten (belichtete Bildteile). Dieses «latente Bild» kann nun durch chemische Reaktion des intakten Diazoniumsalzes mit sogenannten Kupplern zu einem stabilen, sichtbaren Azofarbstoffbild umgewandelt werden:



Da die Diazotypie ein Reproduktionsverfahren ohne Verstärkungsmechanismus ist, fixiert das «latente Bild» bereits alle jene Parameter, welche von seiten der lichtsensiblen Komponenten (Diazoniumsalz) beeinflusst werden können (Auflösung, Konturenschärfe, Gradation). Das latente Bild ist – da es sich um eine Photolyse unter irreversibler Stickstoffabspaltung handelt – absolut regressionsstabil. Es bestehen zwei grundsätzliche Möglichkeiten zur Entwicklung:

a) *Einkomponentenmaterial*: Die sensibilisierte Schicht enthält *nur* das Diazoniumsalz. Nach der Belichtung wird der farbgebende Kuppler in Lösung auf die Schicht aufgebracht (Feucht-, Halbfeuchtentwicklung), worauf die Bildung des Azofarbstoffes eintritt. Durch Variation der Kupplungskomponenten können innerhalb gewisser Grenzen bestimmte spektrale Bildqualitäten (Deckung, Farbe usw.) beeinflusst werden.

b) *Zweikomponentenmaterial*: Diazoniumsalz und Kuppler befinden sich nebeneinander in der Schicht. Da die Farbstoffbildung nur in einem bestimmten pH-Bereich stattfindet, unterbindet man eine unerwünschte Vor-

kupplung durch «Stabilisierung», d.h. durch Aufrechterhaltung einer hohen Protonenkonzentration. Durch Verschiebung des pH-Wertes in ein stark alkalisches Milieu (Ammoniak, Amine → Trockenentwicklung) während des Entwicklungsprozesses tritt wiederum Kupplung zum Azofarbstoff ein. Bei Zweikomponentenmaterial wird die resultierende Bildqualität

mit der Wahl der Sensibilisierungschemikalien bereits vorausbestimmt und in die lichtempfindliche Schicht eingebaut.

In beiden Fällen tritt die Farbstoffbildung in einem ganz bestimmten stöchiometrischen Komponentenverhältnis ein. Eine Überentwicklung über dieses (einstellbare) Verhältnis hinaus ist daher unmöglich.

Beide Methoden haben naturgemäß ihre Vor- und Nachteile. Wir haben uns in unserer Firma für das Zweikomponentenmaterial entschieden, weil wir glauben, dem Verbraucher damit einfacher zu verarbeitende Materialien anbieten zu können. Vorteile wie

- trockene Entwicklung,
- eingebaute Sensitometrie,
- praktisch keine Entwicklerchemikalien (damit keine Reinigungs-, Abwasser- und Regenerationsprobleme)

Duplikatfilme, Vergleich

	Diazotypiefilm (Zweikomponentenfilm)	Halogensilberfilm (Kontaktfilm)
Abbildungsprinzip	pos.-pos. bzw. neg.-neg. (Direkt-Duplikat)	normalerweise Umkehrverfahren
Empfindlichkeit	UV- und violett-aktinisch (360 bis 450 nm) Quantenausbeute 0,2 bis 0,8 <i>Tageslichthandhabung</i>	orthochromatisch (400 bis 600 nm) Verstärkungsmechanismus Quantenausbeute 10 ⁹ Dunkelkammerbeleuchtung
Belichtungsquellen	Quecksilberdampf-, Metallhalogen-, Kohlebogenlampe, UV-aktinische Fluoreszenzröhren	Halogen-, Xenon-, Opallampe
Auflösung	kornloses, molekulares Bild (∞ 15 Å), theoretisch 1000 Linienpaare/mm, praktisch abhängig von der Güte des Originals und der Lichtquelle, keine Pinholes	gekörntes Bild, Korndurchmesser etwa 3000 Å, Auflösung zwischen 100 und 400 Linienpaare/mm, Pinholes
Gradation	steil	steil
Entwicklung	trocken, ohne spezielle Chemikalien und aufwendige Apparate, keine Überentwicklung möglich	naß, spezielle Entwicklerlösungen und Zeit- und Temperaturkontrolle notwendig bzw. aufwendige Entwicklungsmaschinen

haben diese Entscheidung maßgebend beeinflusst. Wir haben ferner beschlossen, uns, u. a. auf Grund der ständig steigenden Preise für Feinsilber, auf die Herstellung von Duplikatfilme für den reprographischen Einsatz zu spezialisieren. Wenn daher in der Folge von Diazo-Duplikaten die Rede ist, so ist zu beachten, daß es sich um Filmduplikate von transparenten Reprovorlagen handelt.

Grenzen des Verfahrens

Die Grenzen der Diazotypie sind heute erreicht, wo es sich um die Anfertigung von Kopien handelt, deren Abbildungsmaßstab von 1 verschieden ist. Es gibt jedoch bereits erste Ansätze für Projektionsbelichtungen (im Durchlicht); Kollimatoren und Linsen aus reinem Quarz, eingebaut in geeignete Belichtungsgeräte, sind seit kurzem im Handel.

Eine weitere Einschränkung bildet das pos.-pos. Abbildungsprinzip. Zwar bieten θ -Chinondiazide (Diazoketone) und Diazosulfide bzw. -sulfonate prinzipielle Möglichkeiten für pos.-neg. Bis heute gibt es jedoch noch kein wirklich brauchbares Produkt auf dieser Basis.

Natürlich wird das Verfahren auch noch durch die geringe Empfindlichkeit im sichtbaren Spektralbereich und das Fehlen eines Verstärkungsmechanismus begrenzt. Man ist also auf Lichtquellen angewiesen, welche besonders stark im Bereich zwischen 360 und 450 nm emittieren. Die Belichtungszeiten bei gegebenem Abstand und Lichtart sind direkt proportional der molaren Flächenkonzentration an Diazoniumsalz (bis zu 2 Millimol/m²) und dessen spezifischer Photolysegeschwindigkeit. Die Quantenausbeute ist unabhängig von der momentanen Konzentration an Diazoniumsalz, d. h. die Zersetzung geht bei konstanter Belichtung auch mit konstanter Geschwindigkeit vor sich. Abhängig ist die Quantenausbeute dagegen von der Frequenz der absorbierten Strahlung, von der Temperatur, bei welcher die Photolyse stattfindet, von der Konstitution des verwendeten Salzes und dem pH des umgebenden Mediums.

Graphische Industrie

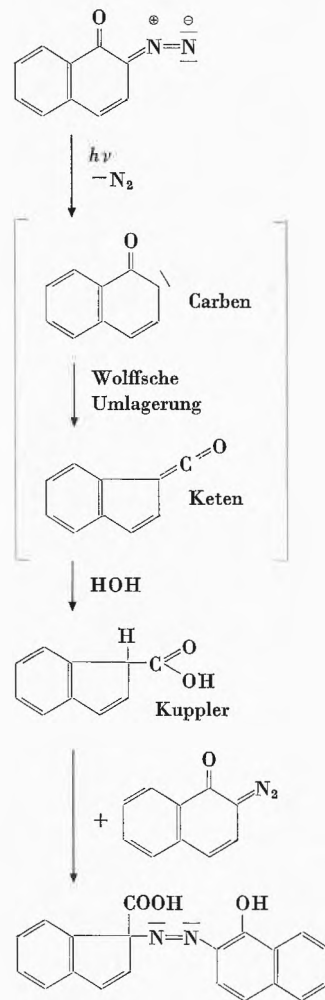
Direkt-Duplikatfilme

Die graphische Industrie ist heute der größte Verbraucher an Duplikatfilmen. Der allgemeine Einsatz von Filmen wird unterstützt durch den generellen Trend vom Hoch zum Flachdruck und dem raschen Vordringen des Photosatzes bei praktisch allen Druckarten.

Allein die unterschiedlichen Vorlagen für die Druckverfahren machen bei Wechsel der Druckart oft ein Umkontaktieren («Kontern») notwendig.

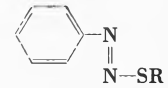
- | | |
|--|-----------------------------|
| – Hochdruck
(Klischees, Dycril,
Nyloprint) | seitenrichtig, neg. (pos.) |
| – Flachdruck | seitenverkehrt, pos. (neg.) |
| – Tiefdruck | seitenverkehrt, pos. |
| – Siebdruck | seitenrichtig, pos. |

Diazoketone

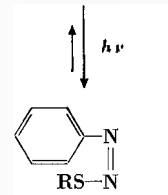


Farbstoff bildet sich an den belichteten Stellen

Diazosulfide (-sulfonate)



trans-Form
(nicht kupplungsfähig)



cis-Form
(kupplungsfähig)

Sulfide: keine Regression
Sulfonate: Regression

Nutzenmontagen bei Großauflagen, Druck an mehreren geographisch getrennten Orten (Zeitungen, Illustrierte) oder gleichzeitig in mehreren Sprachen erfordern ebenfalls eine große Anzahl von Duplikaten. Bei positiver Texterstellung im Lichtsatz auf Film muß in den meisten Fällen das erhaltene Satzprodukt zerschnitten und die einzelnen Filmfahnen anschließend folgerichtig zusammenmontiert und eventuell korrigiert werden. Die dabei entstehenden Schnittkanten und Klebbandmarkierungen des Montageumbruches können, da sie keine echte Dekung besitzen, durch eine Kontaktkopie auf einen Diazotypiefilm wegbelichtet («ausgebrannt») werden.

Druckspezifische Anforderungen an Diazotypiefilme

Für den Einsatz von Diazotypiefilmen als Kopiervorlagen in der graphischen Industrie sind folgende Voraussetzungen notwendig:

- a) geeignete Lichtquellen für kurze Belichtungszeiten und exakte Bildwiedergabe,

- b) gute Deckungseigenschaften der Diazotypiefilme in jenem Wellenlängenbereich, bei welchem die Rezeptorschichten empfindlich sind,
- c) normalerweise steile Gradation der Kopie,
- d) auf Diazotypiefilme abgestimmte Entwicklungsrichtungen.

Offsetdruck

Kopiervorlage: seitenverkehrtes Positiv (bzw. Negativ) von Text und Autotypien.

Offsetplatten: Empfindlichkeit zwischen 360 und 450 nm.

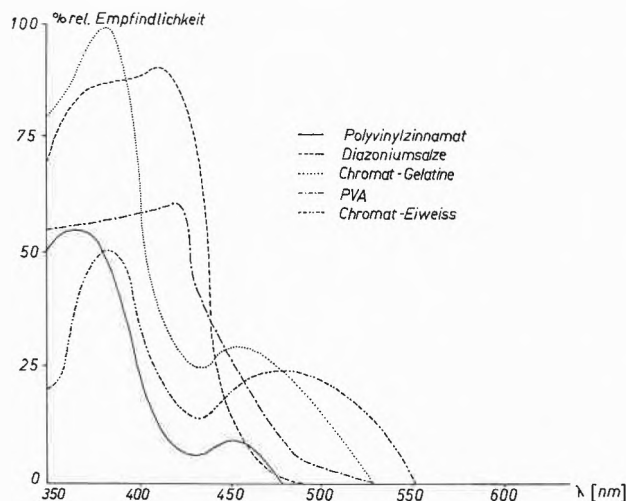


Abb. 1

Lichtquellen: Da die spektrale Empfindlichkeit von Rezeptor (Offsetplatte) und Diazotypiefilm innerhalb desselben Spektralbereiches liegen, können auch dieselben Lichtquellen zur Platten- und Filmbelichtung verwendet werden. Zur optimalen Bildwiedergabe empfiehlt sich die Verwendung von Punktstrahlern. Ein Punktstrahler ist definitionsgemäß gegeben, wenn der Abstand Strahlungsquelle zu Kopiergut mindestens das Zehnfache des größten Durchmessers der Strahlergeometrie beträgt. Beim Punktstrahler entscheidet neben der spektralen Emissionsverteilung (bezogen auf den Rezeptor: die Aktinität) die Bestrahlungsstärke über dessen Wirksamkeit.

Die Bestrahlung (*radiant exposure*) ist dabei definiert als das Zeitintegral über die Belichtungsdauer der einfallenden Strahlungsleistung (Strahlungsfluß *S*) je Flächeneinheit:

$$B = \int_{t_1}^{t_2} S \cdot dt \text{ [W} \cdot \text{s/cm}^2\text{]}.$$

Die Strahlungsleistung sinkt mit der zweiten Potenz des Abstandes vom Kopiergut. Für eine gleichmäßige Ausleuchtung ist auch der Raumwinkel des Leuchtkegels ausschlaggebend. Es gilt die Beziehung:

$$B_x = B_z \cdot \cos^3 \varphi.$$

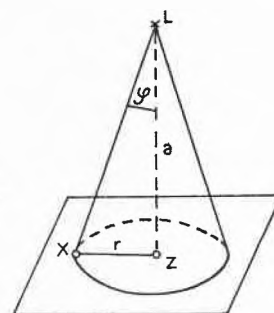


Abb. 2

Unter der Annahme, daß Filmempfindlichkeit und Brenneremission bei 4000 Å zusammenfallen, würde bei einer Quantenausbeute von 1 zur Ausbelichtung folgende Energie notwendig sein:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}.$$

h = Plancksches Wirkungsquantum $6,62 \cdot 10^{-27}$ erg · s,
c = Lichtgeschwindigkeit $3 \cdot 10^{10}$ cm/s,
 $\lambda = 4 \cdot 10^{-5}$ cm.

$$E = 4,96 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = \underline{71,5 \text{ kcal/Mol (Einstein)}}$$

Nachdem 1 kcal/sec = $4,18 \cdot 10^3$ Watt beträgt, sind zur Zersetzung in 1 sec von 1 Mol Diazoniumsalz $71,5 \cdot 4,18 \cdot 10^3$ Watt = $3 \cdot 10^5$ Watt notwendig. Da die Flächenkonzentration an Diazoniumsalz bei Diazotypiekontaktfilmen maximal $2 \cdot 10^{-7}$ Mol/cm² beträgt, muß die Leistung des Brenners zur Zersetzung von 1 cm² Film in einer Sekunde und im Abstand von 1 cm betragen:

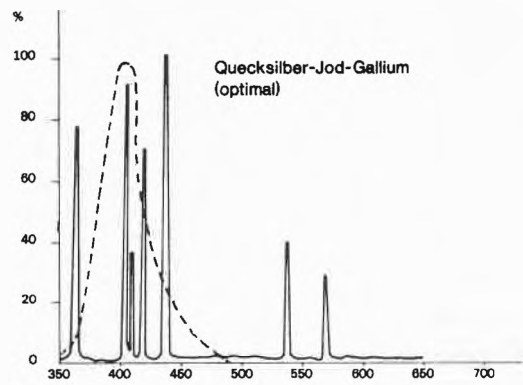
$$L = 3 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-7} = 0,06 \text{ Watt}.$$

Nachfolgend einige Emissionsspektren von gebräuchlichen Lichtquellen für die Plattenkopie:

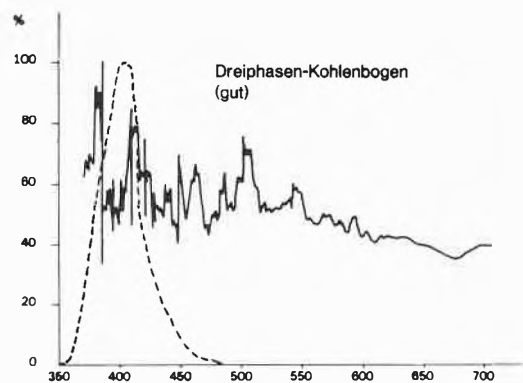
Filmabsorption (Deckung)

Anhand der Empfindlichkeitskurven handelsüblicher Offsetplatten und der Emissionsspektren gebräuchlicher Strahlungsquellen wird es deutlich, daß es in der Hauptsache notwendig ist, den Spektralbereich von 360 bis 500 nm durch hohe Strahlungsabsorption abzudecken. Diazotypiefilme, welche nur diesen Bereich ausfiltern, besitzen zudem den Vorteil einer visuellen Partialtransparenz, die es ermöglicht, z. B. bei Offset-Negativmontagen unter den deckenden Bildteilen liegende Zusatz- oder Hilfsinformationen (wie Rasterteilungen, Standbogen usw.) zu erkennen.

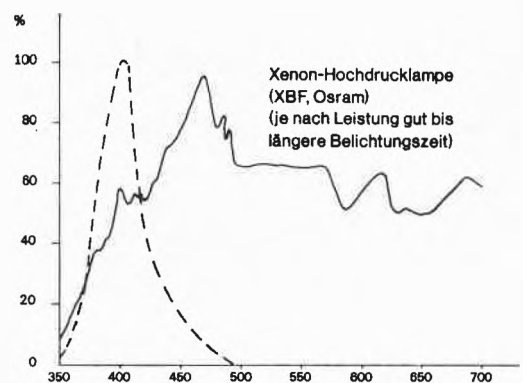
Der weitverbreitete Wunsch nach möglichst «schwarzen» Filmen entspringt dem tief verwurzelten Denken in Kategorien des Halogensilbers, wo Schwärzung und spektrale Absorption als Faustregel direkt proportional sind. Da bei Diazotypiefilmen die Filterwirkung jedoch durch die nichtlineare spektrale Absorption organischer Azo-Farbstoffe erreicht wird, entspricht der spektrale Dichteverlauf der Absorptionskurve der erzeugten Farb-



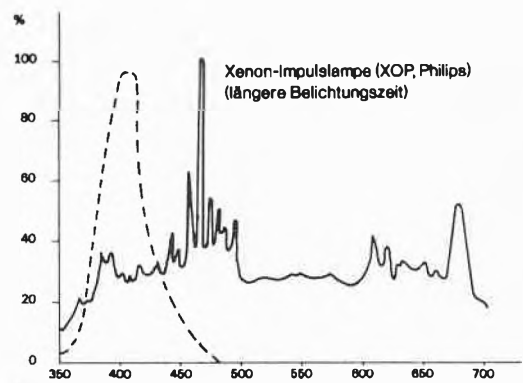
a



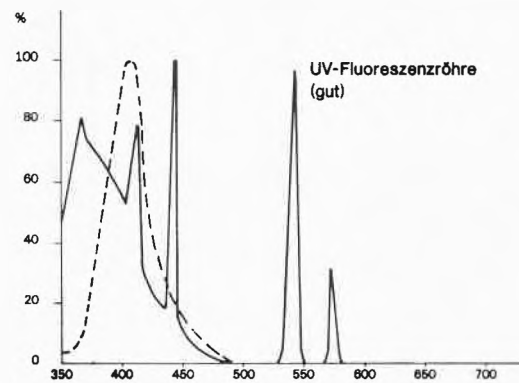
b



c



d



e

Abb. 3. Einfluß des Kopierlichtes auf Folex-Diazotypfilme. Es ist wichtig, daß möglichst viel intensives Kopierlicht innerhalb der Empfindlichkeitskurve der Diazotypfilme liegt. Auf diese Weise lassen sich die Belichtungszeiten wirkungsvoll verkürzen und die Gradation der Kopie verbessern. — Kopierlicht (Intensität), Filmempfindlichkeit

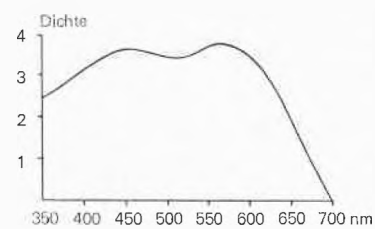


Abb. 4

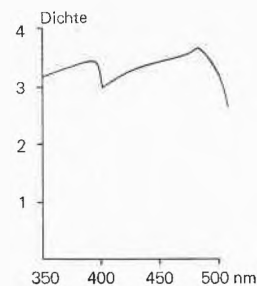


Abb. 5

stoffe. Es würde also genügen (ebenfalls als Faustregel), die Komplementärfarbe der für den Rezeptor aktinischen Strahlung zu erzeugen. Zur Verbesserung des visuellen Kontrastes, welcher zur Überprüfung und manuellen Korrektur usw. notwendig ist, kann die Lichtabsorption der Filme über die maximale Augenempfindlichkeit (550 nm) hinaus «verlängert» werden.

Densitometermessungen

Übliche Densitometermessungen zeigen auf Grund der geschilderten unterschiedlichen Absorptionskurven von Silber- und Diazofilm keine repräsentativen Werte. Nur Messungen mit Filtern, welche im Empfindlichkeitsbereich der Rezeptoren öffnen (Blau- bzw. UV-Filter), bieten verlässliche Resultate.

Gradation

Aus dem eben Geschilderten ist auch abzuleiten, daß Gradationskurven nur im Wellenlängenbereich, welche die Rezeptorempfindlichkeit abdeckt, für das Kopierergebnis ausschlaggebend sind. Es ist daher sinnvoller, nur von einer sogenannten «Kopiergradation» oder einem «Kontrastindex» zu sprechen.

Diazotypie-Kontaktfilme haben normalerweise eine steile Kopiergradation. Der Gradationsverlauf, in Abhängigkeit von der Dichteabstufung der kopierten Silberfilm-Vorlage, besitzt meist eine ausgeprägte S-Form mit kurzer Initialperiode. Im linearen Bereich ergeben sich γ -Werte zwischen 3 und 6 (= Kontrastindex). Diese Gradationssteigerung gegenüber Silberfilmen kann vorteilhaft zum Aufsteilen von (meist schwachen) Direktstrasterungen benützt werden.

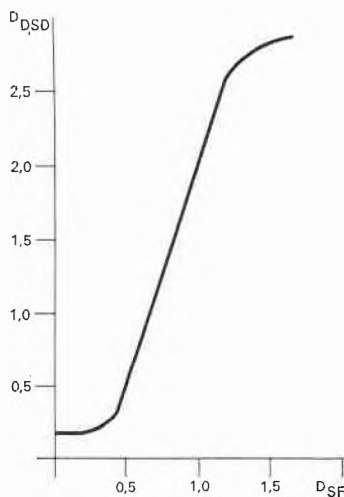


Abb. 6. Gradation des DSD-Films bei 420 nm (Blaufilter Wratten Nr. 94). DSF = Dichte des Silberfilms

Die Duplizierung von Rastervorlagen (Autotypien) auf einen Diazotypiefilm mit hohem Kontrastindex kann mit wirkungsvollen Punktstrahlern auch bei Rasterfeinheiten von 120 lin/cm und spitzen Lichtern durchaus zur Punktverbesserung (Abbau der Randunschärfe) führen. Eine weitere Einsatzmöglichkeit für Diazotypiefilme ergibt sich in der *Konversion* von Andruck auf Baryt oder Andruckfolie. Beide Druckträger sind durchlässig für UV-Licht. Durch einen einfachen Kontaktkopiervorgang kann der opake Druck in eine Filmvorlage für Offset, Tiefdruck oder Siebdruck verwandelt werden.

Tiefdruck

Kopiervorlage: seitenverkehrtes Positiv (für Diazotypiefilme nur Strich/Text).

Rezeptor: Chromatgelatine, Hauptmaximum bei 380 nm, Nebenmaximum bei 450 nm.

Lichtquellen: Die Art der Lichtquelle beeinflusst hier besonders stark den Gradationsverlauf (Gerbwirkung) der Chromatgelatine.

Quecksilber-Hochdruckbrenner (HTQ) sprechen das Hauptmaximum an und zeigen daher bessere Tonwertabstufungen bei der Ätzung und dem Druck.

Xenonlampen emittieren vornehmlich im Bereich des Nebenmaximums, sie bewirken eine steilere Gradation in der Chromatgelatine, Grundschiefer in Vorlagenfilmen wirken sich hier allerdings weniger kritisch aus.

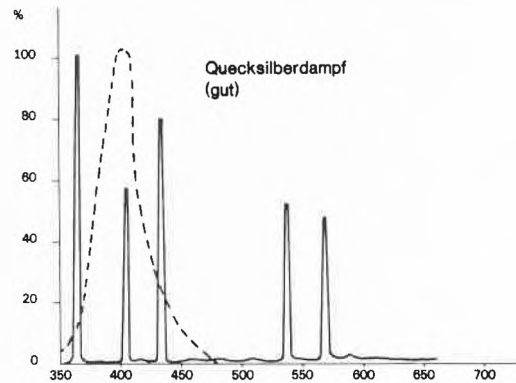


Abb. 7

Filmabsorption: Da Diazotypiefilme im Tiefdruck wegen ihrer steilen Gradation nur für Strich/Text-Vorlagen eingesetzt werden können, benützt man sie als Überleger, d.h. die Strichvorlage wird auf ein Filmformat kopiert, welches auch die Halbtonbilder überdeckt. Zur tonwertrichtigen Ätzung ist es notwendig, daß dieser Überleger einen möglichst geringen Grundschiefer besitzt. Da bei Diazotypiefilmen sämtliche Sensibilisierungschemikalien bzw. deren Zersetzungsprodukte auch nach der Entwicklung in der Schicht verbleiben, ist die geforderte sehr tiefe Untergrundabsorption eine schwer erfüllbare Forderung. Trotzdem ist es uns gelungen, einen Film zu entwickeln, welcher – allerdings nur in Verbindung mit HTQ-Lampen – als Überleger zur Übertragung auf Chromatgelatine eingesetzt werden kann: *Visotrans*.

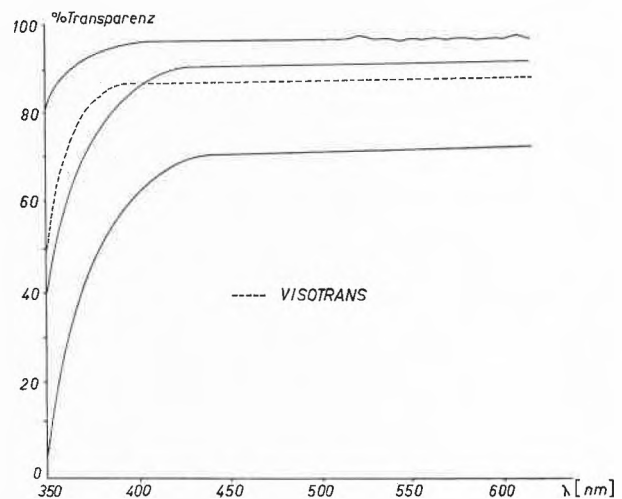


Abb. 8. Durchlässigkeiten diverser Filmsorten

Bei mehrsprachigen Arbeiten mit eigenem Textzylinder ist der Einsatz von Diazotypiefilmen auch mit höherem Grundschiefer problemlos, da – gemäß der Bunsen-Rosco-Reziprozität (wenn Intensität und Belichtungszeit konstant sind, so ist auch die Gerbwirkung konstant) – die stärkere Filterwirkung des Filmes durch verlängerte Bestrahlung der Chromatgelatine einfach ausgeglichen werden kann.

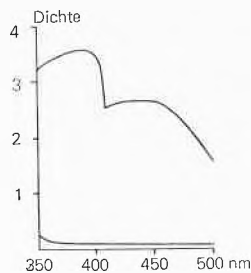


Abb. 9

Für die Zylinderpräparation im Tiefdruck ist der Einsatz von Diazotypiefilmen besonders wirtschaftlich, da sowohl bei Photosatz-Textmontagen als auch besonders bei Verwendung von Textabzügen auf Klarfolie (Cellos) die störenden Schnittkanten und Tapes einfach eliminiert werden können und das aufwendige Abdecken am Zylinder entfällt. Darüber hinaus ergibt sich mit *Visotrans* der Vorteil der eingebauten und «vorprogrammierten» Dichte, so daß Montagen von Filmfahnen und Abzügen unterschiedlichster Provenienz auf eine einheitliche Dichte umkopiert werden können.

Siebdruck

Kopiervorlage: seitenrichtiges Positiv (Strich/Text und Siebdruckraster).

Rezeptor: Schablonempfindlichkeit je nach Art der Sensibilisierungsemulsion zwischen 380 und 450 nm.

Filmabsorption. Wegen der relativ hohen Schichtdicke der lichtempfindlichen Siebdruckemulsionen bedarf es einer vergleichsweise stärkeren Bestrahlung als bei Offset und Tiefdruck – und damit einer sehr dichten Vorlage. Dies trifft vor allem für Direktschablonen zu, da hier gleichzeitig noch durch die Gaze belichtet werden muß.

Textildruck

Eine besondere Variante des Siebdruckes stellt der *Film-druck* im Textildrucksektor dar. Feine Schablonengewebe und dünne, lösungsmittelfeste Emulsionen für den Einsatz moderner Druckfarben und Bedruckstoffe gestatten das Kopieren von Vorlagen ab einer «aktinischen» Dichte von 1,8 (um 400 nm). Das Hauptproblem bei der Vorlagenherstellung für den Filmdruck liegt jedoch im Dessinieren der Farbseparationen. Pro Dessin werden bis zu zehn verschiedene Farben verwendet, welche –

manuell oder photographisch über diverse Umkehr- und Abdeckprozesse angefertigt – zehn verschiedene positive Farbauszüge verlangen. Dieses Problem wird zukünftig über eine Spezialsensibilisierung auf Diazotypiebasis wesentlich eleganter gelöst werden können. Ein neuer Zweikomponentenfilm wird durch unterschiedliche Entwicklungsvorgänge gleichzeitig zwei verschiedene Farben mit stark differenzierenden Absorptionseigenschaften erzeugen können. Die Primär- oder Orientierungsfarbe ist nicht reproduzierbar und dient als Anhalt für die selektiv zu entwickelnde Kopierfarbe mit guter Reproduzierbarkeit.

Im Filmdruck wird zur Farbseparation stets nur mit dem Grundmuster – dem Rapport – operiert. Nach Vollendung des Farbsatzes werden die Einzelrapporte zum Format der Druckschablone addiert. Bei Verwendung geeigneter Lichtquellen kann diese Addition auch auf einen Diazotypiefilm erfolgen (besonders vorteilhaft bei Rundschablonen).

Anhaltekopien (Key-Filme)

Durch geeignete Kupplerwahl kann eine schwarzweiße Vorlage nach der Kopie auf einen Diazotypiefilm in einer ganz bestimmten Farbe erhalten werden. Diese Möglichkeit wird dazu benützt, Anhaltekopien in einer Kontrastfarbe zum Silberfilmoriginal herzustellen. Diese Anhalte- oder Standkopie wird zum paßgenauen Montieren von Farbauszügen benützt, indem – auf der farbigen Kopie (von der ersten, kontrastreichsten Farbauszugsmontage) «anhaltend» – die weiteren Farbmontagen ausgeführt werden. Kopien in nichtreproduzierbarem Blauton dienen auch als Anhalt für Fortführungsarbeiten in Kartographie, Topographie oder bei Konstruktions- und Planungsarbeiten.

Prüffilme

Die Anfertigung von Druckstöcken (Platten, Siebe, Zylinder) im Mehrfarbendruck ist, besonders bei großen Druckformaten, ein wesentlicher Kostenfaktor. Eine Prüfung der Farbsatzmontagen vor deren Kopie, z. B. auf Offsetplatten, bringt mehr Sicherheit in den Arbeitsablauf. Monochrome Diazotypiefilme in den Primärfarben (Gelb, Cyan, Magenta, Schwarz) gestatten dem Drucker durch eine einfache Kontaktkopie einer Positivmontage auf den entsprechenden Diazotypie-Farbfilm *Folacolor* sofort ein Positiv-Farbtransparent zu erhalten. Durch Übereinanderlegen und Einpassen der verschiedenen Einzeltransparente erhält man so ein mehrfarbiges Prüfbild für die interne Kontrolle und Revision.

- Passer,
- Stand von Text und Bild,
- Punktqualität, Rasterton und Winkelung,
- korrekte Folge der Farbauszüge, usw.

können damit einfach überprüft und Maschinenstillstände auf Grund frühzeitig erkannter Fehler vermieden

werden. Das Verfahren dient zur Montagekontrolle und nicht als Farbprüfverfahren, da die Primärfarben jeweils nur an eine bestimmte Normskala angenähert werden können. Handhabung und Lagerung der Filme können die jeweils erzielbare Farbnäherung beeinflussen. Im Fall von *Folacolor*-Prüffilmen handelt es sich überdies um ein Prüfverfahren im Durchlicht, welches spezifische Farbwirkungen durch Reflexeigenschaften des Auflagenpapiers (allgemein: Bedruckstoffes) nicht berücksichtigt.

Audiovisueller Unterricht

Farbfilme für die Tageslichtprojektion

Dieselben Filme, welche in der Montageprüfung verwendet werden, können auch zur Anfertigung von far-

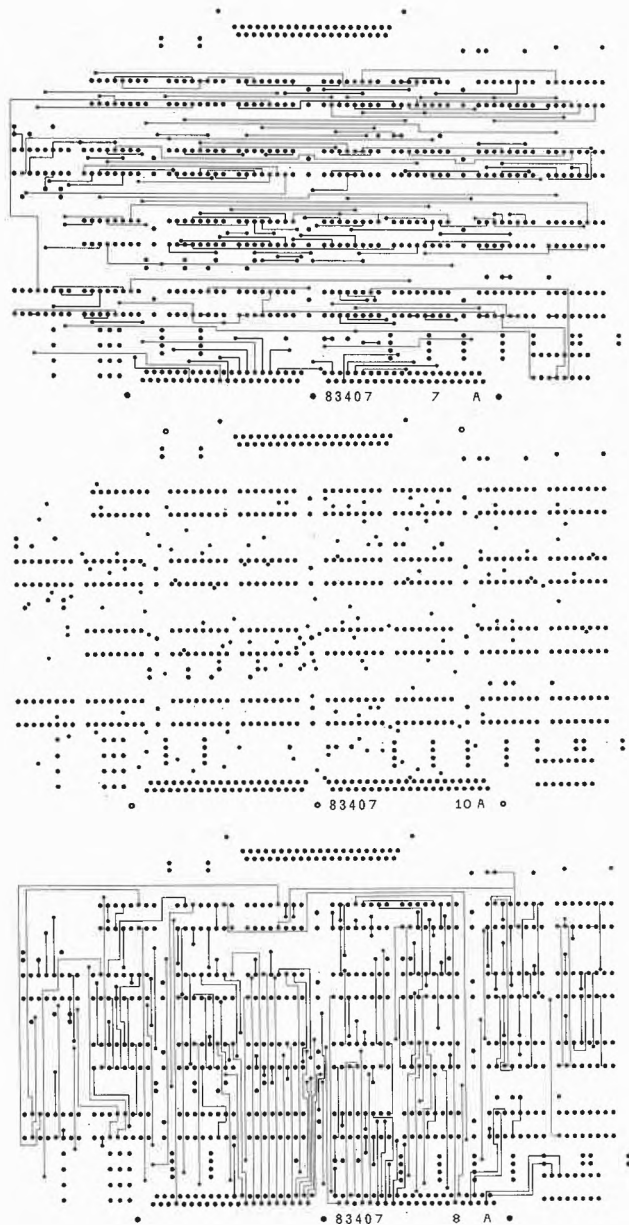


Abb. 10

bigen Aufbautransparenten benützt werden. Die Farbfolge und Kombination kann von didaktischen Überlegungen gesteuert und individuell gestaltet werden. Zehn verschiedene Farben stehen bei *Folex* zur Auswahl.

Elektronik-gedruckte Schaltungen

Filme für den Leiterplattenentwurf

Bei durchkontaktierten Leiterplatten besteht das Hauptproblem in der deckungsgleichen Anordnung der Bohr-löcher auf den Einzeloriginalen für Vorderseite und Rückseite. Ausgehend von einer Vorlage, welche nur die Bohr-löcher in richtiger Anordnung zeigt (*master pattern*), kann durch Umkontakten auf einen Diazotypiefilm ein spiegelverkehrtes Zweitoriginal für die andere Platten-seite erhalten werden. Nun stehen zwei deckungsgleiche Originale für die Fortführung mit Leiterzügen zur Ver-fügung.

Meist wird die sogenannte Originalzeichnung (ver-größertes Maskenbild) in Klebtechnik mit selbst-haftenden Augen und Bändern auf Rasterfolie ausge-führt. Diese Originale können nicht gerollt und daher nur schwer transportiert (versandt) werden, da die ge-klebten Symbole wandern oder abfallen würden. Ein weiteres Kopieren auf Diazotypiefilme «fixiert» alle ge-klebten Informationen und erleichtert dadurch wesent-lich die Handhabung. Auch spätere Änderungen und Variationen von Leiterzügen usw. lassen sich auf dieser Tochterkopie ohne Risiko für das Original durchführen. Bei Verwendung eines orthochromatisch gut reproduzier-baren Diazotypiefilmes ist die anschließende Photo-reduktion in der Kamera völlig unproblematisch.

Masken für den Fotodruck

Vom Siebdruck abgesehen, erfolgt die Herstellung einer Printplatte in der Regel mit Hilfe von Fotoresisten. Durchkontaktierte Leiterplatten werden nur nach diesem Verfahren hergestellt. Zur selektiven Härtung des Foto-resistes (Schutz für die nachfolgende Ätzung) bedarf es einer Kopiermaske – im Prinzip der Silberfilm von der Photoreduktion. Die Verwendung dieses Silberfilmes bringt jedoch einige Nachteile mit sich:

- In vielen Fällen der Praxis wird heute nach der Semi-additiv-Technik gearbeitet, d.h. die Maske muß auf eine vorgebohrte, verkupferte und durchmetallisierte Isolationsplatte, welche mit Trockenresist überzogen ist, entsprechend den Bohrungen genau eingepaßt werden (*tenting*). Die hohe Schwärzung des Silber-filmes verhindert ein visuelles Erkennen der – unter den deckenden Bildteilen liegenden – Bohr-löcher.
- Die Original-Silbermaske ist Beanspruchungen wäh-rend der wiederholten Handhabung ausgesetzt (Ver-kratzungen, Beschädigungen usw.).

Ein Diazotypiefilm, welcher einerseits den Empfindlichkeitsbereich des Fotoresistes gut abdeckt, andererseits für den sichtbaren Spektralbereich – vor allem bei der maxi-

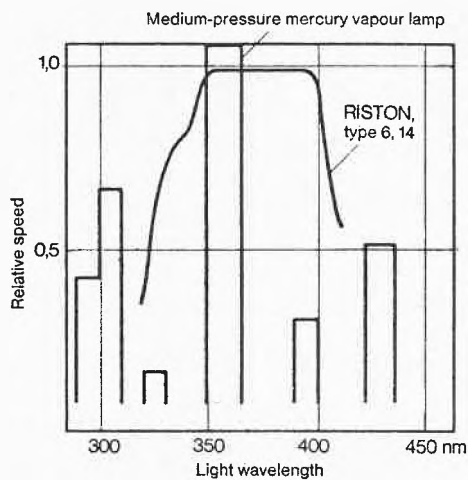


Abb. 11. Riston-Empfindlichkeitskurve und Emissionskurve einer Quecksilber-Hochdrucklampe (aus DuPonts *Riston European News*, Special Issue)



Abb. 12

malen Augenempfindlichkeit – durchlässig ist, löst elegant das Problem des Einpassens und kann gleichzeitig als Arbeitsmaske das wertvolle Silberfilmoriginal schützen.

Folex ist mit *Densotrans* diese Kombination an Filmeigenschaften geglückt. *Densotrans* deckt den Bereich der Resistempfindlichkeit (350 bis 410 nm) mit hoher Absorption ab und besitzt gleichzeitig ab etwa 500 nm 90prozentige Transparenz.

Einige Gedanken zur Frage: Chemie-Forschung – warum?

Anlässlich einer kürzlichen Pressekonferenz in Frankfurt sprach Herr Dr. Rolf Sammet, Verwaltungsratspräsident der Hoechst AG, zu den etwa 100 anwesenden Wissenschaftsjournalisten zur Frage des «warum» und «wie» der Chemie-Forschung; er meinte u. a.:

«Wie kaum ein anderer Industriezweig ist die chemische Industrie gefordert, Lösungen für Probleme anzubieten, die sich aus dem Wachstum der Erdbevölkerung und ihren steigenden Ansprüchen ergeben. Sie ist auch dazu in der Lage. Wir sind uns dabei seit jeher bewusst, daß die entscheidenden Lösungen im Neuen liegen und nicht darin, einfach nur größere Mengen bekannter Produkte herzustellen. Die Chemie hat sich deshalb den pessimistischen Äußerungen in der Diskussion um die Grenzen des Wachstums nie angeschlossen. Das Fortschreiten der gegenwärtigen Trends mag durchaus zu den diskutierten Fehlentwicklungen führen. Wir sehen darin aber kein unabänderliches Schicksal, sondern eine Herausforderung, das wissenschaftliche und technische Potential zu nutzen und neue Wege zu finden.

Der schnelle Wandel unserer Welt stellt uns immer wieder neue Aufgaben. Darin besteht die reale Basis für das Wachstum. Damit hat sich die zentrale Bedeutung von Forschung und Entwicklung für unsere unternehmerische Tätigkeit verstärkt.

Bei grundsätzlich gleicher Aufgabenstellung für das Unternehmen, hat sich doch die Zielrichtung für unsere Forschung in den letzten Jahren etwas verändert.

In den fünfziger und sechziger Jahren war der Ersatz traditioneller Materialien durch neue Kunststoffe oder Fasern oder Folien eine besonders wichtige Aufgabe für die Chemie und eine Quelle des Wachstums. Das Maßschneidern der Materialien auf den jeweiligen Verwendungszweck, das Einbauen von Eigenschaften in die Materialien, um in der Verarbeitungstechnologie Rationalisierungen zu ermöglichen, führte zu immer neuen Typen. Hier hat die Forschung große Erfolge erzielt, die sich eben auch in dem hohen Anteil der Produkte an Umsatz und Ertrag niederschlugen.

«Wir haben uns dabei daran gewöhnt, als Ergebnis von Forschung und Entwicklung primär den neuen Stoff zu sehen, das neue Material. Das ist eine grobe Vereinfachung. Ich erinnere nur an die Umstellung der Chemie von Kohle auf petrochemische Rohstoffe und die dazu nötigen neuen Verfahren und Technologien, Ergebnisse von langjährigen Entwicklungsarbeiten, die sich in den letzten 25 Jahren vollzogen hat.

Neue Produkte werden auch in Zukunft ein Kriterium für erfolgreiche Forschung sein. Wichtiger wird aber in Zukunft die Verbesserung der Verfahren zu ihrer Herstellung sein. Die Entwicklung geht dabei in drei Richtungen. Das ist erstens der Problemkreis der Rohstoffe. Hierbei denke ich vor allem an eine bessere Nutzung und die Wiederverwendung gebrauchter Materialien und den Übergang zu anderen Rohstoffen. Zweitens gehört dazu die Weiterentwicklung der Prozesse in Richtung

minimale Umweltbelastung. Schließlich ist das Streben nach Rationalisierung auch in Zukunft eine unabdingbare Forderung.

Die Bewältigung des Wandels, das Wachstum in der Qualität, gehört zu den hervorragenden Unternehmenszielen. Quantitatives Wachstum – und zur Versorgung einer wachsenden Erdbevölkerung sind eben auch größere Mengen nötig – quantitatives Wachstum ist ohne qualitatives Wachstum auf die Dauer ebensowenig machbar wie die Erfüllung der anderen Unternehmensziele, zum Beispiel eine ausreichende Versorgung des Marktes und die Sicherung der Arbeitsplätze.

Immer wieder stellt sich die Frage, wie hoch der Forschungsaufwand sein darf und sein muß. Sie läßt sich mit betriebswirtschaftlichen Methoden allein nicht beantworten. Trotz aller Bemühungen sind die Ergebnisse von Forschung nicht vorprogrammierbar. Man kann keine Rücklaufzeit des Forschungsaufwandes errechnen. Man kann auch nicht genau sagen, welchen Nutzen eine Million DM, die wir heute aufbringen, im Laufe der nächsten zehn Jahre bringen wird. Deshalb ist auch der Schaden nicht abzuschätzen, der entsteht, wenn heute eine Million DM Forschungskosten eingespart werden. So viel ist aber sicher: Falsche Sparsamkeit in der Forschung rächt sich am nachhaltigsten. Wenn man den Anschluß an die technische Entwicklung verliert und dadurch seine Konkurrenzfähigkeit einbüßt, so ist das praktisch nicht wieder aufzuholen.

Wohl die wichtigste Voraussetzung für erfolgreiche Forschung und Entwicklung sind die Menschen, die Wissenschaftler und ihre Mitarbeiter. Aus diesem Grunde sind

wir direkt davon betroffen, was an unseren Hochschulen vor sich geht. Es wird in der Bildungspolitik viel vom Recht auf Bildung gesprochen. Von der Notwendigkeit einer guten Ausbildung ist weniger die Rede. Gerade die ist aber unabdingbare Voraussetzung dafür, daß wir im internationalen Wettbewerb die wirtschaftliche Basis dafür schaffen können, möglichst vielen den Anspruch und das Recht auf Bildung zu erfüllen.

Wir sehen mit Sorge, daß in der Ausbildung vielfach noch Quantität im Vordergrund steht und nicht die Qualität. Eine Ausbildung wird heute oft begonnen ohne ein definitives Berufsziel, lediglich unter dem Gesichtspunkt «Recht auf Bildung». Besonders schwierig wird es, wenn aus einer solchen Ausbildung die scheinbar berechnete Forderung nach einem bestimmten Arbeitsplatz mit einem bestimmten sozialen Prestige abgeleitet wird.»

In letzter Zeit mehren sich die Zeichen für einen Wandel der Einstellung. Es wird aber ein langwieriger Prozeß sein, bis die Dinge wieder im Gleichgewicht sind.

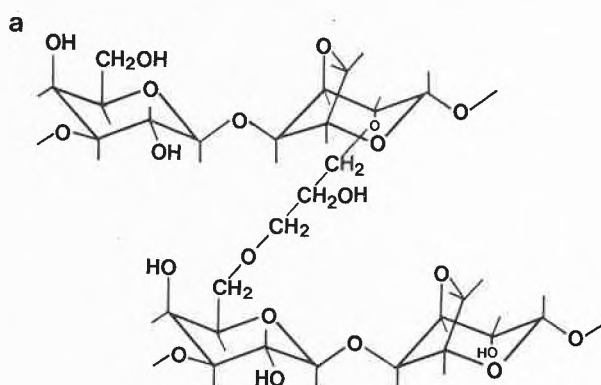
«In der chemischen Industrie brauchen wir Mitarbeiter, die den Überblick über mehrere Bereiche haben. Selbstverständlich wäre unsere Forschung ohne hochqualifizierte Spezialisten gar nicht durchführbar. Die Erfahrung hat uns aber gezeigt, daß die interessantesten Forschungsergebnisse durch das Zusammenwirken der verschiedenen Richtungen erzielt wurden. Das setzt Flexibilität, die Bereitschaft, sich in verschiedenen Problemstellungen einzuarbeiten, und umfassendes breites Wissen voraus. Nur so können wir die sich schnell verändernden Aufgaben erfüllen.»

Infochemie

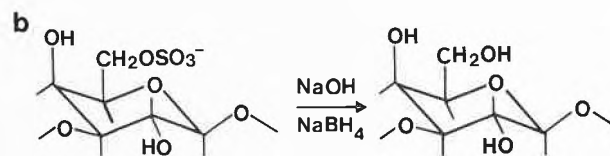
Kurzberichte aus Industrie und Handel

Neues Medium für Studien an Proteinen, Polysacchariden, Nucleinsäuren

Die Entwicklung von Sepharose CL (eine Reihe quervernetzter Agarosen) erschließt infolge der hohen chemischen und thermischen Stabilität der Gelfiltration und der Affinitätschromatographie neue Anwendungsmöglichkeiten.



Struktur der Quervernetzungen in der Sepharose CL



Entfernung der Sulphatgruppen bei alkalischer Hydrolyse unter reduzierenden Bedingungen

Sepharose CL ist aus Sepharose in Reaktion mit 2,3-Dibromopropanol unter strengen alkalischen Bedingungen hergestellt und bietet ein ausgezeichnetes Medium für Studien an Proteinen, Polysacchariden, Nukleinsäuren und anderen hochmolekularen Substanzen.

Die wichtigsten Merkmale von CL-Sepharose sind:

- ohne Einschränkung in konzentrierten Lösungen von Guanidinhydrochlorid, Harnstoff, chaotropen Salze und in organischen Lösungsmitteln verwendbar
- beständig im pH-Bereich von 3 bis 14
- wiederholt autoklavierbar bei 110 bis 120°C
- Chromatographie ausführbar bis 70°C
- geeignet zur Affinitätschromatographie unter strengen Konditionen.

Die quervernetzte Sepharose ist erhältlich in drei Typen und in Packungen zu 1 Liter Gelsuspension:

Typ	Agarose Konzentration in %	Ausschlußgrenze in Dalton	
		Polysaccharide	Proteine
Sepharose CL-2B	2	20×10^6	40×10^6
Sepharose CL-4B	4	5×10^6	20×10^6
Sepharose CL-6B	6	1×10^6	4×10^6

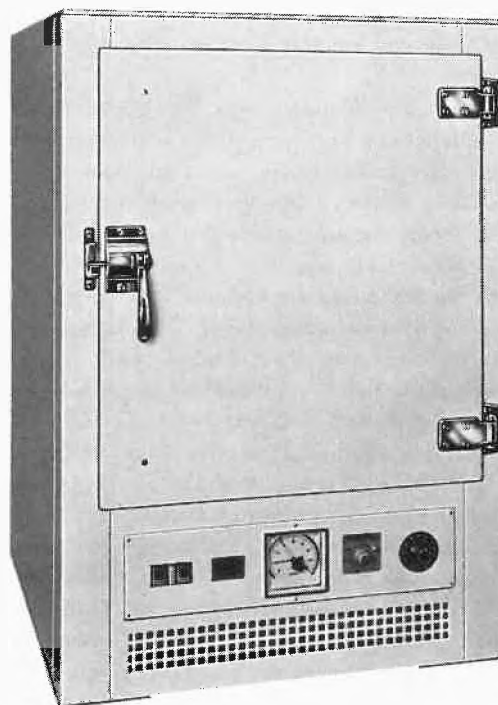
IG Instrumenten-Gesellschaft AG, Räfelstraße 32,
CH-8045 Zürich, Tel. 01 66 33 11 (Chs. P. Müller)

Kryo-Thermostat (Kühlbrutschrank) von 0 bis + 80 °C als Tischmodell

Der Ehret-Kryo-Thermostat KT 2 (Inhalt 118 Liter, Temperaturbereich 0 bis + 80 °C) ergänzt als Tischmodell das bisherige 281-Liter-Standgerät.

Dieser Kühlbrutschrank ist mit einer 500-Watt-Heizung sowie mit einem im Unterteil eingebauten Kälteaggregat (Kühlleistung 250 Watt) ausgerüstet. Daher kann auch im Bereich von Raumtemperaturen bis 0 °C sehr genau gearbeitet werden (Temperaturverteilung $\pm 0,3^\circ\text{C}$ bei 20 °C).

Serienmäßig ist der Schrank mit horizontaler Luftumwälzung (stufenlos über ein Potentiometer regelbar) und mit einem Übertemperaturschutz (Sicherheitsregler) ausgestattet.



Im Kühlbereich arbeitet das Kälteaggregat im Dauerbetrieb. Die Temperaturkonstanz wird durch Ein- und Ausschalten der Heizung reguliert, was eine Vereisung des Verdampfers verhindert.

Als Sonderausrüstung (gegen Mehrpreis) kann eine Wechseltemperatureinrichtung geliefert werden, so daß mit zwei Temperaturen innerhalb einer bestimmten Zeit gearbeitet werden kann.

Eine Untertemperatursicherung kann ebenfalls gegen Mehrpreis eingebaut werden.

Dieses Gerät ist auch als Kryo-Lichtthermostat LT 2 mit Lichtdurchlaß erhältlich.

E. Renggli AG, Laboratoriumseinrichtungen, CH-6343 Rotkreuz,
Tel. 042 65 14 14

Renggli Installations de Laboratoires S. A., avenue Villamont 19,
CH-1005 Lausanne, Tél. 021 23 43 88

Notiz

Elektrochemisches Meßgerät für Blutalkoholgehalt

Sir Humphrey Davis (1778-1829), dem die Chemie und die Physik bedeutende Entdeckungen verdankt, ist auch der Urheber der Brennstoffzelle, die unmittelbar chemische Energie in elektrischen Strom umwandelt. Diese interessante Tatsache hat vor allem nach dem letzten Weltkrieg Forscher in vielen Ländern zu Versuchen veranlaßt. Sie haben indessen trotz einer umfangreichen Literatur über Brennstoffzellen kaum zu einer praktischen Ausnutzung dieser Energiequelle geführt.

Prof. Dr. Leonard Goldberg, Chef der Klinik für Alkoholforschung am Karolinischen Krankenhaus in Stockholm, ist es als erstem gelungen, das Prinzip der Brennstoffzelle für eine praktische Aufgabe anzuwenden: Er hat mit seinen Mitarbeitern ein Taschengerät entwickelt,

das auf einer Skala den Alkoholgehalt der Atemluft in Promillezahlen anzeigt. Das geschieht in der Weise, daß die Atemluft eine winzige Brennstoffzelle passiert und hierdurch einen elektrischen Strom erzeugt, der in üblicher Weise gemessen werden kann. Das dauert nur wenige Sekunden und bietet dem auf Blutalkoholgehalt zu Prüfenden die Möglichkeit, daß er das Ergebnis selbst ablesen und sich davon überzeugen kann. Wie zu erwarten, soll das «Alkotest»-Gerät bei der schwedischen Verkehrspolizei eingeführt werden, sobald es eingehend geprüft ist, um das bisher gebräuchliche und vielfach umstrittene «Tütenblasen» zu ersetzen.

Anschrift: Prof. Dr. Leonard Goldberg, c/o alkoholforskningskliniken,
Karolinska sjukhuset, Stockholm 60, Schweden

Bi

Prof. Dr. V. Prelog, ETH Zürich, Nobelpreisträger für Chemie 1975



Der Schweizerische Chemiker-Verband und die Redaktion der *Chimia* beglückwünschen Professor Prelog herzlich zu der hohen Ehrung. Professor Prelog ist seit 1959 Mitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Wir freuen uns mit einer großen Anzahl von Kollegen, Mitarbeitern und Schülern im In- und Ausland über die Anerkennung, die der weltbekannte Forscher und Lehrer an der ETH in Zürich erfahren hat.

Der diesjährige Nobelpreis für Chemie wurde zu gleichen Teilen *Vladimir Prelog* (Schweiz) für seine «Arbeiten über die Stereochemie organischer Moleküle und Reaktionen» und *John Warcup Cornforth* (Großbritannien) für seine «Arbeiten über die Stereochemie enzymkatalysierter Reaktionen» zugesprochen.

V. Prelog, gebürtig von Sarajewo, war anfänglich in Prag tätig. Nach einer sechsjährigen Lehrtätigkeit an der Universität in Zagreb gelangte er 1941 an die Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich. Dort wurde er 1957 Nachfolger von Professor L. Rucicka. Die vielseitigen chemischen Interessen von Prelog haben ihren Niederschlag in mehreren hundert Veröffentlichungen gefunden, in denen als Leitmotiv immer wieder Stereochemie anklingt. Synthesen von Adamantan und Chinuclidin führten in den vierziger Jahren zur Herstellung der ersten optisch aktiven Stickstoffverbindung. Wesentliche Erkenntnisse über die geometrischen Verhältnisse an Kohlenstoff-Doppelbindungen basieren auf seinen Arbeiten über «Bredt-verbotene» Brückenkopf-Olefine. Durch die Acyloinkondensation wurden die bis dahin «aristokratischen» mittleren Ringverbindungen «demokratisiert» und damit Untersuchungen transannularer Wechselwirkungen auf breiter Basis ermöglicht. Von anhaltend aktueller Bedeutung für die Biochemie sind die im Zürcher Laboratorium durchgeführten Untersuchungen über Antibiotika wie Rifamycin, Boromycin und Nonactin. Von den Studien, die die Vorstellungen über den stereochemischen Bau von Molekeln nachhaltig beeinflusst haben, sind die Cahn-Ingold-Prelog-Regeln zu erwähnen, die sich wie ein Ariadnefaden durch das schöne Labyrinth der Stereochemie ziehen.

J. W. Cornforth stammt aus Australien und war dort zunächst an der Universität Sidney auf dem Gebiet der Strukturaufklärung einheimischer Naturstoffe tätig. Während des Krieges wurde er Mitarbeiter von Sir Robert Robinson in Oxford. Er arbeitete dort über die Totalsynthese von Steroiden und die Strukturaufklärung von Penicillin. Ab 1948 war er am National Institute for Medical Research in London tätig, später Leiter des Shell-Forschungsinstituts für chemische Enzymologie. Die herausragenden Arbeiten über den stereochemischen Verlauf der Biosynthese von Squalen aus Mevalonsäure wurden im Jahre 1959 mit einer Methode zur stereoselektiven Herstellung dreifach substituierter Olefine und, darauf aufbauend, mit der Synthese von Squalen eingeleitet. Ohne die virtuose Beherrschung der Synthese von stereospezifisch mit Wasserstoffisotopen markierten, chiralen Verbindungen wären seine wegweisenden Arbeiten über die Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der Biogenese von Farnesol und natürlichem Kautschuk kaum möglich gewesen.

R. Keese

Chronik

Geburtstag

Am 11. September 1975 feierte die wohl älteste Doktorin der Chemie, welche an der Universität Zürich studiert hatte, ihren 100. Geburtstag. 1897 kam *Miss Edith Ellen Humphrey* nach Zürich, um bei Professor A. Werner eine Dissertation anzufangen. Die Universität Zürich war zu jener Zeit eine der wenigen Hochschulen in Europa, die Frauen ohne Einschränkungen zum Studium zuließen. 1900 promovierte Miss Humphrey zum Ph.D. Anschließend war sie als Chemikerin, und zwar bald einmal in leitender Stellung, in einer Tapetenfabrik in England tätig. Der Rektor und die Chemischen Institute der Universität Zürich haben der Jubilarin zu ihrem 100. Geburtstag ihre Glückwünsche übermittelt. Die Vereinigung ehemaliger Angehöriger der chemischen Institute hat sie zu ihrem ersten Ehrenmitglied ernannt.

Ehrungen

Max-Jakob-Award für Professor Dr. Dr. E. h. P. *Graßmann*. Im Rahmen der Sixteenth National Heat Transfer Conference in San Francisco wurde Professor *Graßmann*, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, mit dem Max-Jakob-Award ausgezeichnet.

Professor W. Nowacki (Bern) wurde von der Schweizerischen Gesellschaft für Kristallographie zum ersten Ehrenmitglied ernannt. Professor Nowacki war Initiator bei der Gründung dieser Gesellschaft (1969).

Robert-Haller-Medaille. Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen hat *Willy Keller* (Habis Textil AG, Flawil) in Würdigung

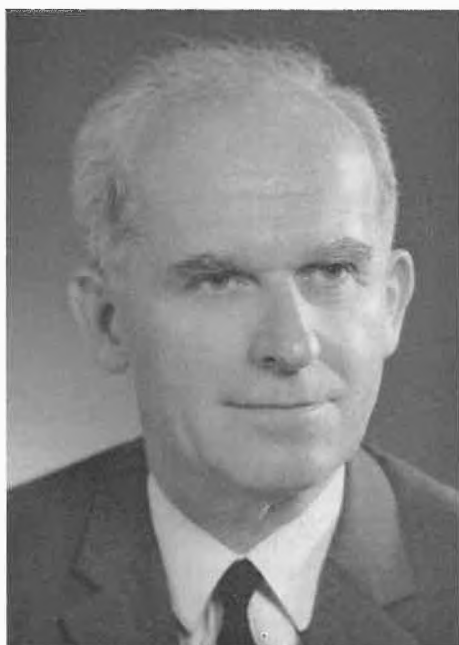
seiner Verdienste auf dem Gebiet des Umweltschutzes, im besonderen der Abwasserreinigung von Textilveredlungsbetrieben, mit der Robert-Haller-Medaille ausgezeichnet.

Beförderungen

Der Verwaltungsrat der Ciba-Geigy AG in Basel hat mit Wirkung ab 1. Januar 1976 folgende Herren zu ordentlichen Direktoren ernannt: Dr. Hans Ackermann, Dr. Gaudenz Staehelin und Fürsprecher R. von Werdt.

Gestorben

Professor A. Bukowiecki. Am 13. September 1975 verstarb in Zürich im 66. Altersjahr Prof. Dr. Antoni Bukowiecki, ordentlicher Professor für Ingenieur-Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.



Antoni Bukowiecki, am 6. Januar 1910 in Winnitza (Rußland) geboren, begann seine akademische Laufbahn an der Technischen Hochschule in Warschau. Hier schloß er auch sein Studium als Ingenieur-Chemiker ab und arbeitete als Assistent am dortigen Institut für Metallurgie und Metallkunde. Während der Kriegswirren gelangte er 1940 in die Schweiz, seiner zweiten Heimat. Im Internierten-Hochschulager in Winterthur hielt er zunächst Vorlesungen über Metallurgie und Metallkunde und trat dann 1943 in die EMPA ein, wo er später die neugegründete Korrosionsabteilung leitete. 1948 promovierte er unter der Leitung des damaligen Direktors der Hauptabteilung B der EMPA, Herrn Prof. Dr. A. Schläpfer, zum Doktor der technischen Wissenschaften mit einer Studie über Korrosionsangriffe durch Vergasertreibstoffe. Diese Arbeit sollte wegweisend für seine nun folgende berufliche Tätigkeit als Lehrer und Wissenschaftler sein. 1957 erhielt er seinen ersten Lehrauftrag an der ETH für das Gebiet der Korrosion. Ein Jahr später habilitierte er sich unter seinem neuen Vorgesetzten, Herrn Prof. Dr. E. Brandenberger, mit einer Arbeit über das Korrosionsverhalten nichttrocknender Öle und Fette. 1964 wurde ihm der Professortitel verliehen. Seine hervorragenden Fähigkeiten in Lehre und Forschung führten schließlich im Jahre 1968 zur ehrenvollen Wahl als ordentlicher Professor an der ETH. Dabei umfaßte die ihm übertragene Lehrverpflichtung neben dem propädeutischen Unterricht in Ingenieurchemie an den Abteilungen für Maschineningenieurwesen und Elektrotechnik auch die physikalisch-chemischen Aspekte der Baustoffe bei den Bauingenieuren.

Betrachtet man seine wissenschaftliche Tätigkeit, woraus etwa einhundert Publikationen entstanden sind, so zeichnen sich deutlich drei Schwerpunkte ab: Dem Korrosionsverhalten von Metallen in organischen Angriffsmedien widmete er während der ganzen beruflichen Tätigkeit seine besondere Aufmerksamkeit. Seine Fähigkeit, selbst komplexe Verhältnisse klar zu beurteilen und in einfacher und übersichtlicher Weise zu ordnen, kommt hier ganz besonders deutlich zum Ausdruck. In den späteren Jahren (1957 bis 1974) galt sein Interesse vermehrt auch der atmosphärischen Korrosion und dem Verhalten von Metallen im Bauwesen. Seine Beiträge zur Erforschung der atmosphärischen Korrosion der Metalle sind wegweisend und trugen wesentlich zu seinem internationalen Ruf als Korrosionsforscher bei. In den letzten Jahren vor seinem Tode wandte sich Antoni Bukowiecki auch dem physikalisch-chemischen Verhalten anderer Werkstoffgruppen zu. So beendete er noch zwei Tage vor seinem Tode eine umfangreiche Arbeit über das Verhalten von Kunststoffen gegenüber verschiedenen physikalisch-chemischen Einflüssen.

Im Namen aller Kollegen und Mitarbeiter, welche die Gelegenheit hatten, den Verstorbenen als Lehrer, Forscher und Menschen kennenzulernen, wird hier der aufrichtige Dank ausgesprochen. H. B.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 27. November 1975: Prof. Dr. K. Rue denberg (Departement of Chemistry Iowa State University, Ames, USA), A Vademecum of Quantum Chemistry Concepts for the Normal Chemist, to Profitably Survive in the Company of his Theoretical Friends (der Vortrag wird in deutscher Sprache gehalten). – 11. Dezember 1975: Prof. Dr. K. Dimroth (Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn), Zur Chemie der Phosphorine (Phosphabenzole) (jeweils Donnerstag, 16.45 Uhr im großen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St.-Johanns-Ring 19).

Berner Chemische Gesellschaft. 28. November 1975: Dr. J. Gutzwiller (Chemische Forschung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Asymmetrische Totalsynthese biologisch wirksamer Steroide. – 12. Dezember 1975: Prof. Dr. T. Kaden (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), Komplexe mit makrozyklischen Liganden (jeweils Freitag, 17.15 Uhr, im mittleren Hörsaal des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 25. November 1975: Prof. Dr. C. H. Eugster (Universität Zürich), Anregende Naturstoffchemie. – 9. Dezember 1975: Prof. Dr. W. Stumm (EAWAG, Dübendorf), Schwermetalle in natürlichen Gewässern (jeweils Dienstag, 17.15 Uhr, im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 26. November 1975: Dr. W. Bartknecht (Ciba-Geigy AG Basel), Explosionen und deren Bekämpfungsmaßnahmen. – 3. Dezember 1975: Prof. Dr. H.-D. Scharf (Technische Hochschule Aachen/BRD), Reaktivität und Effizienz bei photosensibilisierten (2+2)-Cycloadditionsreaktionen (jeweils Mittwoch, 17.15 Uhr, im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH, Universitätsstraße 6, 8006 Zürich).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 19. November 1975: Dr. D. Patterson (Department of Colour & Dyeing, The University of Leeds), The particle size of pigments in printing inks and their flow properties. – 3 décembre à 17 h 30: Dr. L. Silberring (Sulzer Frères S. A.) Les Procédés de Séparation d'Eau Lourde. – 17 décembre à 17 h 30: Professeur F. Stoeckli (Institut de Chimie, Université de Neuchâtel) Etude de la Microporosité par l'Adsorption Gaz-Solide (Auditoire B 100, EPF Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich, 4. Dezember 1975: Dr. H. Stark (Yale University, zur Zeit Photographisches Institut der ETH Zürich), Parallel Image Processing with an Optical-Digital Computer. – 18. Dezember 1975: Dipl.-Ing. O. Schott (Siemens AG, Erlangen), Beeinflussung und Auswertung von Röntgenbildern mit fernsehtechnischen Maßnahmen (jeweils Donnerstag, 17.15 Uhr, im Hörsaal F 82 des Photographischen Instituts der ETH Zürich, Clausiusstraße 25).

Jahresversammlung 1976 der USGEB (Union Schweizerischer Gesellschaften für experimentelle Biologie) 9. und 10. April 1976 in Fribourg. Präsident der USGEB ist Prof. Dr. M. L. Birnstiel, Zürich.

Auskünfte: Prof. Dr. H. Tobler, Zoologisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz), Pérolles, CH-1700 Fribourg

Verein zur Förderung der Wasser- und Lufthygiene

Tagung: «Wirtschaftlicher Einsatz von Energieträgern und Luftreinhaltung». 27./28. November 1975, Ingenieurschule Brugg-Windisch.

Donnerstag, 27. November 1975

- Energiekonzeption und Energieträger
- Probleme der Abfallverbrennung in Industrieferuerungen
- Energieerzeugung und Umweltschutz

Freitag, 28. November 1975

- Ölfeuerungsanlagen und Lufthygiene
- Wirtschaftlicher Betrieb von Ölfeuerungsanlagen
- Unterhalt, Wartung und Überwachung

Auskünfte und Anmeldungen: Verein zur Förderung der Wasser- und Lufthygiene (VFWL), Huttenstraße 36, 8006 Zürich, Tel. 01 34 04 66

Berichte Informationen

Generalversammlung der Vereinigung dipl. Chemiker HTL, SVCT

Am 27. September 1975 fand in Wildeg, verbunden mit der vorgängigen Besichtigung der Jura-Zementfabriken AG, Wildeg, die 29. ordentliche Generalversammlung der Schweizerischen Vereinigung der dipl. Chemiker HTL (SVCT) statt. Neben der üblichen Orientierung der anwesenden Mitglieder über die Vereinigungsbegebenheiten durch den Jahresbericht des Präsidenten wurden diese eingehend über den Stand der Arbeiten an der neuen Auflage des Berufsbildes «Der dipl. Chemiker HTL» informiert. Die Versammlung nahm vom Rücktritt unseres langjährigen Vorstandsmitgliedes und ehemaligen Präsidenten Leo Scheck Kenntnis, unter der Verdankung der von ihm für den Verband als Präsident und Vorstandsmitglied geleisteten wertvollen Arbeit. SVCT

Gründung und Entwicklung der Fluka AG, Buchs SG

Die Gründung der Fluka AG im Jahre 1950 fiel in die Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg, als das Angebot von Laborchemikalien und hochentwickelten Zwischenprodukten für chemische Synthesen noch sehr beschränkt und oft von unbefriedigender Qualität war. Wir setzten uns deshalb zum Ziel, die von Forschungslaboratorien benötigten Reagenzien und Zwischenprodukte in marktgerechter Form mit genauen Qualitätsangaben zur Verfügung zu stellen: Wir wollten die Wissenschaftler von der Bürde befreien, solche Präparate selbst herzustellen, damit sie sich uneingeschränkt ihrer eigentlichen Forschungstätigkeit widmen können.

Am 27. Juli 1950 fand in St. Gallen die Gründungsversammlung mit Herrn Albert Schmidheini-Alder, Heerbrugg, als Gründungspräsident und den Herren D. Schmidheini, A. Palatini und E. Vogel als Aktionäre statt. Das Aktienkapital betrug 200 000 Franken. Die neue Aktiengesellschaft ging aus der Firma Flück & Co. hervor, von der auch der Name «Fluka» abgeleitet ist. Gemäß Eintrag im Handelsregister vom 3. August 1950 besteht der Zweck der Gesellschaft in «Herstellung von und Handel mit chemischen und pharmazeutischen Produkten aller Art».

Geschäftssitz und Betrieb befanden sich in einer ehemaligen Mühle am Tivoliweg. Das Verkaufssortiment umfaßte damals 700 Laborchemikalien. Am 7. Juli 1952 wurden Büros, Spedition und ein großer Teil des Lagers durch einen Brand zerstört. Fehlende Ausbaumöglichkeiten und die Nähe der umliegenden Wohnquartiere verhinderten den Wiederaufbau auf dem bestehenden Areal. So reifte der Beschluß, den Betrieb nach Buchs im St. Galler Rheintal zu verlegen. Dieser Standort war begünstigt durch die Nähe eines Grenzbahnhofes zur prompten Abfertigung ein- und ausgehender Sendungen sowie durch das ausreichende Angebot an Industrieland, das uns die Gemeinde im Zuge der Ansiedlung neuer Unternehmen günstig vermitteln konnte.

Im Dezember 1953 konnten die neu erstellten Produktionslaboratorien mit entsprechenden Lager-, Versand- und Verwaltungsräumen am heutigen Standort in Buchs bezogen werden, wo damals 18 Mitarbeiter den Betrieb aufnahmen. Das von Jahr zu Jahr zunehmende Geschäftsvolumen führte laufend zu baulichen Erweiterungen, wodurch auch immer wieder neue Arbeitsplätze geschaffen wurden. Mitte 1971 wurde schließlich der große Labor- und Fabrikationsneubau in Betrieb genommen.

Seit dem Umzug nach Buchs hat sich die Fluka AG sehr erfolgreich entfaltet; das überbaute Areal ist von ursprünglich 9561 auf heute 29369 m² angewachsen. Das Grundkapital wurde nach und nach erhöht, letztmals im Jahre 1961 auf 2 Millionen Franken. Seit 1967 liegt die Aktienmehrheit bei den Firmen Ciba-Geigy AG und F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel. Bis zu seiner Wahl in den Bundesrat wirkte Dr. Kurt Furgler von 1968 bis 1971 als Präsident des Verwaltungsrates. Seither liegt das Präsidium in den Händen von Dr. Josef Hüppi, St. Gallen.

Heute beschäftigt die Fluka AG rund 240 Mitarbeiter. Das Verkaufssortiment ist auf etwa 10 000 verschiedene Substanzen angewachsen. Durchschnittlich gelangen täglich mehrere tausend Packungen zur Auslieferung, vorwiegend für den Export. Unsere Hauptabnehmer sind Forschungs- und Entwicklungslaboratorien an Hochschulen und in der chemischen Industrie. Fluka-Präparate genießen internationalen Ruf. Fluka

Neue Textilforschungsprojekte an der ETH

Gesamtschweizerische Koordination

An der Eidgenössischen Technischen Hochschule sind die Arbeiten an zwei Forschungsprojekten auf dem Gebiet der Textilverarbeitung angelaufen, ein Gebiet, das für die Konkurrenzfähigkeit der schweizerischen Textilindustrie von großer Bedeutung ist. Die Projekte wurden von der Schweizerischen Forschungskommission der Textil- und Bekleidungsindustrie, in der neun Branchenverbände vertreten sind, nach eingehenden internationalen Vorabklärungen in Auftrag gegeben und auch zur Hälfte finanziert. Durch die Beteiligung der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartements (Kommission Allemann) und der EMPA St. Gallen ist eine Koordination im nationalen Rahmen gesichert. Diese wird verstärkt durch die laufende Zusammenarbeit zwischen den Instituten und den Expertengruppen der Praxis – eine ähnliche Organisation wie sie bei den Nationalen Programmen des Bundes vorgesehen ist.

Forschung für die Stickereiherstellung und Baumwollveredlung

In der Stickereiindustrie ist die Vermeidung von fallengelassenen Stichen und Fadenbrüchen für die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens und für die Qualität der Stickereien sehr wichtig. Dieses Problem wird jetzt am Institut für Textilmaschinenbau und Textilindustrie der ETH Zürich mit photographischer Technik und elektronischen Bewegungsmesseinrichtungen analysiert, um das bisher unbekannte dynamische Verhalten und das Zusammenwirken von Faden, Nadel und Schiffchen während des Stickvorganges kennenzulernen.

Schweizer Feingewebe aus Baumwolle sind unter dem Namen «Swiss cotton» ein weltweiter Begriff. Die heutigen «Pflegeleicht»-Anforderungen an alle Textilien verlangen eine Verbesserung der

textilmechanischen Eigenschaften, die ihrerseits gerade bei Feingewebe hoher Qualität wesentlich sind. *Das Technisch-Chemische Laboratorium* der ETH Zürich, das seit über zehn Jahren mit Arbeiten über den Chemismus der Pflegeleichtausrüstungen international hervorgetreten ist, hat ein Forschungsprogramm aufgenommen, um einerseits das Verhältnis von Pflegeleicht- und Gewebefestigkeitseigenschaften zu optimieren und andererseits dem klassischen Schweizer Feingewebe neuartige Eigenschaften geben zu können.

PLK

Buchbesprechung

Die Makromolekulare Chemie

Herausgeber: W. Kern. Supplement-Band 1. 636 Seiten. Verlag Hüttig + Wepf, Basel, Juni 1975. Broschiert DM 230,-.

Die von Hermann Staudinger begründete Zeitschrift *Die Makromolekulare Chemie* gehört seit langem zu den maßgebenden Publikationsorganen für Arbeiten über Polymere und bedarf daher keiner besonderen Vorstellung. Der nun vorliegende Supplement-Band 1 ist Herman F. Mark zu seinem 80. Geburtstag gewidmet und enthält daher als ersten Beitrag eine von W. Kern und H. Morawetz zusammengestellte Würdigung des Lebens und Wirkens dieses großen und berühmten Polymerchemikers. Das Werk enthält zudem weitere 39 Arbeiten aus den Gebieten der Chemie, physikalischen Chemie und Physik der Makromoleküle, die von namhaften Verfassern dem Jubilar gewidmet wurden. Daß auch dieser Band in jede polymerchemische Bibliothek gehört, versteht sich von selbst. H. Lüssi

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünewald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boshstraße 12, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 17, 87. Jahrgang, Erstes September-Heft 1975: Heterocyclische Systeme mit acht π -Elektronen. Synthese, Eigenschaften, Bedeutung, R. R. Schmidt. – Der Pyruvatdehydrogenase-Multienzymkomplex, F. Hucho.

Nr. 18, 87. Jahrgang, Zweites September-Heft 1975: Bemalung antiker Keramik, W. Noll, R. Holm und L. Born. – Chemische Vernickelung, H. Niederprüm. – Zeolithe – Herstellung, Struktur, Anwendung, F. Schwochow und L. Puppe.

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, Boshstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 17, 47. Jahrgang, September 1975: Erfahrungen mit Maschinen zur Naßzerkleinerung in der chemischen Industrie, G. Giersiepen und J. Schwedes. – Untersuchungen zur Bearbeitung fließfähiger Stoffe mit dem Walzenstuhl, E. A. Niedieck.

Nr. 18, 47. Jahrgang, September 1975: Blasenbildung und Wärmeübergang beim Sieden in freier und erzwungener Konvektion, F. Mayinger. – Drop/drop and drop/interface coalescence in primary liquid/liquid dispersion separators, S. Vijayan and A. B. Ponter. – Probleme der Lebensmittelrocknung, H. G. Keßler.

Chemie-Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: Dr. Sieghard, Neufeldt, Dipl. Chem., Verleger und Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hühig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 9, 4. Jahrgang, September 1975: In-situ Verbundwerkstoffe, Dr. P. R. Salm. – Aufbau und Eigenschaften von hochtemperaturbeständigen Metall-Keramik-Verbindungen, Dr. G. Elßner. – Neue keramische Werkstoffe, Dipl.-Ing. A. F. Fickel. – Magnetwerkstoffe für die Aufbereitungstechnik, Dr. H. Schuchert. – Das Verhalten von Werkstoffen in Kernkraftwerken, Dr. J. Weber. – Oberflächenschichten durch Diffusion aus fester Phase (Borieren), Dr. H. Kunst. – Explosivplattieren – Grundlagen und Anwendungen im Apparatebau, Dr. R. Prümmer.

Chemiker-Zeitung. Chemie, Technische Chemie, Chemiewirtschaft. Redaktion: Dr. rer. nat. Heinz Möllinger und Dr. rer. nat. Sieghard Neufeldt. Verleger und Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hühig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 10, 99. Jahrgang, Oktober 1975: Die Olefin-Metathese, ein vielseitiges Werkzeug der Petro- und Polymerchemie, R. Streck. – Polymerisation von Hexadiänderivaten, K. Penzien. – Polymere aus Boranen und Carboranen, W. Stumpf. – Ein Beitrag zur Kenntnis der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten hoher innerer Reibung unter besonderer Berücksichtigung makromolekularer Filmbildner, G. Marwedel.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boshke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 9, 62. Jahrgang, September 1975: Carcinogenesis, M. Calvin. – The Pelletron Accelerator in Rehovot, G. Goldring. – Relativistische Astrophysik, V. Weidemann. – Zur Biophysik des Sehvorgangs, H. Stieve. – Spezifische Kristallstrukturen carcinogener Kohlenwasserstoffe, B. Contag.

Produkte
aus unserem
Verkaufsprogramm

- Weinsäure Ph. H. VI
- Seignette-Salz Ph. H. VI
(Kalium-Natriumtartrat)
- unnatürliche Weinsäuren
- Weinsäurederivate
- Dioxan UV-rein
- Chlorate
- Perchlorate
- Jodate
- Perjodate
- Perjodsäuren



Weitere Produkte finden Sie in unserem vollständigen Fabrikationsprogramm.

Chemische Fabrik Uetikon
Abt. Spezialitäten
CH-8707 Uetikon am Zürichsee (Schweiz)
Telefon (01) 922 11 41 Telex 75675 chemu

A Dual Process Computer Control System – Problems and Answers *

By D. J. Fraade

CIBA-GEIGY AG, Basel, Switzerland

and R. C. Smith

CIBA-GEIGY CHEMICAL CORPORATION, St. Gabriel, La., U.S.A.

Abstract

This paper's purpose is to relate the problems—and answers—concerned with a dual on-line process control computer system. Seldom, if at all, is a paper presented that squarely sets out to discuss the user's troubles. This paper hopes to correct this tendency which the authors feel is really a disservice to the technical community interested in this aspect of applying advanced automation methods in modern chemical processing operations.

Introduction

We conclude there are several reasons that people do not willingly relate the troubles and problems they had with their process control computer systems.

One reason is that they may have put their necks out and have reason (valid or not) to believe they may be vulnerable for an axe to fall. But a turtle only makes progress when he puts his neck out.

Another reason is that they may be afraid that others will say: "What's the matter with him? That's no problem. Why we solved that one years ago. Where has he been all this time?" Our company has ordered, installed or has in the works some 45 such systems throughout its worldwide, global operating plants. We specifically want to tell about one of our most "sophisticated" systems because, from a problem-solution standpoint, it offers the broadest spectrum of experiences; both good and bad.

The following text will examine the noted problems areas and will deal in detail with our thoughts and experiences:

1. Historical Problems
2. Operating Problems
3. Maintenance and Service Problems
4. Training Problems
5. Chromatograph System Consultant's Software Problems
6. Financial Problems

* As originally conceived, three articles were to be written about this particular computer control system. The first one, titled "A Look Backward at the 'Gestation of a Digital Process Control System'," was published in *Chimia* 25 (1971) 161. This is the second one. The third one is titled "Economics of Digital Control—How, Why and Where—A Case History" and will be published in *Chimia* early next year.

7. Experiential Problems

8. Plant Start-up Problems

We finish up with some conclusions and recommendations for the future.

1. Historical Problems

- a) Although various parts of this particular herbicide process had been run in other locations, this new plant was, to all purposes, a new continuous process. Notwithstanding, the project inherited the attitudes and prejudices brought along by the people from these other locations.
- b) Design and pilot plant work had been going on for a few years before that point in time when the concept of computer control was reached. Hence, decisions concerning instrumentation and control hardware, physical layout, operating methods, etc. all had been made. The computer system concept and implementation had to fit these decisions.
- e) The process was a new one and, as such, presented many aspects that were considered too risky to try to solve with computer-oriented solutions.
- d) The operation of the process was completely and absolutely dependent upon analytical results. This led to certain constraints in computer concept application and forced an orientation in the direction of the analyzers involved and their effect upon the basic control problems.
- e) The feed and product materials in the process are difficult ones; corrosive, toxic, dangerous and hard to dispose of. We start with HCN and Cl₂—and then it gets worse from there!
- f) For the process stream analyzers, the sample handling systems involved posed very difficult problems. Some, involved with applications where the key control payout lies, still have not been solved.
- g) There was an engineering contractor in charge of the overall project. There was a computer system consulting contractor who supplied a turn-key package for one of the computers. There were the various vendors involved in supplying the basic instrumentation: There were various subcontractors and sub-contractors involved with the details of erection and installation. All of these had the process computer system as a common denominator, more or less.

h) At that point in computer technology history, only a few small, minicomputer-type systems had been installed and these only in the light hydrocarbon processing area.

2. Operating Problems

- The new process is a continuous, once-through pass. Operating personnel properly were concerned with how to make this succeed. Computer system problems were not—and, indeed, could not be—their major concern.
- A great part of the plant operating personnel were new to the company. Their training in computer system operation, understanding and appreciation had to dovetail into whatever other free time was available.
- Both by its inherent nature and because it was a new process, there was a basic need for fast, accurate data gathering.
- The aforementioned dependence on analytical data for successful operation had the plant operators running lab analyses out in the unit. Hence, a need to get ride of these lab methods and replace them with on-line analyzers. Mostly, these were gas chromatographs and subsequent discussion will show how the concept that finally evolved resolved this aspect.
- For a new process of this type, there were many new instrument types installed. There was 100% analog back-up involved with interacting with a two-computer system.
- Involved were machines and operating entities (conveying, weighing and packaging) from both the U.S.A. and abroad.

3. Maintenance and Service Problems

- The dependence upon analytical data and the need to replace lab methods with on-line analyzers both pointed to computerized operation of any such de-

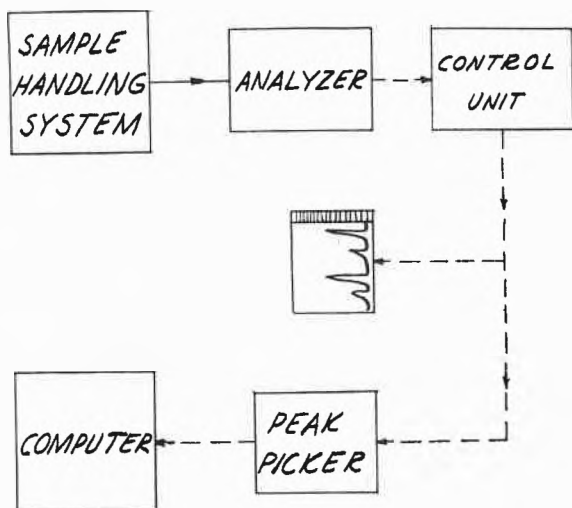


Fig. 1

vices. The classical method of handling process chromatographs with a computer is shown in Figure 1. Figure 2 shows the possible communication links in this method. Figure 3 indicates how a dedicated process chromatograph computer system could be conceived. The performance advantages of chromatograph peak data reduction with a computer system have been well known for more than ten years.

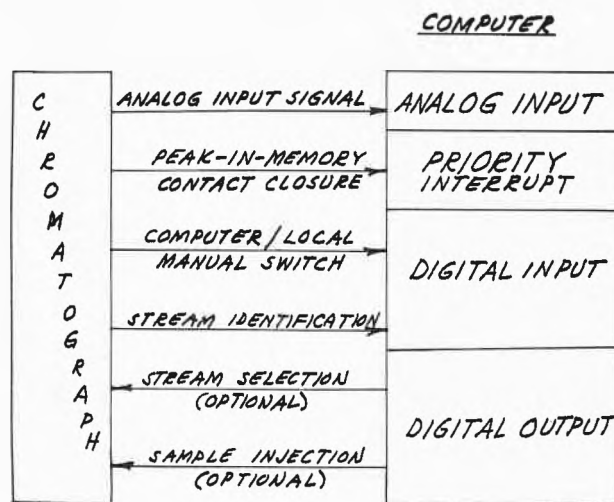


Fig. 2

- All of this background led to the concept that eventually was chosen. Figure 4 shows this as being a dual computer system—
 - an IBM 1130 system that was modified for on-line operation. It handles a total of 42 chromatographs; data reduction on 27 laboratory type (in three different plant locations) and completely controls 15 process chromatographs.
 - an IBM 1800 system that does process monitoring, process control and management information reporting.
- This configuration promised the greatest system uptime and instrument availability. However, to achieve these goals it was recognized that the people aspect would be a major problem. Hence, we saw the need to be independent of contractor and supplier service people and remove them from the scene as soon as possible. To implement this, the company hired into the computer project group an analytical instrument specialist. His was the task of taking over the checking out, interfacing, field installation, trouble shooting and commissioning these instruments. He also trained the plant instrument maintenance people in the computer-analyzer aspects.
- Because of the need for analytical data, the continued running of the plant—even with the 1130 chromatograph computer down—necessitated some means of affording the operators process chromatograph data. "A Man/Chromatograph Interface" was the answer. Figure 5 shows the 1130 chromatograph

COMPUTER-CONTROLLED CHROMATOGRAPH SYSTEM

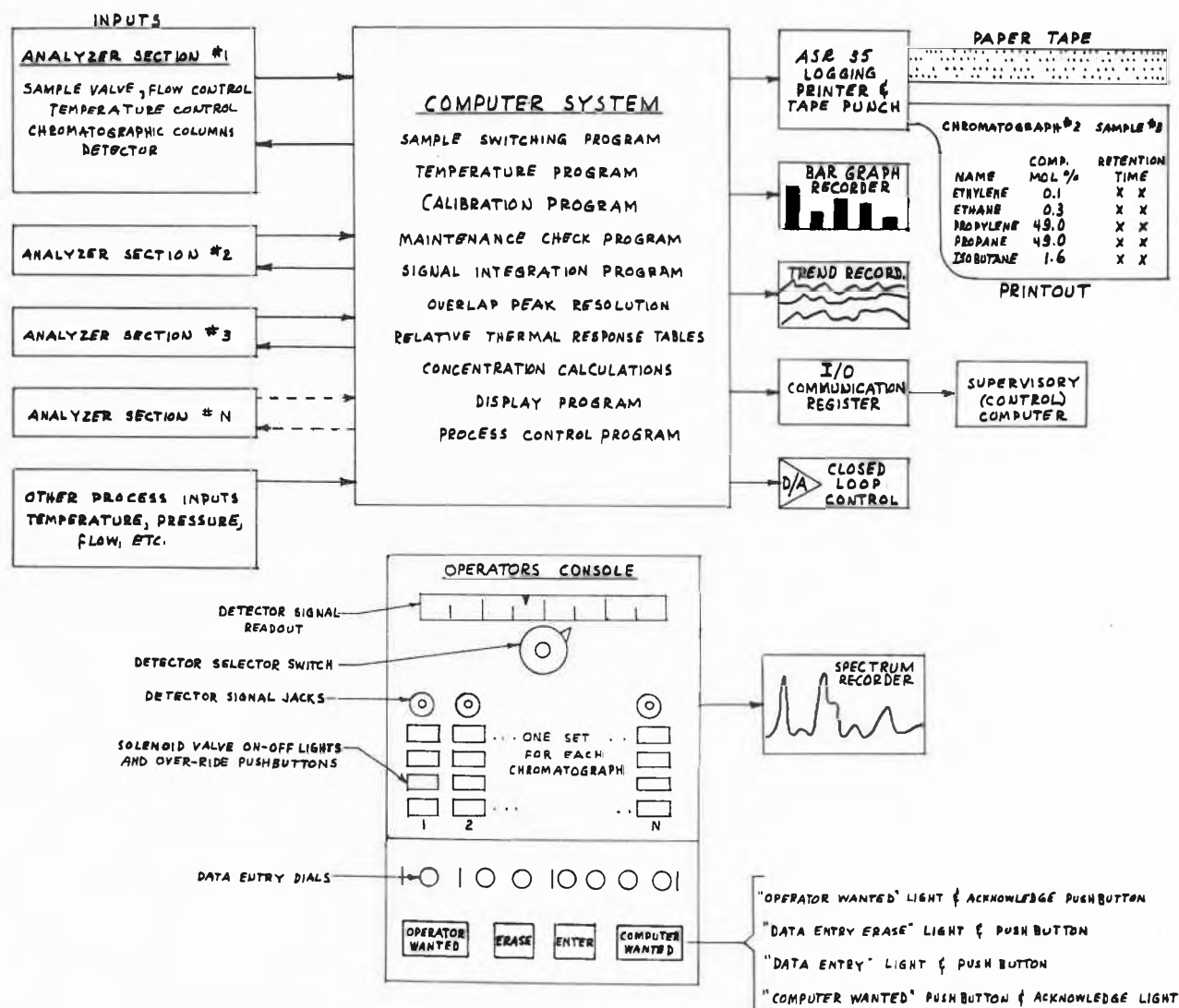


Fig. 3. Computer-Controlled Chromatograph System

computer array. The computer is in the middle, the input-output signal interface is on the right and the "Man/Chromatograph Interface" is on the left. Figure 6 is a detail of the M/C Interface. However, we had a "good" problem with this device. Because the 1130 system had had a 99+ % uptime (CPU 100%), it never has been used as originally planned; i.e., as an emergency device to bring in process chromatograph data, albeit on a one-by-one basis. — It has been impossible to keep the operating people trained on it. Hence, it has been used solely as a maintenance and calibration tool. Further, the operating personnel have become so "hung up" on the printed out analysis reports in engineering units, that the conventional chromatogram presentation on the strip chart recorder could not be used any-how.

4. Training

- We were fortunate to have enough time to train all personnel involved with the computer system. Unfortunately, this was because of unavoidable delays in the plant construction schedule. To best utilize this "bonus" time, we had to get the systems installed and into operation so that we could, indeed, provide a training program. Again, we were lucky to find exceptional facilities at Gulf South Research Institute near to the new plant. — Figure 7 shows in the left-hand foreground some lab GLC's hooked up for testing.
- To be able to provide realistic signals for program debugging, provide "hands on" training and do the necessary receiving inspection and testing—all on our 15 process chromatographs—these instruments

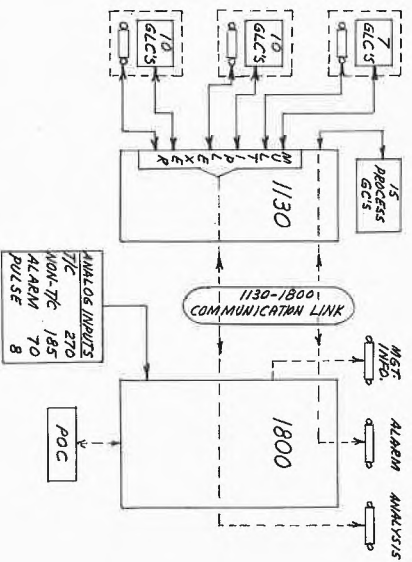


Fig. 4

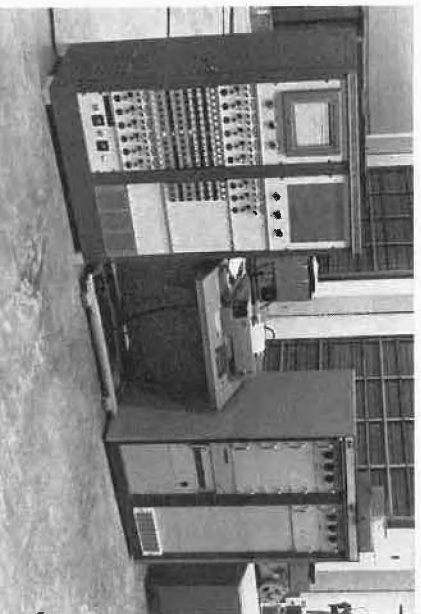


Fig. 5

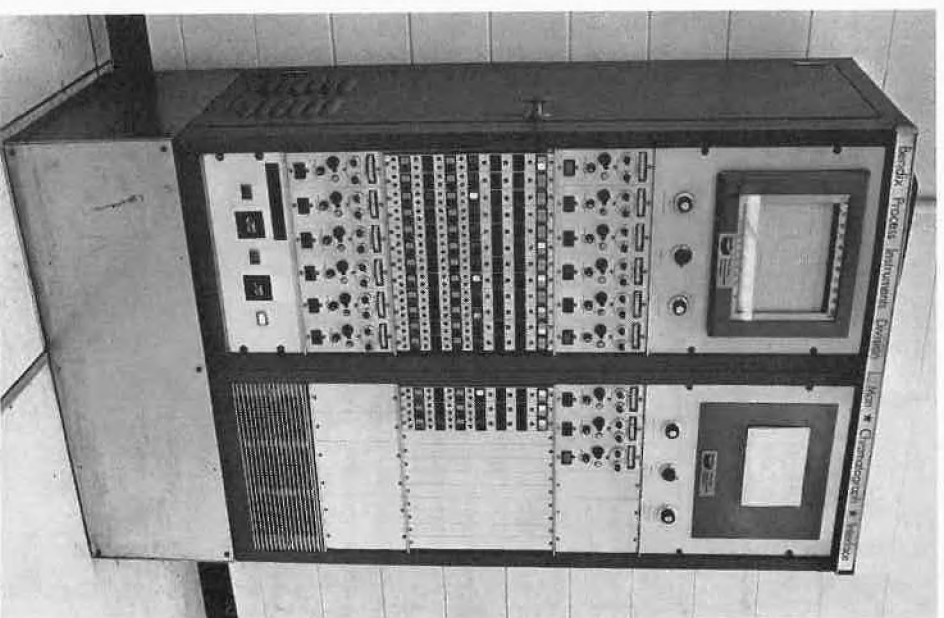


Fig. 6



Fig. 7

were delivered to us at the institute. Many things were turned up here and we were able to note these, correct what we could and have the supplier do the rest before the instruments were sent along to the plant for final field installation.

- c) We further attempted to simulate plant conditions as much as possible for both the process and lab chromatographs. In this way both the plant maintenance people and lab technicians had ample time to learn the systems, change and refine methods and get acquainted with these new blue boxes.
- d) Also involved with this training phase before installation at the plant were normal high and low level analog inputs, analog outputs (control signals) and digital inputs and outputs. Again, the time bonus available to us had to be put to good use. We had no plant instruments there. So, we used simulators, or signal generators, to provide dynamic signals capable of being changed throughout their expected ranges. – There, again, we brought the plant operators in for training sessions and used our simulators to range signals in and out of alarm limits, showing how the computer scanned these, alarmed those out of limits and took applicable corrective control action

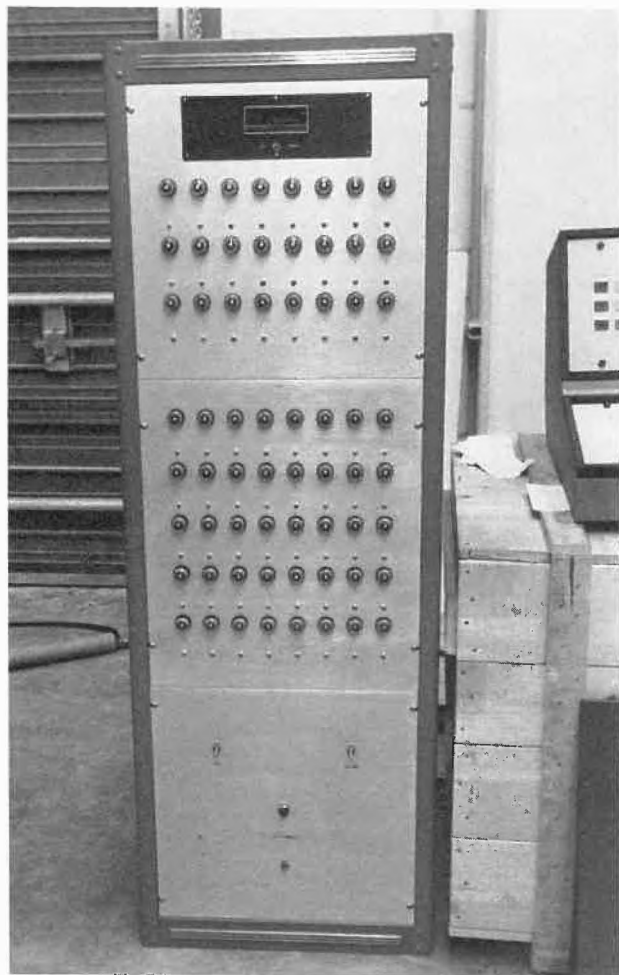


Fig. 8

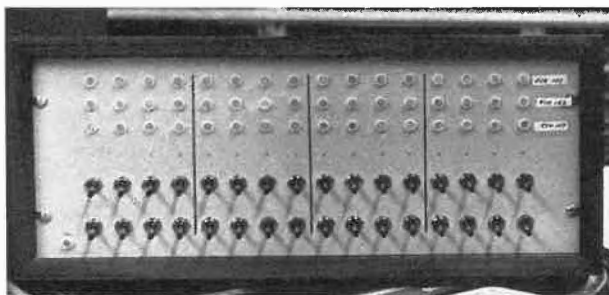


Fig. 9

as required. – This paid off handsomely later during start-up and subsequent operations. The plant people knew how the computer system was to work; they understand how to command it for data they required and, finally, they appreciated what the data meant. – Figure 8 is the analog input signal generator composed of potentiometers (two signal levels; mv and volts) and a digital voltmeter display. Figure 9 shows the digital input-output signal generator. The inputs are triggered by toggle switches and the outputs are indicated on small lamps.

5. Software

- a) One major problem was the inflexibility of “standard” packages we purchased as a turn-key contract the standard lab GLC packages.
- b) However, we immediately needed almost major overhauls to include:
- wet chemistry analysis entry
 - digital outputting for control of process chromatograph functions
 - handling negative peaks from gas density balance detectors
 - communicating results to 1800 computer system.
- The consultant's regular software had to be modified to incorporate these required features. This meant taking the standard function modules apart, writing the new program blocks and then weaving them all back together to work, hopefully, successfully.
- c) If this was not enough of a problem, we also had to have the 1130 transmit analyses to the 1800 to be used for control calculations, material balances and reporting. In addition, diagnostics of only the process chromatograph results were to be done by the 1800, rather than by the 1130. Properly, they should have been done by the latter, but this would have meant more major cutting up of the standard 1130 software. In turn, even longer delays and interaction problems. So, the 1800 was programmed to look at the elution time and value of the selected peaks. If one was out of either limit, an alarm message was printed that such an analysis was no good, followed by a printout of the entire analysis. For control purposes, the 1800 used the last valid analysis held in memory.

- d) As in any such project, continuity of personnel is of prime importance. People turnover cannot be guaranteed against. However, every effort should be made to work with people who can remain, more or less, locally on site. New people coming in on the project have to be oriented and brought up to speed, necessitating time to figure out just what his predecessor had been trying to do.
- e) Another problem area already mentioned was the lack of proper diagnostics to check out completely the final software, including the aforementioned modifications. This lack of comprehensive diagnostics resulted in our having to work in fits and starts, with a lot of time spent in detail digging into errors which, had diagnostics existed, could have been done easily and in a lot less time.
- f) The guaranteed system design capacity was another problem area. It still is hard to say whether it is software, hardware or both. This problem manifested itself in the appearance of what looked like noise whenever the maximum capacity design limit of the system was reached. Only it was not noise. When the plant was not running and the chromatograph burden was reduced, the system worked fine. It was almost as though the system had a mind of its own and would not be pushed to its design limit.

6. Financial Aspects

Perhaps these considerations are not the same kind of problems as such, but they were the bases from which the concept evolved. The concept grew out of a feasibility study which recommended this dual computer idea because it could be justified and amortized financially.

- a) Direct savings on expenditures not made came from:
 1. strip chart recorders for process chromatograph at \$ 1000 each \times 15 = \$ 15,000
 2. process chromatograph "black box" programmers at \$ 2000 each \times 15 = \$ 30,000
 3. peak pickers for conventional process chromatograph systems at \$ 1000 each \times 15 = \$ 15,000.
- b) Maintenance on process chromatograph systems in that area of the country run about \$ 10,000 per year per system. This figure was quoted by several chemical plant operating companies with whom we checked. As is well known, this cost covers the usual routine periodic maintenance. However, the computer could be programmed to perform diagnostic routines (e.g., normalizing) that could reduce the usual routine periodic maintenance. Conservatively, then, this cost savings was calculated at \$ 5,000 per year per system; \$ 5,000 \times 15 = \$ 75,000. – These savings, then, total \$ 150,000 for the first year and also include a rough estimate of \$ 15,000 in panel-board space savings, resulting savings in control room size and elimination of maintenance on entities

that were *not* there. The 1130 chromatograph computer system turnkey price was quoted at \$ 140,000. This calculated out to be a payout time of 3.2 years after all aspects had been considered.

- c) A more indirect type of savings resulted from the ability to reduce—by at least one man per shift—the lab analyses made both in the plants and in the labs. This had a value of \$ 40,000 per year.
- d) "Accurized" data (integration, etc.) was made possible by the computer approach to handling analyzer results. This allowed for closer and more precise control—and that's where the payout is! The particular analyses on the streams in this plant are such (peak shape, tailings, area allocations, unresolved peaks, etc.) that conventional peak height methods and mechanical integrators could not handle the results satisfactorily.
- e) Planning ahead and keeping the concept dynamic involved incorporating additional analyzers in the future. With the ultimate capacity in view, with such a computer system it is much cheaper to do this; it becomes a software problem only of building data files later on for the new instruments.

7. Experiential Problems

- a) Disagreements and later new interpretations of contractual commitments could have been more of delay had not the company bent way over backwards in accepting a vendor's position to keep moving along.
- b) The computer project team's analytical instrument specialist was one of the best investments made in terms of insuring successful operation of our system (analyzer results-oriented) and in providing training for the regular plant instrument maintenance people. After commissioning and settling down to normal operation, this technician was transferred into the Analytical Group.
- c) We learned that you must stay flexible in your developing and using your analyzer methods. Don't fall too deeply in love with any one of them. It hurts all the more when you have to change them—and change them we did to provide, for example, valid verifications of process chromatograph results.
- d) A non-problem aspect we experienced was the ease with which quality control lab technicians learned simple conversational mode programming. They proved invaluable in helping to debug the process gas chromatograph operations.
- e) Another expected problem area also turned out to be a non-problem area. We thought that the run-of-the-mill production operator would be floored by the concept of computerized data from the chromatograph analyzers. To the contrary, he uses the 1130 system easily and comprehensively to follow his processing operations.

8. Start-Up Problems

a)

By and large, this whole area reduced itself into the question: "Who has the ball?" Was any particular difficulty or problem at any one instant in time the responsibility of the production people, computer team, quality control group or maintenance?

To prevent this initial lack of communication from becoming a catastrophe, a detailed list of tasks was mutually drawn up, decided upon and then specific groups were assigned to each.

The first phase meetings produced the following list that attempted to define the process analyzers' functions:

1. Determination of Need
2. Economic Justification
3. Technical Feasibility
4. Applications Development
5. Sample System Development
6. Specification and Selection of Instrument
7. Engineering for Purchasing and Installation
8. Physical Installation
9. Start-Up of Instrument and In-Plant Checkout
10. Mechanical Maintenance
11. Application Maintenance
12. Plant Surveillance

Within the Technical Department, of which the computer project team was a part, were also a process engineering group and a project engineering group. An analysis was made of their resources to determine how these could be used during this critical start-up phase.

Computer Control Group

1. Detailed knowledge of process gas chromatography with field maintenance experience.
2. Extensive electronic experience.
3. Knowledge of the details required for interfacing most analytical devices (and other instruments) with the computer.
4. In addition to the above, this group has prime responsibility for operation and maintenance of the entire computer system.
5. The group has two laboratories designed specifically for use in process analyzer development. One laboratory is in the Technical Building, and the other is in the Maintenance Building.

Process Engineering Group. This group has prime responsibility for process maintenance (trouble shooting and Technical Service) and as such will continually be surveying the plant for areas of improvement as well as solve problems related to the process. With this charge, these people will be in an ideal position to determine (with Production) fruitful areas for investigation of analyzer needs. In fact, all analytical needs will be of great concern to this group. Much of the ability to

economically determine the feasibility for installation of any type of process control, including analytical methods, will exist within this group.

Project Engineering Group. This group contains the capabilities for handling the many details of engineering and installing relatively exotic devices into the plant. They are familiar with all existing instrumentation and electrical systems. They prepare cost estimates and requests for capital expenditures. They are responsible for any design additions of changes to the physical plant property. – Together, then, with all of the other departments, the Table of Responsibilities in Process Analyzers was finalized as shown in Figure 10.

RESPONSIBILITIES IN PROCESS ANALYZERS

FUNCTION	TECHNICAL					
	PROCESS	PROJECT	COMPUTER	ANALYTICAL	MAINTENANCE	PRODUCTION
DETERMINE NEEDS	1		2	1 or 2		1
ECONOMIC JUSTIFICATION	1		2	1 or 2		1
TECHNICAL FEASIBILITY			1	1		
APPLICATION DEVELOPMENT			1	1		
SAMPLING SYSTEM DEVELOPMENT			1	2		
PROTOTYPE (IF REQUIRED)			1	2		
SUBMIT CAPITAL AUTHORIZATION		1	2			
SPECIFICATIONS		1	1			
ENGINEERING AND PURCHASING		1	2			
LAB CHECKOUT (IF NEEDED)			1			
INSTALLATION		1	2		1	
STARTUP AND PLANT CHECKOUT			1			2
MECHANICAL MAINTENANCE					1	2
APPLICATION MAINTENANCE			1	2	2	2
PLANT SURVEILLANCE	1		2			1

1 - PRIME RESPONSIBILITY

2 - SECONDARY RESPONSIBILITY

Fig. 10. Responsibilities in Process Analyzers

b)

Further communication problems during this phase was the lack of same between the various parties involved; vendor, contractor and consultant. For example, it is easy to imagine how many wires had to be pulled and connected up in such a dual computer system. Yet, strangely enough, there were not signal wiring errors, only power supply and grounding errors.

c)

This aspect leads us directly into the area of documentation. Having so many different groups all working around the computers could have led to a Tower of Babel situation concerning detailed drawings. It was impossible to impose one common documentation scheme or format on all of these different groups. Too, data needed by one to complete his drawings more often than not was not available at that time. This put the onus on the computer and instrument engineering groups to get acquainted with all of the different documentation and to act as a sort of clearing house and information bureau for all concerned.

d)

Taking a careful look backwards, such problems came close to destroying the confidence of the people (production operators and lab technicians) who were to use the system. That this did not occur was due to long and

early training. The resulting confidence build-up took them up to a peak where the problem destruction factor could not prevail. In addition, getting the problems answered did the trick.

Conclusions for the Future

How many times it has been said "Oh, if we had to do it all over again ..." Well, we are no different and so, here we go—

- a) We might possibly conceive of a simpler computer system using simpler computers. At that time, as stated, very little experience existed with the smaller mini-computers. Our corporate stance is that we favor (all things being equal) such dedicated small machines. Of the computer systems we have in the mill now, more than three-fourths are of this type.
- b) To be recommended, certainly, is not buying from a vendor who does not have truly developed, tested and debugged "standard" software. Our computer systems specifications and quote requests all include such a provision as a basic requirement. Extensive modifications of such packages for specific applications caused many of our troubles in this area.

- c) We would not repeat a job where the responsibility was so split up and parceled out. Our experience has shown us that our own people best execute the control of the project.
- d) Linked to this multi-party situation is our belief that all contractors should be gotten off of the site as soon as possible—if not sooner.
- e) We see now that we held to unrealistic goals and schedules that did not reflect the changing times during which the work was implemented. We now would know to build in more flexible factors. However, this was the first project and so we were too severe and over-cautious. We see now that this holds true for implementing future phases.
- f) Indeed, we currently are expanding the computer functions to other areas in the plant and will add new analyzers because of the proven success of the 1130 system.

One question we do keep asking ourselves as applicable, at least, to our domestic operations – "Why not more systems?" As a framework for this question we point out that the 1130 system is dedicated to chromatographs and now processes up to 1200 analysis runs per day.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigstenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Zur Interpretation von antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen in schwach gekoppelten Dimeren: Modellbeispiel H_2^*

Summary

It is shown that the success of the one-electron interpretation of the exchange interaction of two ground state hydrogen atoms within the simple LCAO-model results from an almost perfect cancellation of two quite sizeable interelectronic repulsion terms. It is not known at the present time whether the full LCAO-treatment (with interelectronic repulsion terms included) is equally valid for other weakly coupled dimers and—if so—whether the same type of cancellation of interelectronic repulsion terms occurs in general.

1. Austauschwechselwirkungen

Von «Austausch» (*exchange*)-Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Atomen oder Atomgruppen innerhalb eines molekularen Gesamtsystems spricht man dann, wenn deren ungepaarte Elektronen auf eine relativ lockere Weise miteinander gekoppelt sind und so zu mehreren energetisch nur leicht verschiedenen, bei Zimmertemperatur signifikant bevölkerten Spinzuständen Anlaß geben. Obschon solche Austauschwechselwirkungen auf einem Wechselspiel zwischen kinetischer

Energie und interelektronischer Repulsion beruhen, kann man sie, wie Heisenberg¹, Dirac² und Van Vleck³ schon während der Entstehungszeit der Quantentheorie gezeigt haben, auf Grund des Pauli-Prinzips wie eine effektive magnetische Wechselwirkung zwischen Elektronenspins formulieren. So lautet der Heisenberg-Operator für den einfachsten Spezialfall von nur zwei gekoppelten Atomen mit totalen Elektronenspins \vec{S}_A und \vec{S}_B

$$H_{\text{eff}} = -2 \langle J \rangle (\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B), \quad (1)$$

wobei man im Falle von positiven Werten des Austauschparameters « J » von ferromagnetischer, im Falle von negativen Werten von antiferromagnetischer Kopplung zwischen A und B spricht.

Die Energieeigenwerte von H_{eff} befolgen die Intervallregel

$$\Delta E_S = E(S) - E(S-1) = -2 \langle J \rangle S. \quad (2)$$

Sowohl im Falle von unendlichen Verbänden als auch im Falle von isolierten kleinen Clustern (z. B. polynu-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 3. Oktober 1975 in Aarau. Ein ausführlicherer Text wird in *Theoretica Chimica Acta* publiziert.

klaren Übergangsmetallkomplexen) ist ein äußerst reichhaltiges Tatsachenmaterial, zumeist von magnetischen und optischen Studien stammend, vorhanden⁴. Trotz enormen Fortschritten der numerischen Quantenchemie sind jedoch quantitative *theoretische* Berechnungen von «*J*» selbst für die einfachsten bekannten gekoppelten Dimeren bis heute nicht durchführbar geworden; oft ist nicht einmal eine Voraussage des Vorzeichens möglich! Dieses Problem ist von den Physikern nach vieljährigen intensiven theoretischen Studien als zu komplex befunden⁵ und heute weitgehend verlassen worden; um so mehr überrascht der sich in neuester Zeit plötzlich ausbreitende Optimismus der theoretischen Chemiker, welche «*J*» mit Hilfe von einfachen semiempirischen Einelektronenmodellen zu interpretieren und vorauszusagen versuchen⁶.

Diese Einelektronennäherung geht auf die LCAO-Behandlung des einfachen Modellfalls von zwei nur schwach überlappenden, antiferromagnetisch gekoppelten H-Atomen zurück.

2. Modellbeispiel H₂

Die Singlett-Triplett-Energiedifferenz von H₂ (Abb.1) wird durch die LCAO-Näherung⁷

$$\Delta E = E_T - E_S = -2 \langle J \rangle = -\Delta J_1 + \frac{(\Delta h + \Delta J_2)^2}{2K_{ug}} \quad (3)$$

im relevanten Bereich ausgezeichnet wiedergegeben, wie der Vergleich mit der aufwendigen Rechnung von Kolos und Wolniewicz⁸ zeigt. In Gl. (3), die den einfachsten Spezialfall ($S_A = S_B = 1/2$) der Intervallregel [Gl. (2)] darstellt, sind alle Größen positiv; Δh ist die Einelektronenenergiedifferenz $h(\sigma_u) - h(\sigma_g)$, ΔJ_1 , ΔJ_2 und K_{ug} sind interelektronische Repulsionsterme. Die vorgeschlagene Näherung⁶ besteht nun darin, die dem Chemiker seit jeher unsympathischen Zweielektronenterme (in diesem Fall ΔJ_1 und ΔJ_2) wegzulassen und auf die Dominanz des theoretisch besser zugänglichen Einelektronenterms $(\Delta h)^2/2K_{ug}$ zu hoffen. Um diese Hypothese zu prüfen, haben wir die einzelnen Terme für den relevanten Bereich (5 Bohr < R_{H-H} < 10 Bohr), in welchen die Singlett-Triplett-Aufspaltung $\Delta E = E_T - E_S = -2 \langle J \rangle$ von etwa 1 cal auf etwa 1 kcal aussteigt, numerisch berechnet (siehe Tabelle).

Die Resultate zeigen, daß die Zweielektronenterme ΔJ_1 und ΔJ_2 im betrachteten R-Bereich *nicht* vernachlässigbar klein sind und daß ihre *relative* Bedeutung gegenüber dem Einelektronenterm mit wachsendem *R* zunimmt.

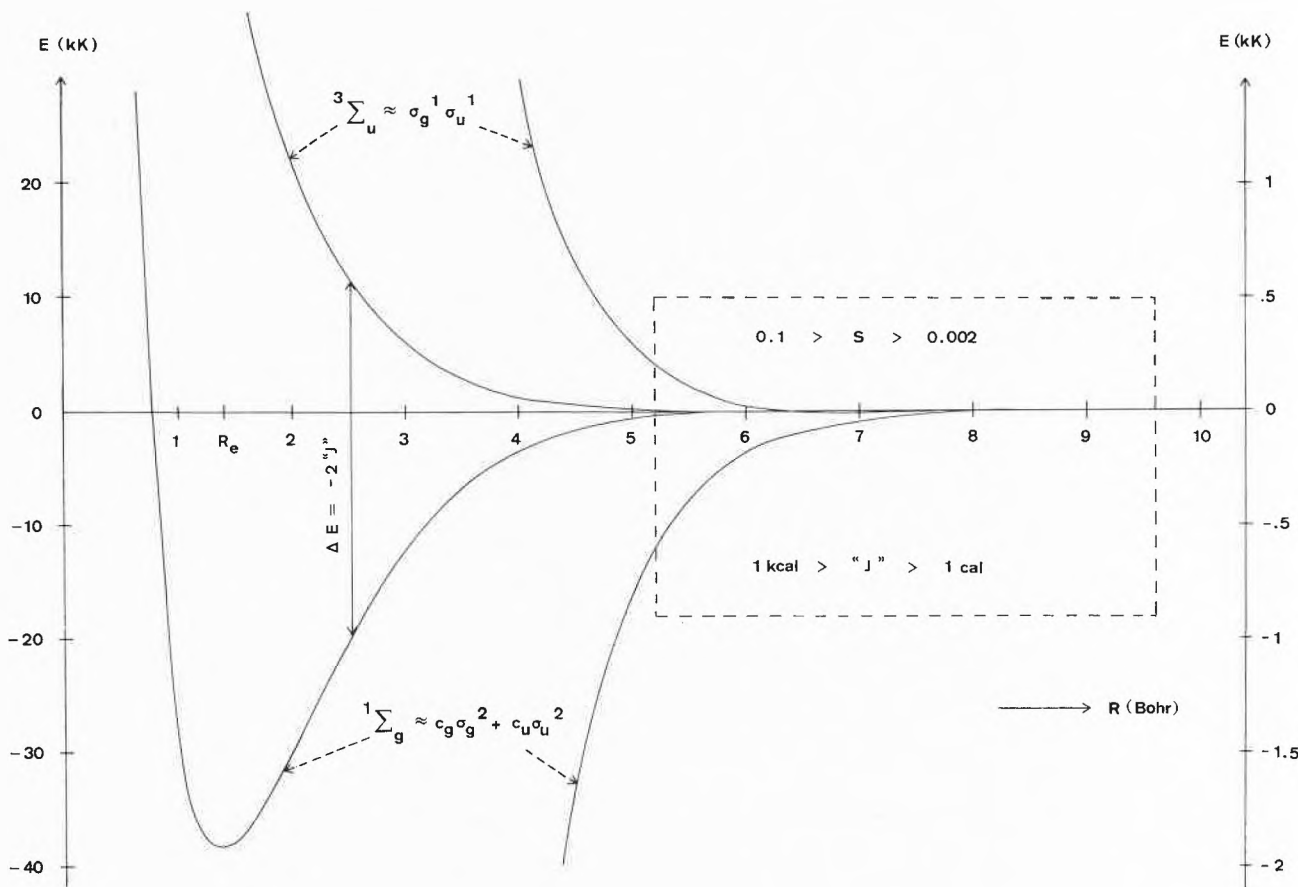


Abb.1. Potentialkurven für die untersten $1\Sigma_g^-$ - und $3\Sigma_u^-$ -Zustände von H₂ in der nichtrelativistischen Born-Oppenheimer-Näherung nach Kolos und Wolniewicz (Ref.⁸), dargestellt mit zwei verschiedenen Energieskalen. Die halbe Singlett-Triplett-Energiedifferenz entspricht dem Heisenberg-Austauschparameter «*J*». Der Bereich der «schwachen Austauschkopplung» (1 kcal/Mol > «*J*» > 1 cal/Mol) ist eingerahmt. In der LCAO-Näherung wird σ_g durch die bindende, σ_u durch die antibindende Linearkombination der beiden Wasserstoff-1s-Orbitale beschrieben

R_{H-H} (Bohr)	S_{H-H} < 1s/1s >	ΔJ_1 (cm^{-1})	ΔJ_2 (cm^{-1})	Δh (cm^{-1})	K_{ug} (kcm^{-1})	ΔE Gl. (3) (cm^{-1})	$\Delta h^2/2K_{ug}$ (cm^{-1})
5	0,097	362,8	2190	9356	47,1	1052	928,9
6	0,047	110,1	1470	4180	50,4	206,5	173,3
7	0,022	29,21	871	1812	52,9	38,74	31,00
8	0,010	7,019	473	767	54,9	6,99	5,360
9	0,005	1,565	242	319	56,4	1,220	0,902
10	0,002	0,330	118	131	57,6	0,207	0,149

[Das Weglassen von ΔJ_2 in Gl. (3) führt zu «J»-Überschätzungen von mehreren 100%, während die Vernachlässigung von ΔJ_1 für $R \geq 8$ gar ein falsches Vorzeichen verursacht.] Der Vergleich der beiden letzten Kolonnen zeigt jedoch, daß die Einelektronnäherung⁶, $\Delta h^2/2K_{ug}$, für H_2 dennoch praktisch über den ganzen Bereich vernünftige Werte liefert (Fehler - 16% bis - 28%), weil sich die Effekte von ΔJ_1 und ΔJ_2 fast exakt kompensieren.

3. Schlußfolgerung

Ganz abgesehen von der Frage, ob das System H_2 ein adäquates Modell für Austauschwechselwirkungen in polynuklearen Metallkomplexen abgeben kann, muß man nach den hier diskutierten Resultaten bezweifeln, daß sich die interelektronischen Repulsionsterme in den experimentell untersuchten Systemen so perfekt kompensieren wie für H_2 im Rahmen der LCAO-Näherung. Weitere Modellrechnungen für zweiatomige Systeme mit ungepaarten *p*-, *d*- oder *f*-Elektronen wären in diesem Zusammenhang von einigem Interesse.

Ich möchte Herrn E. Gamp für die Durchführung der numerischen Rechnungen und Herrn Dr. H.-B. Bürgi für wertvolle Diskussionen herzlich danken.

- 1 W. Heisenberg, *Z. Physik* 38 (1926) 411, 49 (1928) 619.
- 2 P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 112 (1926) 611, 123 (1929) 714.
- 3 J. H. Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London 1932.
- 4 Siehe z. B. die neueren Übersichtsartikel von R. L. Martin in *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, 1968, Kapitel 9, und A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem. Acta Rev.* 5 (1971) 45.
- 5 Siehe z. B. C. Herring, *Rev. Mod. Physics* 34 (1962) 631 und in *Magnetism* (G. Rado und H. Suhl, Ed.), Academic Press, New York 1966, Vol. II B, S. 1.
- 6 P. J. Hay, J. C. Thibeault und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 4884 und dort aufgeführte Zitate.
- 7 J. C. Slater, *Physic. Rev.* 35 (1930) 509.
- 8 W. Kolos und L. Wolniewicz, *J. Chem. Physics* 43 (1965) 2429.

J. H. Ammeter

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH,
Universitätstraße 6, 8006 Zürich

Rearrangement of maleuric acid *

Summary

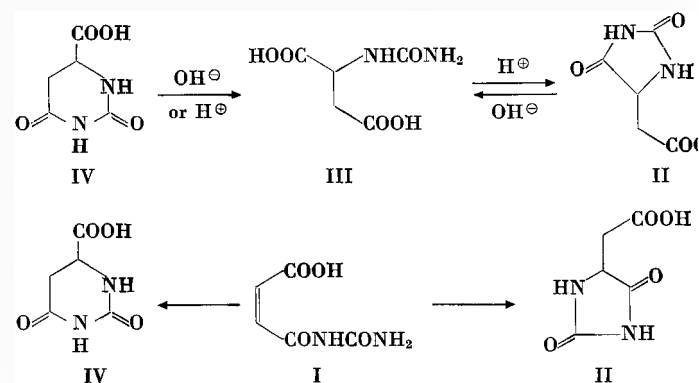
Maleuric acid I cyclises in concentrated alkali hydroxyde to 5-carboxymethylhydantoin II which is further hydrolysed to ureidosuccinic acid III.

5,6-Dihydropyrimidines constitute an important class of compounds as they are intermediates in the biosynthesis and degradation of the pyrimidines^{1,2}. Orotic acid is reversibly reduced to dihydroorotic acid IV (DHOA)³ which is reversibly hydrolysed to ureidosuccinic acid III. Ureidosuccinic acid can therefore be considered a key intermediate in the biosynthesis of pyrimidines.

Preparation of III has been accomplished from asparagine⁴ as well as from aspartic acid^{5,6}.

Optically active ureidosuccinic acid has been obtained from optically active aspartic acid by treatment with potassium cyanate⁷. Ureidosuccinic acid has been proposed as an intermediate in the transformation of DHOA to 5-carboxymethyl-hydantoin II with acid⁸.

The facile hydrolysis of DHOA with alkali to III^{9,10} has been observed and kinetically investigated¹¹. On the other hand 5-carboxymethylhydantoin is hydrolysed to ureidosuccinic acid in very good yield with base (see experimental) and also enzymatically¹².



Recently 5-carboxymethylhydantoin has been found to possess antitumor activity¹³. III is useful in the preven-

* Received October 6, 1975.

tion of ammonia poisoning¹⁴ and its salts possess neurosedative activity¹⁵.

With this background we attempted the preparation of II or IV from maleuric acid I.

From the literature we learned that I is hydrolysed very easily with dilute aqueous alkali^{9,16} and with up to 20% KOH¹⁷. However 20% methanolic KOH transforms maleuric acid I to 5-carboxymethylhydantoin II in 43% yield¹⁷ and converts fumaric acid in 6% yield to II. Sodium ethoxide converts I and fumaric acid to II in 50% and 12% yield respectively¹⁷.

We have now found that in the reaction of I with sodium hydroxide the amount of hydrolysis diminishes and the amount of cyclisation to II increases with increasing concentration of NaOH in water. At 30% aqueous NaOH the formation of II is already considerable and at 50% concentration I can be transformed to II in yields up to 85%. The yield depends also on the quality of I. The mentioned yields were obtained with a recrystallised sample of I. With crude or washed material one got variable conversion of I to II.

However such drastic changes in the course of reaction was not observed with fumaric acid. In this case hydrolysis was always the main reaction. Under the alkaline conditions employed II may be hydrolysed to ureidosuccinic acid III but reaction conditions have been worked out in order to isolate pure II from the reaction mixture. Esterification of II with alcohol and acid proceeds very smoothly in practically quantitative yield.

Experimental

The m.p. were taken on a Büchi (Dr. Totoli) apparatus and are uncorrected. IR-spectrum: Perkin Elmer 621; NMR-spectrum: Perkin Elmer R 12.

Maleuric acid I

This compound was prepared according to the method of Tawney and collaborators¹⁸.

It was recrystallised from water at a temperature not above 60°C (to prevent partial isomerisation). m.p. 160 to 161°C.

5-Carboxymethylhydantoin II

To a cold (10 to 15°C) solution of 32 g of 50% NaOH (0,4 mole) is added with stirring a total of 15,8 g (0,1 mole) of maleuric acid after 4 hours stirring at 15°C the reaction mixture is diluted with 35 g water and is acidified to pH 2.0 with about 110 g of 25% H₂SO₄. After standing at least 4 hours at room temperature the precipitate is filtered, washed with a little cold water and dried at 60°C under reduced pressure to obtain 11,4 g (72,2%) of pure white crystals; m.p. 219 to 220°C. A further 15 to 17% yield of material remains in solution.

Lit. ⁶, m.p. 214 to 215°C.

Ureidosuccinic acid III

a) from II. A solution of 15,8 g (0,1 mole) of II in 75 g of 20% NaOH is heated 2 hours at 70°C. After cooling it is acidified to pH 2,0 with concentrated HCl and allowed to stand overnight. The precipitate is collected, washed with cold water and dried to obtain 16,2 g (92% yield) of pure product m.p. 188 to 190°C; Lit. ⁹ 171 to 172°C, ⁶ 178 to 180°C. The product is chromatographically pure: Cellulose F (Merck) in the system Isopropanol/pyridine/water/acetic acid (40/40/20/5), *R_f* 0,35, (II has *R_f* 0,53). IR-spectrum (KBr), 3482, 3355, 3242 cm⁻¹ (NH and OH), 1730, 1700, 1635 cm⁻¹ (C=O), NMR-spectrum (DMSO-d₆); 2,66 ppm, d, (*J* = 5,3 Hz) (CH₂-CH); 4,42 ppm, a doublet (*J* = 8,2 Hz) split into triplets (*J* = 5,3 Hz) (CH₂-CH-NH); 5,77 ppm, broad, 2H (NH₂); 6,36 ppm, d (*J* = 8,2) 1H (NH-CH); 10 to 14 ppm, very broad band, 2H (COOH). The NMR spectrum in NaOD shows an ABX pattern with *J*_{AB} = 18,5, *J*_{AX} = 12,2 and *J*_{BX} = 3,9 Hz.

b) direct from I. A total of 15,8 g (0,1 mole) I was added gradually to a solution of 32 g of 50% NaOH at 5 to 10°C. After a further 4 hours the reaction mixture was diluted with 100 g water and heated 2 hours at 80°C. After cooling (5°C) and acidifying with concentrated HCl to pH 1,5, the precipitate is collected, washed with cold (0 to 5°C) water and dried to obtain 15,0 g (85% yield) of ureidosuccinic acid m.p. 187 to 188°C.

About a further 0,5 g remains in solution.

5-(carbethoxymethyl)-hydantoin

A suspension of 63,5 g (0,4 mole) II in 400 ml absolute ethanol containing 3,5 g of dry HCl is heated under reflux for 2 h when all the solid passes into solution. Benzene (200 ml) is added and the solvents are slowly distilled until the head temperature reaches 78°C. The remaining solvent is evaporated under reduced pressure to obtain 5-(carbethoxymethyl)-hydantoin in practically quantitative yield. It is recrystallised from water in 75% yield. m.p. 93 to 94°C, Lit. ¹⁹ m.p. 94 to 95°C.

References

- 1 P. Reichard, *Advan. Enzymol.* 21 (1959) 263.
- 2 G. W. Crosbie, *The Nucleic Acids*, Vol. III, Academic Press, New York (N. Y.) 1960, 323.
- 3 I. Lieberman and A. Kornberg, *Biochim. et Biophys. Acta* 12 (1953) 223.
- 4 E. Grimeau, *Ann. Chim. Physique* (5) 11 (1887) 402.
- 5 S. Gabriel, *Ann. Chim.* 348 (1906) 50.
- 6 J. F. Nyc and H. K. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1382.
- 7 H. Miyazaki, Y. Minaki and Y. Yoshimura, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 15 (1967) 10, 1604.
- 8 C. S. Miller, J. T. Gordon and E. L. Engelhardt, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6086.
- 9 R. D. Batt, J. K. Martin, J. McT. Ploeser and J. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3663.
- 10 C. Janion and D. Shugar, *Acta Biochim. Polon.* 7 (1960) 309.
- 11 E. G. Sander, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3629.
- 12 L. H. Smith Jr., F. A. Baker, M. Sullivan and L. J. Kunz, *Nature* 184 (1959) Suppl. No. 17, 1314.
- 13 M. Miura, M. Hirano, K. Kakizawa, A. Morita, T. Uetani and K. Yamada, *Progr. Antimicrob., Anticancer Chemother.*, 6th Proc. Int. Congr. Chemother., (1969); 2, 170-4 = *Chem. Abstr.* 74 (1971) 86202 i.
- 14 a) L. Chiosa, V. Niculescu, C. Bonciocat and C. Stancu, *Biochem. Pharmacol.* 14 (1965) 1635. b) D. Cittadini, D. de Christofaro, C. Balestrieri and F. Cimino, *Biochem. Pharmacol.* 15 (1966) 992.
- 15 F. Clemence, *Fr. Pat.* 6376 (1968); *Chem. Abstr.* 74 (1971) 76655r.
- 16 M. S. Dudkin, *Zhur. Obshchei Khim.* 24 1599 (1954) = *Chem. Abstr.* 49 (1955) 12372 c.
- 17 Z. Jertzmanowska-Sienkiewiczowa, *Roczniki Chem.* 15 (1935) 202.
- 18 P. O. Tawney, R. H. Snyder, C. E. Bryan, R. P. Conger, F. S. Dovel, R. T. Kelly and C. H. Stiteler, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 56.
- 19 H. K. Mitchell and J. F. Nyc, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 674.

C. O'Murchú

LONZA Forschungslaboratorien, CH-3920 Visp

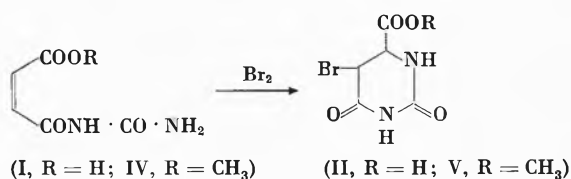
The preparation and hydrolysis of 5-bromo-5,6-dihydro-urotic acid*

Summary

The action of bromine on maleuric acid I gave 5-bromo-5,6-dihydro-urotic acid II. The structure of II was established by its various spectra, its elemental analysis and its chemical reactions. The reaction of II with sodium hydroxide was investigated.

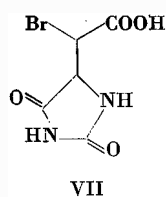
Orotic acid III has been the subject of several investigations of both chemical and biological nature¹. Several methods of preparation of III can be found in the literature. A reinvestigation of one of these methods² led us to the discovery of a very simple method for the preparation of 5-bromo-5,6-dihydro-urotic acid II. In fact simple treatment of maleuric acid with bromine in water yielded II. In methanol, I and bromine gave II as the soluble hydrobromide which could be precipitated by the addition of an equivalent of base.

In a similar manner methylmaleurate IV reacts with bromine in aqueous suspension to give methyl 5-bromo-5,6-dihydro-urotate V.



It is very likely that the β -bromomaleuric acid described by Cavallito and Smith³ is in fact II. The structure of II is deduced from its chemical and physical properties. This white powder melts with decomposition at 149 to 150°C and elementary analysis gives an empirical formula of $\text{C}_5\text{H}_5\text{BrN}_2\text{O}_4$. The NMR spectrum of II in DMSO-d_6 shows an AB system centered at 5,12 ppm with $\Delta\nu_{\text{AB}} = 16,7$ Hz and $J_{\text{AB}} = 2,6$ Hz. One also sees a small sharp singlet at 5,68 ppm but this is shown to be due to 3-hydroxy-maleuric acid VI—a reaction product of II with the water present in the DMSO (retaking the spectrum after 2 hours shows mainly the singlet at 5,68 ppm and practically no quartet at 5,12 ppm). The NMR-spectrum of the methylester V shows the AB quartet at 5,20 ppm ($J_{\text{AB}} = 3,0$ Hz) and is stable in DMSO. From the value of the coupling constant the AB protons should be vicinal^{4, 5}.

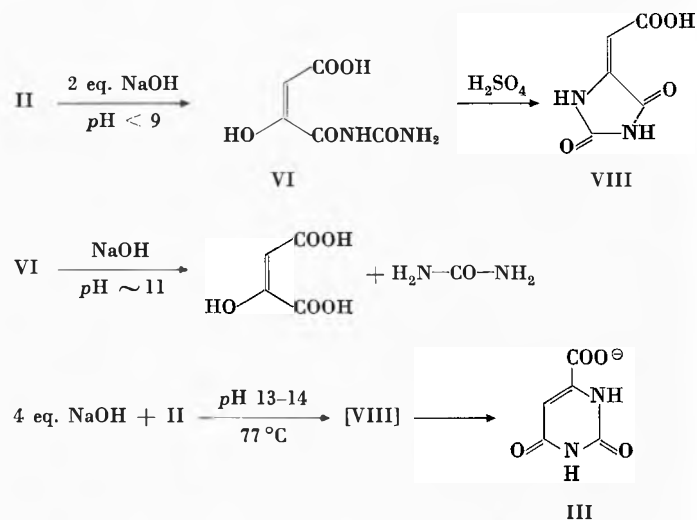
That II possesses a dihydrouracil ring and not the hydantoin ring structure VII is best shown by the IR-



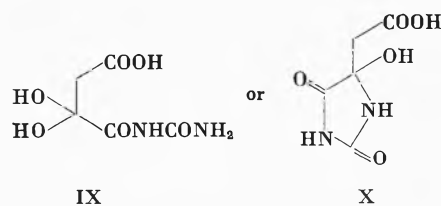
spectrum. The high frequency carbonyl band of hydantoin⁶ absorb at about 1780 cm^{-1} whereas the highest frequency carbonyl band of dihydrouracils⁷ absorb at about 1730 cm^{-1} . Since II absorbs at 1712 cm^{-1} it is clear it possesses a dihydrouracil ring.

In nitric acid solution II does not precipitate AgBr from AgNO_3 . Of course when II is first treated with excess base and then acidified, one equivalent of AgBr is precipitated. Since in addition II does not liberate iodine from hydriodic acid one can deduce that II is not a salt, does not contain a nitrogen-bromine bond but must have an easily hydrolysable C-Br bond.

The reaction of II with NaOH gives several products according to the reaction conditions. Addition of one equivalent of alkali to II gives the salt which is hydrolysed slowly even at 50°C to give 3-hydroxymaleuric acid VI. Addition of a second equivalent of NaOH under 10°C so that the pH remains below 9,0 gives VI in 70% yield after 80 minutes at 5 to 8°C . Treatment of VI with 50% H_2SO_4 for 20 minutes at room temperature gives 5-(carboxymethylidene)-hydantoin VIII in very good yield.



This shows that the position of the hydroxy group in VI was correctly assigned. The inverse addition i.e. adding II to two equivalents of NaOH gives only very little VI. The main product stays in solution. It is believed that IX or X is formed

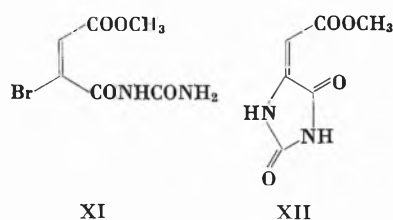


* Received October 6, 1975.

since making the solution very acidic with a large excess of concentrated H_2SO_4 gives VIII in good yield. Addition of a third equivalent of alkali to a suspension of II in water gives oxalacetic acid and urea via hydrolysis of VI. Treatment of the reaction mixture with a large excess of concentrated H_2SO_4 gives very little VIII. The same result is obtained by the addition of 4 equivalents of NaOH to II. However by inverse addition i.e. by adding II to 4 equivalents of NaOH one obtains water soluble products which are not oxalacetic acid and urea but are probably either IX or X. Attempts to isolate the product by evaporation of the solvent below 40°C gives 5-(carboxymethylidene)-hydantoin VIII in good yield. Finally addition of II to 4 equivalents of sodium (or potassium) hydroxide and heating 3 hours at 77°C gives orotic acid III via VIII in 72% yield. Addition of 4 equivalents of alkali to II and heating 3 hours at 75°C gives only low yields of orotic acid² on account of the rapid hydrolysis at about pH 11 to oxalacetic acid and urea.

Treating the methylester V with one equivalent of NaOH below 20°C gives methyl 3-bromomaleurate XI in moderate yield. Adding V to 3 equivalents NaOH at 20°C gives a mixture of XI, VIII and 5-(carboxymethylidene)-hydantoin XII. However adding V to hot NaOH (75°C) and heating for 3 hours gives orotic acid in 73% yield.

II dissolves in concentrated hydrochloric acid (or 75% H_2SO_4) but it reprecipitates again within one minute as the hydrochloride (or sulfate). II can be recovered by treatment with an equivalent of base. The hydrochloride is very soluble in methanol but it does not esterify.



Experimental part

The m.p. were taken on a Büchi (Dr. Totolli) apparatus and are uncorrected. IR-spectrum: Perkin-Elmer 621; UV-spectrum: Pye Unicam SP 1700; NMR-spectrum: Perkin-Elmer R 12.

5-bromo-5,6-dihydro-orotic acid II

To a suspension of 15,8 g of maleuric acid⁸ in 100 ml H_2O was added, over a period of 20 minutes at 15 to 20°C , 16,0 g of bromine. The reaction mixture was stirred for a further 9 hours at 15 to 20°C . It was then filtered, washed with water and dried at 55°C under vacuum. Yield: 20,2 g (85%).

mp 149 to 150°C (dec.). IR-spectrum (KBr) 3390 , 3260 cm^{-1} (NH and/or OH). 2940 , 2955 cm^{-1} (C—H); 1712 , 1660 cm^{-1} (C=O). NMR-spectrum (DMSO- d_6): $4,98$ ppm doublet, $J = 2,6$ Hz, 1H (CH); $5,26$ ppm, doublet, $J = 2,6$ Hz, (CH); $8,5$ to 11 ppm broad band, 3H (COOH and NH [or OH]). UV-spectrum (H_2O); λ_{max} 217 nm ($\epsilon = 21,600$). $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrN}_2\text{O}_4$ (237,0). Calculated C 25,34, H 2,13, N 11,82, Br 33,71%; found C 25,21, H 2,34, N 10,78, Br 33,8%.

Methyl 5-bromo-5,6-dihydro-orotate V

To a suspension of 68,8 g methyl maleurate^{8,9} in 600 ml water is added 64 g of bromine in 1 hour at 15°C . After stirring for a further 8 hours at this temperature the product is filtered and washed with a little water. Yield: 82,6 g (82%). mp 144 to 145°C . IR-spectrum (KBr) 3345 cm^{-1} (NH), 1733 cm^{-1} (ester C=O), 1668 cm^{-1} (amid C=O). NMR-spectrum (DMSO- d_6): $3,8$ ppm, singlet, 3H, (CH_3); $5,20$ ppm, AB quartet ($\Delta\nu = 8,5$ Hz, $J_{\text{AB}} = 3,0$ Hz), 2H (CH—CH); $8,5$ to $9,3$, broad, 2H (NH). UV-spectrum (CH_3OH): λ_{max} 219 nm ($\epsilon = 18,900$), λ_{max} 248 nm (shoulder $\epsilon = 5900$). $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_4$ (251) calculated Br 31,8%; found 32,0%.

3-Hydroxy-maleuric acid VI

To a suspension of 23,7 g II in 30 ml of water is added at 5 to 10°C under vigorous stirring a total of 20,0 g of 40% sodium hydroxide over a period of 2 hours. The pH of the reaction mixture is about 5 during the first half of the addition of alkali (10 to 15 minutes) and must be kept under pH 9 for the second half (105 to 110 minutes). After a further 4 hours at 5°C the reaction mixture is acidified with 10,3 g of concentrated hydrochloric acid. The white product is filtered, washed with a little water and dried at 55°C under vacuum. Yield: 12,4 g (70%). The purification consists in dissolving in a little dimethylsulfoxide, filtering and precipitating by the addition of water.

mp $> 360^\circ\text{C}$ (dec. darkens at 280 to 300°C). IR-spectrum (KBr): 3570 cm^{-1} (OH); 3410 , 3220 cm^{-1} (NH); 3065 , 3010 cm^{-1} (CH); 1750 , 1710 , 1690 , 1638 cm^{-1} (CO). NMR-spectrum (DMSO- d_6): $5,74$ ppm, sharp singlet, 1H (C=C—H); 4 to 10 ppm, very broad band, 4H (unassigned); $9,4$ ppm broad peak, 1H (unassigned). UV-spectrum (H_2O) λ_{max} 250 nm ($\epsilon = 22,800$). $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$ (174,1) calculated C 34,5, H 3,47, N 16,09%; found C 34,4, H 3,44, N 15,5, Br 0,05%.

5-(Carboxymethylidene)-hydantoin VIII

As above, 20 g of 40% NaOH was added slowly (pH < 9) to a suspension of 23,7 g of II in 20 ml water. After 4 hours at 5°C the reaction mixture is acidified slowly (temp. 20 to 25°C) with 50 g of concentrated sulfuric acid and stirred for 30 minutes. The product is filtered, washed with water and dried under vacuum at 55°C . Yield: 11,7 g (75%). m.p. 360°C . It has properties identical to those described for VIII prepared by other methods¹⁰⁻¹². IR-spectrum (KBr): 3260 , 3200 cm^{-1} (NH), 3070 cm^{-1} (CH), 1787 , 1742 , 1729 , 1696 , 1682 , 1655 cm^{-1} (C=O). NMR-spectrum (DMSO- d_6): $5,50$ ppm, singlet, 1H (CH); $10,4$ ppm and $11,5$ ppm both broad peaks superimposed on a very broad band at $9,5$ to $13,5$ ppm, total 3H (2NH and COOH).

Orotic acid

A solution of 20,0 g NaOH in 150 g water is heated to 77°C and 23,7 g of II is added over 20 minutes. After a further 3 hours at 77°C it is acidified with 63 g of concentrated HCl and stirred 1 hour. It is filtered, washed with water and dried at 125°C in vacuum to obtain 10,9 g (72,6%) of pure anhydrous orotic acid. mp. 356 to 357°C (dec.). IR-spectrum (KBr): 1728 , 1712 , 1655 , 1615 cm^{-1} (C=O). NMR-spectrum (DMSO- d_6): $6,10$ ppm singlet 1H (CH), $10,83$ and $11,37$ ppm, both broad peaks superimposed on a broad band at 10 to 13 ppm, total 3H (2NH and COOH). The UV-spectrum corresponds to that given in the literature¹¹.

References

- D. J. Brown, *The Pyrimidines*, Vol. XVI, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" (A. Weissberger, Ed.), Interscience, New York (N. Y.) 1962, p. 422. Supplement I (1970), p. 320.
- S. I. Zav'yalov, I. A. Mikhailopulo and V. I. Gunar, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 10 (1965) 1887 = *Chem. Abstr.* 64 (1966) 2084b.
- C. J. Cavallito and C. S. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 995.
- M. Chabre, D. Gagnaire and C. Nofre, *Bull. Soc. Chim. France* 1966, 108.

- 5 P. Rouillier, J. Delmai and C. Nofre, *Bull. Soc. Chim. France* 1966, 3515.
 6 W.A. Seth Paul and P.J.A. Demoen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 75 (1966) 524.
 7 C. Nofre, M. Murat and A. Cier, *Bull. Soc. Chim. France* 1965, 1749.
 8 P.O. Tawney, R.H. Snyder, C.E. Bryan, R.P. Conger, F.S. Dovel, R.T. Kelly and C.H. Stiteler, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 56.
 9 P.O. Tawney; U.S. Pat. 2.794.012 (1957); *Chem. Abstr.* 52 (1958) 2059 e.
 10 S. Gabriel, *Liebigs Ann.* 348 (1906) 50.
 11 H.K. Mitchell and J.F. Nyc, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 674.
 12 J.F. Nyc and H.K. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1382.

C. O'Murchú

LONZA Forschungslaboratorien, CH-3930 Visp

Beitrag zur geschichtlichen Entwicklung des Sauerstoffaufblas-Stahlerzeugungs-Verfahrens *

Summary

The present paper deals with up to now unpublished research work, which had been carried out at the "Eisenhüttenmännische Institut" of the Institute of Technology at Berlin-Charlottenburg (head of Institute: Prof. Dr. Robert Durrer) in the years 1940-43 and which had led to the basic concept of the oxygen converter process as well as its general working parameters on a laboratory scale.

Pig iron melts, which had been melted down in a laboratory type induction furnace, were oxidized with technically pure oxygen either in the furnace itself or in a small converter by using a vertically water-cooled copper lance in short times (6 to 10 kg melt in 6 to 10 minutes) below 0,1 % carbon, the decrease of alloying elements being checked constantly. Oxidation took place with a high rise in temperature but otherwise the process worked in a most simple and efficient way without causing any problems.

The further historic development of the oxygen converter process consisted in an evaluation of the results of the above mentioned research, which led to a clarification of the basic concept of the process on a laboratory scale. As a result pilot-plant size tests could be carried out in 1947 at the Von Roll'sche Eisenwerke at Gerlafingen, Switzerland, which finally led to the first big scale oxygen converter installation which was set into operation in 1952 at the VOEST plant at Linz.

In den letzten Jahrzehnten haben sich die Verfahren der Stahlerzeugung (im vorigen Jahr wurden in der Welt rund 700 Millionen t Stahl erzeugt, d. h. 20mal mehr als alle übrigen Metalle zusammen) grundsätzlich gewandelt; an die Stelle des Siemens-Martin- und vor allem des Thomas-Verfahrens ist das Sauerstoff-Aufblaseverfahren (auch Oxigen- oder LD-Verfahren benannt), ein neues europäisches Verfahren, getreten. Es wird angenommen, daß die neuen Anlagen im wesentlichen nur noch nach diesem oder nach dem Elektrolichtbogenofen-Verfahren arbeiten werden.

Aus dem Schrifttum ist die geschichtliche Entwicklung des Sauerstoff-Aufblaseverfahrens bekannt. Die ersten Pilot-Schmelzen sind bei den Von Roll'schen Eisenwerken in Gerlafingen, Schweiz, im Jahre 1947¹ durchgeführt und die erste Großbetriebsanlage im Jahre 1952 bei Voest in Linz² in Betrieb genommen worden.

Nicht bekannt ist dagegen, daß im Laboratorium-Maßstabe dieses Verfahren mehrere Jahre vorher in allen seinen Wesenszügen durchgeführt bzw. gelöst wurde, was hiermit nachgeholt werden soll.

Die Untersuchungen wurden im Laboratorium des Eisenhüttenmännischen Institutes der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg (Institutsleiter: Prof. Dr. Robert Durrer) im Rahmen der metallurgischen Studien- und Diplomarbeiten, die in den Jahren 1940 bis 1943 angefertigt wurden, durchgeführt³⁻⁸; die nachfolgenden Ausführungen sind Originalen dieser Arbeiten entnommen.

Die ersten Versuche^{3,4} wurden so durchgeführt, daß im Induktionsofen 5 bis 10 kg Roheisen geschmolzen und dann von oben mit reinem Sauerstoff aus Stahlflaschen durch feuerfeste Rohre das flüssige Roheisen gefrischt, d. h. oxidiert, wurde. Bei diesen ersten Versuchen konnte aber infolge der zu geringen Sauerstoffmenge kein Stahl erzeugt werden.

Erst das Arbeiten mit mehr Sauerstoff und besonders durch eine senkrecht von oben angeordnete wassergekühlte Sauerstoff-Kupferdüse brachte es fertig, in 5 bis 15 Minuten eine Menge von 5 bis 10 kg Roheisen weitgehend (unter 0,1 % C) zu frischen⁵. Diese Versuchsanordnung zeigt Abb. 1. Bei verschiedenen auf saurer (Klebsand) und basischer (Dolomit) Ofenausstattung durchgeführten Schmelzen wurde die Oxidation durch die laufende Probenahme (was allerdings die Versuchsdauer verlängerte und die Wärmeverluste erhöhte) der Schmel-

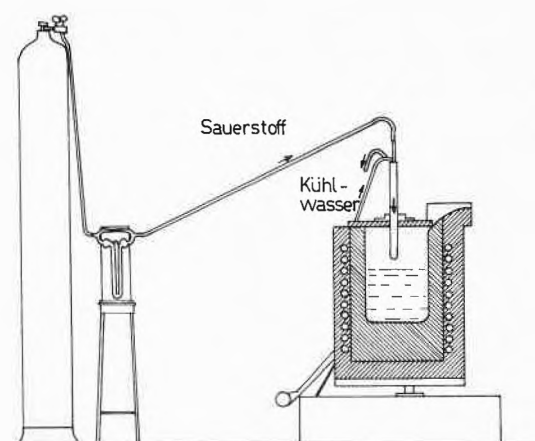


Abb. 1. Aufblase-Versuchseinrichtung

* Eingegangen am 9. Oktober 1975.

zen, die anschließend chemisch untersucht wurden, und durch die optische Temperaturmessung verfolgt (s. Abb. 2). Es zeigte sich, daß durch die gewählte Versuchsanordnung problemlos das Frischen der Roheisenschmelze bis zum Stahl vor sich geht. Wurde das Frischen mit Sauerstoff ohne die Probenahme-Unterbrüche durchgeführt, dann erreichten die Schmelzen bereits nach 6 Minuten Werte unter 0,1 % C.

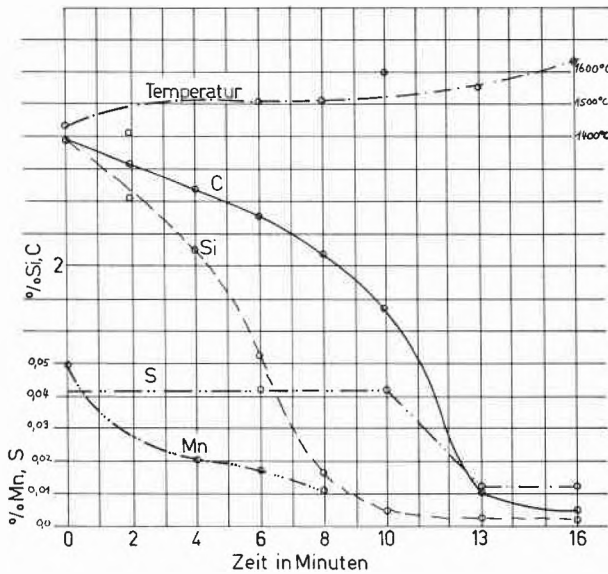


Abb. 2. Ablauf des Frischvorganges

In weiteren Arbeiten^{6,7} wurde festgestellt, daß Schwefel um gegen 50 % gesenkt und daß Chrom bei Ausgangswerten gegen 2 %, besonders bei tiefen Temperaturen des Frischvorganges, weitgehend entfernt werden kann. Auch diese Schmelzen wurden in 6 bis 10 Minuten bei gleicher Versuchsanordnung auf die Stahlzusammensetzung oxydiert.

In einer weiteren Arbeit⁸ wurde untersucht, wieweit Vanadin mit reinem Sauerstoff in die basische Schlacke übergeführt werden kann. Die Versuchsanordnung war zuerst gleich der Abb.1; später wurde das im Induktionsofen erschmolzene Roheisen in einer Menge von etwa 10 kg in einen kippbaren Konverter (s. Abb. 3) gebracht und von unten mit Sauerstoff verblasen. Die Oxydation bis unter 0,1 % C erfolgte in einer Zeit unter 5 Minuten. Die Temperatur konnte optisch nicht gemessen werden. Es wurde deshalb aufgrund der Oxydationswärme der entfernten Legierungselemente die Temperatur der Schmelze berechnet und in das Chargen-(Frisch-)Diagramm eingezeichnet. Ein Beispiel der Konzentrationsänderung dieser Versuche (es wurden 16 Schmelzen verblasen) zeigt Abb.4.

Diesen Schmelzen³⁻⁸ sind alle wesentlichen Merkmale des später entwickelten Sauerstoff-Aufblaseverfahrens eigen. Sie wurden in den Studienarbeiten beschrieben; die wesentlichsten Punkte sind:

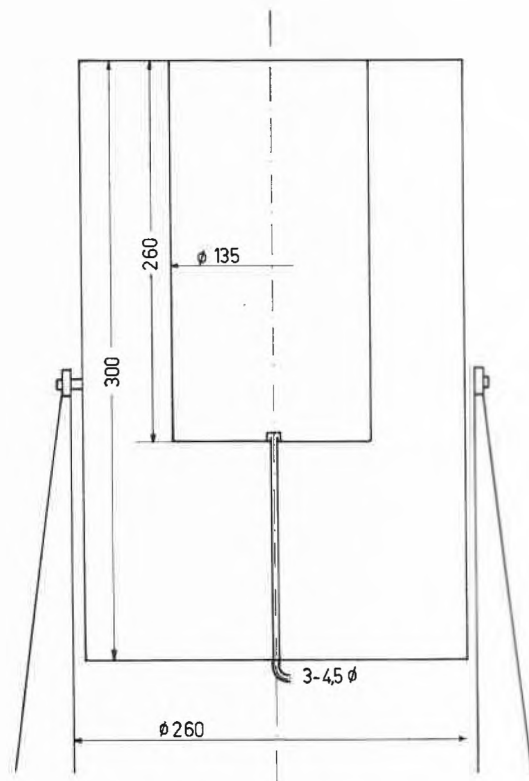


Abb. 3. Durchblase-Versuchsanordnung

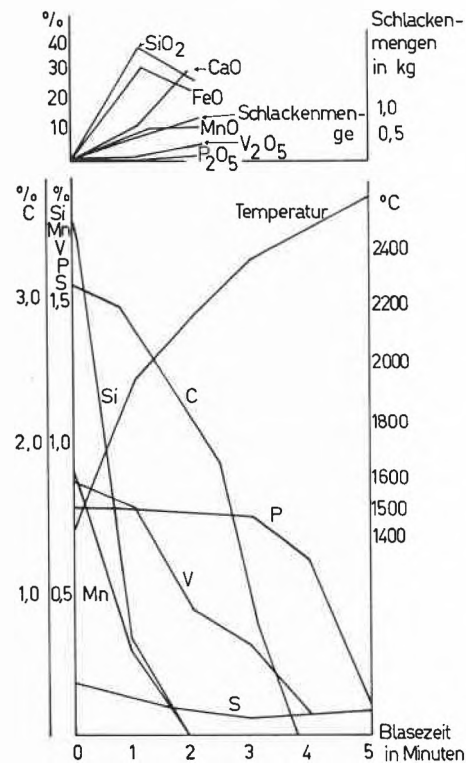


Abb. 4. Ablauf der vanadiumhaltigen Charge

- problemlose und sehr schnelle Oxydation der Legierungselemente (C, Si, P, S, V) des flüssigen Roheisens mit reinem Sauerstoff, d.h. Zufuhr großer Sauerstoffmengen und somit Abkürzung der Chargenzeit oder wesentliche Vergrößerung des Chargengewichtes; das Verblasen erfolgte praktisch ohne Auswurf⁵ und lieferte Schmelzen unter 0,1 % C;
- einwandfreies Einbringen des Sauerstoffs mit einer von oben senkrecht auf die Schmelze gerichteten Kupferdüse; Sauerstoff dringt in die Roheisenschmelze ein und wird praktisch aufgenommen, dabei kommt es infolge der CO-Bildung (Kohlenstoff-Oxydation) zu zusätzlicher Bewegung der Schmelze (Kochreaktion) und somit zur weiteren Beschleunigung des Vorganges, weil es dadurch zu einer inneren Vermischung zwischen Schlacke- und Metallschmelze kommt;
- sehr starke Temperaturzunahme der gefrischten Eisenschmelze, was die Zugabe von Kühlschrott (und somit Erhöhung des Ausbringens) bedingt^{5,8};
- festgestellte Oxydationsfolge der Legierungselemente zeigt, daß diese etwa der des Thomas-Verfahrens entspricht; dabei muß allerdings der Temperatur der Schmelze, die ohne Kühlschrott sehr hoch sein kann, und dadurch besonders der Veränderung der Reihenfolge der Oxydation der Legierungselemente (besonders des Kohlenstoffs) Rechnung getragen werden;
- die Untersuchung des Verhaltens einiger spezieller Legierungselemente zeigte, daß keine besonders umfangreiche Entschwefelung auftritt, daß Chrom (z.B. des Roheisens) besonders bei tiefen Temperaturen weitgehend oxydiert wird, und wie sich vanadiahaltiges Roheisen auf vanadinreiche Schlacke verarbeiten läßt.

Somit haben diese Versuche im Laboratoriumsumfange wichtige Merkmale des späteren Sauerstoff-Aufblase-Verfahrens festgestellt und dessen Arbeitsweise vorausbestimmt.

Der Verfasser war bis Ende 1943 als Assistent bei Professor R. Durrer im Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg tätig und betreute die hier beschriebenen Arbeiten.

Schrifttum

- 1 R. Durrer, H. Hellbrügge und H. R. Richter-Brohm, *Stahl Eisen* 85 (1965) 1751-4.
- 2 H. Weltzer, *Ein Jahr LD-Sauerstoff-Frischverfahren*, Linz (Donau) 1954.
- 3 M. Ibing und T. Schmid, *Untersuchung der Abbrandverhältnisse beim Einblasen von reinem Sauerstoff in flüssiges Roheisen*, 2. Hüttenmännische Arbeit, 4. 10. 1940, 25 S.
- 4 M. Ibing und T. Schmid, *Erweiterte Untersuchungen beim Einblasen von reinem Sauerstoff in flüssiges Roheisen*, 3. Hüttenmännische Arbeit, 28. 1. 1941, 15 S.
- 5 J. Bohun, *Untersuchung der Möglichkeit, flüssiges Roheisen mit reinem Sauerstoff zu frischen*, Diplomaufgabe, 4. 12. 1942, 30 S.
- 6 C. Evren, *Entschwefelung von Roheisen beim Frischen mit reinem Sauerstoff*, 2. Hüttenmännische Arbeit, 6. 1. 1943, 24 S.
- 7 M. Abbas, *Oxydation des Chroms im flüssigen Roheisen mit hochhaltigem Sauerstoff*, 2. Hüttenmännische Arbeit, 6. 9. 1943, 26 S.
- 8 B. Weiland, *Oxydation des Vanadins in der Roheisenschmelze mit hochhaltigem Sauerstoff auf basischem Futter*, Diplomaufgabe 6. 9. 1943, 63 S.

Borut Marinček

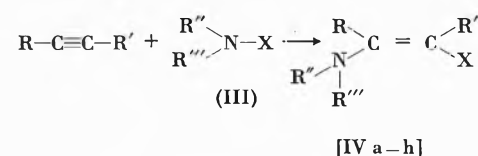
Institut für Metallurgie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich
CH-8006 Zürich

N-Haloamine and N-Haloimine Additions to Electron Poor Acetylenes*

Summary

The addition of N-haloamines and their "Iminologs", N-haloimines to electron poor acetylenes opens a simple way to the functionalisation of triple bonds.

Additions of amines to electron poor multiple bonds are well known¹ in contrast to additions of N-halo compounds which have been restricted to nonactivated acetylenes² or olefines². Normally, amine additions are of nucleophilic, whereas N-haloamine additions are of radical or radicalcation nature³. We have found now, that electron poor acetylenes add tertiary N-chloro- and bromoamines in methanol but not in benzene, which hints at a polar addition.



[I] R = H, R' = COOCH₃

[II] R = R' = COOCH₃

Thus methylpropiolate [I] produces stereospecifically adducts which result from cis-addition of N-halodialkylamines to the triple bond as evidenced by NMR comparison with known compounds⁴. With acetylene dicarboxylate [II] again only one geometric isomer is obtained (Table I). The question of competitive N-H or N-halo addition was raised by the reaction of N-bromo-*n*-butylamine to acetylene dicarboxylate. Although this bromoamine could be obtained only in mixture with unreacted *n*-butylamine, the mass spectrum

* Received October 14, 1975.

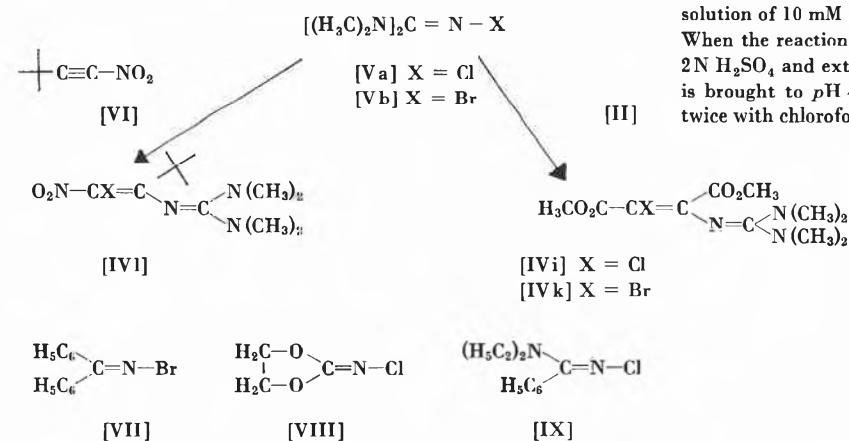
Table I. N-haloamine Addition to Electron-poor Acetylenes

Compound IV	R	R'	R''	R'''	X	Yield %	Reaction Conditions	M.p. (B. p.) °C/Torr
a	CH ₃ COO	CH ₃ COO	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	60	20°, 24 h	110°/0.02
b	CH ₃ COO	CH ₃ COO	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	Br	73	20°, 12 h	145°/0.03
c	CH ₃ COO	CH ₃ COO	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	Cl	85	20°, 48 h	140°/0.05
d	CH ₃ COO	CH ₃ COO	(C ₆ H ₅)CH	CH ₃	Cl	85	5°, 4 h	170°/0.05
e	H	CH ₃ COO	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	42	reflux, 8 h ^c	80°/0.02
f	H	CH ₃ COO	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	Cl	65	reflux, 8 h ^c	120°/0.03
g	H	CH ₃ COO	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	57	20°, 12 h	90°/0.03
h		CH ₃ COO	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	Br	65	20°, 12 h	dec. ^a
i	CH ₃ COO	CH ₃ COO		[(CH ₃) ₂ N] ₂ C=	Cl	35	reflux, 8 h ^a	104 to 106°
k	CH ₃ COO	CH ₃ COO		[(CH ₃) ₂ N] C=	Br	15	20°, 18 h ^b	98 to 100°
l	(CH ₃) ₃ C	NO ₂		[(CH) N] C=	Cl	37	20°, 8 h	45 to 48°

a Purified by chromatography (Silicagel/CHCl₃) b Recrystallised from n-hexane c Methanol

of the resulting mixture showed substantial amounts of the N-bromo-adduct.

As a part of our study of iminologous systems⁵, sym-tetramethyl-N-halo-guanidines [V]⁶, which can be considered as iminologs of N-halodimethylamines, did also react with II and even with tertbutylnitroacetylene VI⁷. On the other hand the less electron rich chloroimines [VII]⁸ and [VIII]⁹ and even N, N-diethyl-N-chloro-benzamidine [IX]¹⁰ gave no addition products.



(+ = tert. butyl)

Experimental

N-bromamines have been prepared by a modification of the method used for N-chloramines².

General procedure for addition of N-haloamines [Va to h]

10 mM of the freshly distilled N-haloamine² (Caution! bromamines explode at temperatures higher than 70°; handling under N₂ is important) are added to 10 mM of the acetylene dissolved in 10 ml of dry methanol. The solution is heated if necessary (Table I) and then methanol is evaporated, ether is added and the insoluble salts are filtered. Ether is evaporated and the residue is distilled under high vacuum, or purified by chromatography (Table I).

Sym-tetramethyl-N-chloro-guanidine⁸ Adducts [IVi, l]

A solution of 10 mM of [Va]⁶ in 5 ml dry methanol is added to a solution of 10 mM of the acetylenic compound in 5 ml dry methanol. When the reaction is finished (Table I) the solution is acidified with 2N H₂SO₄ and extracted twice with chloroform. The acidic solution is brought to pH ~ 12 with 6N NaOH in the cold and extracted twice with chloroform. The chloroform layer is dried and evaporated.

Preparation of the sym-tetramethyl-N-bromo-guanidine adduct [IVk]

To a solution of 10 mM of [II] in 20 ml dry ether, a solution of 10 mM sym-tetramethyl-N-bromoguanidine⁶ in dry ether is added at 0°. The solution is stirred at room temperature for 18 h, the precipitate is filtered and extracted with warm n-hexane.

The warm solution is filtered and partly evaporated. [IVk] crystallises on cooling (Table II).

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge support of this research by BASF, le Fonds National de la Recherche Scientifique Belge and Professor E. Dubois of the Université de Paris.

Table II. NMR and Mass Spectra of Compounds IV

Compound IV	¹ H-NMR (δ) (CDCl ₃)	MS
a	1.18 (t, 6 H); 3.35 (q, 4 H); 3.67 (s, 3 H); 3.80 (s, 3 H)	249 (M ⁺), 234, 219, 190
b	0.76 to 1.78 (m, 14 H); 3.30 (t, 4 H); 3.71 (s, 3 H); 3.80 (s, 3 H)	349 (M ⁺), 318, 306, 290
c	0.80 to 1.76 (m, 14 H); 3.39 (m, 4 H); 3.77 (s, 3 H); 3.94 (s, 3 H)	305 (M ⁺), 270, 262, 246
d	2.91 (s, 3 H); 3.78 (d, 6 H); 4.45 (s, 2 H); 7.36 (s, 5 H)	297 (M ⁺), 266, 262, 238
e	1.22 (t, 6 H); 3.42 (q, 4 H); 3.70 (s, 3 H); 7.49 (s, 1 H)	191 (M ⁺), 176, 156, 148
f	0.74 to 1.80 (m, 14 H); 3.32 (t, 4 H); 3.71 (s, 3 H); 7.48 (s, 1 H)	247 (M ⁺), 232, 216, 212
g	1.28 (t, 6 H); 3.50 (q, 4 H); 3.71 (s, 3 H); 7.77 (s, 1 H)	235 (M ⁺), 220, 204, 192
h	0.75 to 1.76 (m, 14 H); 3.38 (t, 4 H); 3.63 (s, 3 H); 7.72 (s, 1 H)	291 (M ⁺), 260, 248, 212
i	2.88 (s, 12 H); 3.72 (s, 3 H); 3.80 (s, 3 H)	291 (M ⁺), 260, 232, 200
k	2.92 (s, 12 H); 3.81 (d, 6 H)	335 (M ⁺), 304, 276, 256
l	1.42 (s, 9 H); 2.87 (s, 12 H)	276 (M ⁺), 187, 142, 131

Bibliography

- 1 E. Winterfeldt in *Chemistry of Acetylenes* (H. G. Viehe, Editor), Dekker, New York 1969, p. 267.
- 2 R. S. Neale, *Synthesis* 1971, 1. P. Kovacic, M. K. Lowery and K. W. Field, *Chem. Rev.* 66 (1970) 639.
- 3 O. E. Edwards, G. Bernath, J. Dixon, J. M. Paton and D. Vocelle, *Canad. J. Chem.* 52 (1974) 2123.
- 4 K. Hafner and N. Neuenschwander, *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; R. Gompper and G. Seybold, *Angew. Chem.* 80 (1968) 804.
- 5 H. G. Viehe, J. Baum, F. Tataruch and D. Scholz, following paper, p. 514.
- 6 A. J. Papa, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1426.
- 7 V. Jäger and H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 81 (1969) 259.
- 8 P. L. Pickard and T. L. Tolbert, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 4887.
- 9 L. Spialter and D. H. O'Brien, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 223.
- 10 T. Fulisawa, Y. Tamura and T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1964, 793.
- 11 Prepared in analogy to ref.⁶; white crystals M.p. 54 to 55,5°; b.p. 100°/0.05.

Dieter Scholz and H. G. Viehe

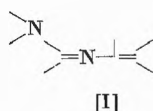
Université de Louvain
Laboratoire de Chimie Organique
place Louis-Pasteur, 1
B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

New Syntheses of Amino-Substituted 2-Azabutadienes *

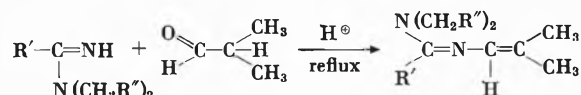
Summary

N,N-Disubstituted benzamidine and sym-tetramethylguanidine react with isobutyric aldehyde or acetylene dicarboxylate to give amino-substituted 2-azabutadienes. Tetramethylureadichloride condenses with suitable ketimines to produce similar compounds in high yields.

Enamines (2-azabutadienes) and their salts are polar dienes of high synthetic potential¹⁻⁴. Several new ways have been elaborated for the synthesis of the mono- or bis-dialkylaminoenamines [I].



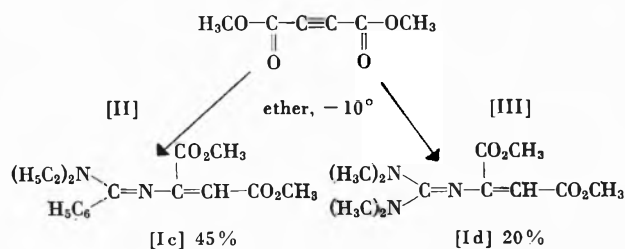
Thus either substituted amidines [II] or guanidines [III] react with isobutyric aldehyde to produce [I] in good yields.



[II] R' = C₆H₅; R'' = CH₃; 86% [Ia, b]

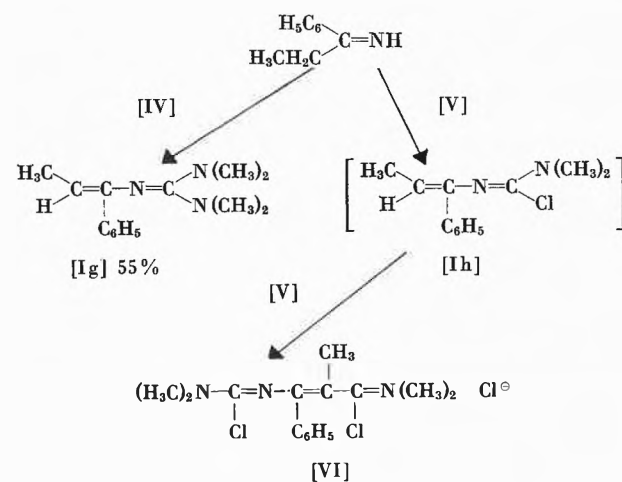
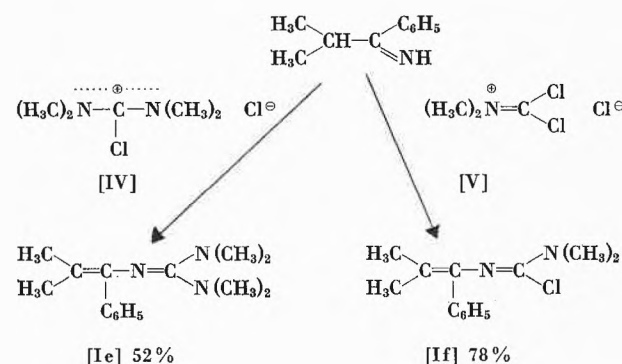
[III] R' = N(CH₃)₂; R'' = H; 62%

This reaction fails with aldehydes bearing only one or no α-substituent. In this case only aldol condensation products are obtained. In analogy to the preceding report on the addition of N-haloimines to electron poor acetylenes producing also derivatives of [I], now the imine [II] and guanidine [III] were added to dimethyl acetylene dicarboxylate.



* Received October 14, 1975.

The yields vary from fair to low which is caused by the fact that acetylene dicarboxylate is base-sensitive. Further, it was found that the reaction of ketimines with tetramethylurea dichloride leads also to [I]. An analogous condensation takes place with phosgeniminium chloride⁵ which forms [I] in a fast reaction.⁷



Phosgeniminium chloride being a stronger electrophile than [IV]⁶, reacts further with the intermediate enamine [Ih] to 1,5-dichloro-2-aza-pentamethinecyanine [VI]⁷.

The condensations of [V] with different imines will be published separately.

Experimental

General Procedure for preparation of [Ia,b]

0.1 Mole of imine is refluxed in an excess of isobutyraldehyde with a trace of *p*-toluolsulfonic acid until the separation of water stops. Then the excess of the aldehyde is evaporated and the residue is distilled in vacuum.

1-Diethylamino-4,4-dimethyl-1-phenyl-2-azabutadiene [Ia]

B.p.: 96°/0.02; yield: 86 %
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.12 (t, 6H); 1.50 (s, 3H); 1.92 (s, 3H); 3.32 (q, 4H); 5.98 (s, 1H); 7.00–7.46 (m, 5H).
 IR (film): 2970, 1570, 1420, 1096 cm⁻¹.

1,1-Bis-dimethylamino-4,4-dimethyl-2-azabutadiene [Ib]

B.p.: 102°/10; yield: 62 %
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.72 to 1.86 (m, 6H); 2.81 (s, 12H); 6.37 (m, 1H);
 IR (film): 2880, 1590, 1500, 1370, 1190, 1008 cm⁻¹.

General procedure for addition of imines [II], [III] to methyl acetylenedicarboxylate.

10 mmoles of imine are added to 20 mmoles of methyl acetylenedicarboxylate in 20 ml dry ether at -10°. The solution is first allowed to reach room temperature then it is acidified with 2N H₂SO₄ under cooling and the acidic solution is extracted with ether. The aqueous phase is made alkaline with 6N NaOH (pH ~12 to 14) and extracted with CH₂Cl₂. The organic layer is dried and evaporated.

1-diethylamino-3,4-bis-methoxycarbonyl-1-phenyl-2-azabutadiene [Ic]

Yield: 45 %; mp 114 to 115° (cyclohexane).
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.92 to 1.12 (m, 6H); 3.04 to 3.59 (m, 4H); 3.46 (s, 3H); 3.54 (s, 3H); 4.61 (s, 1H); 7.19 to 7.43 (m, 5H).
 IR (CHCl₃) 2950, 1740, 1700, 1580, 1040 cm⁻¹.

1,1-Bis-dimethylamino-3,4-bis-methoxycarbonyl-2-azabutadiene [Id]

Yield: 20 %, mp 58 to 61° (hexane), bp 150°/0.02.
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.83 (s, 12H); 3.71 (d, 6H); 5.84 (s, 1H).
 MS: M⁺ 257, 266, 198, 185, 166.
 IR (CHCl₃) 2940, 1730, 1695, 1530, 1395, 1020 cm⁻¹.

General procedure for the condensation of imines with [IV]

Equimolar amounts of tetramethylurea dichloride and imine are refluxed in dry CH₂Cl₂ with double excess of triethylamine for 4h. The reaction mixture is evaporated and the residue is treated with a saturated solution of KOH at 0°. Then the mixture is extracted several times with ether, the organic layer is dried, evaporated and the residue distilled under high vacuum.

1,1-Bis-dimethylamino-4,4-dimethyl-3-phenyl-2-azabutadiene [Ie]

Yield 52 %, b.p. 140°/0.03.
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.81 (s, 3H); 1.83 (s, 3H); 2.57 (s, 12H); 7.00 to 7.40 (m, 5H).
 MS: M⁺ 245, 244, 230, 201, 131.

1,1-Bis-dimethylamino-4-methyl-3-phenyl-2-azabutadiene [Ig]

Yield: 55 %, b.p. 130°/0.05.
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.70 (d, 3H); 2.64 (s, 12H); 5.29 (m, 1H); 7.00 to 7.50 (m, 5H);
 MS: M⁺ 231, 216, 202, 187, 117.

Bibliography

- 1 A. Demoulin, H. Gorissen, A. Hesbain-Frisque and L. Ghosez, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 4409.
- 2 E. Goffin, Dissertation, Louvain-la-Neuve 1974.
- 3 Z. Janousek, J. Collard and H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 84 (1972) 993; (*Internat. Ed.*) 11 (1972) 917.
- 4 T. van Vyve and H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 86 (1974) 45; (*Internat. Ed.*) 13 (1974) 79.
- 5 H. G. Viehe and Z. Janousek, *Angew. Chem.* 85 (1973) 837; (*Internat. Ed.*) 12 (1973) 806.
- 6 R. L. N. Harris, *Austr. J. Chem.* 27 (1974) 2635 and the references cited therein.
- 7 Th. van Vyve, Dissertation, Louvain-la-Neuve 1976.

J. Baum, D. Scholz, F. Tataruch and H. G. Viehe

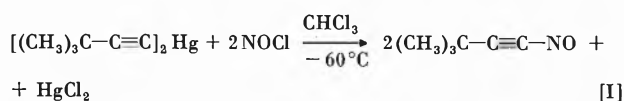
Université de Louvain
 Laboratoire de Chimie Organique
 place Louis-Pasteur, 1
 B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

Oxidation and Reduction of *tert*-Butylnitrosoacetylene^{1*}

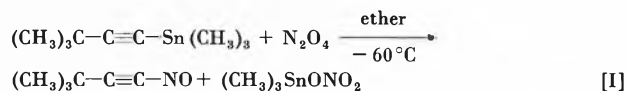
Summary

Tert-butylnitrosoacetylene [I] can be oxidized to the corresponding nitroacetylene [II] in spite of the low temperature rearrangement of [I] to the isomeric pivaloylcyanide [III]. [I] is reduced with triethylphosphite to an intermediate which reacts with tetramethylethylene formally as the cyanocarbene [VI] rather than as the ethynyl-nitrene [V].

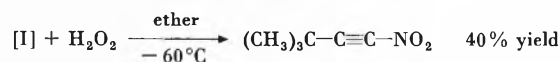
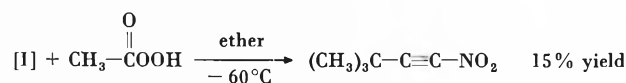
Tert-butylnitrosoacetylene [I] was detected earlier in the reaction of bis- (*tert*-butylethynyl) mercury with nitrosyl chloride at low temperature².



Analogously [I] is also obtained from the corresponding stannylacetylene and dinitrogen tetroxide.



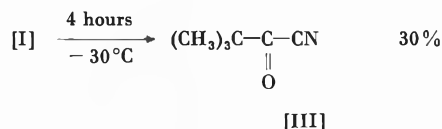
[I] is formed in at least 40 % yield based on further reactions³. Thus [I] is oxidized at -60°C by peracids or better by hydrogen peroxide to *tert*-butylnitroacetylene [II].



* Received October 14, 1975.

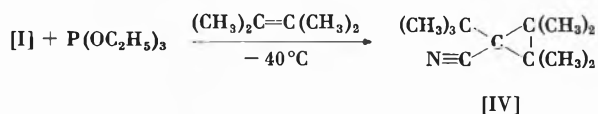
[II] was identified spectroscopically and by its ready cycloaddition to cyclopentadiene⁴.

The low temperature is necessary because [I] rearranges easily to pivaloyl cyanide² [III].

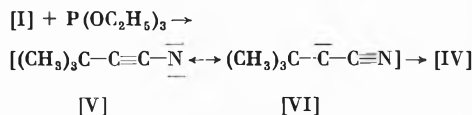


This rearrangement occurs together with other undefined reactions. Dimerisation to furoxanes was observed only with sterically less hindered nitroso-acetylenes like *n*-butyl or *i*-propyl derivatives². Attempts to trap [I] by condensation of the nitrosogroup with nitromethane or carbomethoxy-triphenylphosphorylene³ failed and led to derivatives of the acylyanide [III].

Reduction of [I] with triethylphosphite in the presence of tetramethylethylene produces adduct [IV]: [III] is inert under these conditions.



Thus [IV] is derived formally from cyanocarbene mesomers [VI] rather than from ethynyl nitrene mesomer [V].

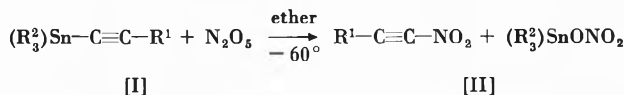


Synthesis of Nitroacetylenes by Electrophilic Substitution on Trialkylstannylacetylenes^{1*}

Summary

By electrophilic substitution, nitronium ion transforms trialkylstannylacetylenes into the corresponding nitroacetylenes. Two different routes are described.

Nitroacetylenes² are very reactive dienophiles, dipolarophiles and electrophiles³. Syntheses reported to date result from elimination reactions of β -iodo or β -chloroolefines³ and from the oxidation of the alkylnitrosoacetylenes⁴. It is reported now that trimethylstannylacetylenes [I] and nitronium ion also produce nitroacetylenes [II]. Thus in ether at -60° , dinitrogenpentoxide reacts with [I] to produce [II] in up to 40% yield.



* Received October 14, 1975.

This finding is in agreement with results reported for other ethynyl nitrenes obtained by different routes⁵.

Experimental

Tert-butyl nitrosoacetylene (I): Trimethylstannyl acetylene (2.24 g, 0.01 mole) in 20 cm³ cooled ether at -60°C is added rapidly to an ethereal (30 cm³) solution of dinitrogen tetroxide (0.92 g, 0.01 mole). During the addition efficient stirring is required to have the solution as homogenous as possible. Simultaneously the solution turns green and a white solid precipitates. U. V. and I. R. data of [I] in ether confirm previous reports².

Reaction of (I) with hydrogen peroxide: 0.03 m of 40% H₂O₂ are added to a vigorously stirred solution of 0.01 m of [I] in 50 cm³ ether at -60° . After one hour at -60° the color changes from green to orange and the mixture is filtered at -40° . The solution is dried over sodium sulfate and evaporated. Kugelrohr distillation affords [II] in up to 40% yield³.

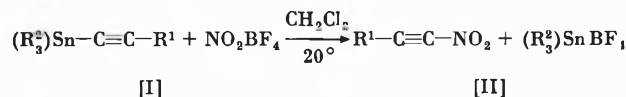
Bibliography

- 1 Nitroacetylenes Part 7; Part 6, H. G. Viehe and R. Verbruggen, *Chimia* 29 (1975) 352.
- 2 E. Robson and J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.* 1968, 321.
- 3 J. C. Motte, Dissertation, Louvain-la-Neuve 1974, Belgium.
- 4 V. Jäger and H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 81 (1969) 257; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 8 (1969), 273; b) *Angew. Chem.* 82 (1970), 836; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 9 (1970) 795.
- 5 a) J. H. Boyer, W. E. Krueger and G. J. Micol, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 5504; b) J. H. Boyer and R. Selvarajan, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 6122.

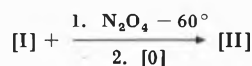
Jean-Claude Motte and H. G. Viehe

Université de Louvain
Laboratoire de Chimie Organique
place Louis-Pasteur, 1
B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

With nitronium tetrafluoroborate, at -20° in dichloromethane, even 70% yield are obtained.



Similar to the above reaction with unstable dinitrogen pentoxide, the reaction of commercial dinitrogen tetroxide with [I] at -60° in ether leads to the already known nitrosoacetylenes. These at -60° form the corresponding nitroacetylenes on treatment with organic peroxides, or better, with hydrogen peroxide⁴.



The yields of the three methods are compared in the following table.

(R ²) ₃ Sn—C≡C—R ¹ [I]		R ¹ —C≡C—NO ₂ [II]			
R ¹	R ²	N ₂ O ₅	NO ₂ BF ₄	from nitroso-acetylene	
a	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	40 %	70 %	40 %
b	(CH ₃) ₃ C	<i>n</i> -C ₄ H ₉	35 %	40 %	30 %
c	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	30 %	50 %	20 % (G. C.)
d	(CH ₃) ₂ CH	<i>n</i> -C ₄ H ₉	—	10 % (G. C.)	—
e	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	10 % (G. C.)	—	—

Experimental: Attention because of potential explosives!

Nitration of Ia with dinitrogenpentoxide

An ethereal solution cooled to -60° (10 cm³) of [Ia] (2.24 g, 0.01 mole) is added rapidly to an ethereal solution (40 cm³) of dinitrogenpentoxide (1.08 g, 0.01 mole). The initial colorless solution turns deep yellow.

After 15 min. the mixture is allowed to attain room temperature. Evaporation and Kugelrohr distillation of the residual oil affords IIa (0.5 g, 40 %).

Nitration of Ia with nitronium tetrafluoroborate

A solution of [Ia] (2.24 g, 0.01 mole) in 10 cm³ dichloromethane is added slowly with vigorous stirring to a

nitronium tetrafluoroborate suspension in dichloromethane (40 cm³) cooled at 0° . After the addition is complete, the ice-bath is removed and the solution stirred until the suspension has reacted (2 hours). The mixture is evaporated and the residual yellow oil is distilled under reduced pressure (Kugelrohr) affording IIa (0.88 g, 70 %).

Bibliography

- 1 Nitroacetylenes, Part 8. Part 7 preceding. Heterosubstituted Acetylenes, Part 33; Part 32, C. Derycke, V. Jäger, J. P. Putzeys, M. Van Meerssche and H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 85 (1973) 447.
- 2 a) V. Jäger and H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 81 (1969) 257; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 8 (1969) 273. b) *Angew. Chem.* 82 (1970) 836; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 9 (1970) 795.
- 3 V. Jäger, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1970, Germany.
- 4 a) J. C. Motte and H. G. Viehe, Preceding. b) J. C. Motte, Dissertation, Louvain-la-Neuve 1974, Belgium.

Volker Jäger, Jean-Claude Motte
and H. G. Viehe

Université de Louvain
Laboratoire de Chimie Organique
place Louis-Pasteur, 1
B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

Layer Structured Manganese Oxide Hydroxides. IV: The Buserite Group; Structure Stabilization by Transition Elements *

Summary

As colloidal manganese oxide hydroxides in natural waters occur in an infinity of finely divided varieties of an apparently limited number of (unknown) phases, an attempt has been made to prepare standard samples of the so-called "10 Å phase" which we propose to call buserite. As evidenced by X-ray powder patterns, bivalent metal ions may become incorporated into the lattice of buserite. While Na⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺-buserite become unstable in slightly acid suspensions and dehydrate at low vapour pressure, transition metal ions which are more tightly built into the structure of buserite stabilize this structure. Fe³⁺ cannot be incorporated into the lattice, presumably due to its insolubility characteristics.

Introduction

There is great interest in the "sorption" of transition metal ions on manganese oxide hydroxides¹; this is treated by most authors as an ion exchange or surface complex formation reaction.

We shall demonstrate in this paper that suitable transition metal cations—subsequent to their adsorption onto the oxide hydroxide surface—may become built into the lattice of manganese oxide hydroxides of a particular lattice type, thereby stabilizing this structure. Our

experiments were carried out with buserite*, a material originally called "10 Å Manganite" by Feitknecht et al.² Our evidence is based on studying the effects of transition metal ions on X-ray diffraction, on dehydration, thermal stability and H⁺ ion induced decomposition reactions.

Experimental

Na-buserite was prepared by rapid oxidation of an aqueous Mn(OH)₂ suspension: 250 ml of a 5.2 M NaOH are added to 200 ml 0.5 M Mn(NO₃)₂. O₂ is then passed through the suspension (in a narrow 1 litre cylinder), using a glass frit G-1 (flow at least 2.5 L. min⁻¹). It is essential that full saturation with O₂ is attained immediately. After 4 to 5 hours the black precipitate is collected and washed thoroughly; it must not be dried. Na-buserite is stable for many years if kept under water.

Cu-, Zn-, Ni-, Co-, Ca-, and Mg-buserite were prepared by transferring thoroughly washed Na-buserite into 0.1 M solutions of the respective metal nitrate. After standing for 1 day, the solid phase is separated and washed until the supernatant is free of NO₃⁻ (diphenylamine test); then it is formed into a sphere of 1 to 2 cm diameter and dried—without using any desiccant—at room temperature in air (usual H₂O vapour pressure) until weight constance.

* In remembrance of the late W. Buser, who found this compound in marine manganese nodules³. The initial designation "manganite" must be reserved for the mineral γ -MnOOH.

* Received November 10, 1975.

(Drying at higher temperature⁴ or at lower vapour pressure or even in finely divided form in a differential pressure filter decomposes the Me-buserite.)

Analytical methods. X-ray diffraction, electron diffraction, electron microscopy, and the method for determining the oxidation degree O/Mn have been described before^{5,6}. Mn, Co, Cu, Ni, and Zn were determined by AAS. A Mettler thermoanalyzer TA1 with a Pt crucible T-DT-3 was used at 1 atm. N₂ pressure and 4 L.h⁻¹ gas flow. The sample weight was of the order of 10 to 15 mg and the heating rate was 4 or 8 °C. min⁻¹. The total water (H₂O and OH⁻) was determined in a Bell & Howell Moisture Analyzer 26-321-MA, by integration of the electrolysis current in a P₂O₅ coated cell which collects the H₂O produced by thermal decomposition.

Ion exchange with H⁺ ions. In order to get an impression as to how fast Me²⁺ ions exchange against H⁺, about 2 mmoles of each Me-buserite [calculated as Mn from the initially used Mn(NO₃)₂ solution and assuming a preparative yield of 100%] were added to 50 ml 0.05 M HNO₃. pH was followed as a function of time. With the help of an automatic titrator a few exchange experiments were carried out at constant pH.

Results

Me-buserites, prepared by exposing Na-buserite to solutions of Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ (table 2), give for each type specific X-ray powder patterns which are distinctly different from that of Na-buserite (Fig. 1). Each of these Me-buserites, hence, represents a defined phase; these phases may be considered end members of a large number of possible varieties. The 10 Å layer separation and the almost hexagonal symmetry in the platelet zone are common to all types. Some superstructure reflections indicate a distortion as in the case of synthetic Na-birnessite⁶. In terms of pseudo-hexagonal symmetry the unit cells (as far as determined) are very similar to each other (Table 1).

Table 1

	Co	Cu	Ni	Zn
a ₀ (Å)	2,88	2,85	2,88	2,88
c ₀ (Å)	9,67	9,62	9,67	9,72

The lattice contraction in Cu-buserite is significant.

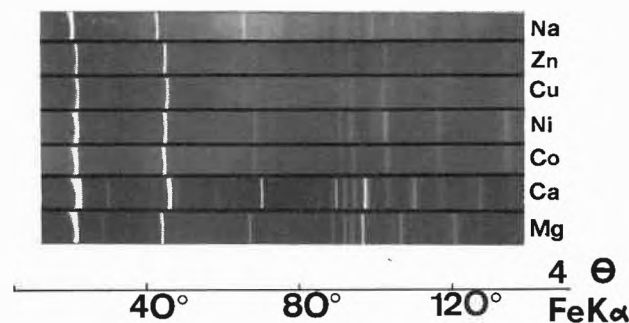


Fig. 1. X-ray powder patterns of seven varieties of Me-buserite (Guinier-de Wolff camera, FeK_α radiation). Mind the distinctive lattice contraction in Cu-buserite

The drying behaviour is given for a representative set of samples in Fig. 2. Independent from investigator, season, building, and laboratory each sample loses weight at a linear rate (the slope and the intercept depending on the particular batch) until weight constance is attained within 1 day. This state of the various samples has been reproducible and we define it as "air dried sample" to be used for analysis. All along this procedure samples were X-rayed daily.

The thermogravimetric curves and its first derivatives (Differential Thermal Gravimetry; DTG) shown in Fig. 3 for Cu- and Zn-buserite, indicate that the weight loss from Me-buserite to the respective Me-birnessite overlaps with the subsequent dehydration of Me-birnessite; no plateau is attained. The Differential Thermal Analysis curve (DTA) confirms this.

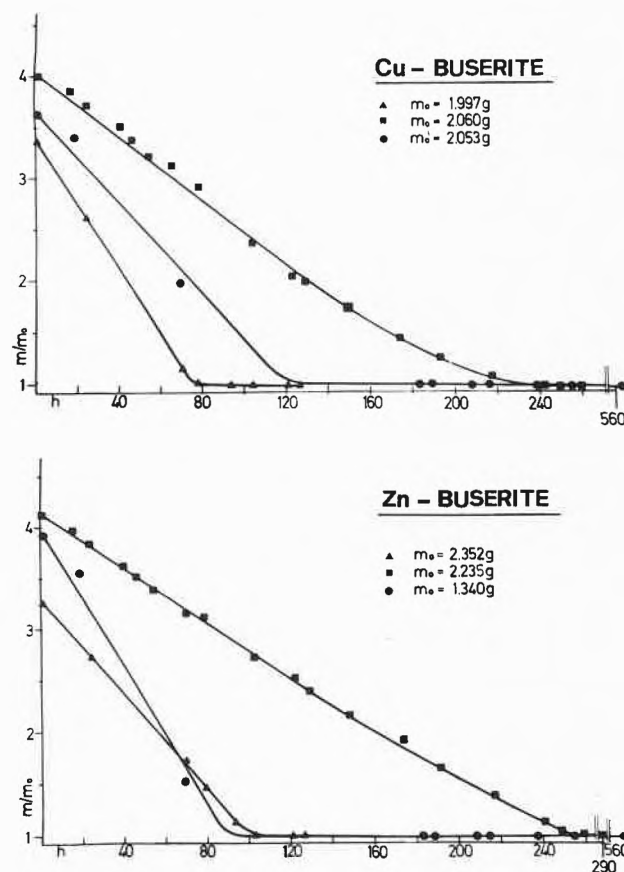


Fig. 2. Drying behaviour of two buserite varieties (three batches of each) in room air and room temperature, as a function of time

Analytical results are shown in Table 2.

Table 2

Me incorporated:	Mg	Ca	Zn	Co	Cu	Ni
Total Mn (%)	—	47,0	47,6	43,0	46,2	46,6
Oxidation degree O/Mn	—	1,79	1,88	1,88	1,89	1,88
Total Me (%)	2,77	4,88	7,83	8,54	11,77	8,77
Total H ₂ O (%)	23,7	23,6	16,3	16,9	14,3	17,7

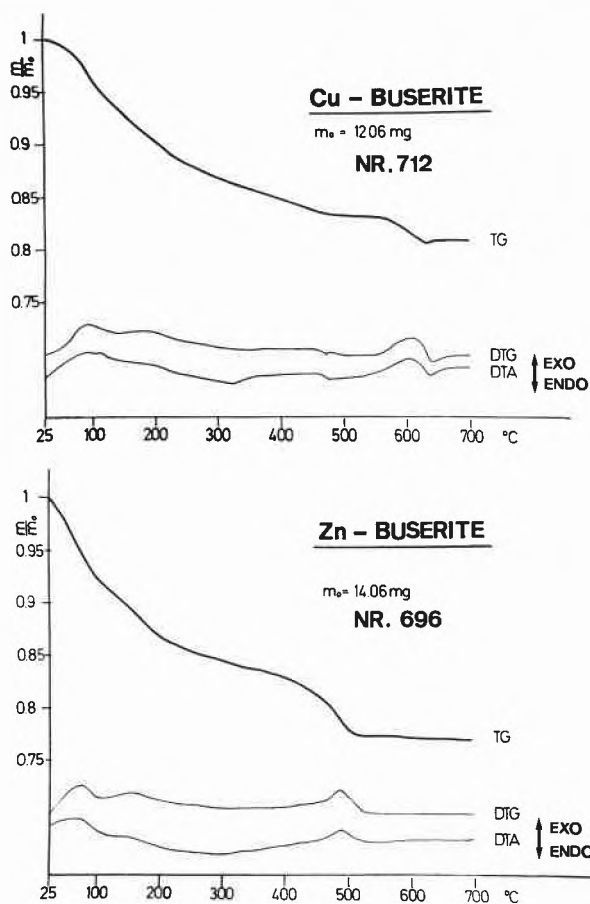


Fig. 3. Thermoanalysis curves for two varieties of Me-buserite. TG = Thermogravimetric trace; DTG = First derivative of TG; DTA = Differential Thermal Analysis; EXO = Direction of exothermal peaks; ENDO = Direction of endothermal peaks

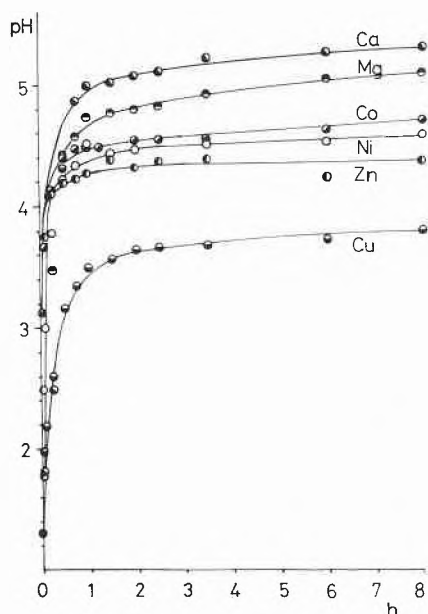


Fig. 4. pH change in a acid suspension of various Me-buserites. Cu-buserite is the most stable variety. Ca^{2+} is released (and H^+ ions are consumed in exchange) much faster than Cu^{2+}

Na-buserite could not be dried without decomposition. The Me contents listed are saturation values and it may be assumed that the members of the buserite group are stable also with lower Me contents.

Na-buserite, very significantly, can only undergo ion exchange with H^+ ions within a narrow, near neutral pH range without desintegrating. Already at pH 6.2, as a consequence of the partial leaching of Na^+ , the lattice collapses from the 10 Å separation to the 7 Å separation, eventually forming Mn-birnessite $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Below pH 6, $\gamma\text{-MnO}_2$ prisms nucleate as demonstrated previously for leaching of Na-birnessite in acid media⁶. Ca-buserite, if introduced into 0.05 M HNO_3 , disappears entirely on account of a new phase presenting bipyramids. This is under way within hours while transition metal stabilized buserites are, in term of X-rays, still intact (Fig. 4). The electron micrograph of an intermediate stage with Ca-buserite (platelet shaped) and the new bipyramids is depicted in Fig. 5. The X-ray pattern of the new phase is of the hausmannite type.

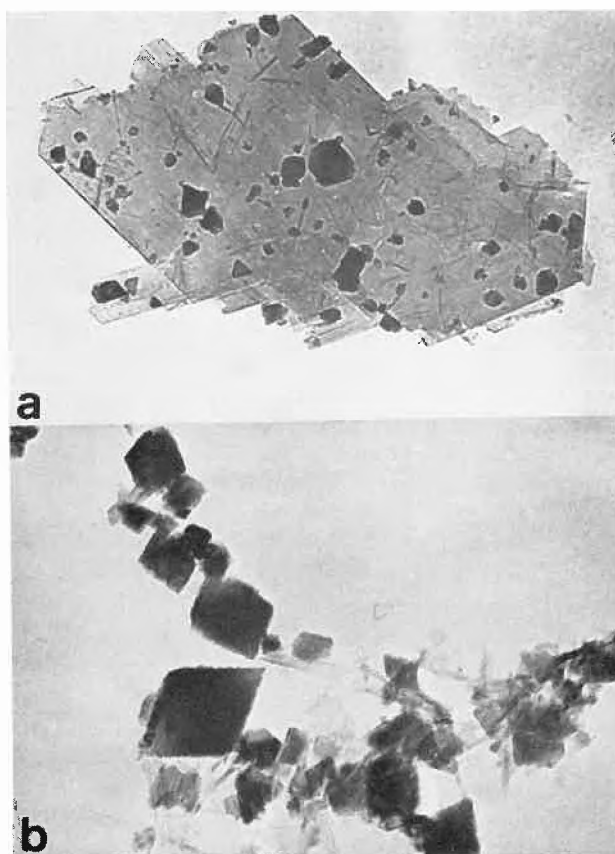


Fig. 5. Ca-buserite, partly decomposed, from experiment shown in Fig. 4. The initial platelets (a) disappear on account of a new phase in the habit of bipyramids (b) with hausmannite-type lattice. (a) = 42 000 ×, (b) = 82 000 ×

As Fig. 4 illustrates, the transition metal ions investigated appear to be more tightly built into the lattice than Ca; these latter ions are released faster and more complete upon acidification.

Conclusions

Among the transition metals, Fe ions cannot enter the busserite lattice, because Fe^{2+} would be oxidized by Mn^{4+} to insoluble Fe^{3+} to form "amorphous" $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The busserite lattice, although its structure remains unknown, may be interpreted in terms of Feitknecht et al.¹ and is stable under given conditions provided transition metal ions are built into the structure. Na^+ , Ca^{2+} etc. may also be forced into the lattice but are released under nucleation of a hausmannite type phase or of $\gamma\text{-MnO}_2$ already at pH slightly below 7. It thus appears plausible that busserite varieties can only form in the presence of suitable transition metal ions which then are incorporated selectively. This is what Buser et al.² had already pointed out qualitatively. A full account on this subject will be submitted elsewhere.

Acknowledgments

Authors are grateful to Dieter Diem (Zürich) for equilibration experiments, to Chantal Coullery (Berne) for preparations and analyses, to Emma Ettinger (Berne) for electron microscopy and other assistance, and to the Swiss National Foundation for the Promotion of Scientific Work for financial support.

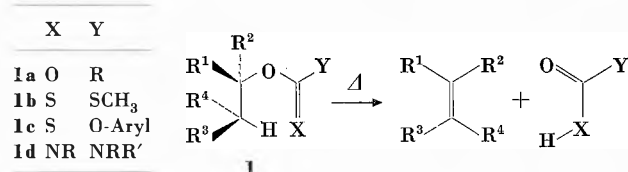
Olefinbildende Elimination von Wasser aus Alkoholen mit Carbodiimidium-Verbindungen*

Summary

N-Methyl- N,N'-dicyclohexylcarbodiimidium-tetrafluoroborate **2a** and the corresponding fluorosulfonate **2b** are formed by alkylation of DCC. Both compounds crystallise as their DCC-adducts. **2a** and **2b** dehydrate alcohols on boiling in dioxane, toluene or heptane or by pyrolysis at 100 to 150°. From the configuration of the olefins which are formed from *threo*-1,2-diphenyl propanol and from *threo*- and *erythro*-3-deutero-2-butanol it is deduced, that *syn*-elimination is preferred over *anti*-elimination by a factor of 1,7.

Einleitung

Unter den olefinbildenden Eliminationen von Wasser aus Alkoholen sind für den Synthetiker stereospezifisch verlaufende Reaktionen von besonderem Interesse. Es sind dies vor allem die pyrolytischen *syn*-Eliminationen¹ von Estern **1a** bei 300 bis 600°, von S-Methyl-Xanthaten² **1b** bei 120 bis 250° (Tschugajew-Reaktionen) und von O-Aryl-thiocarbonaten³ **1c** bei 120 bis 200°. Aus der Literatur¹ geht hervor, daß die für die Elimination erforderliche Pyrolyse-Temperatur sinkt, wenn bei Variation von X der Bindungsenergiegewinn beim



* Eingegangen am 21. November 1975.

Literature

- 1 J. W. Murray, *Geochim. Cosmochim. Acta* 39 (1975) 505. See here for further references.
- 2 W. Marti, PhD Thesis, Berne 1944; W. Feitknecht and W. Marti, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 129, 149.
- 3 A. Grütter and W. Buser, *Chimia* 11 (1952) 132; W. Buser and A. Grütter, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 36 (1956) 49.
- 4 R. M. McKenzie, *Min. Mag.* 38 (1971) 493.
- 5 R. Giovanoli and P. Bürki, *Chimia* 29 (1975) 266.
- 6 R. Giovanoli, E. Stähli and W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 209, 453; R. Giovanoli, W. Feitknecht and F. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1112; R. Giovanoli and E. Stähli, *Chimia* 24 (1970) 49.
- 7 W. Feitknecht, R. Giovanoli, W. Michaelis and M. Müller, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2847.

Rudolf Giovanoli, Peter Bürki and Marco Giuffredi

Laboratory of Electron Microscopy, Institute of Inorganic Chemistry, University of Berne, 3 Freiestrasse, P.O. B. 140, CH-3000 Berne 9, Switzerland

and Werner Stumm

Federal Institute of Technology (ETH-Z), EAWAG Überlandstrasse, CH-8600 Dübendorf ZH, Switzerland

Übergang von $\text{O}-\text{C}=\text{X}$ in $\text{O}=\text{C}-\text{X}$ ansteigt oder wenn bei Variation von Y die Brønsted-Basizität von X in $-\text{O}-\text{C}=\text{X}$ erhöht wird.

Für den Praktiker ist die Senkung der Pyrolysetemperatur wohl erstrebenswert; ebenso wichtig ist ihm aber auch eine einfache Synthese des Esterderivats **1** aus dem Alkohol. Wir untersuchten deshalb Synthese und pyrolytischen Zerfall von Isoharnstoff-Derivaten **1d***. Diese lassen sich durch Cu-II-katalysierte⁶ Addition von Al-

* Ein nur auf der Differenz der Summen von mittleren Bindungsenergien⁴ beruhender Vergleich der Reaktionsenthalpien der Pyrolyse von Esterderivaten **1** läßt erwarten, daß die Xanthat- bzw. Thiocarbonatpyrolyse ($\text{X} = \text{S}$) um etwa 8 kcal/Mol exothermer, die Iminoester- bzw. Isoharnstoffpyrolyse ($\text{X} = \text{NR}$) jedoch um etwa 5 kcal/mol weniger exotherm als die Esterpyrolyse ($\text{X} = \text{O}$) sein sollte. Ein Vergleich der relevanten Basizität der intramolekularen Base $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ oder N ist schwierig, da in der zyklischen *syn*-Elimination möglicherweise nicht ein unbesetztes Elektronenpaar von X, sondern die π -Elektronen der $\text{C} = \text{X}$ -Bindung in die Reaktion einbezogen sind. Mit guten Gründen kann jedoch angenommen werden, daß die relevante Basizität im Falle von $\text{X} = \text{N}$ größer sein dürfte.

Das unseres Wissens erste und einzige Beispiel der olefinbildenden Dehydratisierung von Alkoholen mit Carbodiimidien wurde von Corey und Mitarbeitern⁵ beschrieben. Es handelt sich um den speziellen Fall der Wasserabspaltung aus einem β -Hydroxy-keton mit DCC in Gegenwart von Cu-II-Chlorid in Äther.

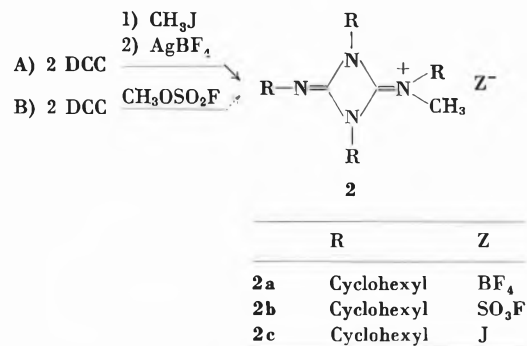
kohlen an Carbodiimide oder – noch einfacher und rascher – durch Addition an N,N,N'-Trialkylcarbodiimidium-Verbindungen^{7,8} darstellen.

Synthese von Eliminierungs-Reagentien

N,N,N'-Trialkyl-carbodiimidium-Verbindungen werden durch Alkylierung von N,N'-Dialkyl-carbodiimiden gebildet. Als Alkylierungsmittel wurden Dimethylsulfat⁹, Trialkyloxonium-tetrafluorborate¹⁰ und Alkylhalogenide⁷ eingesetzt. Sind die Alkylgruppen im Carbodiimid nicht extrem raumbeanspruchend, wie etwa im Di-tert.butyl-carbodiimid¹⁰, so bilden sich in der Regel nicht die «freien» Trialkyl-carbodiimidium-Salze, sondern deren Carbodiimid-Addukte **2** (Diazetidinium-Salze). Diese verhalten sich bei Umsetzungen mit Alkoholen wie 1:1-Gemische der Addenden.

Sind Carbodiimidium- bzw. Diazetidinium-Salze **2** als Eliminierungsreagentien vorgesehen, so muß das Anion Z⁻ möglichst stabil und von geringer Nucleophilie sein. Eine einfache Synthese soll zudem von leicht erhältlichen Edukten ausgehen. Als Carbodiimid-Komponente kommt deshalb praktisch nur Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Frage.

Es bieten sich somit zwei einfache Syntheseverfahren an:



A) Methylierung von DCC mit Methyljodid⁷ und anschließend Austausch des Anions J⁻ gegen BF₄⁻ mit Silberfluoroborat in CH₂Cl₂. Nach Kristallisation aus Benzol-Hexan wird **2a** (Smp. 140 bis 145°) in 68% erhalten.

B) Direkte Methylierung von DCC mit Methylfluorsulfonat in CH₂Cl₂ bei 0 bis 25°, 1 Std. und Kristallisation aus Benzol, wobei **2b** (Smp. 135 bis 140°) in 65% erhalten wird.

Sowohl **2a** wie **2b** sind kristallin und in verschlossenen Gefäßen beliebig lange haltbar.

Anwendung der Carbodiimidium-Salze als Eliminationsreagentien

Carbodiimidium-Salze der Struktur **2a** und **2b** reagieren mit Alkoholen bei 30 bis 40° unter Bildung von Isoharstoff-Derivaten und DCC. Wird die Temperatur weiter auf 100° und mehr gesteigert, so tritt Elimination zum Olefin ein. Für die praktische Durchführung der Dehydratisierung von Alkoholen stehen zwei Verfahren offen.

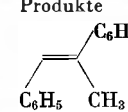
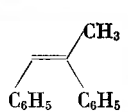
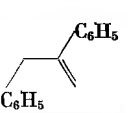
A) Ein äquimolares Gemisch des Alkohols und **2a** bzw. **2b** wird langsam auf 100° und darüber erwärmt und das Olefin (allenfalls im Vakuum) abdestilliert. Das Olefin kann durch DCC verunreinigt sein.

B) Ein äquimolares Gemisch des Alkohols und **2a** bzw. **2b** wird in einem Lösungsmittel vom Sdp. etwa 100° (Dioxan, Toluol, Heptan) am Rückfluß während etwa 10 bis 20 Std. gekocht, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an wenig Silicagel chromatographiert.

Gemäß Verfahren B wurde zum Beispiel aus 5α-Cholestan-3β-ol und dem Reagenz **2b** (16 Std. Rückfluß in Dioxan) 5α-Cholest-2-en in 97% Ausbeute gebildet.

Untersuchungen zur Stereochemie der Elimination wurden an offenkettigen Alkoholen durchgeführt. Die folgende Tabelle orientiert über die Resultate vergleichender Dehydratisierungen von *threo*-1,2-Diphenylpropanol¹² mit:

- Reagens **2a**, 16 Std., 100° in Dioxan (Ausbeute an Olefinen 78%).
- Chlorthionameisensäure-4-methylphenyl-ester nach Gerlach³.
- Über das Methylxanthat¹².

Verfahren	Reaktions-temperatur	Produkte		
				
a	100°	29%	53%	18%
b	100–200°	17%	83%	Spuren
c ¹²	145–195°		65% ^{c)}	

Es ist auffallend, daß die Dehydratisierung von *threo*-1,2-Diphenylpropanol mit **2a** als Hauptprodukt das thermodynamisch instabilere¹³ *cis*-α-Methylstilben, also das Produkt einer *syn*-Elimination, liefert.

Weitere Studien zur Stereochemie der Dehydratisierung wurden an *threo*- und *erythro*-3-Deuterio-2-butanol¹⁴ durchgeführt. Die Elimination erfolgte mit **2a** in Dioxan bei 90 bis 100°. Die praktisch quantitativ gebildeten Butene wurden gaschromatographisch getrennt¹⁵.

Olefin	aus <i>erythro</i> -Alkohol	aus <i>threo</i> -Alkohol
1-Buten	20%	20%
<i>trans</i> -2-Buten	47%	43%
<i>cis</i> -2-Buten	33%	37%

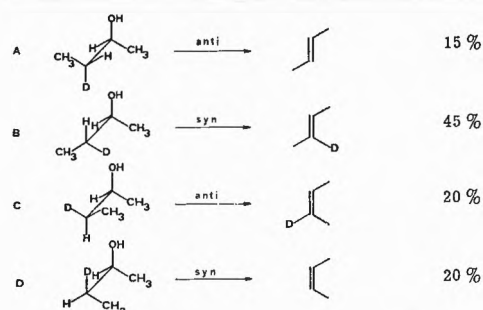
Die reinen *cis*- bzw. *trans*-Butene wurden anschließend massenspektroskopisch auf ihren Gehalt an Deuterium untersucht.

In der folgenden Tabelle ist die Produktverteilung der deuterierten bzw. nichtdeuterierten *cis*- und *trans*-2-Butene mit den korrespondierenden Konformationen der Edukte korreliert.

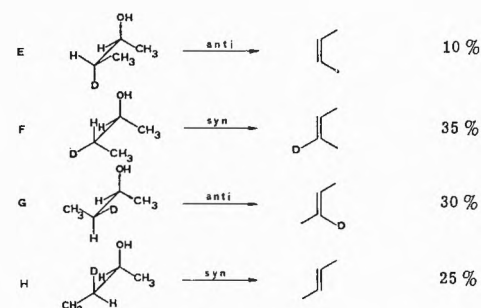
Die Produktverteilung erlaubt folgende Schlüsse:

a) Aus dem Vergleich der Ausbeuten an strukturell gleichen Olefinen bei der Eliminierung von Wasser aus dem *erythro*- und *threo*-Alkohol (paarweiser Vergleich von A und H, B und G, C und F, D und E) geht hervor, daß die *syn*-Eliminierung gegenüber der *anti*-Eliminierung im Mittel um den Faktor 1,7 bevorzugt ist.

Elimination von Wasser
aus *erythro*-3-Deuterio-2-butanol



Elimination von Wasser
aus *threo*-3-Deuterio-2-butanol



^a Bezogen auf die Summe der 2-Butene = 100 %.

b) Aus dem Vergleich der Ausbeuten von deuteriertem und nichtdeuteriertem Olefin gleicher Konfiguration und gleicher Bildungsweise (*syn* bzw. *anti*) (paarweiser Vergleich von A und G, B und H, C und E, D und F) geht hervor, daß der Isotopeneffekt im Mittel 2,0 beträgt.

Die Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt 2.0410.73, unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 C. H. De Puy und R. W. King, *Chem. Rev.* 60 (1960) 431.
- 2 H. R. Nace, *Org. Reactions* 12 (1962) 57.
- 3 H. Gerlach, T. T. Huong und W. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1972) 1215; W. Müller, Diss. ETH Nr. 4807 (1972).
- 4 J. D. Cox und A. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London/New York 1970, S. 525 ff.
- 5 E. J. Corey, N. H. Anderson, R. M. Carlson, J. Paust, E. Vedejs, I. Vlattas und R. E. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 3245.
- 6 E. Schmidt und F. Moosmüller, *Liebigs Ann. Chem.* 597 (1956) 235.
- 7 R. Scheffold und E. Saladin, *Angew. Chem.* 84 (1972) 158.
- 8 E. E. von Tاملen und R. C. Schnur, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 464.
- 9 K. Hartke und F. Roßbach, *Angew. Chem.* 80 (1968) 83; K. Hartke und H. Radau, *Arch. Pharmaz.* 305 (1972) 654.
- 10 K. Hartke, F. Roßbach und M. Radau, *Liebigs Ann. Chem.* 762 (1972) 167.
- 11 E. Saladin, Diss. Nr. 693 Universität Freiburg (Schweiz), 1974; U. Mareis, Diss. Universität Bern, 1975.
- 12 D. J. Cram und F. A. Elhafez, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5828.
- 13 D. J. Cram, F. D. Greene und C. H. De Puy, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 790.
- 14 P. S. Skell, R. G. Allen und G. K. Helmkamp, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 410.
- 15 S. M. Csicsery und H. Pines, *J. Chromatogr.* 9 (1962) 34.

R. Scheffold und U. Mareis

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9 a, CH-3000 Bern 9

Vortragsreferate

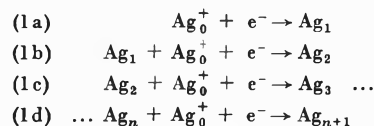
Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

10. Juli 1975

E. Moisar (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen)

Neue Vorstellungen über den Aufbau des latenten Bildes in Silberhalogenid-Systemen*

Alle gegenwärtigen Vorstellungen über den photographischen Elementarprozeß gehen von einem schrittweisen Aufbau der Silberkeime des latenten Bildes bei der Belichtung der Silberhalogenid-Mikrokristalle photographischer Materialien aus. Die Silberkeime wachsen danach entsprechend dem Schema



durch Einfang von Photoelektronen (e^-) und Zwischengitter-Silberionen (Ag_0^+). Sobald der Ag-Keim eine Mindestgröße von etwa 4 oder 5 Ag-Atomen erreicht hat, stellt er einen sogenannten «Latentbildkeim» (LBK) dar, der den belichteten Silberhalogenidkristall entwickelbar macht.

Gemäß diesem Schema ist jeder Ag-Keim – unabhängig von seiner Größe – eine Falle für Photoelektronen. Man kann dann annehmen, daß kleinere Keime mit $1 < n < 4$, die bereits im Kristall vorhanden sein mögen, als Vorstufe der LBK wirken. Solch ein Kristall sollte dann weniger als 4 oder 5 Photoelektronen benötigen, um einen LBK auszubilden – der Kristall sollte mithin empfindlicher sein als einer, der diese «Subkeime» nicht enthält.

* Gemeinsam mit F. Granzer, D. Dautrich und E. Palm, Institut für angewandte Physik, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main.

Man beobachtet in der Tat eine Empfindlichkeitserhöhung, wenn man Subkeime durch schwache Vorbelichtung¹ oder durch vorsichtige Reduktion^{2,3,4} erzeugt. Damit wird zwar gezeigt, daß das oben skizzierte Schema eines schrittweisen Aufbaues der Silberkeime zutreffen kann; bewiesen wird es jedoch nicht. Ein direkter Beweis wäre der experimentelle Nachweis, daß sich nach Belichtung die LBK nur an der Stelle des Kristalles ausbilden, wo sich Subkeime befunden haben. Ist hingegen eine topographische Relation zwischen den Subkeimen und den LBK nicht festzustellen, so muß man die Gültigkeit des bisher angenommenen Schemas stark bezweifeln.

Für eine Reihe praxisüblicher Kristalldotierungen, wie z.B. Ag₂S, (Ag, Au)₂S, wurde tatsächlich gezeigt^{5,6}, daß die Topographie der LBK mit der der genannten Dotierungszentren genau übereinstimmt. An ihnen erfolgt demnach bei der Belichtung die Silberkeimbildung; sie sind, wie man z.B. aus Photoleitfähigkeitsmessungen⁷ erkennen kann, sehr wirksame Elektronenfallen.

Dotiert man hingegen die Kristalle mit Silber-Subkeimen (durch Reduktion, durch γ -Vorbestrahlung), so werden je nach Dotierungsgrad unterschiedliche Effekte beobachtet^{8,9}: Bei schwacher Dotierung eine allgemeine Erhöhung der Empfindlichkeit ohne erkennbare topographische Beziehung zwischen Subkeimen und LBK, während bei stärkerer Dotierung die LBK eindeutig am Ort der Subkeime entstehen.

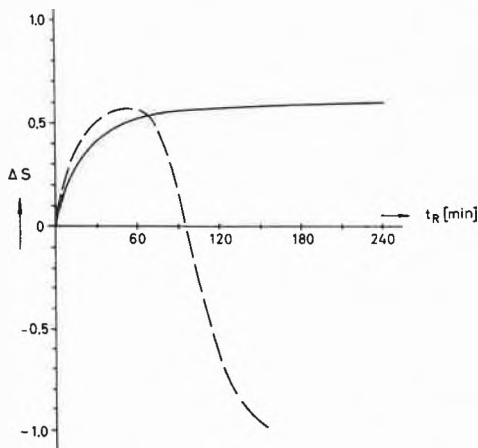


Abb. 1. Änderung der Empfindlichkeit als Funktion der Reduktionsdauer. — = Oberflächenbild - - - - = Innenbild

So ist z.B. aus Abb. 1 zu erkennen, daß mit der Dauer der an der Kristalloberfläche ablaufenden Reduktionsdotierung zwar die Empfindlichkeit an der Kristalloberfläche monoton zunimmt, daß aber nach anfänglichem Anstieg die Empfindlichkeit für die LBK-Bildung im Kristallinneren stark abfällt. Aus solchen Versuchsergebnissen wird gefolgert, daß bei der Reduktionsdotierung zwei Arten von Silberkeimen entstehen: Mit relativ großer Bildungsgeschwindigkeit entstehen kleinere Subkeime («Ag₂»)*, die keine Elektronenfallen, sondern Fallen für Defektelektronen sind^{8,10}. Durch das Wegfangen der Defektelektronen unterdrücken sie deren Rekombination mit Photoelektronen, erhöhen damit die für die Ag-Keimbildung nutzbare e⁻-Konzentration und bewirken damit eine allgemeine Empfindlichkeitssteigerung. LBK können sich sowohl an der Oberfläche wie im Kristallinneren bilden. Neben Ag₂ entstehen mit wesentlich geringerer Bildungsgeschwindigkeit an der Kristalloberfläche auch größere Subkeime («Ag₃»). Sie sind im Gegensatz zu Ag₂ bereits Elektronenfallen, können durch e⁻-Einfang weiterwachsen und steuern dann natürlich die LBK-Topographie.

Sind solche «Ag-Keime» bereits in einem erheblichen Anteil der Kristalle entstanden, so wird in zunehmendem Maße die Bildung der LBK im Kristallinneren unterdrückt (vgl. Abb. 1). Wenn aber erst

* Die Ausdrücke «Ag₂» usw. enthalten keine exakte Angabe über die tatsächliche Keimgröße, sondern bedeuten nur, daß z.B. «Ag₂» kleiner ist als «Ag₃».

ab Ag₃ ein e⁻-Einfang erfolgt, so heißt das, daß ein stufenweiser Aufbau der Ag-Keime erst ab Ag₃ möglich ist. Die Reaktionsschritte (1b) und (1c) des Schemas können nicht stattfinden, da weder Ag₁ noch Ag₂ Elektronenfallen sind. Ag₃ und die nachfolgenden größeren Keime sind demzufolge nicht aus Ag₁ bzw. Ag₂ hervorgegangen; in bezug auf die LBK-Bildung sind das Sackgassen, die nicht weiterführen.

Die Frage, wie dann ein Ag₃ unter Umgehung von Ag₁ bzw. Ag₂ direkt entstanden sein könnte, ist im Augenblick nur spekulativ zu beantworten. Formal wird ein Keimbildungsakt durch Übersättigung des AgBr an Elektronen angenommen^{11,12}, der sich bereits durch elementare Thermodynamik* beschreiben läßt. Im thermischen Gleichgewicht des Systems Ag/AgBr sind im AgBr 3,5 · 10⁻¹⁶ Ag-Atome pro 1 μm³ AgBr (= ein Mikrokristall) gelöst; sie liegen als e⁻ und Ag⁺ dissoziiert vor. Übersättigung bedeutet, daß [e⁻] > 3,5 · 10⁻¹⁶. Rechnet man mit einer Einstrahlung von 5 Quanten pro s pro 1 μm³, so entspricht das bei einer Elektronenlebensdauer von 10⁻⁷ s einer Übersättigung Δc = 1,5 · 10⁹. Mit σ = 650 erg cm⁻² für Ag/AgBr folgt gemäß

$$(2) \Delta G = 4\pi r^2 \sigma - (4\pi r^3 RT/3 V_m) \ln \Delta c,$$

daß ein ΔG-Maximum bei der Keimgröße Ag₄ vorliegt – überraschenderweise ist das genau die Mindestgröße, die allgemein einem LBK zugeordnet wird. Kleinere Keime sind demnach instabil. Daß sie (d.h. Subkeime, Reduktionskeime) in Wirklichkeit jedoch recht beständig sind, erklärt sich leicht aus einer Betrachtung der Konzentrationsverhältnisse: Ein Ag₃-Keim steht gemäß

$$(3) [e^-]_r = [e^-]_{\infty} \exp(2\sigma V_m/r RT)$$

im Gleichgewicht mit [e⁻] = 3,8 · 10⁻⁶ (pro 1 μm³ AgBr). Freiwilliger Abbau (Ag₃ → Ag₂ + Ag₀⁺ + e⁻) würde dann die e⁻-Konzentration auf [e⁻] = 1 erhöhen. Das entstandene Ag₂ verlangt gemäß (3) jedoch eine Gleichgewichtskonzentration von [e⁻] = 1,2 · 10⁻⁴. Fände der Spontanzerfall statt, so würde sich das System selber um den Faktor 8000 übersättigen, was natürlich nicht möglich ist; Ag₃ (wie auch Ag₂) sind demzufolge metastabil.

Schließlich lassen sich auch die Keimbildungsgeschwindigkeiten für die Bildung der Keime Ag₁, Ag₂ und Ag₃ aus der an e⁻ übersättigten AgBr-Phase aus einer vereinfachten Becker-Döringschen Gleichung (vgl.¹³)

$$(4) \frac{dN}{dt} = A \cdot r_n^2 \sqrt{\Delta G_n} \cdot \exp[-\Delta G_n/kT]$$

grob abschätzen, wobei r_n und ΔG_n die den genannten Keimen entsprechenden Radien bzw. die nach (2) berechneten Keimbildungsarbeiten sind. Wegen der Abhängigkeit von ΔG_n von Δc ist auch dN/dt eine steile Funktion der Übersättigung. Mit einem Wert von Δc = 3 · 10⁹ ergeben sich für Ag₁, Ag₂ und Ag₃ Relativwerte für dN/dt, die sich wie 2 · 10⁵ : 50 : 1 verhalten.

Da zwischen der durch Reduktion und der durch Photoelektronen bewirkten Ag-Keimbildung kein prinzipieller Unterschied bestehen sollte, sind die hier entwickelten Vorstellungen wohl auch auf die Vorgänge bei der Belichtung anwendbar: Je nach der Übersättigung im Kristall (d.h. hier: je nach der Belichtungsintensität) entstehen Keime von Ag₁ ... Ag_n, wobei mit steigendem n die Bildungswahrscheinlichkeit rapide abfällt. Sehr kleine Keime (Ag₁, Ag₂) wirken nur als Defektelektronenfallen und erhöhen damit indirekt die Elektronenkonzentration. Größere Keime, z.B. Ag₃, entstehen nur bei hinreichender Intensität der Belichtung (mögliche Ursache des Niedrigintensitäts-Reziprozitätsfehlers^{15,16}) unabhängig von Ag₁ und Ag₂ in einem separaten Keimbildungsakt (über dessen Mechanismus thermodynamische Betrachtungen keine Aussage gaben) und wirken als Elektronenfallen. Erst von dieser Keimgröße ab baut sich der LBK schrittweise weiter auf.

* Die klassische Thermodynamik ist auf sehr kleine Systeme nicht direkt anwendbar, wohl aber auf ein Kollektiv sehr zahlreicher Mikrosysteme, wie es hier vorliegt (vgl.¹⁴). Auf den physikalischen Sinn der im folgenden betrachteten «Konzentrationen» kann hier nicht eingegangen werden.

Literatur

- 1 P. C. Burton und W. F. Berg, *Photogr. J.* 86 B (1946) 2.
- 2 W. G. Lowe, J. E. Jones und H. E. Roberts, *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity* (Herausgeber: J. W. Michell), Butterworths Scientific Publication, Ltd., London 1951.
- 3 A. Hautot und H. Sauvenier, *Sci. Ind. Photogr.* 28 (1957) 2, 157.
- 4 H. W. Wood, *J. Photogr. Sci.* 1 (1953) 163.
- 5 E. Moisar und S. Wagner, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67 (1963) 356.
- 6 E. Moisar, *Chimia* 17 (1963) 274.
- 7 L. M. Kellogg, N. B. Liebert und T. H. James, *Photogr. Sci. Engng.* 16 (1972) 115.
- 8 E. Moisar, *Photogr. Korresp.* 106 (1970) 149.
- 9 T. Tani, *Photogr. Sci. Engng.* 15 (1971) 181.
- 10 H. E. Spencer, *Photogr. Sci. Engng.* 11 (1967) 352.
- 11 R. Matejec, *Z. Elektrochem.* 66 (1962) 459.
- 12 R. Matejec und E. Moisar, *Photogr. Sci. Engng.* 12 (1968) 133.
- 13 J. P. Hirth und G. M. Pound, Condensation and Evaporation, in *Progress in Materials Science*, Band 11 (Herausgeber: B. Chalmers), Pergamon Press, Oxford 1963.
- 14 T. L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems*, Benjamin, New York 1963.
- 15 E. Klein und S. Wagner, *Photogr. Korresp.* 7. Sonderheft (1964) 55.
- 16 R. Matejec, *Photogr. Korresp.* 102 (1966) 138.

Autoreferat

6. November 1975

Dr. C. B. Burckhardt (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Grenzacherstraße 117, 4002 Basel)

Ultraschall-Abbildung und ihre Anwendung in der Medizin

Schall pflanzt sich in Flüssigkeiten und im menschlichen Körper als Longitudinalwelle fort. Die Gesetze der Beugung und Brechung sind weitgehend analog zu den entsprechenden Gesetzen der Lichtoptik, einzig das Phänomen der Polarisation fehlt. Es ist daher naheliegend, Schallwellen zur Abbildung zu verwenden bei Medien, die nicht durchlässig sind für Lichtwellen.

Die wesentlichsten Unterschiede zwischen Ultraschalltechnik und Lichtoptik sind die folgenden. Ein einfacher empfindlicher flächenhafter Detektor fehlt in der Ultraschalltechnik. Hingegen ist es möglich, gepulst zu arbeiten und die Pulslaufzeit als zusätzliche Information zu verwenden, analog der Radartechnik. Die Ultraschallabbildungsverfahren lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Die Verfahren in der ersten Gruppe sind analog zur optischen Abbildung. Das Hauptproblem besteht darin, einen geeigneten flächenhaften Detektor zu finden. In diese Gruppe gehört auch die Ultraschall-Holographie. Beispiele von flächenhaften Detektoren sind: die Flüssigkeitsoberfläche, die durch den Schalldruck verformt wird, und die Sokoloff-Röhre. Ferner kann das Bild mit piezoelektrischen Wandlern abgetastet werden.

Die Verfahren der zweiten Gruppe entwickelten sich aus der Radartechnik. Eine Koordinate des Bildes ist proportional zur Entfernung des Objektes vom Sender/Empfänger. Diese wird aus der Pulslaufzeit ermittelt. Es wird mit relativ einfachen Ultraschallwandlern gearbeitet. Bei einer linearen Abtastung kann die Bildfrequenz so hoch gewählt werden, daß das bewegte Bild in Echtzeit beobachtet werden kann. Der Ultraschallstrahl hat einen großen Durchmesser, und dies führt zu einer schlechten seitlichen Auflösung sowie zu Schwierigkeiten in der Abbildung von spiegelnden Reflektoren. Diese Nachteile können verringert werden durch eine komplizierte Abtastung, den «compound scan». Dabei wird so viel Zeit für den Bildaufbau benötigt, daß kein Echtzeitverfahren mehr möglich ist. Die Bildqualität wird auch verbessert, wenn ein dünner Ultraschallstrahl verwendet wird. Mit einem ringförmigen Ultraschallwandler kann der Ultraschall über eine große Tiefe fokussiert werden. Mit einer speziellen Signalverarbeitung können Seitenmaxima reduziert

werden. Experimente mit einem mechanischen Modell bestätigen die gute seitliche Auflösung.

Es wurde ein klinischer Prototyp gebaut, der nach diesem Prinzip arbeitet. Klinische Aufnahmen wurden diskutiert. Autoreferat

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

87. Jahresversammlung vom 5./6. September 1975 in Bulle

B. Strahlmann (Internationale Palsgaard Organisation, Juelsminde)

Analytische Chemie und Lebensmittelgesetzgebung

Die Gesetzgebung verschiedener Städte des ausgehenden Mittelalters verbot den Verkauf verfälschter oder verdorbener Lebensmittel und wirkte nur durch die angedrohten Strafen präventiv. Wie z. B. in der Handfeste von Freiburg im Uechtland aus dem Jahre 1249 festgelegt, oblag der Nachweis der Verfälschung bzw. der Verdorbenheit des Lebensmittels dem Käufer, in einigen Städten wie in Basel wurden z. B. bei Bäckern bereits behördliche Kontrollen durch den Augenschein Sachverständiger vorgenommen. Käufer und Sachverständige vermochten die Ware vorwiegend sensorisch oder nach Maß und Gewicht zu beurteilen. Gelegentlich konnten sie sich selbst Informationen über die Herstellung oder Behandlung der Ware verschaffen. Chemische Nachweismethoden boten sich mit der Entwicklung der «Probierkunst» auf dem Gebiet der Metallkunde im 16. Jahrhundert zwar an, wurden aber selten genutzt – eher war man bedacht, die Kenntnisse der Chemie zu einer vermeintlichen Verbesserung der Ware einzusetzen. Die durch Gesetze verbotene, aber verbreitet praktizierte Süßung und Stabilisierung des Weines mit Bleiverbindungen, die verbreitet Erkrankungen verursachte, konnte erst im 17. Jahrhundert durch das Bekanntwerden und die Anwendung chemischer Analysenmethoden wirksam bekämpft werden. Die Schwierigkeit, die Einhaltung der im Gesetz festgelegten Vorschriften, insbesondere hinsichtlich der Dosierung der Zusätze, zu kontrollieren, ließ Rechtsgelehrte die gesetzliche Regelung in Frage stellen.

Die zunehmende Beschäftigung mit der analytischen Chemie führte zu Beginn des 19. Jahrhunderts zur Forderung nach präventiv wirkenden, regelmäßigen analytischen Kontrollen. Vor der Verwirklichung einer im Gesetz verankerten effektiven staatlichen Kontrolle mußten verschiedene staatspolitische, wirtschaftspolitische und nicht zuletzt analytisch-chemische Hürden genommen werden. Eine wichtige Überraschung brachte die Auffindung von Nachweismethoden schon geringer Substanzmengen. Indem sich fast alles in allem nachweisen ließ, wurde die in den Gesetzgebungen verankerte «Null-Toleranz» schädlicher Stoffe in Frage gestellt. Rechtlich waren die analytischen Methoden wegen der Unsicherheit in den Analyseergebnissen in Mißkredit geraten. Erst durch die Erarbeitung gleichartiger, insbesondere konventioneller Untersuchungsmethoden – eine Arbeit, die schließlich auch vom Gesetzgeber gefördert wurde – und die Aufstellung von Grenzzahlen konnte die Analytik ihren Beitrag leisten. Wo die Analytik versagte, wurde der Gesetzgeber veranlaßt, grobe Erkennungsmerkmale zu fordern, wie die Rotfärbung von Kunstkäse.

Empfindlichere und verbesserte Nachweismethoden brachten in den letzten Jahren der Kontrolle bessere Möglichkeiten. Spezifikationen für Lebensmittel und besonders für Zusatzstoffe, die aus Naturstoffen hergestellt werden, stellen immer noch Probleme. Die Gesetzgeber änderten erst vor wenigen Jahren ihre Ansicht über eine Toleranzgrenze Null. Trotz der enormen Entwicklung der Analytik wird der Gesetzgeber die altbewährten Betriebskontrollen und nicht zuletzt die Eigenkontrollen der Industrie schon aus rationellen Gründen in der Gesetzgebung berücksichtigen. Autoreferat

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

155. Jahresversammlung in Aarau
3. und 4. Oktober 1975

Vorträge der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

P. Beutler und H. Gamsjäger (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern)

Hydrolyse inerter Metallaquoionen

Um die Hydrolyse inerter Metallaquoionen zu studieren, wurden potentiometrische Messungen an den Systemen Cr(III)-H₂O, Rh(III)-H₂O und Ir(III)-H₂O durchgeführt. Im sauren pH-Bereich konnten bis zum Beginn der Fällung nur die mononuklearen Spezies M(OH₂)₆³⁺, M(OH₂)₅OH²⁺ und M(OH₂)₄(OH)₂ nachgewiesen werden.

Fällung und Auflösung sind vollständig reversibel, und die Stöchiometrie der Niederschläge entspricht präzise einem Verhältnis M:OH = 1:3.

Die Röntgenreflexe der festen Hydroxide von Ir(III) und Rh(III) sind denen des bereits untersuchten Chrom(III)hydroxidhydrats Cr(OH)₃·3H₂O¹ sehr ähnlich. Für die Protolysekonstanten

$$K_1 = \frac{[M(OH_2)_5OH^{2+}][H^+]}{[M(OH_2)_6^{3+}]}, \quad K_2 = \frac{[M(OH_2)_4(OH)_2^+][H^+]}{[M(OH_2)_5OH^{2+}]}$$

$$\text{und } K_{so} = \frac{[M(H_2O)_6^{3+}]}{[H^+]^3}$$

wurden bei 5 °C und I = 1 M (Na)ClO₄ die folgenden Werte gefunden:

	K ₁ ml ⁻¹	K ₂ (ml ⁻¹)	K _{so} (m ⁻² l ²)
Cr(III)	(1,66 ± 0,09) · 10 ⁻⁵	(2,0 ± 0,5) · 10 ⁻⁷	(2,95 ± 0,34) · 10 ¹³
Rh(III)	(8,43 ± 0,43) · 10 ⁻⁵	(3,4 ± 0,7) · 10 ⁻⁶	(7,08 ± 0,82) · 10 ⁹
Ir(III)	(1,62 ± 0,12) · 10 ⁻⁵	(2,5 ± 0,7) · 10 ⁻⁶	(9,33 ± 0,90) · 10 ¹³

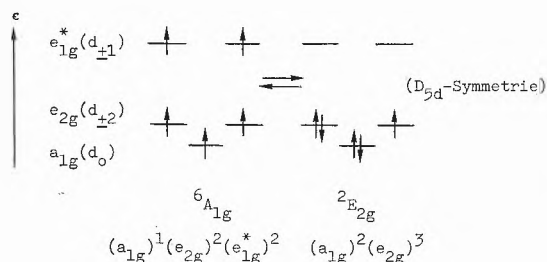
Die Werte für Ir(III) sind als vorläufig anzusehen. Eine Vorschrift zur Herstellung von Ir(OH₂)₆³⁺, das bisher noch nicht beschrieben worden zu sein scheint, wird angegeben.

1 R. Giovanoli, W. Stadelmann und W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 839. Autoreferat

J. H. Ammeter, N. Oswald, R. Bucher und D. von Arx (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich, Universitätsstraße 6, 8006 Zürich)

Spingleichgewichte bei metallorganischen Sandwichkomplexen: Das «High Spin»-«High Spin»-Gleichgewicht von Manganocen und Dimethyl-Manganocen

In der Reihe der Metallocene, M(cp)₂, nimmt das d⁵-System Manganocen eine Sonderstellung ein, indem es sowohl in einem vorwiegend ionisch gebundenen «High Spin»-⁶A_{1g}-Grundzustand mit 5 ungepaarten Elektronen als auch in einem kovalenteren «Low Spin»-²E_{2g}-Grundzustand vorgefunden werden kann. Diesen Sachverhalt kann man vereinfacht mit Hilfe des folgenden qualitativen Orbital-Diagramms darstellen:



Experimentelle Beweise für die Existenz eines solchen Spingleichgewichtes wurden aus drei unabhängigen Laboratorien im gleichen Jahr veröffentlicht. Die erste diesbezügliche Beobachtung lieferte die Arbeitsgruppe von Orchard¹ in Oxford, welche das kompli-

zierte Photoelektronenspektrum von 1,1'-Dimethylmanganocen, Mn(mecp)₂, in der Gasphase nur durch die Annahme eines «High Spin»/«Low Spin»-Gemisches vernünftig interpretieren konnte. Unsere eigenen Tieftemperatur-ESR-Untersuchungen² an Mn(cp)₂ und Mn(mecp)₂, verdünnt in isostrukturellen diamagnetischen Wirtsgittern, zeigten dann, daß beide Molekeln sowohl in einem «High Spin» als auch in einem «Low Spin»-Grundzustand angetroffen werden können, je nach molekularer Umgebung. Gleichzeitig zeigten Rettig et al.³ mit Hilfe von magnetischen Suszeptibilitätsstudien, daß für Mn(mecp)₂ in flüssigen Kohlenwasserstofflösungen ein T-abhängiges Spingleichgewicht vorliegt. Wir haben nun eigene Suszeptibilitätsstudien an Mn(cp)₂ und Mn(mecp)₂, verdünnt in verschiedenen Lösungsmitteln und Festkörpermatrizen, durchgeführt und wiederum für beide Spezies T-abhängige Spingleichgewichte vorgefunden. Die Schlußfolgerung aus der Gesamtheit aller bisher an diesen Sandwichmolekeln durchgeführten Untersuchungen besteht nun darin, daß die freien Mn(cp)₂- und Mn(mecp)₂-Molekeln einen elektronischen Grundzustand aufweisen, der sich energetisch sehr nahe dem ⁶A_{1g}-²E_{2g}-Überkreuzungspunkt im Tanabe-Sugano-Diagramm befindet, wobei die «Low Spin»-Tendenz beim Ringalkylierten Derivat etwas ausgeprägter ist als beim Manganocen selbst. Kleinste Änderungen in den zwischenmolekularen Kräften, wie sie in flüssigen Lösungen, gefrorenen Lösungen oder in Molekulkristallen auftreten, reichen aus, um den Kreuzpunkt auf die eine oder die andere Seite zu überschreiten. Unsere Festkörperdaten² decken sich mit der ligandenfeldtheoretischen Erwartung, daß Umgebungen, welche eine Verkürzung des Mangan-Ring-Abstandes bedingen (z. B. Ferrocen, Ruthenocen), den «Low Spin»-Zustand energetisch begünstigen, während Wirtssysteme mit großzügigem Raumangebot (z. B. Magnesocen) den «High Spin»-Zustand bevorzugen. Im gleichen Jahr ist übrigens auch endlich die Erklärung des seit zwanzig Jahren bekannten rätselhaften magnetischen Verhaltens der braunen Tieftemperaturmodifikation des unverdünnten Manganocens gefunden worden: die Kristallstrukturanalyse von Bündler und Weiß⁴ zeigt, daß braunes Mn(cp)₂ im Gegensatz zur rosafarbenen Hochtemperaturmodifikation keine Sandwichstruktur besitzt, sondern eine zickzackförmige Kettenstruktur der Manganatome aufweist.

Herrn Professor H. Werner und Herrn Dr. K. Salzer (Universität Zürich) möchten wir an dieser Stelle danken für Substanzproben; Herrn Dr. H. Paul (Universität Zürich) danken wir für seine großzügige Hilfe bei Mikrowellenfrequenz- und Magnetfeldmessungen. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2.701.72) unterstützt.

- 1 S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, G. H. King und A. F. Orchard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* (1974) 356.
- 2 J. H. Ammeter, R. Bucher und N. Oswald, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 7833.
- 3 M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig und A. H. Maki, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 7669.
- 4 W. Bündler, Dissertation, Universität Hamburg, 1974.

Autoreferat

Hch. Büchler und R. E. Bühler (Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich)

Pulsradiolyse von wäßrigen Cyanidlösungen:

Kinetik der transienten OH-Addukte und deren Umlagerungsprodukte

Die OH-Additionsreaktionen in wäßriger HCN/CN⁻-Lösung können in drei pH-Bereiche unterteilt werden (vgl. Abb. 1):

Bei pH < 6 reagiert OH mit HCN (k_{OH+HCN} = (8 ± 2) × 10⁷ M⁻¹s⁻¹) und bildet das Addukt H(OH)CN, dessen Struktur mit ESR nachgewiesen wurde¹ und das eine Lebenszeit τ_{1/2} ≥ 500 μs hat. Dieses Teilchen absorbiert bei λ_{max} ≤ 220 nm und zerfällt in einer 2. Ordnungsreaktion mit 2k = (2,6 ± 0,6) × 10⁹ M⁻¹s⁻¹.

Im Bereich 9,5 < pH < 11,5 reagiert das OH-Radikal mit CN⁻ zu HOCN⁻, das in wäßriger Lösung in einem schnellen Protonierungs-gleichgewicht mit HOCNH steht (pK = 10,2 ± 0,5). Der Aufbau

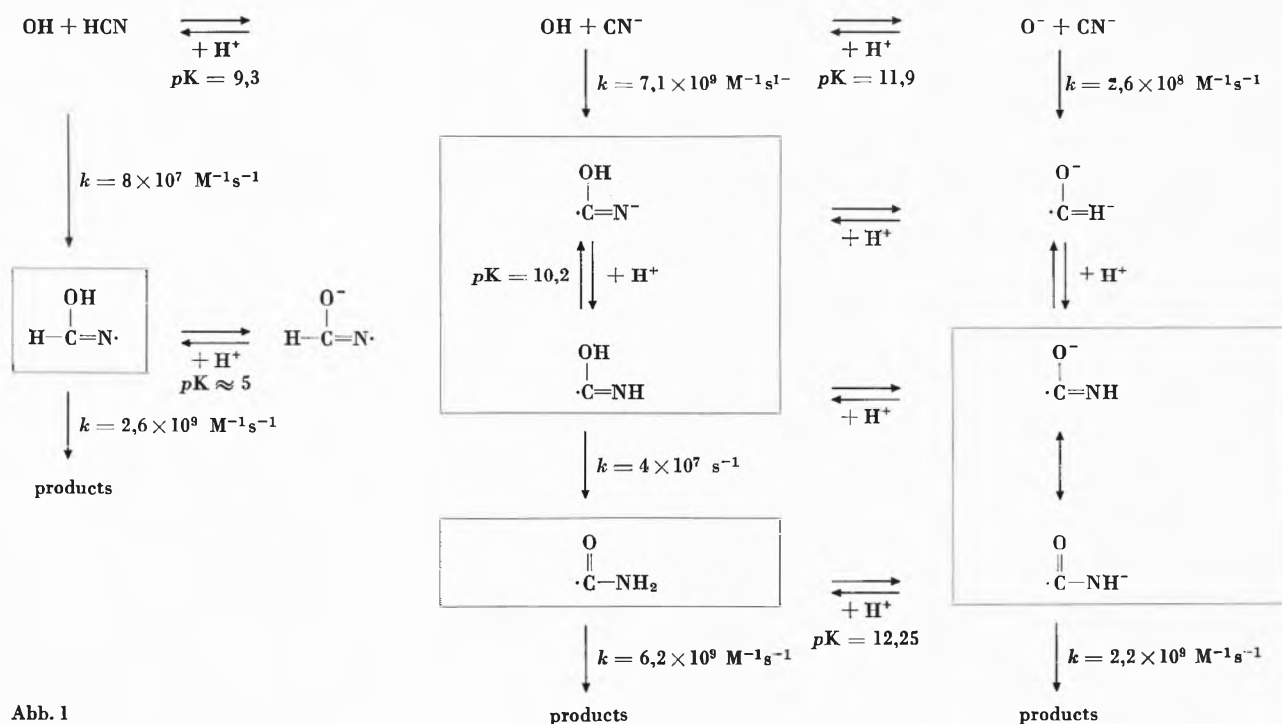


Abb. 1

dieser Transienten wurde bei kleiner Cyanidkonzentration durch Beobachtung des Zerfalls des OH-Spektrums bestimmt mit $k_{OH+CN^-} = (7,1 \pm 0,5) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Für HOCNH wurde $\lambda_{\text{max}} = 260 \pm 10 \text{ nm}$ bestimmt, während für HOCN⁻ $\lambda_{\text{max}} \leq 220 \text{ nm}$ ist. Eine intramolekulare H-Umlagerung führt in einer 1. Ordnungsreaktion mit $k = (4 \pm 1) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ zum OCNH₂, das sowohl mit ESR als auch spektroskopisch ($\lambda_{1\text{max}} \leq 220 \text{ nm}$ und $\lambda_{2\text{max}} = 320 \text{ nm}$) nachgewiesen wurde. Der Zerfall dieses Transienten verläuft nach 2. Ordnung mit $2k = (6,2 \pm 0,8) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Bei pH > 13 existiert das Hydroxylradikal als O⁻ und reagiert mit CN⁻ mit $k_{O^-+CN^-} = (2,6 \pm 0,4) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ zum OCN⁻.

Eine sofortige Protonierung führt zum Isomergleichgewicht: $^-\text{OCNH} \leftrightarrow \text{OCNH}^-$, das bei $\lambda_{\text{max}} = 245 \pm 5 \text{ nm}$ absorbiert. Der 2. Ordnungszerfall wird mit $2k = (2,2 \pm 0,8) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt. Die Bestimmung sämtlicher wichtiger Reaktionskonstanten in diesem System und die gute Kenntnis der Strahlenchemie des reinen Wassers ermöglichen eine numerische Simulation des Reaktionsablaufs bei beliebigen pH. Dadurch wurde der zeitliche Verlauf der Konzentrationen der absorbierenden Teilchen erhalten; die Extinktionskoeffizienten konnten errechnet werden.

Um auch eventuelle Störungen eines H-Adduktes an HCN bei tiefen pH berücksichtigen zu können, wurde diese Reaktion im Detail studiert und $k_{H+HCN} = (3,6 \pm 0,8) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt. Der Extinktionskoeffizient bei $\lambda_{\text{max}} = 275 \pm 5 \text{ nm}$ wurde mit $\epsilon_{275} = 1100 \pm 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ gemessen.

Damit kann das gesamte Reaktionssystem von HCN/CN⁻ in bestrahltem Wasser überblickt und berechnet werden.

¹ D. Behar und R. W. Fessenden, *J. Physic. Chem.* 76 (26) (1972) 3945. Autoreferat

B. Hurni und R. E. Bühler (Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich)

Kinetik der strahleninduzierten Ionen und Ionenpaare in flüssigem CCl₄ und Freon 113 (CFCl₂CF₂Cl), eine pulsradiolytische Untersuchung

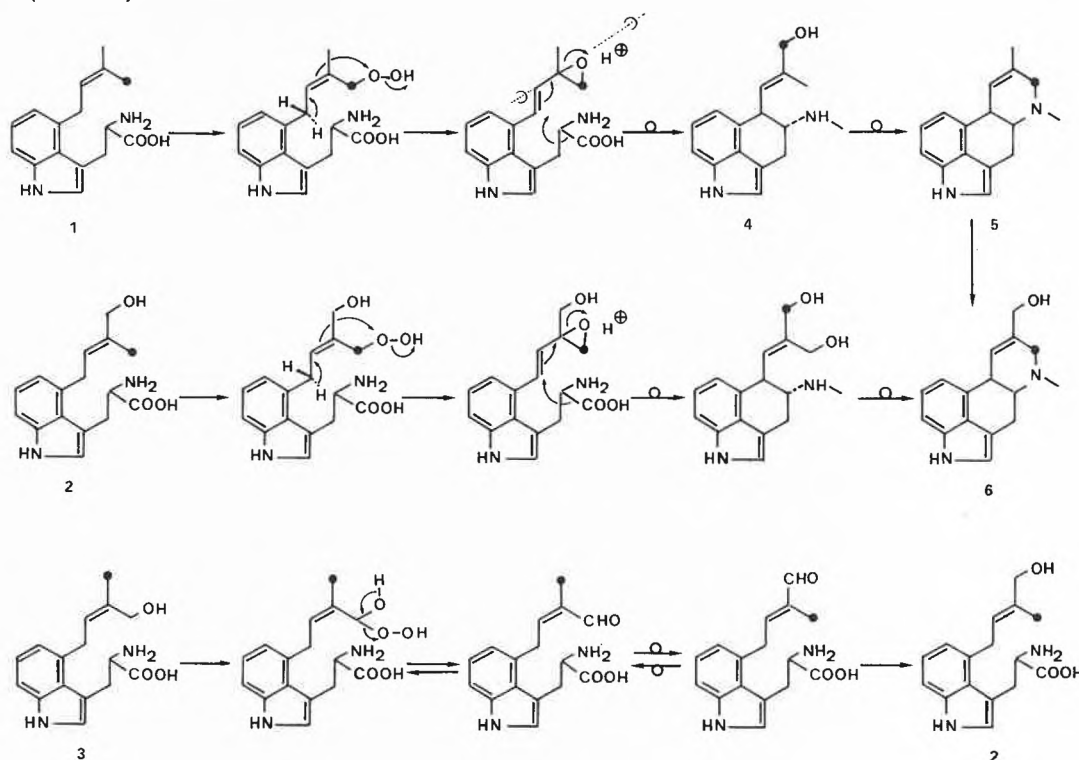
In der Nanosekunden-Pulsradiolyse von reinem CCl₄ und einer Freon-113-Lösung von CCl₄ konnte die viel diskutierte Absorptionsbande

bei 490 nm dem Kation CCl₃⁺ zugeordnet werden. Seine Zerfallsreaktion nach 1. Ordnung [$\tau_{1/2}$ (in CCl₄ - 22°C) = 33 ± 3 ns und $\tau_{1/2}$ (in Freon - 34°C) = 50 ± 5 ns] wird erklärt durch den unimolekularen Zerfall der folgenden Ionenpaare: (CCl₃⁺·Cl⁻) in CCl₄-Lösung und (CCl₃⁺·Freon⁻) in Freon-Lösung. Die Stabilität dieser Ionenpaare ist verursacht durch die Strukturänderung vom planaren CCl₃⁺ zum pyramidalen CCl₃-Radikal oder tetraedrischen CCl₄. Die entsprechenden Aktivierungsenergien betragen $E_{\text{act}} = 2,5 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$ für (CCl₃⁺·Cl⁻) und $E_{\text{act}} = 2,0 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$ für (CCl₃⁺·Freon⁻). Die geminale Neutralisation besteht somit aus einem Zweistufenprozeß: der geminalen Rekombination, gefolgt von einer verzögerten Neutralisation innerhalb des transienten Ionenpaares. - Aus Experimenten mit Fängern der positiven Ladung konnte die Lebenszeit des Mutterkations CCl₄⁺ beurteilt werden. Autoreferat

Paul Pachlatko, Christiane Tabacik, Werner Acklin und Duilio Arigoni (Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich)

Natürliche und unnatürliche Vorläufer in der Biosynthese der Ergotalkaloide

Die Biosynthese der Ergotalkaloide Agroclavin (5) und Elymoclavin (6) verläuft über die Zwischenstufe des Chanoclavins-I (4) und beinhaltet zwei *cis-trans*-Isomerisierungen der allylischen Doppelbindung^{1,2}. Durch Synthese des spezifisch an der Z-Methylgruppe mit ¹⁴C markierten Dimethylallyl-tryptophans (1), Fütterung an Oberflächenkulturen von *Claviceps penniseti*, gefolgt von Isolierung und Abbau der radioaktiven Alkaloide 4, 5 und 6 konnte gezeigt werden, daß die erste Isomerisierung zwischen 1 und 4 erfolgt. Der als Zwischenstufe vorgeschlagene³ Z-Allylalkohol 3 und sein E-Isomeres 2³ wurden ebenfalls in markierter Form synthetisiert und verfüttert. Dabei erhielt man überraschenderweise identische Resultate in beiden Reihen: 4 und 5 waren inaktiv, 6 war am Ringmethylen markiert. Diese beiden Befunde schließen 2 und 3 als Vorläufer von 4 und 5 aus. Zur Deutung dieses ungewöhnlichen Ergebnisses wird ein biosynthetisches Schema vorgeschlagen (vgl. Schema), in welchem 1 als natürlicher, 2 und 3 aber als unnatürliche Vorläufer von 6 auftreten.



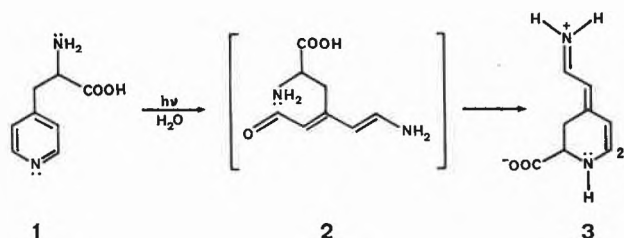
Formelschema
zu Vortrag
Paul Pachlatko

- 1 T. Fehr, W. Acklin und D. Arigoni, *Chem. Commun.* 1966, 801.
- 2 T. Fehr, Diss. ETH-Z Nr. 3967 (1967).
- 3 H. Phieninger, C. Wagner und H. Immel, *Liebigs Ann. Chem.* 743 (1971) 95. Autoreferat

Marc Siegfried (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich)

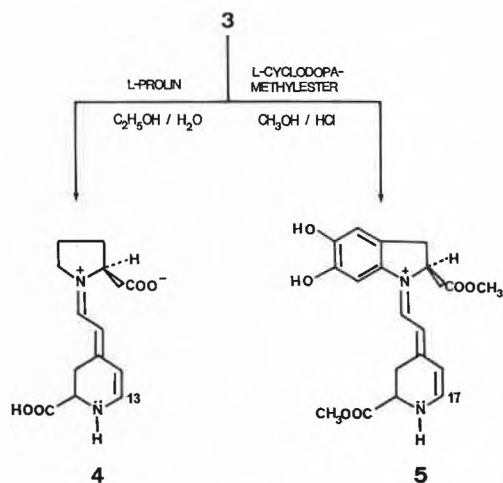
Synthese von Betalain-artigen Farbstoffen durch Ringöffnung von Pyridinderivaten

Durch Bestrahlung von 4-Pyridylalanin (1) in wässriger Lösung erhält man das Immoniumsalz der 2-Decarboxybetalaminsäure (3). In Analogie zur photohydrolytischen Ringöffnung von Pyridin zum Enamin des Glutacondialdehyds wird hier wahrscheinlich das entsprechende Derivat (2) als Zwischenprodukt durchlaufen.



Basenaustausch von (3) mit L-Prolin in wässrigem bzw. mit L-Cyclo-dopamethylester in methanolisch-salzsäurem Medium führt zum 13-Decarboxyindicaxanthin (4) bzw. zum 17-Decarboxybetanidin-dimethylester (5).

4 bzw. 5 sind schon früher durch Decarboxylierung der natürlichen Pflanzenfarbstoffe Indicaxanthin bzw. Betanidin hergestellt worden. Über diese und ähnliche Versuche wird später in *Helvetica Chimica Acta* berichtet.



Autoreferat

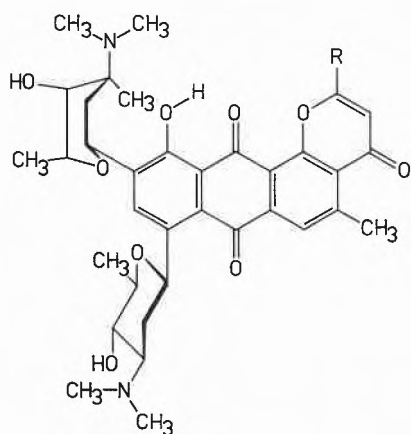
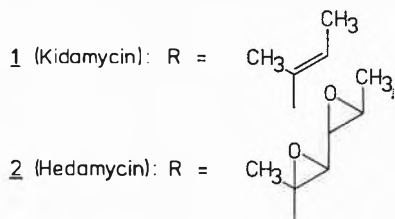
Urs Séquin (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), C. T. Bedford, S. K. Chung und A. I. Scott (Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven)

Zur Strukturaufklärung des Antibiotikums Hedamycin

Hedamycin, ein aus *Streptomyces griseoruber* isoliertes kristallines Antibiotikum der Bruttoformel $C_{41}H_{50}N_2O_{11}$ ¹, zeigte interessante biologische Eigenschaften, so u. a. Cytotoxizität und Wirksamkeit gegen transplantierte Nagetier-Tumoren². Aufgrund von UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren wurde vermutet, es handle sich um ein 1-Hydroxyanthrachinon-derivat, das u. a. noch zwei Dimethylamino-gruppen (nicht am aromatischen Kern), eine aromatische Methylgruppe und eventuell eine weitere Carbonylgruppe enthält. Da es bis jetzt weder gelungen ist, definierte Abbauprodukte zu fassen, noch zur Röntgenanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, wurden weitere spektroskopische Untersuchungen vorgenommen. Einem ¹³C-NMR-Spektrum konnte entnommen werden, daß die Molekel 17 sp²-C-Atome (δ_c 110 bis 188 ppm) enthält. Ferner waren die beiden

Dimethylaminogruppen und sechs C-Methylgruppen zu sehen. Im Bereich der acetalischen C-Atome waren keine Signale sichtbar, was die schon aus Abbauprobungen gewonnene Erkenntnis bestätigte, daß keine glykosidischen Verknüpfungen vorlagen. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 270 MHz und 16 $^1\text{H-}^1\text{H}$ -Entkopplungsexperimente³ ließen vier aliphatische Strukturfragmente erkennen. Wie diese untereinander bzw. mit dem 1-Hydroxyanthrachinon verknüpft sind, war vorerst noch nicht klar.

Kürzlich berichteten nun aber M. Furukawa et al. über die Struktur von Kidamycin (1)⁴. Die chemischen und spektralen Eigenschaften dieses Antibiotikums ($\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_9$) aus *Streptomyces phaeoverticillatus* unterscheiden sich nur wenig von denjenigen des Hedamycins. Auf-



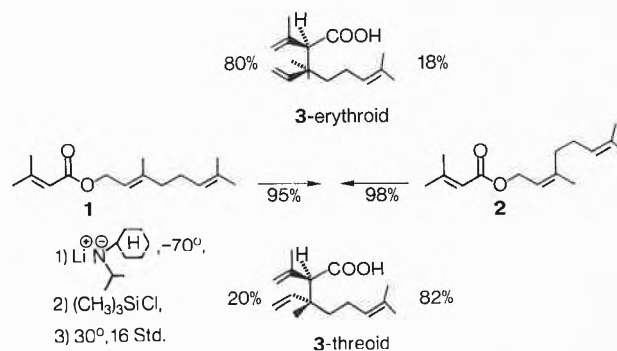
grund dieser Ähnlichkeit wird – im Sinne einer Arbeitshypothese – für Hedamycin die Struktur 2 vorgeschlagen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Kidamycin (1)⁵ zeigt wiederum große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Spektrum von Hedamycin. Aus dem Befund, daß Kidamycin im Bereich von 0 bis 80 ppm vier Signale weniger zeigt als Hedamycin und daß bis auf zwei C-Methylgruppen alle Kohlenstoff-Atome dieses Bereichs in beiden Spektren dieselben chemischen Verschiebungen zeigen ($\pm 0,2$ ppm), darf geschlossen werden, daß Hedamycin und Kidamycin identisch sind bis auf die Seitenkette am Pyronring. Die Konstitution dieser Seitenkette ist zur Zeit Gegenstand weiterer Untersuchungen; in Formel 2 ist eine der möglichen Strukturen angegeben.

- 1 H. Schmitz, K. E. Crook Jr. und J. A. Bush, *Antimicrobial Agents & Chemotherapy* 1966 (1967) 606.
- 2 W. T. Bradner, B. Heinemann und A. Gourevitch, *Antimicrobial Agents & Chemotherapy* 1966 (1967) 613.
- 3 Diese Messungen wurden in verdankenswerter Weise von Dr. E.-P. Krebs, The University of Chicago, ausgeführt.
- 4 M. Furukawa und Y. Iitaka, *Tetrahedron Letters* 1974, 3287.
- 5 Wir danken Dr. M. Furukawa, Daiichi Seiyaku Co., Ltd., Tokyo, für eine Substanzprobe. Autoreferat

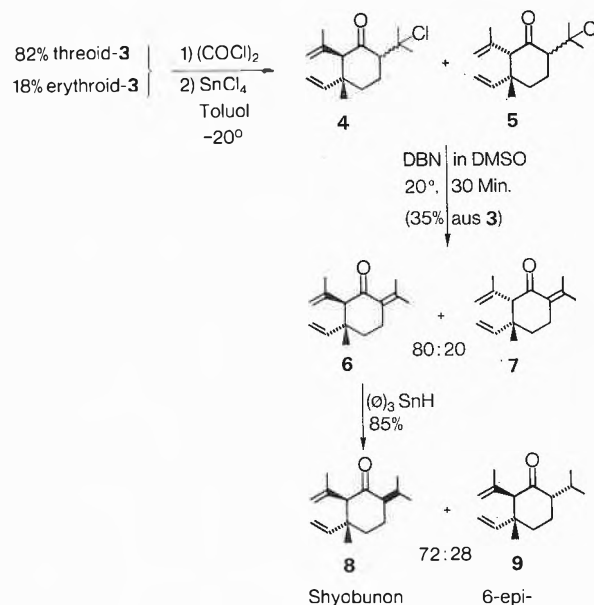
Gy. Fráter (SOCAR, Dübendorf)

Totalsynthese des Sesquiterpenketones Shyobunon und seiner Isomeren

Umlagerung¹ von Geranyl- bzw. Nerylseneconat (1 bzw. 2) führt in hoher Ausbeute zu Gemischen, bestehend aus 80% 3-erythroid und 20% 3-threoid bzw. 18% 3-erythroid und 82% 3-threoid (Schema 1).



Das aus Nerylseneconat erhaltene Gemisch von diastereomeren Carbonsäuren wurde in drei Stufen (1. Oxalylchlorid, 2. Zinn-tetrachlorid in Toluol, -20° , 3. Diazabicyclononen in DMSO) über die β -Chlorketone 4 und 5 in 35% Ausbeute in ein Gemisch der Ketone 6 und 7 übergeführt. Letztere lassen sich auf mit AgNO_3 -impregniertem Kieselgel auftrennen. 7 wurde mittels Triphenylzinnhydrid in Shyobunon² und 6-epi-Shyobunon umgewandelt (Schema 2).



Analoge Behandlung eines Gemisches, bestehend aus 80% 3-erythroid und 20% 3-threoid, lieferte ein 70:30 Gemisch von 3-epi- und dem natürlich vorkommenden 2-epi-Shyobunon². Iso²- und epi-Isoshyobunon (vgl. Anmerkung 3) wurden aus 6 + 7 durch Umsetzung mit CH_3ONa in CH_3OH mit anschließender kontrollierter (-5°) LiAlH_4 -Reduktion erhalten.

- 1 Gy. Fráter, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 442.
- 2 S. Yamamura, M. Jguchi, A. Nishiyama, M. Niwa, H. Koyama und Y. Hirata, *Tetrahedron* 27 (1971) 5419.
- 3 Ch. Alexandre und F. Rouessac, *J. C. S. Chem. Comm.* 1975, 275. Autoreferat

J.-P. Grosclaude, H.-U. Gonzenbach, J.-C. Perlberger und K. Schaffner (Département de Chimie Organique, Université de Genève)

Die thermische endo-exo-Stereomutation von 5-Acetylbicyclo[2.1.0]pentanen und Umlagerung zu 1-Acetyl-2-cyclopenten¹

Das Erhitzen von 5-Acetylbicyclo[2.1.0]pentanen führt zur Stereomutation (z. B. endo-1 \rightleftharpoons exo-1) sowie zur Cyclopropyl-Allyl-Um-

lagerung in das thermisch stabile 1-Acetyl-2-cyclopenten-Isomere (2)². Die kinetische Analyse dieser thermischen Isomerisierungen, ausgeführt mit *endo*- und *exo*-1, zeigt (s. Tabelle 1), daß die Umlagerung zu 2 spezifisch aus dem *endo*-Acetylbicyclo-pentane 1 erfolgt und daß sich die Aktivierungsenergien für die Stereo-mutationen und die Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung wesentlich unterscheiden. Die beiden Isomerisierungsprozesse wickeln sich somit auf getrennten Potential-energieoberflächen ab und können kein gemeinsames Zwischenprodukt, z. B. entsprechend a, besitzen. Die sehr hohe negative Aktivierungs-energie der Umlagerung *endo*-1 → 2, $\Delta S^\ddagger = -33$ e.u., weist zudem auf einen stark geordneten Übergangszustand hin. Zusammen mit der erforderlichen *endo*-Acetylgeometrie des Ausgangsmaterials ist sie am besten mit einem konzertierten Reaktionsablauf vereinbar.

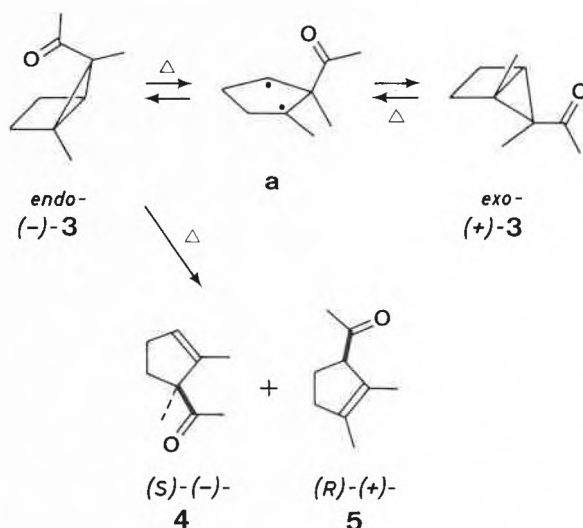
Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und Aktivierungsparameter der thermischen Reaktionen der *endo*- und *exo*-5-Acetylbicyclo [2.1.0]pentane 1 und 3 in Benzol^a

Reaktion	k , sec ⁻¹	ΔH^\ddagger , Kcal/Mol	ΔS^\ddagger , eu
<i>endo</i> → <i>exo</i> -1	$(9,30 \pm 0,22) \cdot 10^{-2}$	$33,4 \pm 0,8$	$-1,5 \pm 1,7$
<i>exo</i> → <i>endo</i> -1	$(2,42 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$33,9 \pm 0,9$	$-3,0 \pm 2,0$
<i>endo</i> -1 → 2	$(1,96 \pm 0,22) \cdot 10^{-3}$	$22,2 \pm 2,2$	$-33,0 \pm 4,7$
<i>exo</i> -1 → 2	$2,96 \cdot 10^{-7}$ b		
<i>endo</i> → <i>exo</i> -3	$(6,50 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$		
<i>exo</i> → <i>endo</i> -3	$(3,41 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$		
<i>endo</i> -3 → 4	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$		
<i>endo</i> -3 → 5	$(0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$		
<i>exo</i> -3 → 4 + 5	$2,96 \cdot 10^{-7}$ b		

^a Geschwindigkeitskonstanten von *endo*- und *exo*-1 bei 200° und von *endo*- und *exo*-3 bei 170°. Die Aktivierungsparameter wurden aus den k -Daten bei 160, 180, 200 und 220° errechnet. Die Fehlergrenzen sind Standardabweichungen und die Korrelationskoeffizienten betragen 0,998 (*endo* → *exo*-1), 0,997 (*exo* → *endo*-1) und 0,996 (*endo*-1 → 2).

^b Dieser Wert entspricht einem k_{\max} , das rechnerisch mit den übrigen Geschwindigkeitskonstanten noch in Übereinstimmung steht.

Mit der Verwendung der enantiomeren 1,5-Dimethyl-5-acetyl-bicyclo-pentane *endo*- und *exo*-3 wurde der Nachweis erbracht, daß bei der *endo*-*exo*-Stereo-mutation ausschließlich die interne Dreiringbindung geöffnet wird und die Reaktion daher in beiden Richtungen über das Cyclopentan-1,3-Diradikal a abläuft. So lieferte die Pyrolyse von (5*R*)-(-)-*endo*-3 die Produkte (5*R*)-(+)-*exo*-3, (1*S*)-(-)-4 und



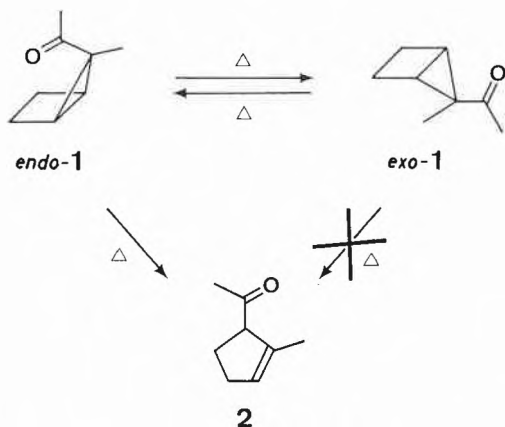
(1*R*)-(+)-5, und (5*R*)-(+)-*exo*-3 wurde ebenso in (5*R*)-(-)-*endo*-3, (1*S*)-(-)-4 und (1*R*)-(+)-5 umgewandelt. In keinem Fall wurde ein Verlust an optischer Reinheit der eingesetzten Ausgangsverbindungen oder der Produkte festgestellt (bei Umsätzen an Ausgangsmaterial bis zu 70%). Die Stereo-mutation unter Spaltung einer lateralen Dreiringbindung hätte entgegengesetzte Produktkonfigurationen, d. h. (5*R*)-*endo*-3 ⇌ (5*S*)-*exo*-3 usw., ergeben. Die Ringinversion erfolgt somit auch hier wie bei Bicyclo [2.1.0]pentan-Kohlenwasserstoffen³ und wird in Anwesenheit eines Elektronenakzeptorsubstituenten an C-5 nicht in der auf Grund von molekularorbitaltheoretischen Überlegungen⁴ möglichen Weise modifiziert.

- Die kinetische Analyse der thermischen Umwandlungen von 1 ist bereits in einer Kurzmitteilung veröffentlicht worden: J.-P. Grosclaude, H.-U. Gunzenbach, J.-C. Perlberger und K. Schaffner, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 4147.
- E. Baggolini, K. Schaffner und O. Jeger, *Chem. Commun.* 1969, 1103; M. J. Jorgenson und A. F. Thacher, *ibid.* 1030.
- J. P. Chesick, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3250; K. B. Wiberg, *Adv. Alicyclic Chem.* (Academic Press) 2 (1968) 208; vgl. ferner K. Fellenberger, U. Schöllkopf, C. A. Bahn und P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Letters* 1972, 359; J. J. Tufariello, A. C. Bayer und J. J. Spadaro, Jr., *ibid.* 363; J. J. Tufariello und A. C. Bayer, *ibid.* 3551.
- R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 1970, 2907; H. Günther, *ibid.* 5173; R. Hoffmann und W. D. Stohrer, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 6941; D. B. Chesnut, S. Ferguson, L. D. Smith und N. A. Porter, *Tetrahedron Letters* 1972, 3713. Autoreferat

J. Gloor und K. Schaffner (Département de Chimie Organique, Université de Genève)

Dissoziation-Rekombinations-Mechanismus einer photochemischen allylischen 1,3-Gruppenwanderung¹

Bei der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung mit Licht von Wellenlängen ≤ 254 nm werden 4-Dialkoxy-methyl-2-cyclohexenone u. a. zum entsprechenden 2-substituierten 3-Cyclohexenon isomerisiert sowie unter Wasserstoffaufnahme aus dem Lösungsmittel zu Cyclohexenonen fragmentiert (vgl. a → c + d). Diese Reaktionen erfolgen aus einem höheren Anregungszustand – höchstwahrscheinlich aus S₂, dem tiefstliegenden π, π^* -Singlettzustand. Für die Isomerisierung a → c ist eine intramolekulare Umlagerung des Substituenten nachgewiesen worden².



Es handelt sich somit entweder um eine konzertierte sigmatrope 1,3-Verschiebung mit Retention der Konfiguration am wandernden Acetalkohlenstoffatom (Weg B) oder aber um eine Spaltung zu einem Radikalpaar (Weg A:b)³ unter der Voraussetzung, daß die Rekombination an C-4 (→ Ausgangsmaterial a) und C-2 (→ Produkt c) rascher als die Dissoziation in freie Radikale erfolgt und die letzteren nicht zur Produktbildung beitragen.

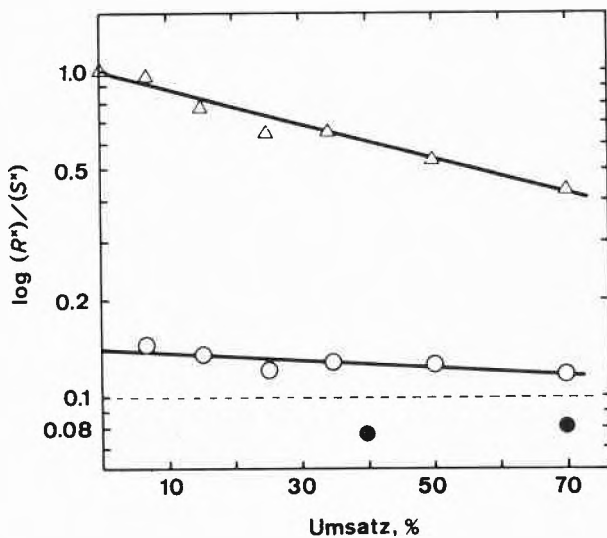
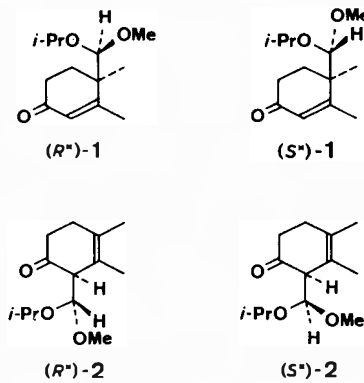
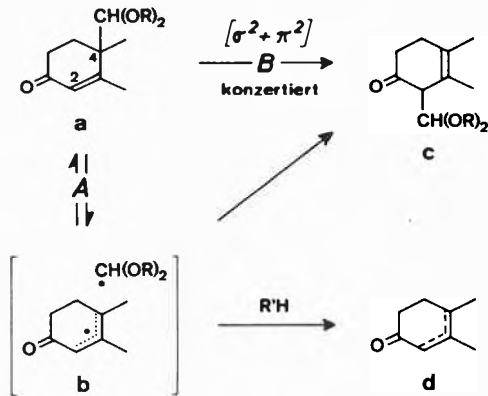


Abb. 1. Zusammensetzung des Photolysengemisches als Funktion des Umsatzes: (R^*) -1/ (S^*) -1 (Δ) und (R^*) -2/ (S^*) -2 (○) bei der Bestrahlung von (R^*) -1, und (R^*) -2/ (S^*) -2 (●) bei der Bestrahlung von (S^*) -1

Die periodische Analyse während der Bestrahlung des racemischen Acetals (R^*) -1 in *t*-BuOD zeigte nun (siehe Abb.), daß das asymmetrische Acetalkohlenstoffatom der Ausgangsverbindung dabei zwar zunehmend epimerisiert [d. h. (R^*) -1 → (S^*) -1], daß als Umlagerungsprodukt aber weitgehend unabhängig davon ein Diastereoisomengemisch (R^*) - + (S^*) -2 entsteht (auf Nullumsatz extrapoliert im ungefähren Verhältnis 1,4:1). Die Verbindung (S^*) -1 lieferte ein Gemisch der beiden Produkte in annähernd umgekehrter Zusammensetzung.

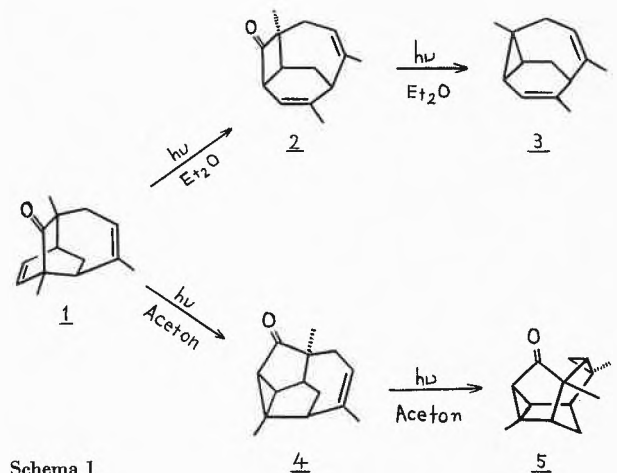
Die direkt vom Umsatz abhängige Epimerisierung des Acetalkohlenstoffatoms in 1 und die davon primär unbeeinflusste konfigurative Äquilibrierung in 2 beweisen den Reaktionsweg A ($a \rightleftharpoons b \rightarrow c$)³ als dominierenden Mechanismus. Die relativ unbedeutende partielle Retention der Konfiguration kann der Konkurrenz zwischen Rekombinations- (an C-2) und Konfigurationsinversionsgeschwindigkeiten im Radikalpaar b^3 zugeschrieben werden, wobei ein geringer Beitrag einer konzertierten Reaktionskomponente nicht auszuschließen ist.

- 1 Die hier besprochenen Resultate sind bereits in einer Kurzmitteilung veröffentlicht worden: J. Gloor und K. Schaffner, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 4776.
- 2 J. Gloor und K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1815.
- 3 Es bestehen allerdings noch keine experimentellen Anhaltspunkte für die Formulierung einer homolytischen Spaltung, und eine photochemische Heterolyse zu einem entsprechenden Ionenpaar kann als Alternative gelten. Autoreferat

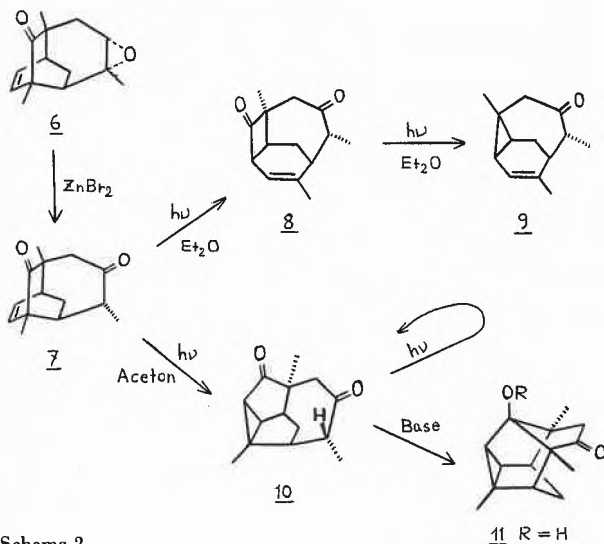
K. Hayakawa und H. Schmid (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich) und Gy. Fráter (Socar AG, Dübendorf)

Photochemie von β , γ - γ , δ -ungesättigten Ketonen

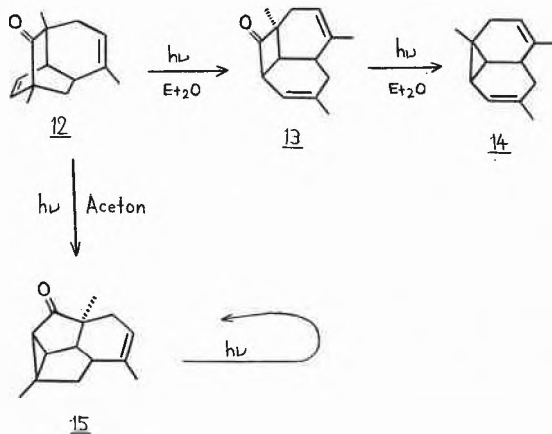
Das β , γ - γ , δ -ungesättigte trizyklische Keton 1¹ zeigt das photochemische Verhalten von β , γ -ungesättigten Ketonen²: Bei direkter Bestrahlung (Hg-Hochdruckstrahler, Pyrex) resultiert unter 1,3-Acylwanderung das Keton 2 (50%), während mit $h\nu$ /sens. unter 1,2-Acylwanderung (Oxa-di- π -methan-Umlagerung) 4 (80%) entsteht. 2 wird bei längerer Bestrahlung zu 3 decarboxyliert, 4 stereospezifisch zu 5 (71% aus 1) isomerisiert. Die Umwandlung 4 → 5 repräsentiert eine neuartige 1,4-Acylwanderung in einem γ , δ -ungesättigten Keton. Dabei könnte es sich um einen sigmatropen $\pi^2a + \sigma^2a$ -Prozeß handeln (Schema 1).



Schema 1



Schema 2



Schema 3

Das aus 1 über 6 zugängliche Diketon 7 liefert bei Bestrahlung in Äther 8 (49%) bzw. 9 (56% aus 7) und bei Bestrahlung in Gegenwart von Aceton das tetrazyklische Diketon 10 (78%). Diese Verbindung geht mit Basen in das stabile pentazyklische Aldol 11 (92%) über (Schema 2).

Bestrahlung von 12¹ in Äther gibt 13 (22%) bzw. 14 (22% aus 12), in Aceton das weitgehend photostabile tetrazyklische Keton 15 (35%) (Schema 3).

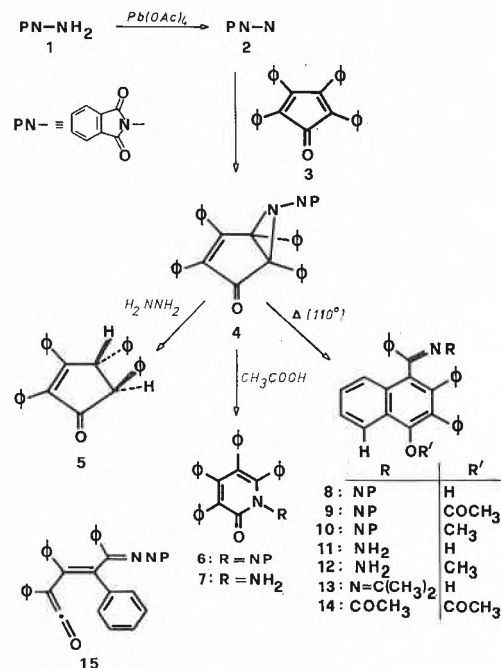
- 1 H. Greuter, Gy. Fráter und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 51 (1972) 526, Gy. Fráter, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 172.
- 2 H. Sato, N. Furutachi und K. Nakanishi, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 2150; P. S. Engel, M. A. Shexnayder, H. Ziffer, J. I. Seeman, *ibid.* 96 (1974) 924; K. G. Hancock, R. O. Grider, *ibid.* 96 (1974) 1158, und die in diesen Arbeiten zitierte Literatur. Autoreferat

Lienhard Hoesch (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich)

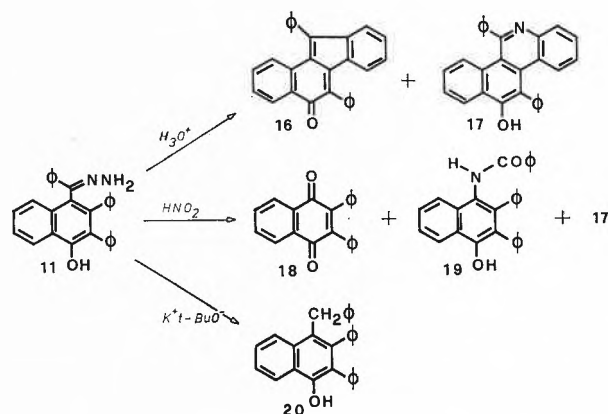
Addukt des Phthalimido-nitrens an Tetracyclon - Struktur und Reaktionen

Das durch Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid (1) erzeugte Phthalimido-nitren (2)¹ reagierte mit Tetracyclon (3) zu 1,3,4,5-Tetraphenyl-6-phthalimido-6-azabicyclo [3.1.0]hex-3-en-2-on

(4) (93%). Die Strukturzuordnung von 4 basiert auf spektroskopischen Eigenschaften (IR, ¹³C-NMR) und auf den folgenden Reaktionen von 4: Hydrazinolyse ergab das bekannte² *trans*-2,3,4,5-Tetraphenylcyclopent-2-en-1-on (5) (75%) in einer für die Umsetzung von 2-Acyl-1-phthalimido-aziridinen mit Hydrazin typischen Reaktion³. Siedende Essigsäure isomerisierte 4 in 3,4,5,6-Tetraphenyl-1-phthalimido-2-pyridon (6) (90%), welches durch Hydrazinolyse in das bekannte⁴ 1-Amino-2-pyridon 7 übergeführt wurde (83%). Thermische Isomerisierung (110°) von 4 lieferte die beiden Stereoisomeren (*syn*- und *anti*-) des (4-Hydroxy-2,3-diphenyl-1-naphthyl)-phenyl-keton-phthaloylhydrazons (8) (98%), vermutlich über intermediäres Vinylketen 15.



Die auch durch die Spektraleigenschaften gestützte Strukturzuordnung von 8 basiert auf den folgenden Beobachtungen: Acetylierung bzw. Methylierung gab das O-Acetyl-9 (98%) bzw. das O-Methyl-derivat 10 (96%). Hydrazinolyse von 8 oder 9 führte zum Hydrazon 11 (98%) und von 10 zum Hydrazon 12 (97%). 11 ließ sich mit Aceton zum gemischten Azin 13 (80%) kondensieren und bildete bei Acety-



lierung das O,N-Diacetyl-derivat 14 (94%). Unter drastischen hydrolytischen Bedingungen bildeten sich aus 11 durch intramolekulare elektrophile Zyklisierung und Abspaltung von Hydrazin bzw. von Ammoniak zwei in ihren Strukturen noch nicht endgültig gesicherte

polyzyklische Produkte, nämlich das 5*H*-Benzo [*a*]fluoren-5-on **16** (50%) und das 6-Azachrysen-12-ol **17** (30%). Mit überschüssiger salpetriger Säure entstand aus **11** als Hauptprodukt das bekannte⁶ 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon (**18**), dessen Bildung durch Beckmann-artige Umlagerung unter Wanderung der Naphthylgruppe und nachfolgende Oxydation und Hydrolyse erklärt wird. Daneben wurden in geringer Menge (5%) auch das normale Beckmann-Produkt **19** und zu 25% das schon von der Hydrolyse bekannte 6-Azachrysen **17** gebildet. Wolff-Kishner-Reduktion führte von **11** zum 4-Benzyl-2,3-diphenyl-1-naphthol (**20**)(40%).

Die Arbeit wird in *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

Bibliography

- 1 L. Hoesch und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 980.
- 2 G. Rio und G. Sanz, *Bull. Soc. Chim. France* 1966, 3775.
- 3 D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* (1972) 1276; R. Martin, L. Hoesch und A. S. Dreiding, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 4 C. W. Rees und M. Yelland, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1972, 77.
- 5 H. Mayr, *Angew. Chem.* 87 (1975) 491.
- 6 R. Weiss und L. Sonnenschein, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58 (1925) 1043. Autoreferat

Biochemische Vereinigung Bern

24. Oktober 1975

Hans U. Lutz (Worcester Foundation for Experimental Biology Shrewsbury, 01545 Massachusetts, U.S.A.)

Correlation of certain structures and functions in the erythrocyte membranes

One of the basic functions of the erythrocyte membrane, the deformability, implies a strong interaction of the integral membrane proteins with the contractile peripheral proteins. Such interactions are contradictory to a fluid mosaic membrane model.

In sheep erythrocyte ghosts conditions have been found under which these interactions are loosened leading to a spontaneous vesiculation reaching its maximum after an incubation of 70 h at 2 to 4°C. The vesicles that can be separated from the residual ghost-like-particles on dextran gradients contain almost exclusively the integral membrane proteins but only very few of the peripheral ones. The total phospholipid phosphorus and cholesterol in the vesicles are enriched to the same extent, giving a lipid to protein ratio of two times that found for whole ghosts. The vesicles contain the same individual phospholipids as the ghosts. The protein composition of these vesicles is unique as mentioned above. The two main integral membrane proteins (with an apparent molecular weight of 160 000 and 100 000) are found in the vesicles, virtually depleted in the residual ghost-like-particles. The specific activity of acetylcholinesterase in the vesicles is increased 5 to 6 fold over that found in the original ghosts and almost 20 fold over that in the residual ghost-like-particles. Consequently spontaneous vesiculation occurs simultaneously with the enrichment of specific membrane proteins in certain regions of the lipid bilayer. It is postulated that these domains in the membrane containing clusters of specific integral membrane proteins bud out and subsequently release glycoprotein enriched vesicles.

By using a very reactive crosslinking reagent as a probe a rather solid mosaic of uniformly spread integral proteins can be distinguished from clusters of these proteins. An extremely fluid mosaic, however, could yield the same results as the clustered proteins because the integral proteins would have ample time to collide before being crosslinked. As a reactive crosslinking reagent an ³⁵S labeled N-hydroxy-succinimid-ester, Lomant reagent, has been used that reacts to completion with amino groups within 2 min at 0°C (A. Lomant and G. Fairbanks, *J. Mol. Biol.*, submitted). The specific probability of the major integral membrane protein to be crosslinked within 1 min is 2 to 4 times larger in the vesicles than in whole ghosts or the ghost-like-particles. Within 6 min the specific crosslinking probability for the major integral protein does not reach the same extent in whole ghosts as in vesicles implying that the membrane mosaic of whole ghosts is rather a solid one and the membrane fluidity restricted. The increased crosslinking probability in vesicles cannot be due to a higher degree of fluidity in the membrane of the vesicles than of the ghosts, but has to result from aggregation of this integral membrane protein. The argument in favor of this statement is based on the fact that this protein component has been found to be enriched in the vesicles by a factor of at least 2 to 3 (a situation unlikely to exist if the membrane fluidity is increased). The increased probability of being crosslinked is due to a greater extent of dimer and polymer formation and not to an enhanced intramolecular crosslinking. Thus it seems obvious that spontaneous vesiculation correlates with the aggregation of the major integral membrane protein. Cluster formation of this protein seems to proceed spontaneous vesiculation which can be inhibited by adding chemicals that increase the fluidity of the membrane and thus make aggregates unlikely to exist.

Spectrin as the main peripheral protein is shown by crosslinking (with Lomant reagent and by endogenous SS bridge formation) to be a close neighbour of the major integral membrane protein in whole ghosts. In ghost-like-particles that have been depleted of the vesicles this interaction of spectrin with the integral membrane protein is almost absent. It seems likely that the conditions necessary to get maximum spontaneous vesiculation, 1 mM EDTA in a hypotonic buffer at pH 7 to 8, destroy the interaction of spectrin with the major integral membrane protein by removal of a divalent cation and allow the integral membrane protein to aggregate.

Electromicrographs of thin sections show a fibrillar material being confined to ghost-like-particles and being partially bound to the membrane but not protruding into the budding vesicles. This meshwork of fibres, probably consisting of spectrin, is visible after spontaneous vesiculation in the ghost-like-particles when many spectrin molecules have been oxidized by forming SS bridges. This process is probably involved in forcing the domains, enriched in the integral membrane proteins, to bud out and form vesicles. Consequently it is not surprising that 1 mM mercaptoethanol slightly inhibits spontaneous vesiculation while the amount of spectrin found in the vesicles increases. Autoreferat

References

- H. U. Lutz, R. Barber and R. McGuire, Glycoprotein enriched vesicles from sheep erythrocyte ghosts obtained by spontaneous vesiculation, *J. Biol. Chem.*, submitted.
- H. U. Lutz and A. Lomant, On the mechanism of spontaneous vesiculation of sheep erythrocyte ghosts, in preparation.

Nur ausnahmsweise wird die aus der Fabrikation kommende Rohware von Textilien direkt dem praktischen Gebrauch zugeführt. Der

Textilveredelung oder Ausrüstung

kommt eine große Bedeutung zu. Eine lange Reihe von Prozessen kommt zur Anwendung, um Griff, Glanz, Dichte, Oberflächenstruktur, Knitterempfindlichkeit, Schrumpfvormögen, Luftdurchlässigkeit, Wärmeempfindlichkeit usw. zu verbessern. Dazu kommen Verfahren, die mehr das Aussehen begünstigen, wie Bleichen, Färben, Bedrucken. Jede Art von Natur- und Synthefasern verlangt ihre besondere Behandlung. Unsere nachfolgenden Arbeiten befassen sich mit einigen Problemen aus diesem Gebiet.



Die Rolle der Chemie in der Textilveredelung

Von G. Stamm*

Es sind zwei Merkmale, die den Ablauf chemischer Reaktionen an Textilien von anderen chemischen Prozessen unterscheiden. Einmal die Tatsache, daß das Substrat immer in fester Phase vorliegt, die Reagenzien molekular oder kolloid als stark verdünnte Lösung in Wasser. Dann darin, daß das Textilgut durch die Reaktion entweder eine Änderung seiner morphologischen Struktur erfahren hat und das Reagens quantitativ entfernt wurde oder das Reagens in verhältnismäßig geringen Mengen (Promille oder Prozente des Textilgewichtes) aufgenommen wurde. Selbst bei intensiven chemischen Eingriffen, wie z. B. der Veresterung der Cellulose mit Essigsäure zu Acetylcellulose, nimmt nur jedes 2. bis 3. Hydroxyl, nie aber ihre Gesamtheit an der Reaktion teil.

Trotzdem also nur geringe Mengen von Chemikalien aufgenommen werden, lassen sich äußerlich sehr auffallende Veränderungen des Fasermaterials erwirken. Dies ändert sich auch dort nicht, wo wegen besonderer Bedingungen (Textildruck, Continue-Verfahren) die Reagenzien in höheren Konzentrationen vorliegen.

Das Ziel der Veredelung textiler Erzeugnisse (vorliegend als lose Fasern, Garne, Filamente, Gewebe, Maschenwaren, Vliese) läßt sich am ehesten so definieren, daß bei Erhaltung der Faserstruktur und ihrer mechanischen Eigenschaften deren Reinheit, Farbton, Glanz, Steifigkeit, Geschmeidigkeit, Transparenz und Verhalten gegen äußere Einflüsse beim Gebrauch den Wünschen der Verbraucher angepaßt werden. Einen wesentlichen Anteil an dieser Zielsetzung nimmt die Verbesserung der Gebrauchstüchtigkeit und die Vereinfachung der Unterhaltsarbeiten (Waschen, Bügeln, Chemisch-Reinigen). Während früher das Ziel der Forschungen auf dem Gebiete der Textilveredelung fast nur der Verschönerung (= Veredelung) und der Erzielung besonderer modischer Effekte galt, nahm in den vergangenen zwei bis drei Jahrzehnten das Bestreben, die Trag- und Pflegeeigenschaften zu verbessern (Tragkomfort, Pflegeleichtigkeit), einen immer größeren Raum ein.

In den folgenden Ausführungen soll anhand einiger Beispiele zunächst die «klassische» frühere Veredelungstechnik kurz geschildert und in einem weiteren Kapitel einige ausgewählte Entwicklungen, ebenfalls im Sinne illustrativer Beispiele, genannt werden.

* Dr. Guido Stamm, dipl. Ing.-Chem. ETH, EMPA, CH-9001 St. Gallen

1. Die klassischen Veredelungsverfahren der Naturfasern

Bei diesen bestand der Vorgang zunächst zu einem wesentlichen Teil aus der Beseitigung von Verunreinigungen durch Wasch- und Bleichprozesse und dem Herauslösen artfremder Begleitstoffe (bei Wolle z. B. Cellulosefasern). Die dabei eingesetzten Chemikalien, wie Soda, Natronlauge, Seife, synthetische Tenside, Bleichmittel, Säuren, verbleiben dabei nicht im Faserstoff, sondern sind im Gegenteil sehr sorgfältig wieder auszuspülen, eine Veränderung der Faser und ein unerwünschter Abbau der Fasermoleküle sollen dabei nicht stattfinden.

Beim Bleichen werden unerwünschte Naturfarbstoffe entweder oxidativ (Natriumhypochlorit, Natriumchlorit, Wasserstoffperoxid, Perborate, Permanganat) oder reduktiv (SO_2 , Sulfit und Abkömmlinge) abgebaut und mit den Reagenzienrückständen ausgespült. Wachs- und fettartige Begleitstoffe werden teilweise verseift, emulgiert und ausgespült.

Für die Farbgebung (Färben, Bedrucken) bedient man sich der Erzeugnisse einer hochentwickelten Farbstoffchemie. Ihre Applikation beinhaltet dann chemische Prozesse, deren Handhabung zwar durch geeignete Konfektionierung der Produkte durch die chemischen Fabriken sowie Herausgabe genauer Anwendungsrezepte erleichtert wird, die jedoch trotzdem genaue Kenntnisse der Vorgänge erfordern. Erwähnt seien die verschiedenen Möglichkeiten zur Verbesserung der Waschechtheiten von Färbungen durch Verringerung der Löslichkeit der einmal eingelagerten («aufgezogenen») Farbstoffe durch Chelatbildungen mit Schwermetallen, durch Rückführung z. B. von Küpenfarbstoffen in ihre oxidierte, unlösliche Modifikation oder durch Bildung unlöslicher Azofarbstoffe in der Fasersubstanz selbst. Die Notwendigkeit der Beherrschung dieser Vorgänge ergibt sich schon daraus, daß nur in den seltensten Fällen Färbungen mit einem Farbstoff allein, sondern fast immer in Mischungen von drei und mehr Komponenten ausgeführt werden müssen, von denen jede gemäß ihrer Konstitution sich in irgendeinem Bereich atypisch verhält.

Die «klassische» Appretur hatte ursprünglich zum Zweck, Gewebe so weit zu versteifen, daß ihre weitere Handhabung und Verarbeitung erleichtert wurde; später kam die Möglichkeit hinzu, bestimmte Effekte, wie Glanz, Glätte, Geschmeidigkeit, Transparenz, zu erzielen. Dies erfolgte durch Einlagern von Hilfsstoffen, wie Stärke, Dextrine, Wachse, Leim, Öle, kombiniert mit geeigneten mechanischen Behandlungen, wie Pressen, Kalandern, Schleifen, Dämpfen, Rauhen u. a. m. Zum Beispiel wurde durch Einlagerung des schwerlöslichen Zinnphosphates, in der Faser selbst gefällt, die Seide erschwert (Chargierung).

Beim Mercerisierprozeß an der Baumwolle wird durch Einwirkung kalter, etwa 25 bis 30prozentiger Natronlauge unter gleichzeitiger starker Verstreckung die Erscheinungsform der Faser bleibend verändert, indem ihr

vordem bändchenförmiger Querschnitt in einen kreisrunden unter starker Quellung verändert wird. Dadurch werden ihr Glanz und gleichzeitig ihre Längsreißfestigkeit ganz entscheidend erhöht. Die Natronlauge wird sofort wieder ausgespült, zum Teil wieder aufkonzentriert und wiederverwendet.

Schließt man diesem Vorgang eine sehr kurzzeitige Passage in kalter, etwa 64prozentiger Schwefelsäure und, nach einem Spülvorgang, nochmals eine Mercerisation an, so erhält man den für die ostschweizerische Veredelungsindustrie so typisch gewordenen Transparent, der weltweite Anerkennung genießt und ein hohes Maß an Know-how erfordert.

Ein typischer Veredelungsprozeß an Wolle stellt die chemische Dekatur dar. Ihr Ziel ist es, die widerhakenähnliche Wirkung der Schuppen am Wollhaar und damit den Hang zum Verfilzen zu beheben, sei es durch chemischen, partiellen Abbau, sei es durch Eindecken der Widerhaken mittels plastischer Massen. Der erstere Weg führt über eine genau gesteuerte, alkalische oder saure Oxidation mit Natriumhypochlorit, Caroscher Säure und ähnlichen Stoffen, um den Abbau nach Möglichkeit auf die äußerste Faseroberfläche zu beschränken, was jedoch nur schwer gelingt. Dieser Abbau führt zu einer Entschärfung der Schuppenränder, gleichzeitig aber auch zu einer Erhöhung der Durchlässigkeit der Faseroberfläche (Mantelschicht) für Farbstoffe beim Färben, aber auch beim Waschen im umgekehrten Sinn (Verminderung der Waschechtheit von Färbungen).

2. Die chemische Textilveredelung seit dem Zweiten Weltkrieg

Das wachsende Angebot zuerst regenerierter, dann voll synthetischer neuer Faserstoffe mit völlig neuen Eigenschaften führte zu neuen Anforderungen an die Textilien aus Naturfasern, vorab solche an die Pflegeleichtigkeit, d. h. eine verminderte Anschmutzbarkeit, eine erleichterte Ablösbarkeit der Tragverschmutzungen beim Waschen sowie eine verminderte Neigung zur Bildung von Wäscheknittern und damit das Überflüssigwerden des unbeliebten Plättens im Haushalt. Bei Wolltextilien wurde eine Verbesserung der Formhaltigkeit und der Bügelfalten in der Nässe gefordert sowie nach wie vor eine Waschbarkeit ohne Verfilzungserscheinungen. Gewaltige Anstrengungen wurden unternommen und ungezählte Forschungsarbeiten ausgeführt, um die zwischen den Eigenschaften der Natur- und der Synthesefasern klaffende Lücke auszufüllen, indem auch an letztere Wünsche in Richtung der Verleihung z. B. einer höheren Feuchtigkeitsaufnahme, einer geringeren elektrostatischen Aufladbarkeit und zum Teil einer erleichterten Anfärbbarkeit laut wurden. Man sieht, die Bestrebungen gingen, wie schon erwähnt, weniger in Richtung der Erzielung ästhetischer als vielmehr utilitaristischer Effekte. Auch die einsetzende Tendenz zum Arbeiten im Continue-Verfahren weist in diese Richtung,

die sicherlich in verschärften Wettbewerbssituationen ihren Ursprung hat.

Es seien im folgenden einige Details dieser Verfahren näher beschrieben, soweit erwartet werden darf, daß sie vor allem den Chemiker zu interessieren vermögen. Der Vollständigkeit wegen sei hier erwähnt, daß eine große Anzahl von Veredelungsverfahren auf vorwiegend mechanischen Bearbeitungen beruhen, wie z.B. dem Zusammenspiel von Temperatur-, Druck-, Zug- und Feuchtigkeitseinwirkungen in bestimmten Zuständen der Verarbeitung, die Textilmaschinenindustrie hat von daher starke Impulse erhalten.

Die Verfahren zur «permanenten», d.h. waschbeständige Pflegeleichtigkeit und Verleihung waschbeständiger Präge-, Glanz- und Rilleneffekte werden unter dem Sammelbegriff *Hochveredelung* zusammengefaßt. Man versteht darunter eine Formgebung hauptsächlich von Geweben aus Baumwolle und Viscosefibrille (Zellwolle) durch Einlagerung von Kunstharzen aus Formaldehyd und Harnstoff und dessen Derivaten. Die Einlagerung derartiger härtbarer Harze hat sich als die einzig praktisch durchführbare erwiesen; sie erfolgt dadurch, daß die Kondensationskomponenten mitsamt dem Katalysator in Form wässriger Lösungen in das Fasergefüge eingelagert werden. Nach Verdampfen des Wassers erfolgt die Kondensation durch Erhitzen während weniger Minuten auf 150 bis 180°C in Durchlauferhitzern.

Diese Einlagerung hat einerseits eine Versteifung der Einzelfibrillen zur Folge (Verklebung der Fibrillen oder gar der Fäden sind absolut zu vermeiden), andererseits eine Verringerung des Quellungsvermögens (Querdilatation) in Wasser.

In einem weiteren Stadium der Entwicklung wurden Harnstoffderivate entwickelt, die sich außer mit dem Formaldehyd auch mit benachbarten Hydroxylgruppen des Cellulosemoleküls verbinden und damit zu einer teilweisen Quervernetzung des Fasergefüges führen. Damit war eine weitere Einflußnahme auf das Verhalten beim Benetzen und deformierenden mechanischen Einflüssen möglich, vorab der Knitterbildung durch den Waschvorgang der Endprodukte, aber auch einer Verhinderung des Einspringens der Gewebe beim Waschvorgang. Dies wurde bei Gewebetypen, die sich nicht für eine Antischrumpfbehandlung durch Stauchen (z.B. Sanfor®) eignen, wie z.B. bei Futterstoffen, als willkommene Ausweichmöglichkeit begrüßt. Einen kometenhaften Erfolg hatte diese Technik in der Mitte der fünfziger Jahre, als Prägeeffekte, die bisher weder naß- noch waschbeständig waren, sich so fixieren ließen, daß sie auch nach 10 bis 15 Haushaltwäschen erhalten blieben (Effekte wie Everglaze®, Permanent-Chintz, Simili-Seidenausrüstungen aus Baumwollsatins).

Die erwähnten hohen Einsätze an Forschungsarbeiten in allen Industrie- und einigen Baumwollproduktionsländern resultierten in einem hohen Stand der Technik der *Pflegeleicht-Veredelung*. (Der seinerzeit geprägte Ausdruck «knitterfrei» erwies sich als zu hoch gegriffen und

wird heute vermieden.) Der Veredler muß jedoch bei jeder Ausrüstpartie sehr sorgfältig optimieren zwischen dem gewünschten Pflegeleichteffekt und der damit unvermeidbar verbundenen, zum Teil beträchtlichen Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften, wie Reiß- und Weiterreißfestigkeit, Bruchdehnung und Scheuerbeständigkeit des Endproduktes.

Zu den härtbaren Komponenten der nicht mit der Cellulose reagierenden Harze sind zu zählen die Methylolverbindungen des Melamins und des Harnstoffes; als Ausgangsprodukte für vernetzend reagierende sogenannte Reactant-Harze dienen u.a. zyklische Harnstoffderivate vom Typus des Dimethyloläthylen- und Dimethylolpropylenharnstoffes, des Tetramethylolacetyldiharnstoffes, ferner auch stickstofffreie Komponenten vom Typus der Diglycidyläther, Bis-(hydroxyäthyl)-sulfons und Epichlorhydrins. Letztere werden selten allein, sondern in Verbindung mit Methylolverbindungen eingesetzt, teils aus wirtschaftlichen, teils aus technischen Gründen. Einige von ihnen erfordern wegen ihrer Toxizität im Veredelungsbetrieb besondere Vorkehrungen.

Als Katalysatoren haben sich bei den Methylolverbindungen organische oder anorganische, in der Hitze Säure abspaltende Körper als vorteilhaft erwiesen, für die stickstofffreien Harzkomponenten u.a. auch starke Alkalien; in letzterem Falle erfolgt die Kondensation ohne Wärmeeinwirkung während mehrerer Stunden im Verweilverfahren.

Es lag nahe, solche härtbare Harze als Träger für Gruppen mit besonderen Funktionen zu benutzen. Nur zum Teil gelang dies bei der permanenten wasserabweisenden Veredelung, mit gutem Erfolg dagegen für die waschbeständige «flammfeste» Ausrüstung. Es handelt sich hier um Verbindungen, die Stickstoff und Phosphor in einem für die synergistische Wirkung optimierten Verhältnis enthalten und als Katalysatoren für die Dehydratisierung der Cellulose beim Erhitzen betrachtet werden. Die Folge davon ist die Spaltung der Cellulose in Wasser und Kohlenstoff ohne Bildung brennbarer Pyrolysegase und somit die Vermeidung des selbständigen Weiterbrennens. Die Ausrüstungen sind unter bestimmten Voraussetzungen beständig gegen 50 und mehr Kochwäschen, allerdings sind je nach Gewebetyp Beladungen bis zu 40% des Warengewichtes erforderlich. Auch hier werden die mechanischen Eigenschaften zum Teil stark beeinträchtigt.

Der Gedanke, auch Farbstoffe durch kovalente Bindung an das Cellulosemolekül zu fixieren, wurde zwar bereits um die Jahrhundertwende geäußert, gelangte jedoch erst nach 1950 zur praktischen Anwendung, als die neue Klasse der *Reaktivfarbstoffe* auf dem Markt erschien. Diese enthalten reaktionsfähige Nebengruppen, z.B. Mono- und Dichlortriazin, Schwefelsäureester des β -Hydroxyäthylsulfons, Trichlorpyrimidyl-derivate usw. Sie sind in Wasser relativ leicht löslich und lassen sich in der Wärme aus wässriger Lösung leicht und gleichmäßig auf Cellulosefasern auffärben. Nach teilweiser Er-

schöpfung des Färbebad es wird der Farbstoff, gewissermaßen *in situ*, durch Alkalizusatz zur Reaktion mit benachbarten Hydroxylgruppen der Cellulose gebracht. Ein gewisser Prozentsatz an lediglich hydroxyliertem, d. h. nicht kovalent gebundenem Farbstoff muß hierauf sorgfältig durch Verwendung von Seife oder anderen Disagatoren entfernt werden.

Diese Färbetechnik ermöglicht unter Beibehaltung guter Farbechtheiten das Färben in wesentlich lebhafteren Nuancen, als dies bisher bei vergleichbaren Echtheiten möglich gewesen war. Sinngemäß fand diese Technik auch im Textildruck auf Baumwolle und andere pflanzliche Faserarten Eingang.

Die immer weitergehenden Forderungen nach Rationalisierung der Veredelungsprozesse, Erhöhung der Produktivität unter gleichzeitiger Verbesserung der Gleichmäßigkeit z. B. der Saugfähigkeit, des Weißgrades, der Appretureffekte über immer größere Metragen führten zwangsläufig zur Abkehr von der traditionellen chargenweisen Verarbeitung zugunsten von *Continue-Verfahren* in der Stückveredelung, d. h. sowohl an Geweben wie an Maschenwaren. Diese Hinwendung zur modernen Verfahrenstechnik mit wesentlich beschleunigten Prozeßabläufen bedingt eine präzise Steuerung und Einhaltung der Arbeitsbedingungen und namentlich der Dosierung der Chemikalienzusätze zu den Behandlungsbädern. Je gleichmäßiger z. B. der Bleicheffekt oder die Saugfähigkeit der vorbehandelten Ware ist, desto rationeller und sicherer lassen sich die nachfolgenden Stufen, wie Färben, Appretieren und Hochveredeln, ebenfalls kontinuierlich durchführen. Je größer die Metragen an gleichmäßig veredelter Stückware ist, desto rationeller wieder kann in der nachfolgenden Verarbeitung, der Konfektionierung zum Endprodukt, gearbeitet werden. Diese Rationalisierung wird durch häufige Wechsel der Warenbreiten, Oberflächenstrukturen und Warengewichte empfindlich erschwert. Trotzdem konnten auf einzelnen Gebieten der Veredelung *Continue-* oder *Halbcontinue-Verfahren* entwickelt werden. Der Chemiker-Colorist früherer Jahre ist mehr und mehr dem Verfahrenschemiker gewichen.

3. Prüfung der erzielten Veredelungseffekte

Dieses Gebiet zählt zum Aufgabenbereich der Abteilung für Textilchemie der EMPA St. Gallen. Die Natur der geschilderten Veredelungsverfahren bringt es mit sich, daß der Erfolg nicht notwendigerweise proportional zur Menge der ein- oder aufgelagerten Chemikalien steht und sich daher nur in vereinzelt Fällen durch analytische Methoden ermitteln läßt (vgl. hierzu die Ausführungen von M. Haering, Seite 537 dieser Ausgabe). Der Auftrag an den Textilveredler lautet nicht, eine bestimmte Menge eines Produktes einzulagern, sondern einen bestimmten Effekt hervorzubringen unter Erhaltung bestimmter anderer Eigenschaften. Zur Erfassung der Veredelungseffekte wurden und werden immer noch

neue empirische Methoden entwickelt, die sowohl als nationale Prüfmethode (SNV) wie auch im Rahmen der ISO genormt wurden. An diesen Arbeiten hat die EMPA St. Gallen in den vergangenen Jahrzehnten starken Anteil genommen. Die daraus hervorgegangenen Prüfmethode haben ein ansehnliches Maß an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erreicht und lassen sich als Grundlage vieler Lieferbedingungen und Spezifikationen nicht mehr wegdenken.

Das Merkmal solcher Prüfmethode sei an folgenden Beispielen illustriert.

Bestimmung der Waschechtheit einer Küpenfärbung. Der an sich in Wasser praktisch unlösliche Küpenfarbstoff wird für den Färbvorgang durch Reduktion in seine (wasserlösliche) Leukoform übergeführt, beim Färben in die Faser eingelagert und durch Reoxydation wieder in seine unlösliche Ketoform überführt. Je nach Färbbedingungen und Tiefe der Färbung schlagen sich unterschiedlich hohe Anteile des eingesetzten Farbstoffes lediglich auf der Faseroberfläche nieder, die sich beim anschließenden Seif- und Spülprozeß nur unvollständig entfernen lassen. Die Rückstände werden jedoch in der hinsichtlich mechanischer Bearbeitung wesentlich energischeren Haushaltwaschmaschine abgelöst, um sich auf anderes, meist weißes Waschgut erneut abzusetzen und Störungen zu verursachen. Die Güte einer Färbung hängt somit weitgehend davon ab, in welcher Verteilung der Farbstoff sich vor der Oxidation zur unlöslichen Form befunden hat. Diese Frage läßt sich nicht durch analytische Methoden, sondern nur durch methodische Imitation des Haushaltwaschprozesses an genormten, kleinen Proben beantworten. Solche Methoden der Prüfung der Farbechtheiten sind in den SNV-Normen der Serie Nr. 195800 bis 195899 beschrieben bzw. in der ISO Recommendation 105, Serien I bis VII. Die Bewertung der Farbänderung und/oder des Abfärbens auf genormtes Begleitmaterial wird durch visuellen Vergleich mit genormten Graumaßstäben vorgenommen. Farbmetrische Ausmessungen haben sich bisher für diese Zwecke aus zeitlichen und wirtschaftlichen Gründen nicht bewährt.

Bestimmung der Lichtechtheit von Färbungen. Diese wird auch heute noch durch gleichzeitiges Aussetzen der Probe und eines 8stufigen Blaumaßstabes (8 Blaufärbungen auf Wollgewebe mit geometrischer Abständigkeit der Lichtechtheit der einzelnen Stufen, wovon 8 die echtste ist) entweder an das Tageslicht oder an künstliches Licht (vorwiegend solches einer Xenonentladungslampe) bestimmt. Die Arbeitsbedingungen wie Proben temperatur, Durchlässigkeit der Deckgläser, Luftfeuchtigkeit im Probenraum, Lichtintensität, Dauer der Belichtung und Vorgehen bei der Bewertung sind international genau festgehalten. Die Bewertung erfolgt visuell und verlangt geübtes Personal. Es wurde in zahlreichen Arbeiten versucht, diese Arbeitsweise durch eine meßtechnische Bewertung teilweise oder ganz zu ersetzen, bisher leider aber erfolglos. Immerhin ver-

mochte die Konstruktion neuer Belichtungsapparate mit Xenonbrennern (UV-Strahler eignen sich hierzu gar nicht) und besonderer Beleuchtungen für die Durchführung der Bewertung die Reproduzierbarkeit anzuheben.

Bestimmung des Brennverhaltens von Textilien. Textilien aus Cellulosefasern lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen so ausrüsten, daß sie einer Zündung durch offenes Feuer zu widerstehen vermögen. Der Erfolg einer solchen Veredelungsoperation ist keineswegs allein von der aufgetragenen Menge an Flammschutzmitteln abhängig, sondern ebenso sehr von der Textur des Gewebes bzw. Gewirkes; er kann z. B. in Längsrichtung ein ganz anderer sein als in Querrichtung. Auch hier mußte zu genormten, empirischen Methoden Zuflucht genommen werden, die zur Zeit im Rahmen der ISO (Technical Committee 38, Subcommittee 19: Burning Behaviour of Textiles) intensiv bearbeitet werden. Im Rahmen der Schweizerischen Normenvereinigung (SNV) Gruppe 108 Textilindustrie wurde eine Unterkommission (Nr. 19) gebildet als schweizerischer Gesprächspartner zur ISO-Gruppe.

Bestimmung der wasserabweisenden Eigenschaften (Imprägnierung). Der empirische Imitationsversuch der Beanspruchung imprägnierter Kleidungsstücke durch Regen ist deshalb wesentlich aussagefähiger als z. B. die durchaus mögliche analytische Mengenbestimmung des applizierten hydrophobierenden Agens, da gerade hier nicht die Menge, sondern seine Verteilung die Wirksamkeit bestimmt. Die Prüfung erfolgt durch Beregnen mit genormter Tropfenzahl und -fallhöhe, die Bewertung durch Wägen mehrerer gleichzeitig beregneter Proben.

Beurteilung der Ursachen streifiger Färbungen auf Stückware. An uni gefärbter Stückware lassen sich wegen der relativ großen, überschaubaren Fläche kleinste Unterschiede der Farbstoffaffinität (Anfärbbarkeit) einzelner Fäden leicht erkennen, die Ausführung von Färbungen werden aus solchen Gründen beanstandet. Diese Erscheinung kann z. B. darauf beruhen, daß bei gleichem Farbstoffangebot die einen Fäden sich in ihrem Querschnitt gleichmäßiger durchfärben lassen als andere. Eine kolorimetrische Bestimmung des Gesamtfarbstoffes ließe bei den meist geringen quantitativen Unterschieden keine Beurteilung zu, ob die Ursache in einem Mangel der Färbearbeit oder einem solchen des betreffenden Fadensystems besteht. Dagegen vermag der Nachweis vorhandener Affinitätsunterschiede oder das Fehlen solcher durch komparative Anfärbung unter genau einzuhaltenen Bedingungen sowie einer visuellen Beurteilung des Ergebnisses oft Klarheit zu verschaffen. Die Beurteilung läßt sich hier allenfalls durch farbmessige Bestimmung des Remissionsspektrums ergänzen, falls die zu vergleichenden Flächen sich hierfür eignen.

Zusammenfassung

Es wurde versucht, das Wesen chemischer Vorgänge an einigen repräsentativen Veredlungsprozessen von Textilien zu charakterisieren und anhand einiger Beispiele das für die Prüfung der Ergebnisse dieser Verfahren typische Prüfverfahren zu veranschaulichen und in Zusammenhang mit den Aufgaben der Abteilung für Textilchemie der EMPA St. Gallen zu bringen.



Moderne physikalisch-chemische Methoden in der Materialprüfung

Von Milan Haering*

Summary

Some aspects are given for using instrumental analytic methods in material testing laboratories, namely infrared spectroscopy, gas-liquid chromatography, total organic carbon determinations, as well as thermoanalytic testing methods. Some examples are presented.

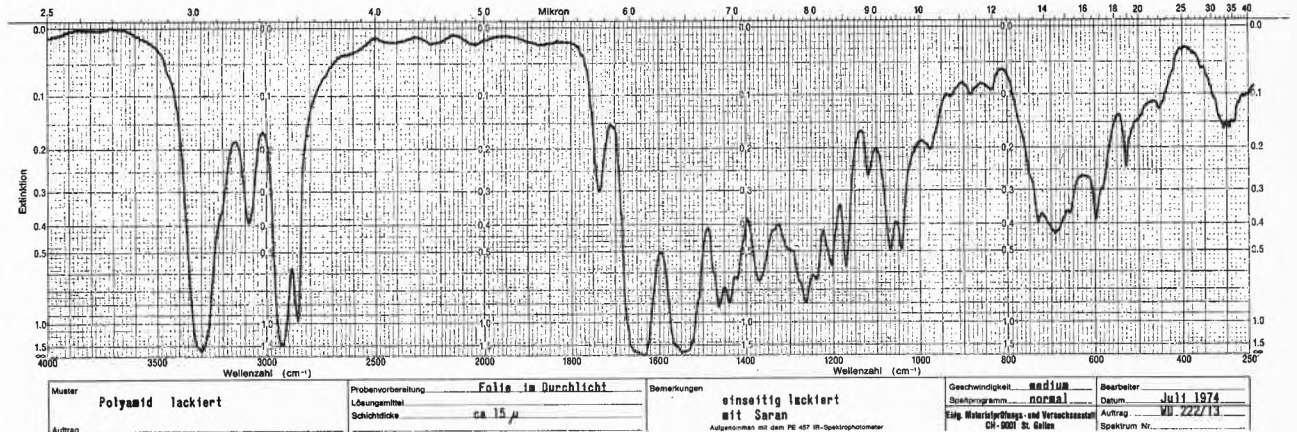
* Milan Haering, dipl. Ing. Chem.
EMPA, Sektion Chemie, CH-9001 St. Gallen

In den letzten fünf Jahren wurde an der EMPA St. Gallen innerhalb der Sektion Chemie eine kleine analytische Gruppe gebildet, die sich die sukzessive Einführung der modernen apparativen Analytik zum Ziel gesetzt hat. Wie es der Aufgabe der EMPA entspricht, ist deren Wirkungsbereich sehr breit angelegt und reicht von den üblichen chemischen Analysen über textilanalytische Aufgaben, Beschichtungsanalysen, Untersuchungen an

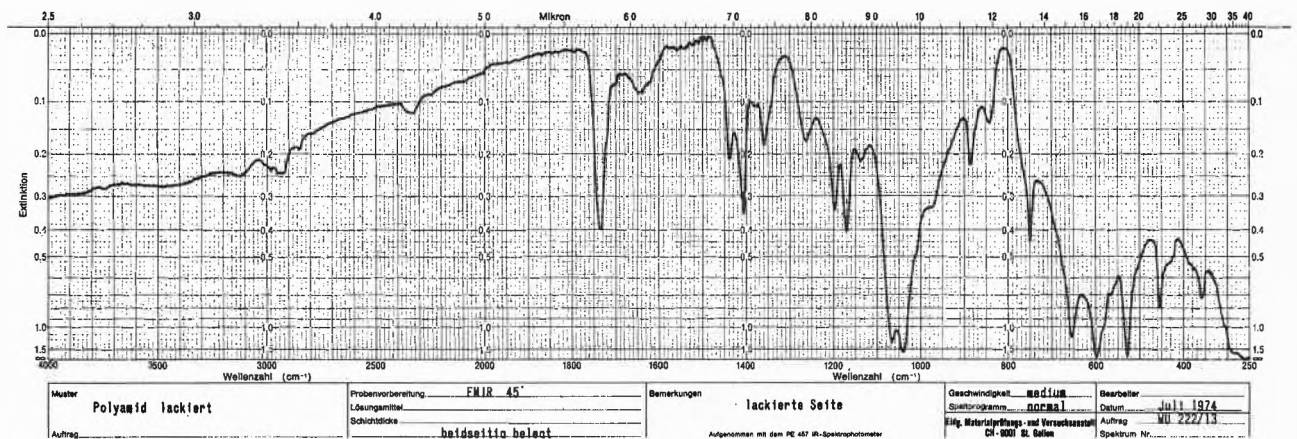
Kunststoffen und Verpackungsmaterialien bis zu aufwendigen Analysen komplexer Systeme. Neuerdings werden auch Pestizid- und Rückstandsbestimmungen in zunehmendem Maße durchgeführt. Die Bedeutung dieser instrumentalanalytischen Gruppe wuchs bald über diesen engen Rahmen hinaus, so daß

sie in ihrer heutigen Form neben Teiluntersuchungen für andere Abteilungen der EMPA auch externe Aufträge übernimmt und selbständig erledigt, Forschungsarbeiten durchführt und neue analytische Methoden zur Erweiterung des eigenen Wirkungskreises entwickelt.

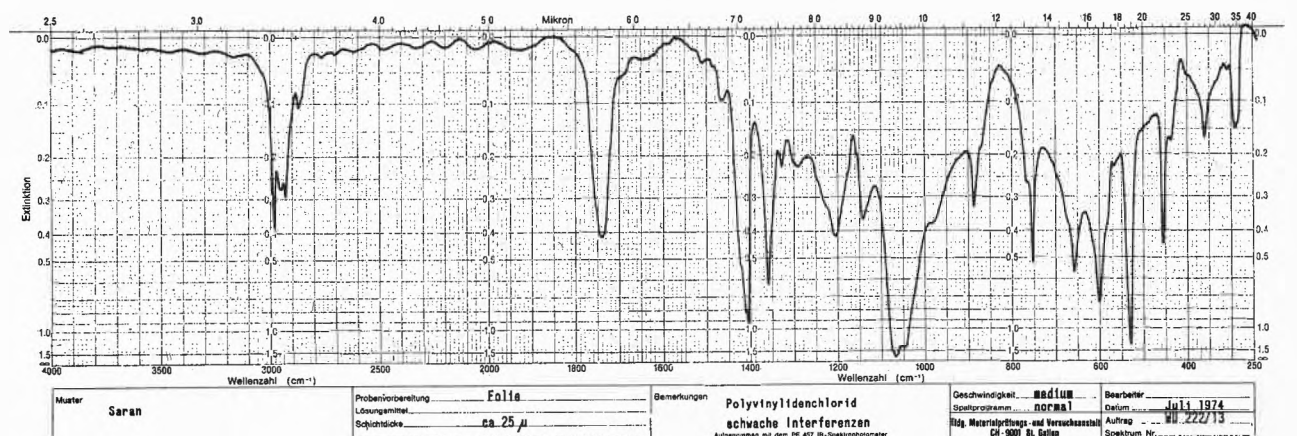
Abb.1. Infrarotspektren eines lackierten Verpackungsmaterials



(1) Lackierte Polyamidfolie, im Durchlicht



(2) Lackierte Seite der Folie, mit Reflexionstechnik aufgenommen



(3) Vergleichsspektrum von Polyvinylidenchlorid

Infrarotspektroskopie

Unterstützt von anderen Untersuchungsmethoden, hat sich die Infrarotspektroskopie schnell zum Schwerpunkt der Instrumentalanalytik entfaltet und bietet wertvolle Hinweise auf Beschaffenheit von festen und flüssigen Proben. Nimmt man bei Untersuchungen von komplizierten Gemischen eine geeignete präparative Trennungsmethode – z. B. die Dünnschicht- oder Gaschromatographie, einfache Fällung oder selektive Extraktionen – zur Hilfe, so kann mit der IR-Spektroskopie die Konstitution der einzelnen Fraktionen ermittelt werden. Auf diese Weise erhält man zumindest einen Einblick in die qualitative Zusammensetzung von Gemischen.

Besonders bewährt hat sich die Untersuchung von Oberflächen mittels der *FMIR-Methode* (Frustrated Multiple Internal Reflectance). Diese Reflexionstechnik ermöglicht es, innert kürzester Zeit, mit kleinstem Aufwand und bei kleineren Proben sogar ohne deren Zerstörung Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Oberflächen-ausrüstung zu ziehen. Durch eine Modifizierung der FMIR-Einheit ist es gelungen, die Reproduzierbarkeit der Spektren, die sehr von dem optischen Kontakt der untersuchten Probe mit dem FMIR-Kristall abhängig ist, durch eine einfache Kontrolle der angewendeten Auflagekraft wesentlich zu verbessern.

In günstigeren Fällen kann aus einem einzigen IR-Spektrum nicht nur der Kunststofftyp, sondern auch die Art des Weichmachers bestimmt werden. Die Untersuchung von Oberflächen mit der FMIR-Methode wurde bis jetzt an Regenmantelstoffen, Kunstlederbeschichtungen, aber auch an lackierten oder anders behandelten Papieroberflächen und Verpackungsfolien angewendet. Als typisches Beispiel können Verbundfolien genannt werden, bei denen man aus IR-Spektren der beiden Oberflächen und aus dem Durchlichtspektrum die Reihenfolge sowie die Zusammensetzung der einzelnen Schichten ermitteln kann. Die FMIR-Methode kann auch bei anderen Proben verwendet werden, soweit die Schichtdicke der zu bestimmenden Beschichtung (Anstrich, Behandlung) über 2 bis 3 Mikron liegt und die Art der Oberfläche einen guten optischen Kontakt zum FMIR-Kristall gewährleistet.

Ergänzt durch verschiedene Semimikro- und Mikropräparationstechniken (wie z. B. Wick-stick), lassen sich mit der IR-Methode auch winzig kleine Substanzmengen untersuchen. So konnte z. B. die Ursache einer Textilvergilbung ermittelt und durch Nachahmungsversuche auch bestätigt werden, die durch höchstens einige 10 oder 100 μg eines durch die Verpackungsfolie durchdiffundierten Farbstoffes ausgelöst wurde.

Eine andere Untersuchungsmethode nützt die Flüchtigkeit einiger fester Proben bei höheren Temperaturen aus, indem das zu untersuchende Objekt in eine heizbare Glasküvette verschlossen und nach dem Aufheizen ein Infrarotspektrum der herausgetretenen Dämpfe aufgenommen wird. Bevorzugt wird diese Prüfungstechnik

an thermisch zersetzlichen Ausrüstungen von Stickerei-Grundgeweben oder zur Trennung gut und ohne Zersetzung sublimierender Wirksubstanzen von Ballaststoffen und deren gleichzeitiger Identifizierung gebraucht.

Gaschromatographie

Die Gaschromatographie, ursprünglich auf Lösungsmittelgemischanalysen beschränkt, hat sich als schnelle und zuverlässige Methode für quantitative Gehaltsbestimmungen verschiedenster Wirksubstanzen durchgesetzt. Geradezu ideal für analytische Zwecke ist die neue Generation der elementspezifischen Detektoren für die Bestimmung von phosphor-, stickstoff-, schwefel- oder halogenhaltiger Substanzen. Wird während einer gaschromatographischen Untersuchung am Säulenausgang «gesplittet», so können bei Geräten, die mit zwei Verstärkern ausgerüstet sind, beide Signale – z. B. vom Flammenionisationsdetektor und vom elementspezifischen Detektor parallel aufgezeichnet werden. Das resultierende Gaschromatogramm gibt auf diese Weise schnell darüber Auskunft, ob in untersuchtem Gemisch Substanzen mit Heteroelementen vorliegen. Die Empfindlichkeit der heutigen Detektoren für P, N und S reicht aus, um auch Spurenanalysen durchzuführen. In Zweifelsfällen über die thermische Stabilität des zu untersuchenden Stoffes gibt die Differentialkalorimetrie wertvolle Hinweise über den zulässigen Temperaturbereich.

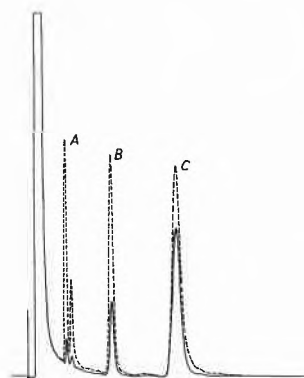


Abb. 2. Gaschromatogramm des teilweisen Abbaus eines Färbebeschleunigers im Belebtschlamm einer Kläranlage

(.....) Ausgangslage, sofort nach Durchmischung
(—) Nach 4 Stunden Aufenthaltszeit

Auch die älteren, weniger empfindlichen GC-Geräte mit Hitzdrahtdetektoren haben ihre Bedeutung nicht verloren und werden – da die einzelnen Fraktionen am Ausgang des Detektors unverändert aufgesammelt werden können – oft zur Vortrennung komplizierterer Gemische und anschließender infrarotspektroskopischer Identifizierung einzelner Komponenten angesetzt. Arbeitet man bei relativ niedrigen Temperaturen, so wird infolge längerer Retentionszeiten nicht nur für einen bequemen Wechsel der Fraktionsvorlagen gesorgt, sondern wird auch die von der verdunstenden stationären Phase verursachte Störung des IR-Spektrums kleiner.

Mit dem wachsenden Umweltbewußtsein nimmt auch die Bedeutung der Gaschromatographie als Bestimmungsmethode für *Pestizide und deren Rückstände* zu. Die meisten Wirkstoffe lassen sich – entweder direkt oder nach Derivatisierung – quantitativ bereits in sehr kleinen Mengen bestimmen. Eine weitere Steigerung der Nachweisgrenze und Erhöhung der Selektivität für Heteroelemente enthaltende Substanzen lassen sich durch Anwendung von Elektroneneinfang- oder anderen elementspezifischen Detektoren erzielen. Die einmal seinerzeit als kaum je erzielbar angesehene Empfindlichkeit von einem Nanogramm Substanz für eine GC-Bestimmung ist längst unterschritten worden. Durch die Entwicklung neuerer Systeme für automatische Dosierung gaschromatographischer Proben sind die Voraussetzungen mindestens von der apparativen Seite her geschaffen worden für großzügig angelegte Kontrolluntersuchungen unserer Umwelt.

Nicht ohne Bedeutung ist der Ansatz der Gaschromatographie bei Untersuchungen der *Abbaubarkeit* verschiedener Chemikalien (z.B. textiler Hilfsstoffe) in biologischen Kläranlagen. Nach der Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln kann durch eine einfache und rasche GC-Bestimmung der Abbau quantitativ erfaßt werden; darüber hinaus können zusätzliche Informationen über eventuelle Stabilität oder schwere Abbaubarkeit einzelner Komponenten erlangt werden und bei unbekanntem Stoffen die bereits erwähnte Proben-sammlung und darauffolgende IR-Untersuchung schnell zu ihrer Identifizierung führen.

Kohlenstoffanalyse in Wasser

Als sinnvolle Ergänzung solcher Versuche eignet sich speziell die Bestimmung des gesamtorganischen Kohlenstoffes (TOC): Während die GC-Untersuchung die Unterschiede in der Konzentration einzelner Fraktionen des Abwassers zeigt, wird vom TOC-Apparat der durch den Abbau aufgetretene Verlust an gesamtem Kohlenstoffgehalt in absoluten Werten (mg/Liter) angezeigt. Beide diese Parameter gelten als wichtige Kriterien zur Beurteilung der Abwasserverschmutzung.

Thermoanalyse

Vielseitig, obwohl noch nicht so sehr verbreitet, sind die Anwendungsmöglichkeiten eines Thermoanalyse-systems, das meistens aus Differentialkalorimetrie (DSC) oder Differentialthermoanalyse (DTA), aus Thermogravimetrie (TGA) und aus einem thermomechanischen Analysator (TMA) besteht. Als Ergänzung zu diesem System werden neustens auch Zusätze zur Messung der Konzentration flüchtiger organischer Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur angeboten (Thermal Evolution Analyzer, TEA), mit denen

sich unter Anwendung physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten Dampfdruckwerte auch von schwer flüchtigen Stoffen (z. B. von Pestiziden) bei Raumtemperatur berechnen lassen.

Gegenüber den konventionellen Methoden zur Schmelz- bzw. Siedepunktbestimmung bietet die *Differentialkalorimetrie* den Vorteil einer graphischen Aufzeichnung des untersuchten Vorgangs, aus der sich z. B. die Reinheit der geprüften Substanz graphisch (nach dem van't Hoff'schen Gesetz) extrapolieren läßt. Die graphische Darstellungsform ist auch für Dokumentationszwecke willkommen, da sie die Möglichkeit eines späteren Vergleichs bietet und außerdem auch jede kleinste Einzelheit festhält, die bei einer z. B. mikroskopischen Bestimmung meistens unbeachtet bleiben würde.

Bei makromolekularen Stoffen (Chemiefasern, Kunststoffen) kann aus dem Thermogramm neben dem Schmelzpunkt auch die Glasumwandlungstemperatur oder die effektive Thermofixiertemperatur bestimmt werden. Mit der Differentialkalorimetrie lassen sich ferner Prüfungen der thermischen Stabilität verschiedener Stoffe und Werkstoffe sowie Bestimmungen der spezifischen Wärme und deren Änderung über Temperatur durchführen.

Die *Differentialthermoanalyse* ermöglicht mit ihrer Versuchsanordnung besonders Untersuchungen an flüssigen Proben; so können aus einer DTA-Aufzeichnung Siedepunkte oder Siedebereiche organischer Lösungsmittel und deren Gemische abgelesen werden, ohne daß eine Destillationskurve mit viel Zeitaufwand aufgenommen werden muß.

Die *Thermogravimetrie* kann sehr empfindlich auch geringe Gewichtsänderungen über Temperatur (bzw. über Zeit bei isothermen Versuchen) registrieren – so konnte z. B. ein Oxydationsvorgang an Leinölfirnissen, der von einem Lösungsmittelverlust überlagert war, nachgewiesen werden. Da die TGA mit sehr kleinen Probenmengen (wenige Milligramm) auskommt, ist sie u. a. für Trockengehaltsbestimmungen an schwierigen Proben (wie hautbildenden Lacken und Anstrichmitteln) prädestiniert.

Von mikrogravimetrischen Arbeiten abgesehen, können mit der TGA alle gravimetrischen Aufgaben schnell gelöst werden: Glührückstandsbestimmungen, wie z. B. Anteile anorganischer Pigmente in Kunststoffen, Kristallwasser- oder Feuchtigkeitsgehalt verschiedener Chemikalien und Werkstoffe, Studien der thermischen Stabilität von Substanzen (gemessen an ihrem Gewichtsverlust beim Heizen) usw.

Ein spezielles Gebiet stellen die Untersuchungen an flammfest ausgerüsteten Textilien dar. Sollen mehrere Ausrüstmittel miteinander verglichen werden, so sind erfahrungsgemäß die besten Resultate bei den Ausrüstungen zu erwarten, welche bereits bei niedrigen Temperaturen die Zersetzung des zu schützenden Textils (zu gasförmigen und teerartigen Produkten, die zwar brennbar sind, sich aber bei niedrigen Temperaturen nicht selbst entflammen können) fördern. Die potentielle

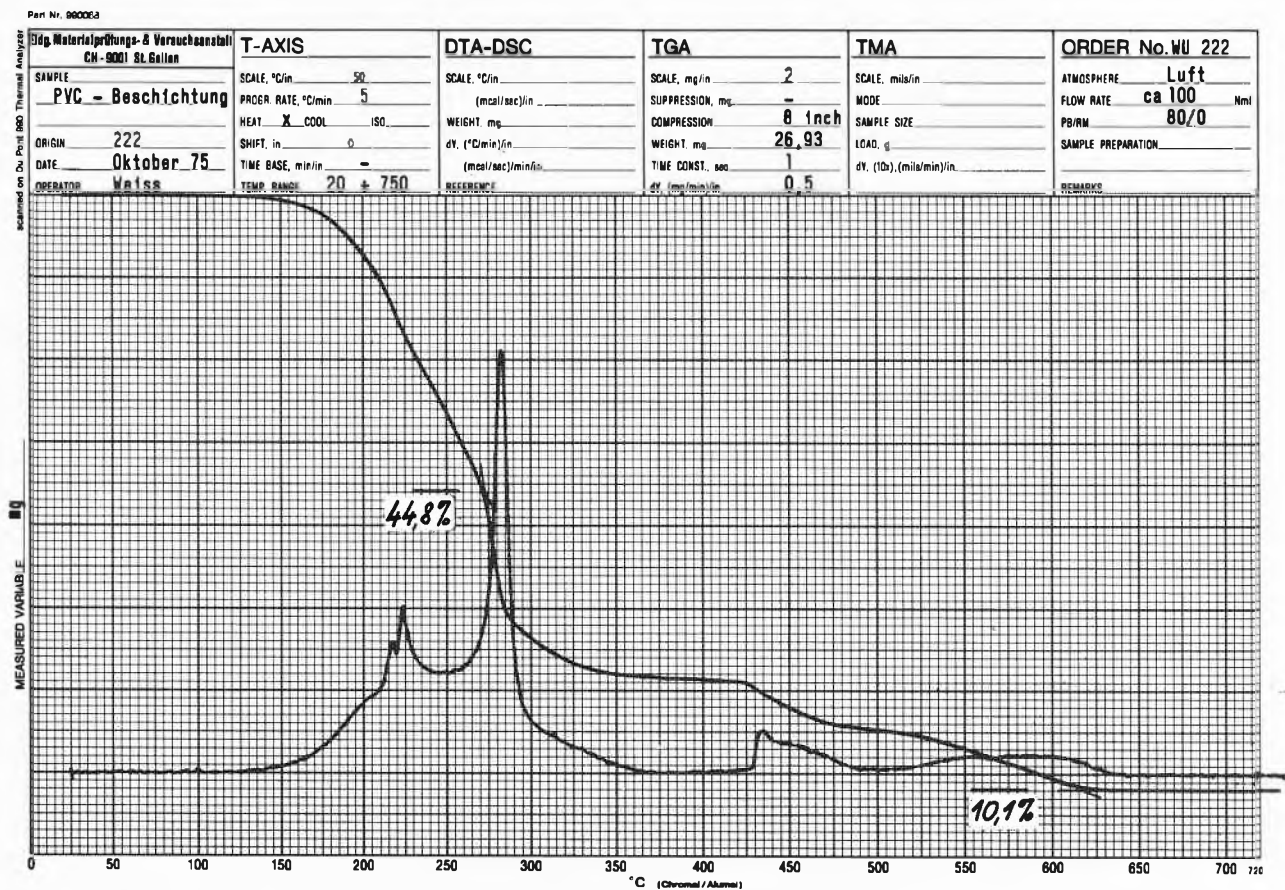


Abb. 3. Thermogramm eines pigmentierten und weichgemachten PVC

(—) TGA-Kurve
 (.....) $\frac{dY}{dx}$ -Funktion

Wirksamkeit der Flammschutzmittel ist demnach von der Anfangstemperatur und von der Intensität der Gewichtsabnahme abhängig.

Bei bestimmten Kombinationen (Kunststoff-Weichmacher-anorganisches Pigment) ermöglicht die Thermogravimetrie eine schnelle Orientierung über die verhältnismäßige Vertretung dieser Komponenten. Während der Weichmacher als erster verdunstet, bildet sich bei weiterem Aufheizen meistens eine Verweilzone, die das Ablesen des WM-Gewichtsverlustes ermöglicht, ehe es zur thermischen Zersetzung des eigentlichen Kunststoffes kommt. Schaltet man von einer inerten Atmosphäre auf Luft um, werden auch die letzten Reste des Polymeren verbrannt, und das übriggebliebene anorganische Pigment kann (am besten nach dem Abkühlen) ausgewogen werden. Vorsicht ist geboten bei Kunststoffen, die mit organischen Pigmenten gefärbt sind: der Temperaturbereich der Pigmentzersetzung fällt oft mit demjenigen des Kunststoffes zusammen und verursacht höhere Werte.

Recht umfangreich ist der Anwendungsbereich des thermomechanischen Analysators TMA. Die Vielfalt der

Meßsonden ermöglicht neben Druck- und Zugmessungen auch Biegeversuche, dilatometrische Bestimmungen sowie Untersuchungen an einzelnen Textilfasern oder Folienstreifen. Werden mehrere Thermogramme von einem bestimmten Garn, aber mit zunehmender Belastung der Probe erstellt, kann man nach der Extrapolation diejenige Spannung des Garnes ermitteln, der das Material beim Thermofixieren ausgesetzt war (z. B. ein Gewebe am Spannrahmen).

Einen wertvollen Beitrag leistet die thermomechanische Methode bei der Auswertung von Differentialthermogrammen, indem sie zusätzliche Informationen über Erweichungstemperatur bzw. Glasumwandlung liefert und auf diese Weise die Zuordnung fraglicher Peaks leichter und vor allem sicherer macht. Sinngemäß dienen dilatometrische Untersuchungen zur Abklärung von polymorphen Phasenumwandlungen. In gleicher Weise wie das Schrumpf-Dehnungs-Verhalten von faserigen Proben können auch Verpackungsfolien, zu schmalen Streifen zerschnitten, auf ihr Schrumpfvermögen geprüft werden.

Kenngrößen für das Programmieren von Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen auf Polyesterfasern *

Von J. Carbonell, R. Hasler, R. Walliser und H. P. Bärtschi **



J. Carbonell



R. Hasler



R. Walliser



H. P. Bärtschi

Zusammenfassung

Durch kritisches Betrachten der bisher verwendeten graphischen Darstellungen für die Charakterisierung der Zieheigenschaften von Dispersionsfarbstoffen auf Polyesterfasern und durch die Verwendung statistischer Parameter (bestimmbar aus der ersten Ableitung der Ziehkurven) konnte eine neuartige graphische Darstellung dieser Eigenschaften entwickelt werden, die sich für das Programmieren des Färbens als sehr nützlich erweist.

Die statistischen Parameter Mittelwert und Standardabweichung erfassen den Verlauf einer jeden Ziehkurve sehr genau und lassen sich infolgedessen als Funktion der eingesetzten Farbstoffmenge graphisch darstellen. Ihre Darstellung in Abhängigkeit vom Logarithmus der eingesetzten Farbstoffkonzentration ergibt lineare Funktionen, die sich sehr leicht in einem Computer speichern lassen.

Solche Darstellungen vereinfachen zudem den Vergleich zwischen verschiedenen Farbstoffen, Substraten, Färbereichemikaliensystemen usw. Die Werte der Variablen lassen sich in der entsprechenden Formel eintragen, und zwar als Faktor für die Neigung der Geraden und als Faktor für den Wert des Schnittpunktes mit der Ordinate bei der Anfangskonzentration (meist 0,05 %).

Um während der Ziehperiode eine gleichmäßige Verteilung des Farbstoffes ohne Zeitverlust und mit der größtmöglichen Sicherheit zu gewährleisten, ist für jede Färbemaschine die erforderliche Aufheizgeschwindigkeit zu bestimmen. Während die kritische Temperaturzone vom Substrat, der Farbstoffklasse, der Farbstoffkonzentration und dem Chemikaliensystem abhängt und weitgehend maschinenunabhängig ist, ist die Aufheizgeschwindigkeit eine Größe, die von Maschine zu Maschine und sogar von Beladung zu Beladung ändern muß, wenn eine maximale Produktivität und größte Sicherheit erreicht werden sollen. Wird die Aufheizgeschwindigkeit nicht als Funktion der Zeit, sondern als Funktion der Anzahl der Kontakte Bad/Material bestimmt, können solche Programme für alle Maschinen verwendet werden; Voraussetzung dafür ist eine Programmsteuerung durch ein Feed-Back der Maschinenparameter⁵.

* Vortrag, gehalten an der Tagung des Deutschen Wollforschungsinstitutes, Oktober 1975, Aachen, BRD.

** Dr. J. Carbonell, Dr. R. Hasler, Dr. R. Walliser
H. P. Bärtschi, dipl. Chem. ETH
SANDOZ AG, CH-4002 Basel, Schweiz

1. Einleitung

Die Darstellung des kinetischen Verhaltens von Farbstoffen auf Textilsubstraten unter Verwendung von Ziehkurven kann je nach Farbstoffklasse sehr stark variieren. Generell gesehen sind drei große Gruppen bekannt:

- a) Die eigentlichen Ziehkurven geben die Menge des ausgezogenen Farbstoffes in Funktion der Zeit für eine angenommene Temperatur an. Die Farbstoffmenge wird entweder in absoluten Werten (mg Farbstoff pro g Faser) oder als prozentualer Badauszug (bezogen auf die eingesetzte Farbstoffmenge) aufgezeichnet, und zwar für konstante Temperaturen oder für konstante pH-Werte, je nachdem, ob das Färbesystem temperatur- oder pH-empfindlich ist. Ist es zudem elektrolytempfindlich, kann die Ausziehkurve in Funktion der Zeit und in Anwesenheit von bestimmten Elektrolytmengen dargestellt werden. – Zu dieser Gruppe gehören die sogenannten isothermischen Kurven, die hauptsächlich dazu dienen, die Ausbeute eines Farbstoffes auf einer bestimmten Faser bei definierter Temperatur als Funktion der Zeit darzustellen. Die graphische Darstellung enthält in diesem Falle nicht nur eine, sondern mehrere Kurven.
- b) Die zweite Gruppe umfaßt Kurven, welche die Menge des ausgezogenen Farbstoffes nach einer gegebenen Zeit als Funktion der Temperatur, des pH-Wertes oder der Elektrolytmenge angeben. In diese Kategorie gehören die sogenannten Temperatur-, pH- und Salzkurven.
- c) Die dritte Gruppe enthält Ziehkurven, welche die Menge an ausgezogenem Farbstoff als Funktion von zwei Variablen (meist Zeit und Temperatur) darstellen. – Das Zeit/Temperatur-Verhältnis (die Aufheizgeschwindigkeit) bleibt bis zum Erreichen des

Temperaturmaximums konstant; danach verändert sich nur noch die Zeit. – In dieser Gruppe werden sehr häufig Kurven für verschiedene Farbstoffkonzentrationen dargestellt, die sich gegebenenfalls auf eine entsprechende Richttyptiefe (1/1, 1/3, 1/25 usw.) beziehen. – So wird z. B. das kinetische Verhalten von Dispersionsfarbstoffen auf Polyesterfasern hauptsächlich anhand des dritten Kurventyps illustriert. Die zweite Kurvengruppe wird jedoch dann vorgezogen, wenn die Menge des ausgezogenen Farbstoffes nach einer bestimmten Zeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden soll. – Abb. 1 zeigt eine entsprechende graphische Darstellung; hier wird der prozentuale Badauszug für verschiedene Farbstoffkonzentrationen als Funktion der Zeit und der Temperatur angegeben.

Die genannten graphischen Darstellungen gelten wohl für entsprechende Farbstoffkonzentrationen, lassen aber in vielen Fällen keine Rückschlüsse auf das charakteristische kinetische Verhalten eines Farbstoffes in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration zu. Die Kurven besitzen eher qualitativen Charakter; sie sagen über die Rezepturen und erforderlichen Verfahren nur bedingt etwas aus. Immerhin kann man z. B. aus ihnen ersehen, bei welcher Temperatur die Aufheizperiode aufhören muß, damit ein optimaler oder maximaler Badauszug erreicht wird.

Anhand von graphischen Darstellungen soll im folgenden das Verhalten verschiedener Farbstoffkonzentrationen auf unterschiedlichen Substraten bei Verwendung verschiedenartiger Chemikaliensysteme gezeigt werden. Diese Möglichkeiten können jedoch in einem einzigen Schaubild nicht klar dargestellt werden.

J. Carbonell und U. Lerch haben 1969¹ am Beispiel von Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen auf Polyesterfasern eine neuartige graphische Darstellungsweise vorgeschlagen. Die gesamte Einsatzmenge an Farbstoff (in % des Materialgewichts) wurde als Funktion der Temperatur eingetragen. Dieser Kurvenverlauf zeigt – unter der Voraussetzung, daß die Aufheizgeschwindigkeit der

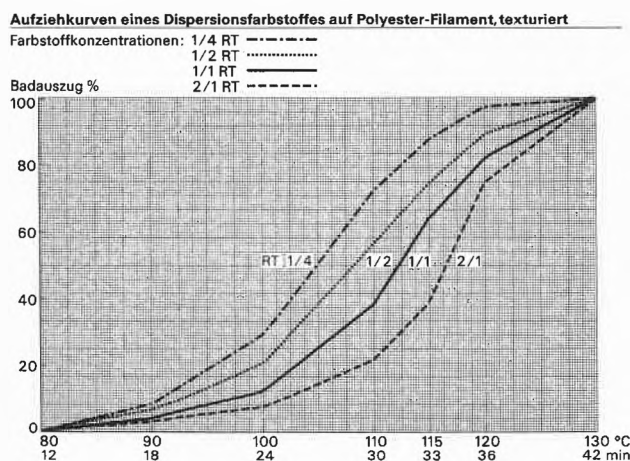


Fig. 1

Aufziehkurve eines Dispersionsfarbstoffes auf Polyester-Filament, texturiert
 - - - - - Beginn der kritischen Temperaturzone (nach Auszug von 20% des Farbstoffs)
 - - - - - Aufziehkurve
 Eingesetzte Farbstoffmenge (in % des Warengewichtes)

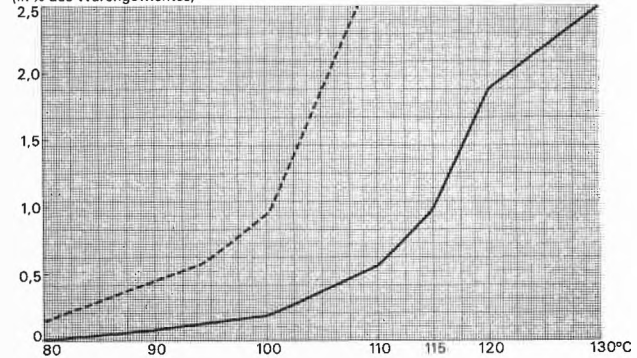


Fig. 2

damals verwendeten Temperaturgradienten die Auszieherte nicht wesentlich beeinflusst –, bei welcher Temperatur eine bestimmte Menge Farbstoff aufzieht. Anhand dieser Kurven kann für jeden Farbstoff in jeder beliebigen Konzentration die sogenannte kritische Temperaturzone bestimmt werden. Die Endtemperatur dieser Zone ist aus der graphischen Darstellung direkt ersichtlich; ihre Anfangstemperatur stimmt mit der Temperatur, bei welcher 20% der eingesetzten Farbstoffmenge aufzieht, überein. Jahrelange Erfahrungen haben gezeigt, daß solche Kurven – unter Berücksichtigung der damals definierten Kenngrößen – in der Praxis ohne Zeitverlust und mit größtmöglicher Sicherheit angewendet werden können.

Abb. 2 zeigt eine solche graphische Darstellung. Diese ermöglicht die Erfassung des Unterschieds im färberischen Verhalten einzelner Dispersionsfarbstoffe. Die von einigen Autoren angestrebte weitere Vereinfachung (Einteilung der Farbstoffe in wenige Gruppen) ist nicht zulässig, weil so das färberische Verhalten der einzelnen Farbstoffe nicht mehr berücksichtigt würde. Wir haben mit Hilfe des sogenannten χ^2 -Tests festgestellt, daß die Unterschiede im färberischen Verhalten einzelner Farbstoffe so bedeutend sind, daß keine statistisch gesicherte Einteilung in Gruppen möglich ist.

Die Daten, die den Kurven in Abb. 2 entnommen werden können, lassen sich unter Berücksichtigung folgender Maschinenparameter in die Praxis übertragen:

- Zulässige prozentuale Erschöpfung pro Kontakt Bad/Material
- Erfassung der Anzahl Kontakte Bad/Material pro Minute für die entsprechende Färbemaschine

In früheren Veröffentlichungen^{1, 2, 3} wurden diese Parameter ausführlich kommentiert, deshalb sei hier auf eine weitere Definition verzichtet. Solche Parameter gestatten, die Auswirkungen von Färbereichemikalien und von maschinellen Einrichtungen (z. B. Flottenrichtungswechsel, effektive Anzahl von Kontakten Bad/Material pro Minute) zu quantifizieren. Dies gab Anlaß zur Ent-

wicklung der sogenannten Färbeverfahren durch kontrollierte Adsorption, Grundbegriff für rationelles Färben und für das Optimieren von Färbeverfahren. Unter «Optimieren von Färbeverfahren» verstehen wir eine Gestaltung des Färbeverlaufs, der eine maximale Leistung der Maschine mit maximaler Sicherheit ohne Zeitverluste und ohne Fehlfärbungen zu erreichen erlaubt. Ob diese optimierten Färbeverfahren auf herkömmlichen oder auf Schnellfärbemaschinen angewendet werden, ist an und für sich unbedeutend, da unter Optimieren in jedem Fall die optimale Ausnutzung einer Maschine verstanden wird.

Diese Lösung befriedigte jedoch nicht vollkommen, da die Daten, welche den in Abb. 2 dargestellten Kurven entnommen werden können, vor allem für das Programmieren von einzelnen Färbungen geeignet sind, nicht aber für Rezeptgruppen. In der Praxis werden jedoch Rezeptgruppen angewendet.

Individuelle Programme für einzelne Rezepte sind nur dann sinnvoll, wenn diese Rezepte entweder als «Bestseller» gelten oder Anlaß zu Fehlpartien geben. Das Programmieren einer einzelnen Rezeptur in einer Färberei ist unter normalen Verhältnissen nicht möglich, weil der Aufwand verglichen mit dem Ertrag zu groß ist. Deshalb haben wir uns hauptsächlich mit der Problematik des Programmierens von Rezeptgruppen beschäftigt und versucht, eine andere Lösung für die graphische Darstellung des kinetischen Verhaltens der Dispersionsfarbstoffe auf Polyesterfasern zu finden.

2. Parameter für das Erfassen von Ziehkurven

Vergleicht man die Kurve in Abb. 2 mit dem Kurvenverlauf für verschiedene Konzentrationen in Abb. 1, so kann man feststellen, daß die effektive Endtemperatur der Ziehperiode einer jeden Kurve nicht genau mit den entsprechenden Punkten der Kurve in Abb. 2 übereinstimmt.

Diese Tatsache veranlaßte uns, eine genauere Erfassung der effektiven Ziehkurven für die verschiedenen Farbstoffkonzentrationen zu suchen; das Hauptproblem bestand darin, die Ziehkurven mit einigen wenigen Parametern zu definieren. Ausgehend von früheren Darlegungen², ergaben sich folgende Basisüberlegungen:

- Betrachten wir eine Ziehkurve als eine Summenkurve von Frequenzen, so stellt die erste Ableitung eine Frequenzkurve dar. Wird diese als Funktion der Zeit ausgedrückt (Badauszug in %/min), so erhält man eine Geschwindigkeitskurve. Wird sie jedoch in bezug auf die Temperatur bestimmt (Badauszug in %/°C), resultiert eine Temperaturkurve.
- Ziehkurven lassen sich, wie früher erwähnt^{2, 4}, durch zwei Parameter definieren: Positionsparameter (Mittelwert) und Streuungsparameter (Standardabweichung). Für die Berechnungsmethoden dieser Parameter sei auf die zitierte Literatur verwiesen. In den meisten Fällen weichen die Kurven nicht merklich von

der Normalverteilung ab und lassen sich deshalb direkt für die Berechnungen verwenden.

- Trägt man die entsprechenden Mittelwerte und Standardabweichungen als Funktion der Farbstoffkonzentration ein, so stellt man fest, daß diese graphische Darstellung sehr nützliche Informationen für das Programmieren von Färbungen liefert.

Nun lassen sich die Abhängigkeiten von Mittelwert und Standardabweichung, bezogen auf die Farbstoffkonzentration, in einer logarithmischen Teilung als Gerade darstellen (Abb. 3). Mit nur zwei Geraden können die entsprechenden Werte für jede beliebige Konzentration abgeleitet werden, was ein genaues Erfassen der in Abb. 1 gezeigten Ziehkurven erlaubt, und zwar für sämtliche Farbstoffkonzentrationen, die beim Färben in Frage kommen.

3. Interpretation der Parameter

Beim Färben von Dispersionsfarbstoffen auf Polyesterfasern stellten wir fest, daß die Mittelwerte mit zunehmender Farbstoffkonzentration ansteigen, die Standardabweichungen jedoch abnehmen. Die erwähnte Abhängigkeit läßt sich so interpretieren, daß sich bei zunehmender Farbstoffkonzentration die Ziehkurve in Richtung höherer Temperatur bewegt, gleichzeitig aber steiler wird. Die interessanteste Information erhält man, wenn die Mittelwerte und Standardabweichungen in °C ausgedrückt werden, d.h. wenn die ersten Ableitungen der Ziehkurven als Funktion der Temperatur und nicht als Funktion der Zeit bestimmt werden.

Daraus folgt, daß die sogenannte kritische Temperaturspanne eines Farbstoffes sich mit zunehmender Konzentration verengt. Diese Tatsache widerspricht der Annahme, daß die Spanne für alle Farbstoffkonzentrationen sämtlicher Dispersionsfarbstoffe konstant bleibt.

Wie früher für das Färben von Polyamidfasern mit Säurefarbstoffen dargelegt worden ist, muß das Aufziehen

Abhängigkeit von Mittelwert und Standardabweichung, bezogen auf die Farbstoffkonzentration C (logarithmische Darstellung), am Beispiel eines Dispersionsfarbstoffes auf PES-Endlosfasern, texturiert

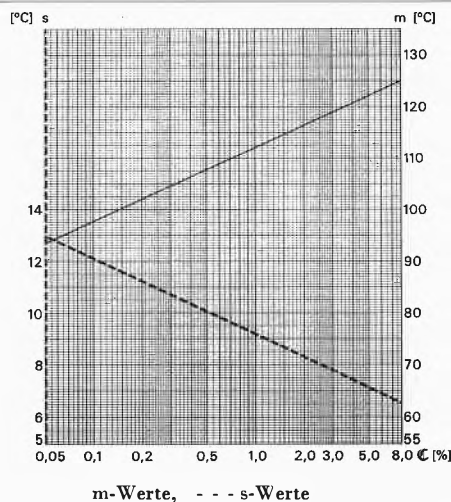


Fig. 3

m-Werte, - - - s-Werte

der letzten 80 % einer angesetzten Farbstoffmenge kontrolliert werden. Dabei spielt keine Rolle, ob die ersten 20 % gleichmäßig oder ungleichmäßig aufgezogen sind, da sich eine solche unregelmäßig aufgezoogene Farbstoffmenge optisch nicht auswirkt. Durch die kontrollierte Adsorption lassen sich genügend egale, innerhalb eines engen Toleranzbereiches liegende Färbungen erzielen. Die kritische Temperaturzone, in welcher die letzten 80 % der eingesetzten Farbstoffmenge aufziehen, wird durch zwei Temperaturen begrenzt:

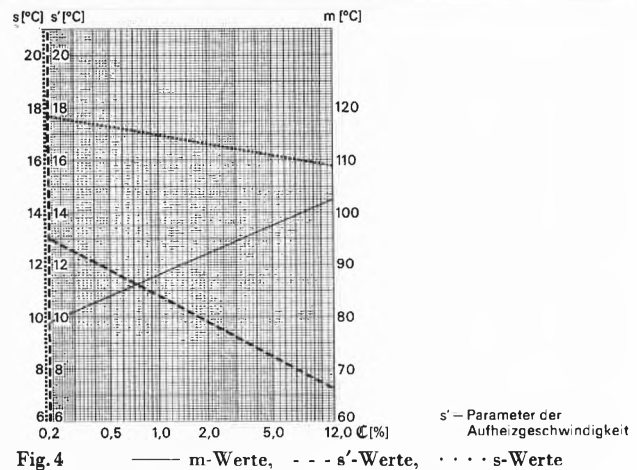
Anfangstemperatur: $m - s$,
 Endtemperatur: $m + 2s$,
 m = Mittelwert, s = Standardabweichung.

Dabei sei vorausgesetzt, daß die erste Ableitung einer Ziehkurve praktisch eine Normalverteilung (Gaußsche Kurve) ergibt und so ein einfaches Bestimmen der kritischen Temperaturzone aus Mittelwert und Standardabweichung für jede Farbstoffkonzentration ermöglicht. Bei Farbstoffkombinationen und Farbstoffmischungen stimmt die Anfangstemperatur der kritischen Temperaturspanne mit der niedrigsten Anfangstemperatur der berücksichtigten Komponenten überein, die Endtemperatur ist gleich der höchsten Endtemperatur der einzelnen Komponenten. So ist es möglich, m - und s -Werte für Farbstoffmischungen zu bestimmen, vorausgesetzt, daß die entsprechenden m - und s -Werte jeder Komponente für jede berücksichtigte Konzentration bekannt sind. Selbstverständlich wären die erhaltenen s -Werte dann aber nicht mehr repräsentativ für die Steigung der Ziehkurve einer jeden Komponente. Diese Information wäre jedoch für die Bestimmung des Temperaturgradienten beim Färben sehr wichtig. Je kleiner nämlich die Standardabweichung ist, desto langsamer muß man aufheizen, um eine regelmäßige Verteilung des Farbstoffes zu gewährleisten (die Relation zwischen Standardabweichung und Aufheizgeschwindigkeit wird unten besprochen). Eine graphische Darstellung entsprechend Abb. 3 muß im Fall von Mischungen noch eine zweite s -Kurve enthalten, damit sie die nötige Information über die Steigung der Kurve der kritischen Mischungskomponente liefern kann. Deshalb ist es angebracht, für Farbstoffmischungen eine etwas veränderte graphische Darstellung (Abb. 4) zu verwenden. In dieser Darstellung figuriert nur eine Kurve für die Mittelwerte, hingegen sind zwei Kurven für die Standardabweichungen vorhanden. Die obere Kurve dient zur Bestimmung der kritischen Temperaturspanne, während die untere die Bestimmung der Aufheizgeschwindigkeit in dieser Temperaturzone ermöglicht.

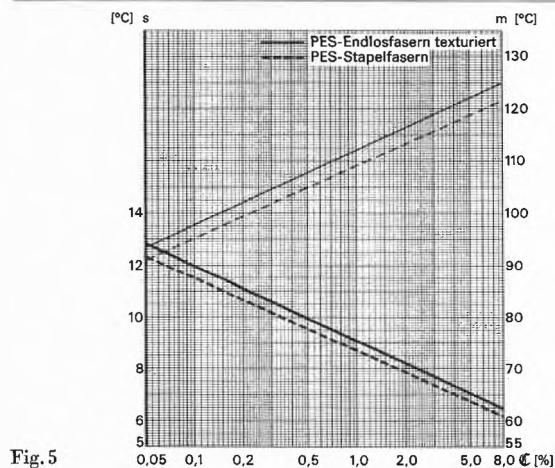
4. Welche Möglichkeiten eröffnet die Anwendung statistischer Parameter in der Praxis?

Dank der Einfachheit der graphischen Darstellung von Zieheigenschaften durch die statistischen Parameter Mittelwert und Standardabweichung lassen sich die ent-

Abhängigkeit von Mittelwert und Standardabweichung, bezogen auf die Farbstoffkonzentration C (logarithmische Darstellung), am Beispiel einer Mischung von Dispersionsfarbstoffen auf PES-Endlofasern, texturiert



Der Einfluss des Substrats auf die kritische Temperaturzone in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration C (logarithmische Darstellung), am Beispiel des in Fig. 3 illustrierten Farbstoffs



sprechenden Kurven für mehrere Substrate auf einer einzigen Darstellung eintragen. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen Kurven der in Abb. 3 und 4 behandelten Farbstoffe auf zwei verschiedenen Faserarten (texturiertes Filament und Stapelfasern).

Eine Verschiebung der m -Kurven nach oben deutet darauf hin, daß die kritische Temperaturzone des gleichen Farbstoffes sich für die anderen Fasern nach höheren Temperaturen verschiebt. Dementsprechend weist eine Verschiebung der s -Kurven nach oben auf eine Erweiterung der kritischen Temperaturspanne hin. Auf diese Art und Weise ist ohne Schwierigkeiten ersichtlich, wie sich eine neue Faser im Vergleich zu einer bekannten Faser verhalten wird. Ebenfalls werden sämtliche Daten, die für das Programmieren des Färbens auf dem neuen Substrat notwendig sind, erhalten. In Abb. 7 wird das Verhalten zweier verschiedener Fasern verglichen, deren färberische Eigenschaften deutlich aus den Kurven hervorgehen. Eine ähnliche graphische Darstellung erlaubt z. B., die Auswirkung einer Vorfixierung auf die färberischen Eigenschaften abzuleiten. Selbstverständlich wird

Der Einfluss des Substrats auf die kritische Temperaturzone, am Beispiel der in Fig. 4 illustrierten Farbstoffmischung

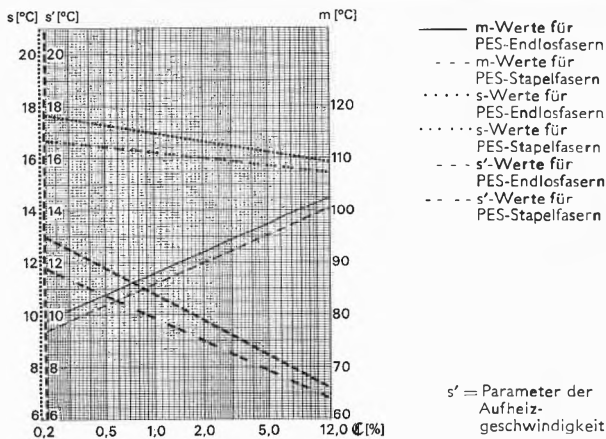


Fig. 6

ben maßgebenden Kenngrößen erlaubt. Durch die lineare Abhängigkeit dieser Werte von den Logarithmen der Farbstoffkonzentrationen lassen sich aus den abgeleiteten Funktionen Kenngrößen für die Kinetik des Färbens, d.h. der Adsorptionsphase, bestimmen. Diese Kenngrößen entsprechen der Neigung der Kurven sowie dem Schnitt auf der Ordinate bei der Anfangskonzentration.

Für einen bestimmten Farbstoff, ein Substrat oder ein Chemikaliensystem läßt sich also die Abhängigkeit der Mittelwerte und der Standardabweichungen von der Farbstoffkonzentration durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$m = b + a \log C, \quad s = b' - a' \log C,$$

a = Steigung der linearen Funktion,
 b = m/s -Wert für Anfangskonzentration,
 C = Farbstoffkonzentration.

Der Einfluss verschiedener Fasertypen auf die Aufziehcharakteristik eines Dispersionsfarbstoffs

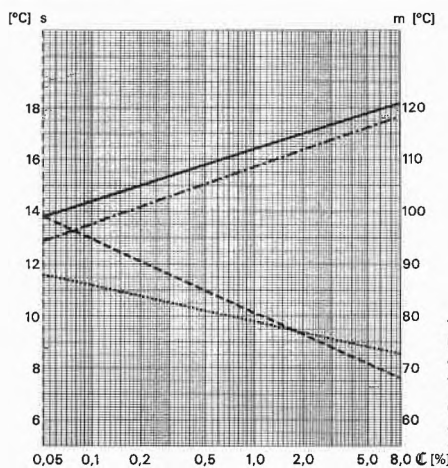


Fig. 7

Der Einfluss verschiedener Chemikaliensysteme auf die Aufziehcharakteristik eines Dispersionsfarbstoffs

(Substrat: PES-Endlofasern, texturiert)

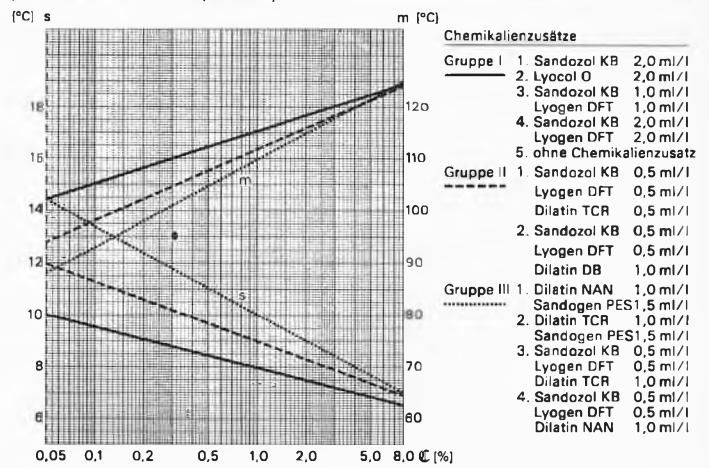


Fig. 8

bei einer leicht anfärbaren Polyesterfaser die m -Kurve niedriger liegen als bei einer normal anfärbaren Faser. Diese Darstellungsart der Zieheigenschaften ermöglicht es auch, die Wirkung von Chemikaliensystemen ohne Schwierigkeiten zu erkennen. In Abb.8 sind die entsprechenden Kurven für drei Gruppen verschiedener Chemikaliensysteme dargestellt. Auch hier ist es manchmal nützlich, die Unterschiede durch den χ^2 -Test zu prüfen, um festzustellen, ob die Kurven tatsächlich wesentlich voneinander abweichen oder nicht.

Als weitere Möglichkeit ist in Abb.9 der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit dargestellt. Auch hier gilt für die Interpretation der Kurvenlage das zu Abb.5 und 6 Gesagte.

In dieser Arbeit wurden nicht alle Faktoren, welche die statistischen Parameter beeinflussen, erläutert. Die genannten Beispiele sollen zeigen, wie die neuartige graphische Darstellung der Zieheigenschaften durch statistische Parameter eine genaue Definition der für das Fär-

Der Einfluss verschiedener Aufheizgeschwindigkeiten auf die Färbecharakteristik eines Dispersionsfarbstoffs

(Substrat: PES-Endlofasern, texturiert)

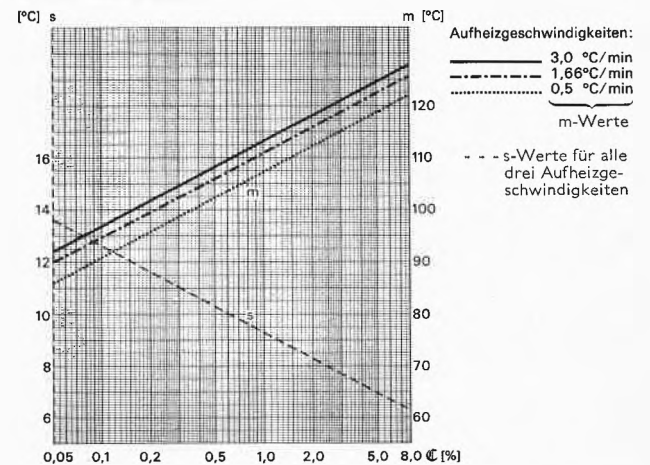


Fig. 9

Daraus ergibt sich, daß die Anfangs- und die Endtemperatur der Temperaturspanne, in der die Adsorption des Farbstoffes kontrolliert werden muß, durch folgende Gleichungen definiert werden:

Anfangstemperatur:

$$m - s = (b - b') + (a + a') \cdot \log \xi.$$

Endtemperatur:

$$m + 2s = (b + 2b') + (a - 2a') \cdot \log \xi.$$

Die minimal zulässigen s -Werte (in min) für eine bestimmte Färbemaschine werden durch folgende Gleichung bestimmt:

$$s [\text{min}] = \frac{28,5}{C \cdot D},$$

C = Umwälzungen pro Minute,

D = relativer prozentualer Badauszug pro Umwälzung.

Demnach wird die zulässige Aufheizgeschwindigkeit V eines bestimmten Rezeptes auf der entsprechenden Maschine folgendermaßen berechnet:

$$V [^{\circ}\text{C}/\text{min}] = \frac{s [^{\circ}\text{C}]}{s [\text{min}]} = \frac{s [^{\circ}\text{C}] \cdot C \cdot D}{28,5} = \frac{(b' - a' \log \xi) C \cdot D}{28,5}.$$

Wie bei der Berechnung von Anfangs- und Endtemperatur geht auch aus dieser Gleichung hervor, daß alle diese Werte eine lineare Funktion der Logarithmen der Farbstoffkonzentration darstellen.

Da sich diese Daten in einem Computer programmieren lassen, können sie als Ergänzung der Software eines

Colour-Matching-Systems benützt werden. Außer Farbstoffkonzentrationen für eine Rezeptur und den üblichen Kenngrößen, wie Metamerie, Gesamtfarbdifferenz usw., können auch die Daten über Anfangs- und Endtemperatur der kritischen Temperaturspanne und die notwendige Aufheizgeschwindigkeit als Funktion der Werte C und D , welche für jede Maschine und für jedes Färbereichemikaliensystem als Input zur Verfügung stehen, erhalten werden.

Auch der Einsatz von Farbstoffkombinationen ist programmierbar; als Anfangstemperatur ist die niedrigste und als Endtemperatur die höchste Temperatur der Einzelkomponenten zu betrachten, und als Aufheizgeschwindigkeit wählt man die kleinste für die Einzelkomponenten berechnete Geschwindigkeit. Mit solchen Daten lassen sich nicht nur vereinfachte Färbeprogramme gestalten; dadurch wird auch die Erarbeitung von sogenannten angepaßten oder logischen Programmen ermöglicht.

Literatur

- 1 J. Carbonell und U. Lerch, *Textilveredlung* 4 (1969) 225.
- 2 J. Carbonell, R. Hasler, R. Walliser und W. Knobel, *Melliand Textilber.* 54 (1973) 68.
- 3 J. Carbonell, R. Hasler und R. Walliser, *Melliand Textilber.* 55 (1974) 149.
- 4 C. Napoli, *Melliand Textilber.* 56 (1975) 7.
- 5 J. Carbonell, R. Walliser und R. Hasler, Vortrag am Congreso de la IFATCC, Barcelona 1975.

Wirtschaft

Die chemische Industrie bleibt weiterhin eine Wachstumsindustrie

Auf Weltebene, in Europa wie auch in unserem Land hat die chemische Industrie seit einigen Monaten mit sehr realen wirtschaftlichen Schwierigkeiten zu kämpfen. Infolge der Rezession, die ihre wichtigsten Abnehmerkreise trifft (Automobil- und Textilindustrie, Bauwerke), sieht sie sich mit einer reduzierten Produktion, einer Schrumpfung ihrer Gewinnmargen und der Schmälerung ihrer Beschäftigungsaussichten konfrontiert.

Soll das etwa heißen, daß die chemische Industrie als solche in Frage gestellt und ihr Schicksal, langfristig betrachtet, bedroht wäre? Die Leiter zweier weltweit tätiger Chemieunternehmen haben kürzlich zu diesem grundsätzlichen Problem wie folgt Stellung genommen:

Grünwald: Eine Industrie der Zukunft

Professor Grünwald, der seit dem 3. Juli 1974 an der Spitze von Bayer steht, gab seiner Überzeugung Ausdruck, daß «die Chemie eine Industrie der Zukunft sei», und meinte weiter:

«Die Chemie liefert eine breite Palette von Produkten, die unmittelbar auf den Bedarf des Menschen zugeschnitten sind. Denken Sie nur an unsere Pharma, deren Produkte der Gesundheit des Menschen dienen. Unser

Pflanzenschutz liefert Erzeugnisse zur Sicherung der Ernten, unsere Fasern und Farbstoffe gehen vor allem in die Textilindustrie.

Unser Angebot an Werkstoffen, die für die verschiedenartigsten Bedürfnisse des Menschen maßgerecht entwickelt wurden, ist breit gefächert.

Eine wachsende Bevölkerung wird auch in der Zukunft auf Chemieprodukte angewiesen bleiben, und – von konjunkturellen Schwankungen abgesehen – wird die Chemie nach wie vor eine Wachstumsindustrie sein, obwohl die jährlichen Zuwachsraten sicherlich zurückgehen werden. Wir dürfen nicht vergessen, daß in der Wirtschaft bei konjunkturellen Ausschlägen leicht übertrieben wird, nach beiden Seiten. Ich bin zuversichtlich, daß nach diesem Rückschlag auch wieder eine positive Entwicklung in Gang kommt. Wann genau, wie stark, das ist zum heutigen Zeitpunkt schwer vorauszusagen.»

Dr. von Planta: Jährlich sieben Prozent Wachstum

Verwaltungspräsident der Ciba-Geigy AG, Dr. Louis von Planta, rechtfertigt mit folgenden Worten seine Überzeugung, die Chemie werde auch in Zukunft eine Wachstumsindustrie bleiben:

«Die Ressourcen an natürlichen Rohstoffen sind begrenzt. Soll der heutige Lebensstandard aufrechterhalten werden, wird man in Zukunft auf vielen Gebieten noch vermehrt auf chemische Erzeugnisse angewiesen sein. Ich denke hier beispielsweise an die Sektoren Textilien, Ernährung und Bauwesen. Wenn auch die Zuwachsraten in den nächsten Jahren gegenüber früher etwas bescheidener ausfallen dürften, so glauben wir doch an ein Wachstum der Weltchemie von real sieben Prozent bis neun Prozent pro Jahr.»

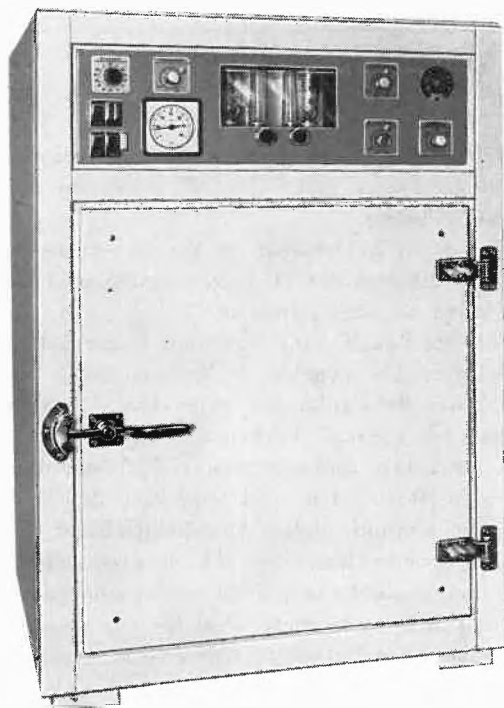
Infochemie

Kurzberichte aus Industrie und Handel

Neuer CO₂-Brutschrank für Zellkulturen

Einen völlig neu konzipierten CO₂-Inkubator, Modell 2000, Inhalt 225 Liter, bringt Ehret, Emmendingen, auf den Markt. Die wichtigsten Merkmale sind:

- Temperaturbereich: + 5°C über Raumtemperatur bis + 80°C
- Temperaturverteilung: etwa ± 0,5°C, bezogen auf 37°C
- Serienmäßig ausgerüstet mit Über- und Untertemperaturschutz, stufenlos regelbares Umluftaggregat, Außentüre mit eingebauter Türheizung (keine Kondenswasserbildung an der Glastüre)
- Gaszuführung und Gasdosierung: Die Einstellung der Durchflussmenge und des Mischungsverhältnisses Luft und CO₂ erfolgt an zwei Strömungsmessern. Der Strömungsmesser für Luft hat einen Bereich von 1 bis 15 Liter/min. Der Strömungsmesser für CO₂ 0,05 bis 0,8 Liter/min. CO₂ wird aus einer Stahlflasche in das Gerät eingeleitet. Es passiert das Gerät durch einen am Arma-



turenbrett eingebauten Filter und gelangt von dort aus in den Strömungsmesser. Die Luft erreicht den Strömungsmesser von einem ölfreie Luft liefernden Kompressor über einen Filter. Nach Verlassen der Strömungsmesser werden Luft und CO₂ mit Hilfe eines Y-Stückes zusammengebracht. Das Gasgemisch wird auf seinem Weg in den Nutzraum erwärmt und strömt dann durch zwei Düsen in diesen hinein.

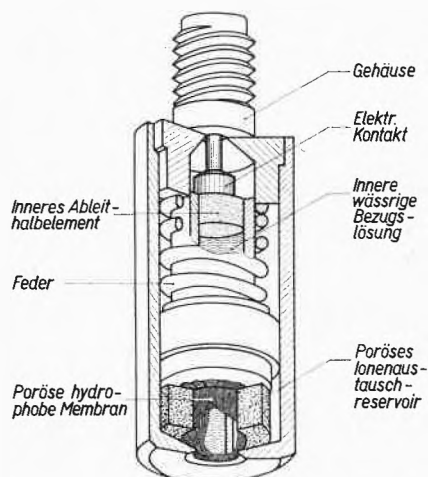
- Befeuchtung: Mittels einer großen Wasserwanne am Boden des Gerätes wird die Luft im Nutzraum befeuchtet. Ein eingebauter Edelstahl-Tauchsieder, der von Hand abgeschaltet werden kann – er arbeitet parallel zur Betriebsheizung –, ermöglicht eine Erhöhung der relativen Feuchtigkeit im Nutzraum. Zu deren Ermittlung dient ein Hygrometer.
- CO₂-Direktbegasung: Damit während einer neuen Beschickung des Nutzraumes der CO₂-Anteil nicht rapide absinkt, ist das Gerät mit einer einstellbaren Uhr (0–15 Minuten) ausgestattet, mit deren Hilfe in Verbindung mit einem Magnetventil die Luftzuführung unterbrochen und eine Direktbegasung von CO₂ erreicht werden kann.

E. Renggli AG, Laboratoriumseinrichtungen, CH-6343 Rotkreuz, Tel. 042 65 14 14

Renggli Installations de Laboratoires S.A., avenue Villamont 19, CH-1005 Lausanne, Tel. 021 23 43 88

Eine neue Calcium-Elektrode von Orion Research

Orion Research stellt eine neue ionensensitive Elektrode für genaue und reproduzierbare Messungen von Calcium her. Im Gegensatz zur alten Flüssigmembranelektrode ist die neue Elektrode Modell 93-20 sofort einsatzbereit, nachdem der vorgeprüfte Sensor auf den Elektrodenkörper aufgeschraubt wurde. Der ersetzbare Sensor hat unter normalen Laborbedingungen eine Lebensdauer von sechs Monaten. Die neue Elektrode ist gegen elektrostatische Felder abgeschirmt. Der Arbeitsbereich erstreckt sich über fünf Konzentrationsdekaden von 40100 ppm bis 0,32 ppm. Zahlreiche Publikationen beschreiben die Anwendung der Elektrode, die Bestimmung von Calcium u. a. in Erdproben, Grundwasser, Tonerde und Milchprodukten. Calcium-Messungen können mit der neuen Elektrode im Labor, in der Fabrik oder im Felde mit dem Ionenmeter Modell 407 A oder mit den digitalen Anzeigeelementen Modell 701 oder 801 A durchgeführt werden.



Dr. W. Ingold AG, CH-8902 Urdorf, Tel. 01 98 38 92

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

In eigener Sache

Neuregelung der Herausgabe der CHIMIA

Aus Gründen, die allgemein bekannt sind, kämpfen alle Fachzeitschriften in steigendem Maße gegen wirtschaftliche Schwierigkeiten. Die für die Herausgabe der CHIMIA verantwortlichen Stellen suchen schon seit einer Reihe von Jahren nach Möglichkeiten, ihre Zeitschrift ohne Preisgabe des fachlichen Niveaus durch die bestehenden Engpässe zu steuern. So wurden u. a. vor Jahresfrist erste Gespräche mit der BAG, Herausgeber des Chemie-Reports, aufgenommen und in der Folge von einer Spezialkommission des Schweizerischen Chemiker-Verbandes weitergeführt. Als Resultat konnte am 16. September 1975 mit der BAG ein langfristiger Zusammenarbeitsvertrag unterzeichnet werden. Die Vereinbarung sieht vor, daß der CHIMIA ab 1976 der Chemie-Report mit einem entsprechenden Hinweis im Impressum eingeordnet wird.

Größter Wert wurde bei den Verhandlungen darauf gelegt, das traditionelle, gute Renomé der CHIMIA auch zukünftig aufrechtzuerhalten. Diese Forderung ist weitgehend gewährleistet, stehen uns doch die bisherigen Redaktoren und die für den Druck chemischer Literatur bestens ausgewiesene Sauerländer AG, Aarau, weiterhin zur Verfügung. Im weiteren sollen alle auftauchenden Probleme durch ständige Kontakte und Bereitschaft zu guter Zusammenarbeit zwischen den Organen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und der BAG gelöst werden.

Es ist dem Schweizerischen Chemiker-Verband ein besonderes Anliegen, dem Verlag Sauerländer AG, Aarau, insbesondere den Herren Heinz Sauerländer und Albert Steinmann, für die fast 30jährige gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit die volle Anerkennung und unsere Dankbarkeit auszudrücken. In diesen Dank schließen wir auch die Mosse-Annoncen AG, Zürich, mit ein, welche seit der Geburt der CHIMIA die nicht immer leichte Aufgabe des Inseratengeschäftes betreute.

Zum Schlusse kommand, versichern wir den Lesern unseres Organs, daß die gefaßten Entscheidungen erst nach sorgfältigster Überprüfung aller sich bietenden Möglichkeiten getroffen wurden. Dies geschah mit großem Verantwortungsbewußtsein aller betroffenen Kreise.

Unter diesen Umständen bitten wir Sie, der CHIMIA auch in ihrer neuen Form das für uns unerläßliche Vertrauen zu bewahren. *Wenn Sie dies tun, können wir mit aller Zuversicht in die Zukunft blicken.*

Dr. Max Rutishauser, Präsident SChV

Neue Mitglieder

Alfred Altorfer, dipl. Chem. HTL, Chännerwiesstraße 5
8352 Rätterschen

Hans-Peter Liechti, stud. chem., Felsenastraße 25, 3004 Bern
Helmuth Peter, dipl. Chem. HTL, Im Winkel 7, 8400 Winterthur

Gerhard Schuster, Dr., Güterstraße 144, 4053 Basel

Rudolf Strickler, dipl. Chem. HTL, Überlandstraße 371, 8051 Zürich

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

Chronik

Ehrungen

Marcel-Benoist-Preis. Der Direktor des Anatomischen Instituts der Universität Bern, Prof. Dr. Ewald Weibel, wurde mit dem Preis der Marcel-Benoist-Stiftung 1975 ausgezeichnet. Damit ehrt die Stiftung einen Forscher, der als einer der Pioniere der modernen anatomischen

Generalversammlung und Wintertagung

Samstag, den 31. Januar 1976

Besuch der Firma ZYMA S.A. in Nyon VD

Einige Herren der Firma Zyma S.A. werden Kurzreferate halten über die Tätigkeit der Zyma S.A. in der chemischen und galenischen Forschung sowie über Marketing, teils in französischer, teils in deutscher Sprache.

An die Mitglieder des SChV ergeht anfangs Januar 1976 eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte.

Exposé über die Firma Zyma S.A. (anlässlich ihres 75. Jubiläums) siehe *Chimia* 29 (1975) 246, Nr. 5 (Mai).

Forschung bezeichnet werden kann. Der Kern von Weibels Forschungsarbeit liegt auf dem Gebiet elektronischer Untersuchungen zur Erforschung der Lungenfunktion, wobei die quantitativen Beziehungen zwischen Struktur und Gasaustausch im Vordergrund stehen. Als neues Element hat Weibel eine quantitative Meßmethodik, die Morphometrie, in die anatomische Forschung eingeführt.

Ehrenpromotionen der ETH Zürich. Im Rahmen des ETH-Tages 1975 wurde F. Baldinger, dipl. Bauing. ETH, alt Direktor des Eidgenössischen Amtes für Umweltschutz, in Anerkennung seiner übertragenden Verdienste als Realisator des Gewässerschutzes in der Schweiz und seines steten Bemühens, für Gewässerschutzmaßnahmen wissenschaftlich fundierte Grundlagen zu erarbeiten, mit der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften ehrenhalber ausgezeichnet. Die Würde eines Ehrendoktors der Naturwissenschaften der ETH Zürich wurde dem diesjährigen Nobelpreisträger für Chemie neben Professor Prelog Dr. J. W. Cornforth [*Chimia* 29 (1975) Nr. 11, S. 493] verliehen.

Preise für medizinische Forschungsarbeiten. Die Schweizerische Krebsliga verlieh ihren mit 25000 Franken dotierten Preis für 1975 dem Lausanner Forscher Professor Bernhard Hirt, Leiter der Abteilung für Virologie am Schweizerischen Institut für Experimentelle Krebsforschung. Professor Hirt untersucht Viren, die bei Tieren Krebs auslösen, und hat wesentliche Beiträge zum Verständnis der Vermehrung dieser Viren geleistet. Er versucht, einen kausalen Zusammenhang zwischen Viren und menschlichen Tumoren nachzuweisen. Der in diesem Jahr zum zweitenmal verliehene Cloëtta-Preis in Höhe von 10000 Franken zur Auszeichnung schweizerischer und ausländischer Persönlichkeiten, die sich in besonderer Weise um bestimmte Gebiete der medizinischen Forschung verdient gemacht haben, ging an PD Dr. Hans Bürgi, Oberarzt an der Medizinischen Universitätsklinik des Inselspitals Bern. Dr. Bürgi befaßt sich mit der Erforschung von Problemen der Schilddrüsenphysiopathologie und hat Maßgebliches zur Aufdeckung von Eigenschaften des Jodstoffwechsels in der Schilddrüse beigetragen.

Der Henry-E.-Sigerist-Preis, der nach dem Willen des Stifters, des verstorbenen Basler Biochemikers Dr. Markus Guggenheim-Schnurr und seiner Frau, für eine hervorragende Dissertation zur Geschichte der Medizin verliehen wird, ging dieses Jahr gemeinsam an Dr. med. Angelo Conti, Bern, für seine Doktorarbeit zur «Entwicklungsgeschichte der wichtigsten Reaktionstypen des Stoffwechsels körperfremder Substanzen», sowie an Dr. med. Cordula Geduldig, Heidelberg, für ihre Dissertation über «Die Behandlung von Geisteskranken ohne physischen Zwang».

Beförderungen

Universität Basel. Prof. Dr. F. Gerson, Dozent am Physikalisch-chemischen Institut, wurde zum vollamtlichen Ordinarius ad personam für physikalische Chemie befördert und PD Dr. H.-F. Eicke zum Extraordinarius ebenfalls für physikalische Chemie. – PD Dr. M. Keller erhielt einen Lehrauftrag für Biochemie an der medizinischen Fakultät.

Universität Bern. PD Dr. Hans Ulrich Güdel wurde mit einem Lehrauftrag für besondere Gebiete der Koordinationschemie betraut.

Universität Genf. Dr. Wolfgang Oppolzer wurde zum ordentlichen Professor an der Abteilung für organische Chemie ernannt.

Universität Lausanne. Dr. Adolf Emil Siegrist wurde zum assoziierten Professor am Institut für organische Chemie ernannt.

Universität Zürich. Prof. Dr. Eduard Jenny, Extraordinarius für Pharmakologie und Biochemie an der Veterinärmedizinischen Fakultät wurde zum Ordinarius befördert.

ETH Zürich. PD Dr. Hans Sticher wurde zum außerordentlichen Professor für Bodenchemie gewählt. – Dr. Max Dobler, wissenschaftlicher Adjunkt am Laboratorium für organische Chemie, wurde die Venia legendi für das Lehrgebiet «Röntgenstrukturanalyse biologisch wichtiger Substanzen» erteilt.

Computer-Schachturnier. An der Universität Dortmund fand das 1. Computer-Schachturnier der Gesellschaft für Informatik statt, an dem sieben deutsche und ein schweizerisches Computer-Programm nach dem sogenannten Schweizer System in drei Runden gegeneinander spielten. Dieses Turnier wurde vom internationalen Meister David Levy betreut. Von deutscher Seite wurden verschiedene Großcomputer eingesetzt, während das schweizerische Programm «Tell» von Johann Joss, wissenschaftlicher Assistent am Seminar für angewandte Mathematik der ETH Zürich, nur einen Kleincomputer benützt. Trotzdem belegte «Tell» erfreulicherweise den ersten Rang.

Veranstaltungen**Inland**

Berner Chemische Gesellschaft. 16. Januar 1976: Prof. Dr. W. von Philipsborn (Chemisches Institut der Universität Zürich), ¹³C-NMR-Spektroskopie (im mittleren Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestraße 3).

Schweizerisches Komitee für Chemie
Comité Suisse de la Chimie (CSC)

«In der Debatte: Chemie»

Symposium über Aufgabe und Verantwortung der Chemie in Wissenschaft und Technik

6. und 7. Februar 1976

im Auditorium Maximum der ETH Zürich

Programm:

Freitag, 6. Februar 1976

9.30 Eröffnung: Prof. Dr. Heinrich Zollinger, Rektor der ETH Zürich

9.40 Ansprache: Conseiller aux Etats Prof. Dr. Olivier Reverdin, Université de Genève, Président du Fonds national suisse de la recherche scientifique

10.00 Referat: Prof. Dr. Jeanne Hersch, Université de Genève: «L'homme et la nature sous l'emprise de la chimie»

10.30 Referate: Prof. Dr. Ernst Schumacher, Universität Bern: «Die Wissenschaft Chemie»
Dr. Karl Frei, SANDOZ AG, Basel: «Der Chemiker in der Industrie»

14.15 Referate: Prof. Dr. Ernst Hadorn, Universität Zürich: «Biologie und Chemie»

Prof. Dr. Hugo Studer, Universität Bern: «Chemie und Medizin – Freunde und Feinde»

16.45 Referat: Prof. Dr. Hugo Aebi, Universität Bern, Präsident des Schweizerischen Wissenschaftsrates: «Die Rolle der Chemie in der Welternährung»

17.15 Prof. Dr. Friedhelm Korte, Technische Universität München: «Chemie und Umwelt»

Samstag, 7. Februar 1976

8.30 Eröffnung: Prof. Dr. Hans Schmid, Universität Zürich, Präsident des Schweizerischen Komitees für Chemie

8.40 Referat: Conseiller d'Etat François Jeanneret, Neuchâtel, Président de la Conférence Universitaire Suisse: «La chimie et la politique universitaire suisse»

9.15 Referat: Dr. Louis v. Planta, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie: «Chemie in der schweizerischen Wirtschaft»

11.00 Referat: Lord Todd, F. R. S., Cambridge (Nobelpreis 1957): «Chemie im Zeitenwandel – ein Blick in die Zukunft»

11.45 Schlußworte: Prof. Dr. Vladimir Prelog, ETH Zürich (Nobelpreis 1975)

Prof. Dr. Hans Schmid

Samstagnachmittag

«Tag der offenen Tür»: Neue Chemielaboratorien der ETH Zürich

Die Referate der Veranstaltung wenden sich vornehmlich an den Nichtchemiker. Jeder Vortragsgruppe folgt unter der Leitung kompetenter Persönlichkeiten eine Diskussion.

Es werden persönliche Einladungen versandt. Interessenten für eine Einladung wollen sich an folgende Adresse wenden:

Informations- und Pressestelle

«In der Debatte: Chemie»

Postfach 105

8032 Zürich

Berichte Informationen

Aus dem Tätigkeitsbericht des Schweizerischen Komitees für Chemie CSC für die Periode Oktober 1974 bis Oktober 1975

Dem Bericht des Präsidenten, Prof. Dr. Hans Schmid, Universität Zürich, entnehmen wir folgendes:

Unter der Leitung von Herrn Dr. J. Druey, Basel, wurde eine *Kommission für Öffentlichkeitsarbeit* bestellt, die im Rahmen des CSC am 6./7. Februar 1976 in Zürich eine Veranstaltung «In der Debatte: Chemie» organisieren wird, die in erster Linie der Aufklärung über Chemie dienen soll. Dieser großangelegten Aktion sollen kleinere im regionalen Rahmen folgen (Programm siehe linke Spalte).

Im Zusammenhang mit der Reorganisation der *Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft* (SNG), die dieser Organisation eine wesentlich stärkere Stellung verschafft hat (Bildungspolitik, Wissenschaftspolitik, Verteilung der Bundessubventionen, usw.), wurden Sektionen gebildet. Die vom Senat der SNG (Generalversammlung) beschlossene definitive Zusammensetzung der Sektionen sieht vor, daß die *Sektion II Chemie* folgende Organisationen umfaßt:

Fachgesellschaften (Mitgliedgesellschaften)

- Schweizerische Chemische Gesellschaft (SCG)
- alle weiteren Gesellschaften, die dem CSC angeschlossen sind, mit folgenden Ausnahmen:
 - Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI)
 - Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, die als Fachgesellschaft der Sektion Biologie angeschlossen ist

Es erscheint dem CSC als äußerst wünschenswert, daß die übrigen Gesellschaften in naher Zukunft der SNG beitreten, ist die Chemie

doch angesichts ihrer großen allgemeinen und wirtschaftlichen Bedeutung deutlich untervertreten.

Landeskomitees

- CSC als «National Adhering Organisation» der IUPAC
- CSC als Nationale Organisation der FECS (Federation of European Chemical Societies)
- EPA (Schweizerische Vertretung der European Photochemistry Association)
- CITC (Schweizerische Vertretung der Commission Internationale des Tables de Constantes)

Als Präsident der Sektion II Chemie wurde der derzeitige Präsident des CSC gewählt. Als Vertreter der Sektion II Chemie im Zentralvorstand der SNG konnte Herr Professor Schindler, Bern, bestimmt werden.

Neue Statuten

Im Zusammenhang mit den organisatorischen Umstellungen im CSC, die durch den erweiterten Aufgabenbereich notwendig wurden, ist eine Neufassung der Statuten in Angriff genommen worden, die voraussichtlich anfangs 1976 den Gesellschaften des CSC zur Ratifizierung vorgelegt werden können.

Tagungskalender

Der Sekretär des CSC wird regelmäßig einen «Tagungskalender» aller ihm gemeldeten Anlässe der mit dem CSC in Verbindung stehenden Organisationen herausgeben (nur Schweiz).

Internationale Organisationen

IUPAC: Die Verbindung zwischen IUPAC und den dem CSC angeschlossenen Gesellschaften wurde in der üblichen Weise aufrecht erhalten.

IUPAC-Wahlen

(soweit bekannt auch diejenigen der Divisionen und Sektionen)

President	Dr. R. W. Cairns	(USA)
Vice-President	Prof. G. Smets	(Belgien)
Secretary General	Prof. G. Ourisson	(Frankreich)
Treasurer	Prof. O. Horn	(BRD)

Büromitglieder:

1973-1977	Prof. Sir Derek Barton	(England)
	Prof. A. R. H. Cole	(Australien)
	Prof. O. Glemser	(BRD)
	Prof. Prof. V. Herout	(CS)
	Prof. S. Rangaswami	(Indien)
	Prof. H. Suomalainen	(Finnland)
1975-1979	Prof. A. Abou-El-Azm	(Ägypten)
	Dr. M. A. Crivelli	(Argentinien)
(Wieder- und Neuwahlen in Madrid)	Prof. N. M. Emanuel	(USSR)
	Dr. O. Isler	(Schweiz)
	Prof. S. Nagakura	(Japan)
	Prof. A. Perez-Masià	(Spanien)

Schweizer Vertreter in den Divisionen:

Organic Chemistry Division: President 1975-77 Prof Dr. H. Zollinger
Applied Chemistry Division: Vice-President Dr. W. G. Stoll

Nächste IUPAC-Konferenzen:

29.	1977	Polen
30.	1979	Schweiz

Nächste IUPAC-Kongresse

26.	1977	Japan	4. bis 10. 9. in Tokio
27.	1979	Finnland	

Rückblick auf die Surface 75

Die Surface 75, die vom 30. September bis 4. Oktober 1975 stattfand, zog gegen 7500 Besucher aus nah und fern in die Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel. Diese Besucherzahl liegt knapp unter derjenigen bei der Veranstaltung von 1972. Dieses Ergebnis ist um so

bemerkenswerter, als die Surface 75 lediglich während fünf Tagen geöffnet war, hingegen die Surface 72 noch sieben Tage dauerte.

Das erfreuliche Besucherresultat an der Surface 75 belohnte die positive Einstellung der Aussteller, die sich nicht davon abhalten ließen, an dieser für die gesamte Branche so wichtigen Fachveranstaltung teilzunehmen, den Kontakt mit ihren Marktpartnern zu suchen und ihre Erzeugnisse vorzustellen. Die Surface 75 hat sich als zeitgemäße und aktuelle Fachmesse erwiesen. Dies nicht zuletzt wegen eines wichtigen Teilaspektes der Oberflächenbehandlung, nämlich dem Korrosionsschutz.

Erfreulich gut besucht waren die parallel zur Fachmesse durchgeführten Fachtagungen mit den beiden Hauptthemen «Anorganische Metallüberzüge» und «Organische Überzüge». Hier konnte ein fruchtbarer Gedanken- und Erfahrungsaustausch zwischen Fachleuten verschiedenster Herkunft erfolgen.

Die nächste Surface ist für Herbst 1978 vorgesehen.

T.

Bücher

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil 3; Band 24: *Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptelemente. Verbindungen von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.* Redaktor: D. Koschel. VI, VI+233 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 392,-.

Im Anschluß an die Perfluorverbindungen von Schwefel, Selen und Tellur werden im vorliegenden Gmelin-Band die entsprechenden Verbindungen der Elemente Phosphor, Arsen und Antimon zusammengestellt. Der Hauptteil des Bandes, 186 von 233 Seiten, ist den Perfluororgano-Phosphor-Verbindungen gewidmet. Die einzelnen Verbindungstypen werden in der üblichen Weise vorgestellt, indem nacheinander Synthese, physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten besprochen werden. Bei den physikalischen Daten, die teilweise in sehr übersichtlichen Tabellen zusammengestellt sind, werden vor allem die Infrarotspektren sowie die ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren verwertet. Die Originalliteratur wurde bis Ende 1973 vollständig verarbeitet. Der eher als Spezialitätensammlung anzusprechende Band enthält darüber hinaus auch Zitate aus dem Jahre 1974.

A. Ludi

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil C2: *Verbindungen.* Lieferung 2: *Mangan.* Hauptredaktor: E. Schleitner-Steinkopf. VI, X + 302 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 487,-.

Der vorliegende Band bildet die Fortsetzung des Teil C1, in dem die Oxide und Hydroxide des Mangans erfaßt wurden. Schwerpunkte des neuen Bandes bilden die Oxomangananionen MnO_4^{2-} , MnO_4^{3-} und MnO_4^- mit den entsprechenden Alkali- und Erdalkalisalzen. Die Literatur ist bis Mitte 1974 vollständig ausgewertet. Wiederum ist (wie schon beim Teil C1) die vorzügliche Gestaltung hervorzuheben. Größere Abschnitte werden durch eine deutsche und englische Übersicht eingeleitet. Bei den Unterabschnitten schätzt man die Trennung zwischen Text und Literaturverzeichnis.

P. Schindler

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. *Uran*, Ergänzungsband, Teil C3: *Ternäre und polynäre Oxide des Urans.* Von C. Keller. Hauptredaktor: R. Keim. VI, XII + 360 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 577,-.

Beim vorliegenden Ergänzungsband handelt es sich um den ersten einer Reihe, die das Gmelin-Institut zur Beschreibung des Urans und seiner Verbindungen zu publizieren gedenkt. Die Behandlung ternärer und polynärer Oxide des Urans ist systematisch nach Elementen gegliedert: Verbindungen mit Elementen der ersten fünf Hauptgruppen in den Kapiteln 1 bis 5 und Verbindungen mit Elementen der Nebengruppen in den Kapiteln 6 bis 13. Es wurden in diesem Band alle ternären und polynären Metalloxid-Systeme des Urans aufgenommen, für die nicht ein neuer Gmelin-Band vorlag, d. h. alle Metalle (unabhängig von ihrer Gmelin-Systemnummer) mit

Ausnahme von Silber, Mangan und den Transuranen. Das vielfältige Tatsachenmaterial ist mit Hilfe vieler Tabellen und Figuren klar und übersichtlich dargestellt. Wegen der großen Bedeutung verschiedener ternärer Uranoxide in der Kerntechnik werden mit diesem Band sowohl wissenschaftlich wie technologisch Interessierte angesprochen. Die Literatur ist bis Ende 1973 ausgewertet, in einigen Fällen werden aber auch neuere Publikationen zitiert. Es fällt in diesem Band besonders auf, daß in den sehr zahlreichen Zitaten russischer Arbeiten sowohl die Originalarbeit wie die englische Übersetzung figurieren.

H. U. Güdel

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk. Teil I: *Nickel-Organische Verbindungen*. Hauptredaktor: A. Slawisch. VIII, VI + 419 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 694,-.

Nachdem im zunächst erschienenen zweiten Band über Nickel-Organische Verbindungen die olefinischen und vor allem die aromatischen Liganden behandelt wurden, befaßt sich der vorliegende erste Band mit denjenigen Verbindungen, deren organischer Ligand mit nur einem oder zwei C-Atomen an das Zentralion gebunden ist. Koordinationsverbindungen, welche nur CN, CNO oder CNS als C-haltige Liganden enthalten, werden nicht berücksichtigt. Dagegen werden die Carbonyl- und Isonitril-Verbindungen sehr eingehend besprochen. Auch in diesem Band finden sich bei den Synthesen einzelner Verbindungen ausführliche und prägnante Angaben. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der verschiedenen Substanzen werden oft tabellarisch zusammengestellt. Die Sorgfalt und Gründlichkeit, mit der dieser Band verfaßt wurde, sei mit dem Hinweis illustriert, daß im Abschnitt «Ni(CO)₄» auch die nicht zum Standardinventar einer chemischen Bibliothek zählende Seifensiederzeitung zitiert wird! Der Löwenanteil der zitierten Originalliteratur (zum Teil bis 1975 verarbeitet) und der aufgeführten Monographien ist in englischer Sprache verfaßt. Es stellt sich damit einmal mehr die Frage, ob nicht der «Gmelin» wesentlich gewinnen würde, wenn sich die Herausgeber dazu entschließen könnten, die neuen Bände konsequent in englischer Sprache zu schreiben.

A. Ludi

8. Auflage und Ergänzungswerk. *Index, Formula-Index, Volume 1: Ac-Au*. Hauptredaktor: R. Warncke. VI + 254 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 432,-.

All jene, welche schon mit dem Gmelin-«System» «gekämpft» haben, werden sicher mit R. Warncke einig gehen, wenn er im Vorwort zum ersten Band des Formelregisters schreibt: «Die überaus große Fülle des im Gmelin-Handbuch dargebotenen Materials macht es selbst bei Kenntnis des zugrunde liegenden Ordnungsprinzips (System der letzten Stelle) mitunter recht schwierig, eine bestimmte Verbindung aufzufinden.» Es ist deshalb zu begrüßen, daß am Gmelin-Institut mit den Arbeiten an einem Gesamtregister begonnen wurde. Der Entschluß des Instituts, das Gesamtregister nur in einer Sprache, und zwar in der englischen, herauszugeben, verdient volle Unterstützung. Das Formelregister, das Kernstück des Gesamtregisters, soll etwa 12 Bände umfassen, die in Abständen von vier bis sechs Monaten erscheinen sollen. Berücksichtigt sind dabei alle Bände der 8. Auflage des Hauptwerkes, soweit sie bis Ende 1974 erschienen sind, sowie die Bände 1 und 12 des Ergänzungswerks. In den Summenformeln des vorliegenden Registers sind die Elementsymbole in der üblichen alphabetischen Reihenfolge aufgeführt. Im Gegensatz aber zu den *Chemical Abstracts* werden C und H nicht vorangestellt.

BAG-Chemie-Lexikon

Band A: *Verfahrenstechnik*, Band B: *Laboratoriumstechnik*. 1. Auflage. Von H. P. Stauffer und U. von Arx. 334 + 400 Seiten. BAG Brunner Verlag AG, Zürich, und Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1975. SFr./DM 115,- je Band, SFr./DM 190,- je Doppelband.

Die beiden Bände dienen als Nachschlagewerk bei der Anschaffung neuer Geräte und Apparate in Labor und Betrieb. Band A, bestimmt für die Verfahrenstechnik, gliedert sich in folgende Kapitel: Werkstoffe, Bauteile und allgemeine Einrichtungen; Einrichtungen zur Durchführung von Grundoperationen; Einrichtungen zur Reaktionstechnik; Meß-, Regel- und Automationstechnik; Verpackung

und Transport. Band B, Laboratoriumstechnik, umfaßt folgende Kapitel: Bau von Laboratorien und spezielle technische Installationen; apparative Einrichtungen und Verbrauchsmaterial; Meßgeräte und Instrumente; Datenverarbeitung. Jeder Band enthält ein ausführliches Schlagwortverzeichnis und ein Verzeichnis der Hersteller und Lieferanten. Die einzelnen Produktbeschreibungen sind gegliedert in Angaben über Hersteller, Vertretungen, Verwendungszwecke, Leistungsdaten, Werkstoffe, Dimensionen, Anschlußwerte, Ausbaumöglichkeiten, Sicherheitsaspekte, Lieferbedingungen, Service und Unterhalt. Berücksichtigt wurden hauptsächlich die Fabrikations- und Verkaufsprogramme europäischer Firmen. Sofern das Werk in kurzen zeitlichen Abständen den Änderungen der Marktlage angepaßt und auf den neuesten Stand gebracht wird, steht hier ein Hilfsmittel zur Verfügung, welches dem Sachbearbeiter bei Anschaffungen und Neuplanungen viel zeitraubende Arbeit erspart.

H. Arm

Structure of Metallic Catalysts

By J. R. Anderson. V + 461 p. Academic Press, London 1975. Gebunden £ 12.80.

Der Autor (von der Division of Tribophysics des CSIRO, Universität Melbourne) gibt im Vorwort eine Standortbestimmung des Buchs als «im wesentlichen qualitativ und beschreibend». Dies werde zum Teil durch die Sache diktiert, sei aber andererseits auch Absicht, um denjenigen den größtmöglichen Nutzen zu bieten, die ohne Spezialkenntnisse zu diesem Buche greifen. Mit anderen Worten wendet sich der Autor vorwiegend an den Neuling und den Praktiker. Dem entspricht die ziemlich kurze Einleitung (28 Seiten), in der die wichtigsten metallischen Strukturtypen sowie Bindungsverhältnisse an Metalloberflächen behandelt werden. Intensiver widmet sich der Autor dem Trägermaterial (70 Seiten). Im Kapitel über massive Metallkatalysatoren wird die geometrische Oberflächenstruktur der wichtigsten Kristallflächen bzw. -strukturtypen in Form von Koordinaten und von Zeichnungen dicht gepackter Kugeln ausführlich wiedergegeben und besprochen. Ein Abschnitt behandelt dann die Realstruktur von Oberflächen und ein weiterer dünne Aufdampfschichten. Wichtiger sind die feinteiligen Stoffe (81 Seiten). Hier kommt u. a. die Elektronenmikroskopie zum Zuge. Dasselbe gilt fürs nächste Kapitel (Struktur und Eigenschaften feinteiliger Metallpartikel), wo ein Kristallit von etwa 5 bis 10 Elementarabständen Kantenlänge, also mit extrem hoher spezifischer Oberfläche, zur Diskussion steht. Außer der Morphologie behandelt der Autor aber auch Wechselwirkungen mit einem nichtmetallischen Träger sowie Oberflächenatome mit herabgesetzter Koordinationszahl. Sehr umfangreich (106 und 49 Seiten) sind die zwei Schlußkapitel über Meßmethoden, in welchen zuerst die spezifische Oberfläche, die Teilchengröße und die Porenstruktur, Topographie und Zusammensetzung von Oberflächen besprochen werden. Auf dem engen Raum von 461 Seiten versucht der Autor somit einen enzyklopädischen Stoff abzuhandeln, den er mit über 1000, zum Teil bis 1974 reichenden Zitaten unterlegt. Daß dies für einen einzelnen Autor gelegentlich zu Unzulänglichkeiten führt, liegt auf der Hand. Das ändert aber am Wert dieser gerafften und unseres Wissens einzigartigen Monographie nichts. R. Giovanoli

Structure and Bonding

Herausgegeben von J. D. Dunitz, P. Hemmerich, R. H. Holm, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen und R. J. P. Williams. Band 21: *Recent Impact of Physics on Inorganic Chemistry*. IV + 144 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Leinen DM 58,-.

Band 21 der Reihe *Structure and Bonding* ist dem Thema «Neuere Einflüsse der Physik auf die Anorganische Chemie» gewidmet und enthält zwei umfangreiche Beiträge. Der erste Teil, Studien des kovalenten Bindungscharakters mit magnetischer Neutronenstreuung, wurde von B. C. Tofield geschrieben. Nach einer kurzen Einführung des MO-Bindungsmodells gibt der Autor eine ausführliche Darstellung von theoretischen und praktischen Aspekten der Neutronenstreuung und einen Überblick der bisher mit Übergangsmetallkomplexen und seltenen Erdmetallen erzielten Resultate. Der zweite Aufsatz von B. Fricke behandelt das Thema Superschwere Elemente –

eine Voraussage der chemischen und physikalischen Eigenschaften. Zuerst wird die Problematik der Voraussage von Kernstabilität, chemischen und physikalischen Eigenschaften unbekannter Elemente allgemein aufgerollt, dann werden die Spezialfälle der Elemente 104 bis 184 durchbesprochen. Wie der Autor wiederholt betont, können solche Voraussagen nur einen Ausgangspunkt für mögliche zukünftige Entwicklungen sein. Mit der Beschreibung von modernen Richtungen der anorganischen Chemie dürften beide Aufsätze für einen breiten Leserkreis von allgemeinem Interesse sein. K. Wüthrich

Herausgegeben von J. D. Dunitz, P. Hemmerich, R. H. Holm, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen und R. J. P. Williams. Band 22: *Rare Earths*. IV + 175 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Leinen DM 69,-.

Der Band 22 dieser Serie enthält vier Beiträge zum Thema seltene Erdmetalle. Der erste Aufsatz von E. Nieboer befaßt sich mit der Anwendung von Erdmetallionen als Sonden für strukturelle Studien von biologischen Systemen. Der Autor gibt zuerst einen kurzen Überblick über physikalisch-chemische Eigenschaften der Komplexe von dreiwertigen Lanthaniden und geht dann auf praktische Aspekte der Anwendung von Lanthaniden als Fluoreszenz- und NMR-Sonden ein. Die weiteren drei Beiträge behandeln verschiedene Gesichtspunkte von quantenmechanischen Modellen, die zur Interpretation der spektralen Eigenschaften von Erdmetallionen herangezogen werden. «Partiell besetzte Schalen, die zu antibindenden Orbitalen mit höherer Ionisationsenergie als die entsprechenden bindenden Orbitale führen» ist der Titel des Aufsatzes von C. K. Jørgensen, der sich vor allem mit der Interpretation der Photo-Elektronen-Spektren von Lanthaniden befaßt. R. D. Peacock im Beitrag «Die Intensitäten von $f \rightarrow f$ -Übergängen in Lanthaniden» und R. Reisfeld in «Strahlende und strahlungslose Übergänge von seltenen Erdmetallionen in Gläsern» behandeln die Intensitäten der optischen Absorptionsbanden auf der Grundlage der Judd-Ofelt-Theorie. Diese kurze Inhaltsübersicht zeigt an, daß der vorliegende Band für ein breites Spektrum von Lesern besonders aus den Fachbereichen Biochemie und Molekularbiologie, anorganische Chemie und Festkörperphysik interessanten Stoff vermittelt. K. Wüthrich

Herausgegeben von J. D. Dunitz, P. Hemmerich, R. H. Holm, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen und R. J. P. Williams. Band 23: *Biochemistry*. IV + 193 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1975. Leinen DM 74,-.

Dieser Band ist Themen aus dem Gebiet der Biochemie gewidmet und enthält drei Beiträge über Problemkreise, die seit langer Zeit viel Interesse beanspruchen. J. A. Fee gibt einen Überblick über die heutigen Kenntnisse der Kupferproteine, speziell der Systeme mit «blauen» Kupferzentren. M. F. Dunn behandelt die Mechanismen der Zinkionenkatalyse in kleinen Molekülen und Enzymen, wobei vor allem die Alkoholdehydrogenase, Carboxypeptidase A und Thermolysin eingehend behandelt werden. W. Schneider gibt einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Erforschung von Kinetik und Mechanismus der Metalloporphyrin-Bildung. Die sorgfältige Darstellung und Illustration der Aufsätze und die umfangreichen Bibliographien machen diesen Band zu einem wertvollen Textbuch und Nachschlagewerk über drei zentrale Bereiche aus dem Gebiet der Metalloproteine. Als Zugabe enthält der Band weiter einen kurzen Aufsatz von M. Orchin und D. M. Bollinger über «Wasserstoff-Deuterium-Austausch in aromatischen Verbindungen». K. Wüthrich

Molecular Rotation Spectra

By H. W. Kroto. XI + 299 pages. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester 1975. Bound £ 9.75.

In the foreword the author claims to have written the book he wished to have available at the time he entered the field of rotational spectroscopy. Though as a whole the book is written in stimulating style, it follows in most respects the conventional approach presented by other texts in the field. Among the deviations from the conventional layout the reader will notice that the author works out fundamental aspects of underlying quantum mechanics (e.g. theory of angular momentum) in more detail than is usually the case; the derivation

of selection rules and nuclear spin statistical weights is based on the concepts of symmetry of nonrigid molecules and considerable space is devoted to illustrate the theoretical background by practical spectroscopic examples, the latter being taken mostly from the authors own work. Also the authors endeavour should be mentioned to base the concept of molecular structure on the Born-Oppenheimer approximation. Starting from this basis the book comprises a fragmentary chapter on quantum mechanical methods, hamiltonians and energy levels of rigid rotors, selection rules for electric dipole transitions, and structure of absorption spectra of the various types of rigid tops. This material is nearly completely conventional and finds itself in many texts. Use of the theory of the rotation group $O^+(3)$ is completely avoided though it would have allowed a more compact treatment. Relatively vast space (50 pages) is devoted to rotation-vibration interactions and their implications to the determination of molecular structure. On the other hand the theory of rotation spectra of molecules with large amplitude internal motions is treated rather briefly, in spite of the interest this field is meeting at the time being. – Comparing with already existing texts on rotational spectroscopy, the reader expresses some doubt that this new book in the microwave spectroscopy field is justified, in spite of the original and positive features pointed out above. Nevertheless, it may be recommended both as introduction (for readers with some background in quantum mechanics) as well as a useful collection of pertinent theoretical and practical results for the actively working spectroscopist. Hs. H. Günthard

Einführung in die Theoretische Chemie

Von W. Kutzelnigg. Band 1: *Quantenmechanische Grundlagen*. XV + 297 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1975. Ohne Preisangabe.

In dem Maße, in dem an deutschsprachigen Hochschulen das Fach Theoretische Chemie an Bedeutung gewinnt, erscheinen auf dem wissenschaftlichen Buchmarkt deutsche Lehrbücher über dieses Gebiet. Das vorliegende Werk von Werner Kutzelnigg gibt in zwölf Kapiteln eine solide Einführung in diesen so stark von Konzepten der Physik durchsetzten Zweig der Chemie. – Die klassische Mechanik und die ältere Quantentheorie (Bohrsches Atommodell) nehmen nur einen sehr kleinen Raum ein; die Quantenmechanik wird ohne historischen Ballast eingeführt. Dem Variationsprinzip und der Störungsrechnung ist je ein Kapitel gewidmet; der Rest des Buches befaßt sich mit der quantenmechanischen Theorie der Atome. Der Weg führt in natürlicher Weise von Einelektronenatomen über das Helium-Atom und das Pauli-Prinzip zu den Ansätzen bei Mehrelektronenatomen. Ausführlich werden die Kopplung der Drehimpulse, Spin-Bahn-Kopplung und Atome im Magnetfeld betrachtet; Korrelationsenergie und Konfigurationswechselwirkung beanspruchen ein ganzes Kapitel. Es fehlt nicht an Hinweisen auf die mit Computern mögliche numerische Behandlung quantenchemischer Probleme, jedoch kommt die für Ab-Initio-Rechnungen so wichtige Hartree-Fock-Näherung etwas zu kurz – der Leser muß weiterhin auf die Roothaan-Arbeit von 1951 oder auf das Buch von Zülicke zurückgreifen. Zeitabhängige Phänomene und die Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischen Feldern fehlen völlig, der Autor meint wohl mit Theoretischer Chemie die numerische Quantenchemie stationärer Zustände. – Das Buch wurde für Chemiker geschrieben; deshalb wird die manchmal schwierige, weil ungewohnte Mathematik in einem 70seitigen Anhang vorgestellt. Die Zusammenfassungen jeweils am Kapitelende erhöhen den Wert des Buches als Lehrbuch der Theoretischen Chemie; auf allzuvielen Abbildungen im Sinne früherer, eher qualitativer Lehrbücher der Quantenchemie wurde in diesem 1. Band anscheinend bewußt verzichtet – mit der Zeit kann man wohl auch Chemikern ein höheres mathematisches Abstraktionsvermögen zumuten. W. Gans

Mechanische Verfahrenstechnik

Von H. Rumpf. 135 Seiten. Verlag Carl Hanser, München/Wien 1975. Broschiert DM 22,-.

Es ist das Verdienst des Autors, im Laufe der vergangenen Jahre die Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik ausgearbeitet und in diesem Buch erstmals in geschlossener Form dargestellt zu haben.

In drei Kapiteln werden die theoretischen und physikalischen Grundlagen des Gebietes nach einheitlichen Gesichtspunkten behandelt und nicht nach den Verfahrenszielen ausgerichtet. Das vierte Kapitel (Verfahren) ist nach dem Prinzip der "Unit Operations" gegliedert und vermittelt einen Überblick zu den gebräuchlichen Prozessen der Mechanischen Verfahrenstechnik. – Wegen der großen Vielfalt der Aufgaben ist es der erfolgversprechendere Lösungsweg, das Problem von den gemeinsamen Grundlagen her anzugehen, als mit Hilfe der Fachliteratur die oft erfolglose Suche nach dem speziellen momentan vorliegenden Fall aufzunehmen. Es ist das Ziel dieses Buches, grundlegende Methoden zur Bewältigung der sehr vielseitigen Probleme in der Mechanischen Verfahrenstechnik aufzuzeigen. Somit dürfte es sowohl den Studierenden als auch den mit Versuchs- und Entwicklungsaufgaben betrauten Ingenieur in der Praxis ansprechen. – Das auch äußerlich sehr gut gestaltete Buch enthält für den, der tiefer in die Materie eindringen will, eine Reihe wertvoller Literaturhinweise.

D. Hody

Chemische Evolution und der Ursprung lebender Systeme

Von K. Dose und H. Rauchfuß. VII+209 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart. Gebunden DM 56,-.

Die Autoren fassen dieses Buch als zeitgenössische (vorläufige) Antwort auf die vielen Ideen und Anregungen auf, die A.T. Oparin (Origin of Life 1924, Dover 1953) vor fünfzig Jahren äußerte. Der Leser wird in leichtverständlicher und spannender Weise an fast alle wissenschaftlichen Bezugspunkte des Problems anhand der folgenden Kapitelreihenfolge herangeführt: 1. Historische Aspekte («Urzeugung», Vitalisten, Urzeugung); 2. Kosmologische Aspekte (chemische Evolution des Kosmos bis zu den Planeten und molekularen Bestandteilen von Meteoriten); 3. Geologisch-paläontologische Aspekte (geologische Evolution der Erde, Evidenz aus Fossilien in Sedimenten); 4. Laboratoriumsversuche zur chemischen Evolution (Hauptkapitel: Vollständige Übersicht der Arbeiten von S.L. Miller und ungezählten Epigonen); 5. Laboratoriumsversuche zur Selbstorganisation organischer Materie zu präbiotischen Systemen (die noch etwas primitiven und oft aus weithergeholten Systemen stammenden Versuche, Präzellen und Präorganellen durch Coazervatbildungen und ähnliche zu simulieren); 6. Neuere Vorstellungen über die Selbstorganisation und Evolution lebender Systeme (im wesentlichen die Evolutionshypothesen von M. Eigen und H. Kuhn). Jedes Kapitel enthält eine ausführliche Selektion relevanter Zitate von Originalarbeiten. – Es liegt in der Problematik des Gegenstandes, daß wissenschaftliche Akribie nicht erstes Ziel sein kann. Die Grundhaltung ist jedoch kritisch und kompensiert ein gelegentliches Unbehagen (z.B. bei der Darstellung der Evolution der Planetenatmosphären, der Bildungsmechanismen von Aminosäuren, Peptiden und Nukleotiden in Simulationsexperimenten, der Entstehung der optischen Aktivität oder der Diskussion der Eigenschen und Kuhnschen Beiträge zur Evolution). – Die Präsentation ist sehr ansprechend, und die Lektüre vermag immer wieder zu faszinieren. Diese erste deutschsprachige Darstellung der Protobiogenese verdient breites Interesse, nicht zuletzt weil sie auch die ungelösten Fragen herausstellt und damit zu neuen Arbeiten und Ideen anregen kann. E. Schumacher

Thermische Verfahrenstechnik

Von U. Onken. 117 Seiten. Verlag Carl Hanser, München/Wien 1975, Broschiert DM 22,-.

Als kurze Einführung in das umfangreiche Gebiet der Thermischen Verfahrenstechnik richtet sich das Buch vor allem an Studierende der Fachrichtungen Technische Chemie und Verfahrenstechnik. Der Leser wird mit den physikalischen und thermodynamischen Grundlagen dieses Ingenieurgebietes in didaktisch guter Form vertraut gemacht. Die Gemeinsamkeiten der «Transportprozesse» (Wärme- und Stofftransport) werden dargestellt; für spezifische Anwendungen und Aufgaben wird auf die entsprechende Literatur verwiesen. – Nach einem Überblick über die Vorgänge beim Wärmetransport werden, aufbauend auf dem Begriff des Phasengleichgewichtes, die thermischen Trennverfahren behandelt (Destillation, Rektifikation, Absorption, Extraktion). Zwei weitere Kapitel befassen sich mit der Kristallisation und der Trocknung sowie der Adsorption. – Das reichhaltig

mit guten Skizzen und Diagrammen bebilderte Buch enthält die wichtigsten Literaturhinweise, mit deren Hilfe der interessierte Leser tiefer in spezielle Probleme eindringen kann.

D. Hody

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grunewald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim / Bergstraße, Boschstraße 12, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim / Bergstraße.

Nr. 19, 87. Jahrgang, Erstes Oktober-Heft 1975: Eigenschaften von Schwefel-Schwefel-Bindungen, R. Steudel – Heterocyclen als Bausteine neuer optischer Aufheller, A. Dorlars und Mitarbeiter.

Nr. 20, 87. Jahrgang, Zweites Oktober-Heft 1975: Optische Eigenschaften von Pigmenten und objektive Methoden zu ihrer Prüfung und Bewertung, H. G. Völz. – Nachweis von Fragment-Genesen im Massenspektrometer: DADI-Massenspektrometrie als Hilfsmittel zur Strukturanalyse organischer Verbindungen, U. P. Schlunegger.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparateswesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moebling und K. Steffes, 6940 Weinheim / Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim / Bergstraße.

Nr. 19, 47. Jahrgang, Oktober 1975: Neue Kunststoffe – neue Anwendungsmöglichkeiten, H. F. Mark. – Vertikal arbeitende Mischwerkzeuge und -vorrichtungen für pulverförmige und körnige Stoffe, H. Kimmel und F. Herzberg. – Entzündlichkeit und Flammhemmung bei organischen Hochpolymeren und ihre Beziehungen zur chemischen Struktur, D. W. van Krevelen. – Das Vinylchlorid-Problem, H. Huber.

Nr. 20, 47. Jahrgang, Oktober 1975: Hydrodynamik, Transportvorgänge und mathematische Modelle bei Rieselreaktoren, H. Hofmann. – Chemische Belange in Wärmekraftwerken, H. G. Heitmann. – Zuverlässigkeit von Gaswarngeräten, G. Heinsohn.

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, 4. Jahrgang, Oktober 1975: Das optimale Mischgütemaß für die Praxis, Dr.-Ing. K. Sommer. – Desagglomeration von Farbpigmenten mit hochtourigen Rotor-Stator-Dispergiermaschinen, Dipl.-Ing. W. Wiedmann. – Industrielle Prozeßsteuerung mit Hilfe von Infrarotstrahlung mit Mikrowellen, A. Kosmowski. – Die Kosten der Industrieabwasserreinigung mit dem KATOX-Fällungsverfahren. Eine Wirtschaftlichkeitsberechnung, Dipl.-Ing. G. Wysocki und Ing. B. Höke. – Glas für die Kerntechnik, Dr. W. Jahn.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boshke. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York.

Nr. 10, 62. Jahrgang, Oktober 1975: Strategy and Tactics of Chemotherapeutic Drug Development, F. E. Hahn. – Tränenreizstoffe als Akzeptoren für Dihydropyridinwasserstoff, K. Wallenfels und Mitarbeiter. – Hirnforschung am Navigationssystem der Fliegen, K. G. Götz. – Radiometrische Daten zur Kulturgeschichte des alten Peru, H. Trimborn. – Age-Trend in Carbon Isotopic Composition in Paleozoic Sediments, D. H. Welte and W. Kalkreuth.