

CHIMIA

Beratende wissenschaftliche Mitarbeiter
Consultants scientifiques à la rédaction
Scientific 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

Redaktoren / Rédacteurs / Editors

Forschung, Wissenschaft, Bücher:

Prof. Dr. Hans Nitschmann
Institut für organische Chemie
Erlachstrasse 9a
CH-3012 Bern
Telefon (031) 65 80 75 und 65 80 71

Praxis, Technik:

Dr. Max Lüthi
Alpenstrasse 20
CH-3400 Burgdorf
Tel. (034) 22 10 62

**Chronik, Veranstaltungen, Industrie,
Wirtschaft, Berichte, Informationen:**

Christian Müller
c/o BAG Brunner Verlag AG
Postfach 1040
CH-8036 Zürich, Tel. (01) 39 73 30

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

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

Präsident / Président / President:

Dr. M. Rutishauser
Attisholz
4708 Luterbach, Tel. (065) 21 51 11

Verlag, Abonnemente, Anzeigenverwaltung
Edition, abonnements, publicité
Publishers, Subscription, Advertisements

BAG Brunner Verlag AG
Stauffacherstrasse 5, Postfach
CH-8036 Zürich, Tel. (01) 39 73 30
Postcheckkonto Zürich 80-31219

Druck und Versand
Impression et expédition
Printing and Mailing

Sauerländer AG, Postfach, CH-5001 Aarau

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 begriffen

Pour les membres le prix de l'abonnement est compris dans la cotisation

Erscheinungsweise: monatlich
Paraît tous les mois
Monthly Issues

Copyright by Schweizerischer Chemiker-Verband

Der Abdruck von Autorzusammenfassungen ist mit Quellenangabe gestattet

La reproduction de sommaires d'auteurs soumis indication des sources

Authors' Summaries may be reprinted by indication of the references



Übersichtsarbeiten Comptes rendus Review Articles

Forschung Wissenschaft

Aebi H. Verschiedene Formen der Enzym-Heterogenität	91	Korte F. Chemie und Umwelt	160
Aebi H. Die Rolle der Chemie in der Welternährung	155	Marxer A. Über 1-Aza-bicyclo-heptane	60
Berg W.F. Sensibilisierung photographischer Emulsionen durch Gold und die Stabilität latenter Bildkeime	529	Otz U., Schneider C.H. und de Weck A.L. Charakterisierung von Immunsereinen durch Bindung von monovalentem Penicilloylhaptan	89
Beutler P., Christen K. und Gamsjäger H. Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung im System Cd^{2+} -F ⁻ -H ₂ O	104	Pfander Hp. und Leuenberger U. Chlorierte Carotinoide bei der $CHCl_3/HCl$ -Reaktion	71
Boschetti A., Schaffner J.-C. und Leuenberger S. Bildung der Thylakoidproteine während der Ergründung einer vergilbten Mutante von <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	79	von Planta L. Chemie und die schweizerische Wirtschaft	173
Buser H.J. and Ludi A. Prussian blue. A perpetual challenge to inorganic chemists	99	Pletscher A. Arzneimittelforschung – heute und morgen	375
Cerletti A. Stellung und Bedeutung des Bereichs „Grundlagenforschung“ im Gesamtsystem „Forschung und Entwicklung“	1	Riess J.G. and Hubert-Pfalzgraf Liliane G. Niobium Pentamethoxide: a Multi-facet Study of an Early Transition Metal Alkoxide	481
Cuendet P. and Rickli E.E. Plasminogen activator from porcine heart tissue. Isolation and partial characterization	82	Rihs G., Niederhauser A., Sterchi A und Neuenschwander M. Die Bromierung von Push-Pull-Olefinen 1: Die Struktur von 2-Brom-3- dialkylaminoacrylderivaten	52
Eichenberger W. Sterine in <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (Grünalgen)	75	Schaltegger H. Über eine innere und äussere Entropie als Ursache der Steuerung chemischer, biologischer und sozialer Prozesse	54
Fischer H. Neuere Aspekte der Physikalischen Chemie: Dynamische Phänomene und instabile Moleküle	411	Scheffold R., Révész L., Aebersold J. und Schaltegger A. Studien zur Synthese von Vernolepin	57
Fischli A. Chirale Ökonomie	4	Schindler P.W., Wälti E. und Fürst B. The role of surface hydroxyl groups in the surface chemistry of metal oxides	107
Frei K. Der Chemiker in der Industrie	139	Schmid H.U., Cramer Y und Arm H. Ein einfacher Lichtabsorptionsdetektor für die Durchlauf-Dünnschichtchromatographie	62
Gaeta F.S. and Mita D.G. The Process of Thermodialysis and some of its Possible Consequences in Biology	261	Schneider W. Anorganische Chemie: Von der Analyse zur Synthese	339
Gál S., Tomka I. und Signer R. Zur mathematischen Behandlung der Wasserdampfsorptionsisothermen quellbarer Stoffe	65	Schumacher E. und Ryser P. Bestimmung von Polypeptiden und Aminosäuren durch Omegaphorese	105
Gál S., Windemann P. und Baumgartner E. Untersuchungen über die Vorgänge beim Dämpfen von Kaffeebohnen	68	Schumacher E. Die Wissenschaft Chemie	134
Giovanoli R. Vom Hexaquo-Mangan-Ion zum Mangan-Sediment. Reaktionssequenzen feinteiliger fester Manganoxidhydroxide	102	Staehelin Th. Kleine chemische Veränderungen – grosse biologische Folgen. Das Influenza-Virus und unser Immunsystem	14
Gosteli J. Beiträge zur Chemie der β -Lactam-Antibiotika	13	Studer H. Medizin und Chemie: Freunde und Feinde	149
Hadorn E. Biologie und Chemie	145	Todd, Lord Chemie im Zeitenwandel – ein Blick in die Zukunft	180
Ha Tae-Kyu Chemie durch Computer – Chemie ohne Chemikalien	297	Tomka I. Stand der Forschung an der photographischen Gelatine	534
Härter H.P., Strauss U., Osiecki J.H. und Schindler O. † Schmidt-Reaktionen an Tetrahydro-chinolon-derivaten	50	Venanzi L.M. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Coordination Compounds	227
Hersch Jeanne L'homme et la nature sous l'emprise de la chimie	129	Wehrli R., Belluš D., Hansen H.-J. and Schmid H. The Cope Rearrangement – a Reaction with a Manifold Mechanism?	416
Jeanneret F. La chimie et la politique universitaire suisse	169	Wild U.P. Lumineszenzspektroskopie	382
Käser-Glanzmann R., Jakábová M. and Lüscher E.F. Subcellular localization of a glycoprotein released from human platelets upon stimulation by trombin	96	Winterhalder K. Sauerstoff in biologischen Systemen	9
Kohler H., Häberli A., Engler H. und Studer H. Autoradiographie, eine ideale Methode zur Bestimmung des thyreoidalen Jodumsatzes	74	Wynberg H. Asymmetric catalysis in oxidation reactions The consequences of interactions between enantiomers	445
		Zahler P., Rothen Ch. and Flückiger R. Model membrane formations: Interaction of sialoglycoprotein from human red cell membranes with lipid monolayers	85

IV

Tomka I. A 65, 534
Trottman M. D 241
Tuong Huynh Ba B 197

V

Venanzi L.M. A 227
Viehe H.G. B 189, 191, 387
Vielvoye R. D 31
de Voghel G.J. B 189, 191
Vogtmann H. C 544

W

Wälti E. A 107
Wasielewski C. B 187
Weber J. B 236
Weber R. D 361
de Weck A.L. A 89
Weetall H.H. D 429
Wehrli R. A 416
von Werra H. C 499
Wiberg N. C 426
Wick A. C 499
Widmer F. D 318
Widmer U. B 453
Wiedemann H.G. C 351
Wilchek M. D 432
Wild U.P. A 382
Windemann P. A 68
Winterhalter K. A 9
Wochele J. D 318
Wynberg H. A 445

Z

Zahler P. A 85
Zimmerli B. C 497
Zollinger H. * 126, C 499
Zupan M. B 305

Sachverzeichnis Table des matières Subject Index

A Forschung, Wissenschaft

B Kurze Mitteilungen

C Vortragsreferate

D Praxis, Technik

E Chronik

F Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

* Vorträge des Symposiums „In der Debatte Chemie“ vom 6. und 7. Februar 1976

A			
ACHEMA 76	D 315, 390, F 331	Einführung der Diskussion zu dem Vortrag	* 167
- Die ETHZ stellt an der - aus	D 316	- - und die schweizerische Wirtschaft	* 173
- weitere Neuheiten der -	F 404	Einführung der Diskussion zu dem Vortrag	* 178
Adsorption of Gases, Physical - and the Study of Porosity in Solids	C 206	- - im Zeitenwandel - ein Blick in die Zukunft	* 180
Affinitäts-Chromatographie und Rezeptor-Studien	D 432	Chemieabteilung der ETH Zürich, „Tag der offenen Türen“ an der -	C 210
Aktivierungsanalyse, Anwendung der - in der Biomedizin	D 466	Chemie-Dissertationen 1975 (Universitäten Basel, Bern, Fribourg, Genève, Lausanne, Neuchâtel, sowie der EPFL und der ETHZ)	C 309
Alkaliverbindungen, Strukturen und Bindungsverhältnisse in metallreichen -	C 456	Chemie durch Computer - Chemie ohne Chemikalien	A 297
Aluminium Hydroxides, Various - Studied by Photo-electron Spectra	B 540	Chemie, In der Debatte:	
Aminophosphonsäuren: Synthese der α - - aus aliphatischen Aldazinen unter Anwendung von Diisopropylphosphit	B 187	- Einleitung	* 125
Analytik, Ein Forum der modernen -	D 324	- Einführung	* 126
Anorganische Chemie: Von der Analyse zur Synthese	A 339	- Allocution de M. Olivier Reverdin	* 127
Antibiotika und Chemotherapeutika, Fremdstoffproblem im Lebensmittel tierischer Herkunft unter spezieller Berücksichtigung der -	C 496	- Schlussworte von Prof. Dr. V. Prelog	* 185
ARA-Rhein in Pratteln	D 427	Chemie - Wirtschaft	F 45, 124, 225, 258, 296, 338, 409, 443, 479, 572
Arzneimittelforschung - heute und morgen	A 375	Chemiker, Ausbildungsziele für - an einer HTL	D 354
Arzneimitteln, Wirkung von - auf klinisch-chemische Parameter	D 467	Chemiker, Der - in der Industrie	* 139
Autoradiographie, eine ideale Methode zur Bestimmung des thyreoidealen Jodumsatzes	A 74	- Einführung der Diskussion zu dem Vortrag	* 144
1-Aza-bicyclo-heptane, Über -	A 60	Chemiker-Zeitung 100 jährig	D 364
Aziridines, Synthèse et Réactivité d' -	C 274	Chemische Gesellschaft Fribourg	C 27, 272
B		Chemische Gesellschaft Zürich	C 273, 426, 456
Basler Chemische Gesellschaft	C 111, 270	Chemischen Prozess-Sicherheit, Thermische Methoden zur Beurteilung der -	C 545
Berichte, Informationen	F 43, 122, 224, 257, 295, 337, 371, 409, 443, 479, 528, 572	chimie	
Berner Chemische Gesellschaft	C 110, 207, 240, 273, 455, 495	- L'homme et la nature sous l'emprise de la -	* 129
Biologie und Chemie	* 145	- La - et la politique universitaire suisse	* 169
- Einführung der Diskussion zu dem Vortrag	* 154	Chinacridon-Pigmentfarbstoffe, Herstellungsverfahren für -	D 357
biologischen Systemen, Sauerstoff in -	A 9	Chlamydomonas reinhardi, Sterine in -	A 75
Buchbesprechungen	E 38, 117, 217, 252, 285, 330, 367, 403, 438, 470, 516, 561	- Bildung der Thylakoidproteine während der Ergrünung einer vergilbten Mutante von -	A 79
C		Christen, Auszeichnung für Dr. H.R. -	D 250
Carotinoide,		Chronik	E 36, 115, 217, 251, 284, 329, 365, 402, 436, 469, 515, 560
- Chlorierte - bei der CHCl_3/HCl -Reaktion	A 71	Cibachrome-System, Was bietet das - dem Anwender	D 551
- Analytik der - mittels TLC und HPLC - ein Vergleich	C 496	Computer-Tomographie erschliesst neue Diagnose-Dimensionen	D 361
Cd^{2+} - F^- - H_2O , Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung im System -	A 104	Coordination Compounds, Nuclear Magnetic Resonance Studies of -	A 227
Chemie		Cope Rearrangement, The - - a Reaction with a Manifold Mechanism?	A 416
- die Wissenschaft -	* 134	D	
- Einführung der Diskussion zu dem Vortrag	* 144	1,1'-Dichlordimethyläther, Untersuchung über die Bildung von - bei der Applikation von Kunstharzausrüstungen auf Baumwollgewebe	B 388
- Biologie und -	* 145	Digital Control, Economics of - - How, Why and Where - A Case History	D 243
- Einführung der Diskussion zu dem Vortrag	* 154	Diimin, Über das - und andere Stickstoffwasserstoffe	C 426
- Medizin und -	* 149	N-(α , α -Dimethylallyl)-anilinen, Thermische und säurekatalysierte Umlagerung von -	B 21
- Einführung der Diskussion zu dem Vortrag	* 154	2-Dimethylamino- Δ -1-Azidine, Facile Synthesis of - Derivates by Thermal or Photo-Isomerisation of Isoxazoles	B 191
- Die Rolle der - in der Welternährung	* 155	Drei-Minuten-Mikroanalysator, Der -	D 559
- Einführung der Diskussion zu dem Vortrag	* 167		
- - und Umwelt	* 160		

Durchlauf-Dünnschichtchromatographie, Ein einfacher Lichtabsorptionsdetektor für die -	A 62	Internationalen Gesellschaft für Elektrochemie ISE, 27. Tagung der -	D 513
E		Isoelectronic Series, Sixty Years of Kossel - - Arguments Derived from Photo-electron and Atomic Spectra	B 490
Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, 75 Jahre - Liebefeld-Bern	D 512	Isotherms, The - of Ethane on Ni-Surfaces	B 200
Elektronenmikroskopie, Anwendung der - für biochemisch-analytische Prozesse	D 431	John Eggert-Preis - Stiftung	D 559
Entropie, Über eine innere und eine äussere - als Ursache der Steuerung chemischer, biologischer und sozialer Prozesse	A 54	K	
Enzymes, Immobilized -	D 429	Kaffeebohnen, Untersuchungen über die Vorgänge beim Dämpfen von -	A 68
Enzym-Heterogenität, Verschiedene Formen der -	A 91	Katalyse, Instationäre Betriebsart in der heterogenen -	D 502
Enzym-Immunoassays	D 465	Kernenergie-Streiflichter	D 113
Enzym-Substraten, Chemische Modifizierung von -	D 430	Kernmagnetischen Resonanz, Fortschritte der Anwendung der - in der biochemischen Analytik	D 431
ETH - Zürich, Neues Physik-Departement an der -	D 558	Ketoin from Primary Alkylhalides, Grignard Compounds and Carbonmonoxide in Ether-HMPT	B 199
F		klinisch-chemischer Untersuchungen, Die Beurteilung des diagnostischen Wertes -	D 467
Farbstofflaser, Verbesserter - für Molekularstrahl-Spektroskopie	C 498	Kohleveredlung, Chemie will - weiterentwickeln	D 33
β -FeOOH, Anion Exchange Properties of -	B 194	Komplexe mit makrocyclischen Liganden	C 207
Förster Memorial Lecture	C 112	Laboratoriums- und Apparatechnik	F 39, 118, 219, 255 287, 368, 439, 473, 563
Forschungsintensität, Hohe - in der Schweiz	D 559	β -Lactam-Antibiotika, Beiträge zur Chemie der -	A 13
Fotografie und Umweltschutz	D 553	Laser, Durchstimmbare - in der Chemie	D 459
G		Lebensmittelchemikertage 1976, Die Deutschen - in Münster	D 513
Generalversammlungen		Lipide, Komplexe - : Analytische Methoden verwandeln den Mülleimer der Biochemie in eine Goldmine	D 433
- Plüss-Stauffer AG	F 258	Lumineszenzspektroskopie	A 382
- Ciba-Geigy AG	F 372	M	
- F. Hoffmann-La Roche & Co. AG	F 372	Manganese, On the Nature of Particulate - in Simulated Lake Water	B 423
- Sandoz AG	F 373	Manganoxidhydroxide, Vom Hexaquo-Mangan-Ion zum Mangan-Sediment. Reaktionssequenzen feinteiliger, fester -	A 102
- Zyma SA, Nyon	F 373	MEDEX 76/Basel - ein weiterer Schritt zur Zusammenarbeit zwischen Medizin und Technik	D 399
Gewebefraktionierung, Die Bedeutung der Technik der - für die Entwicklung der Zellbiologie	D 430	Medizin und Chemie: Freunde und Feinde	* 149
Grundlagenforschung, Die - in der pharmazeutischen Industrie	A 1	- Einführung der Diskussion zu dem Vortrag	* 154
- Stellung und Bedeutung des Bereichs „-“ im Gesamtsystem „Forschung und Entwicklung“	A 1	mercure, Séparations rapides de traces métalliques sur goutte de -	B 237
H		Metall-Spurenanalyse, Probleme der - im ppb-Bereich in biologischem Material am Beispiel der Bestimmung von Blei in Blut mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie	C 498
Hagelabwehrraketen, ETH-Institut leitet Versuch mit russischen -	D 400	N-(α -Methylallyl)-aniline, Thermische und säure-katalysierte Umlagerung o-substituierter -	B 23
Henkel, 100 Jahre -	D 400	Microelectrode, Neutral Carrier Ca^{2+} -	B 204
Hochdrucksäulenchromatographie, Allgemeine Aspekte der -	C 496	$\gamma\text{-MnO}_2$, Keimbildung und Keimwachstum von - Mn_3O_4 , Über die Reaktion von - mit Säuren	B 268 B 307
Hopff, Prof. Dr. H., Kolloquium zu Ehren des 80. Geburtstages von -	C 498	Model Membrane Formations: Interaction of Sialoglycoprotein from Human Red Cell Membranes with Lipid monolayers	A 85
Zusammenfassung der einzelnen Referate	C 499	Modern Synthetic Methods, International Workshop on - 1976	D 510
HPLC		Mustermesse, 60 Jahre Schweizer -	D 241
- Anwendung der - in der Lebensmittelanalytik	C 497	Mykotoxine, Das Problem der - in Lebensmitteln	C 455
- Beitrag zur Bestimmung von Aflatoxinen mittels -	C 497	N	
- Trennung von nichtionogenen grenzflächenaktiven Verbindungen (Emulgatoren) mittels -	C 497	Nitschmann, Prof. Dr. Hans -	
- Flüssigkeitschromatographische Zuckertrennungen	C 497	- zu seiner Emeritierung gewidmet	A 48
- Erfassung geschmacksaktiver Nukleotide mit Hilfe der - an Ionentauschern	C 497	- , der wissenschaftliche Redaktor der Chimia	A 49
Hydrocarbonylation, Asymmetric Olefins - III. Influence of some Reaction Variables on the Optical Yield in the Asymmetric - Catalyzed by Chiral Palladium Complexes	B 193	Niobium Pentamethoxide: a Multi-facet Study of an Early Transition Metal Alkoxide	A 481
hydrocarbures, L'industrie nouvelle des protéines cultivées sur des -	D 31	Notizen	D 114, 215, 250, 283 328, 433, 467, 514
I/J			
Immunseren, Charakterisierung von - durch Bindung von monovalentem Penicilloylhaptan	A 89		
Industrieheizgas, Einsparungen beim Einsatz von -	D 559		
Influenza-Virus, Kleine chemische Veränderungen - grosse biologische Folgen. Das - und unser Immunsystem	A 14		

O			
Ökonomie, Chirale	A 4	Schweizerische Chemische Gesellschaft, 75 Jahre -	D 249
Ölpest, Supermikrobe gegen die -	D 32	Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie	C 496
Olefinic Substrate, Ligand Dependent Regio-specificity in the Palladium Catalysed Hydrocarboxylation in Reaction of -	B 26	Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie SGCI	D 364
Omegaphorese, Bestimmung von Polypeptiden und Aminosäuren durch -	A 105	Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie	C 350
Organometallic Free Radical Chemistry, Aspects of -	C 273	Vorgeschichte, Gründung und Zielsetzung	
Oxidations Reactions, Asymmetric Catalysis in - The Consequences of Interactions between Enantiomers	A 455	Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, Generalversammlung des	D 514
N-Oxides Chemistry, Recent Developments in the Field of - : Synthesis of Antitumoural Complex Indole Alkaloids	C 544	Schweizerischer Chemiker-Verband, Mitteilungen des -	E 35, 115, 216, 251, 284, 329, 365, 401, 436, 469, 515, 560
P/Q		- Der - im Jahre 1975	E 35
Peptiden und Proteinen, Studien der dreidimensionalen Struktur von - in Lösung	C 272	- Wintertagung und Generalversammlung	E 36, 216
Phosphorine, Zur Chemie der -	C 111	- Neue Mitglieder	E 35, 115, 216, 251, 284, 329, 365, 402, 436, 469, 515, 560
Photo-electron Spectra of Germanate, Tellurite and Tungstate Glasses Especially Apt to Show Lanthanide Luminescence	B 202	- Herbsttagung 1976	E 284
Photo-electron Spectra of Germanium, Arsenic and Lead-containing Sulphide Glasses Favours Lanthanide Luminescence	B 451	- Preis des - 1976	E 365
photographischen Gelatine, Stand der Forschung an - photographischer Emulsionen, Sensibilisierung - durch Gold und die Stabilität latenter Bildkeime	A 534	- International Workshop / Modern Synthetic Methods	E 365, 515
Photographisches Kolloquium der ETH Zürich Zum Mechanismus der Entwicklung Photographischer Silberhalogenidkristalle (Anwendung von Elektrodenvorgängen zum Studium der Entwicklung) Korrigenda siehe	A 529	- Protokoll der 57. Generalversammlung	E 401
Physikalischen Chemie, Neuere Aspekte der - : Dynamische Phänomene und instabile Moleküle	A 411	Silberfarbbleichverfahren, Das - in der Farbphotographie	D 547
Polysaccharide in Lebensmitteln	C 273	Société Vaudoise des Sciences Naturelles	C 110, 206, 274
Porcine Heart Tissue, Plasminogen Activator form - Isolation and Partial Characterization	A 82	Sojaweiss, Nachweis von - aus auf 120°C erhitzten Fleischkonserven	C 497
Potentiometrie, Methodische und apparative Entwicklungen in der -	D 325	Spurenelementen, Zur Analytik von - in biologischem Material	D 432
printing inks, The particle size of pigments in - and their flow properties	C 110	Stoffwechselstörungen, Analytische Probleme bei der Aufklärung angeborener - des Kohlenhydrat-Stoffwechsels an menschlichem Gewebe, Blutzellen und Fibroblasten	D 465
Process Development is Interdisciplinary	D 279	Structural Studies with the Aid of Interactive Computer Graphics	C 495
Prokollagen, Struktur und Immunologie von -	C 110	Surface Hydroxyl Groups, The Role of - in the Surface Chemistry of Metal Oxides	A 107
Promotionsfeier an der ETH Zürich	D 364	T	
Prozessrechner in der Bioanalytik	D 431	Tetrahydro-chinolon-Derivaten, Schmidt-Reaktionen an -	A 50
Prussian Blue - A perpetual Challenge to Inorganic Chemists	A 99	thermoanalyse, Etude de la structure et de la composition du phosphate octocalcique comme application de la -	C 352
Push-Pull-Olefinen 1, Die Bromierung von -	A 52	Thermoanalytik, Kalorimetrie und chemische Thermodynamik - Versuch einer Standortbestimmung	C 350
Pyridines and Quinolines from 1,3-Dichloro-Trimethinecyanines Pyrimidine and Quinazoline from Azacyanine	B 189	Thermoanalytische	
2H-Pyrrole und Pyrrole aus 3-Phenyl-2H-azirinen	B 453	- Untersuchungen der Bildung und Dissoziation von Bariumperoxid	C 351
Pyrrolizidine Alkaloids, The -, their Physiological Activity and Biosynthesis in Higher Plants	C 270	- massenspektrometrische Untersuchungen tonhaltiger Proben	C 351
quellbarer Stoffe, Zur mathematischen Behandlung der Wasserdampfsorptionsisothermen -	A 65	- Methoden in der chemischen Verfahrensentwicklung	C 352
R		- Untersuchungen an Salzschnitzeln	C 353
Radiochemie, Das Laboratorium für - der ETH Zürich	D 275	Thermodynamics, The Process of - and Some of its Possible Consequences in Biology	A 261
Rapsölen, Die ernährungsphysiologische Wirkung von - verschiedenster Provenienzen	C 544	Thrombin, Subcellular Localization of a Glycoprotein Released from Human Platelets upon Stimulation by -	A 96
Reaction Kinetics, A General Program for the Simulation of - by the Monte Carlo Technique	B 236	Trienes, Photochemistry of - - Novel Irradiation Products in the Vitamin -D Field	C 27
Reaktionstechnik heterogener Reaktionen an Feststoffen	D 501	Tris(ethylene)platinum, The Chemical Consequences of - and Related Olefin Complexes of Platinum and Palladium	C 457
S		U	
Schuppenmaschine, Auslegung einer - (Kühlwalze)	D 318	Übergangsmetallchemie, Verzerrte Koordinationspolyeder in der -	C 240
		V	
		Veranstaltungen	E 37, 116, 252, 284, 329, 366, 403, 437, 469, 516, 560
		Verfahrenstechnik	F 41, 121, 221, 256, 475, 518, 570
		Verfahrenstechnik, Elektrochemische -	C 508
		Vernolepin, Studien zur Synthese von -	A 57

VIII

Vitamin D, Chemical Determination of - in Dietetic Products	C 498
Vitamine, Fettlösliche - und Carotinoide	C 458
W	
Wissenschaft, Brite gewinnt westdeutschen Preis für -	D 509
Wittig-Reaktion, die Horner-Variante der - : unter milden Bedingungen durchführbar und mit stereochemischen Optionen ausgestattet	B 197
X/Y	
Xenon Difluoride, Fluorination with - Part X: Reactivity of Hexamethylbenzene	B 305
Ynamine Amidines, Synthesis and Reactivity of -	B 387
Z	
Zeitschriften, Neue -	E 38, 472

Buchbesprechungen Livres commentés Book Reviews

Baer C.F. and Mesmer R.E., The Hydrolysis of Cations	516	- Teil B: Scandium, Yttrium, Lanthan und Lanthanide	252
Behrens D., Dechema-Werkstoff-Tabelle. Chemische Beständigkeit der Werkstoffe	286	- Teil B: Silber	367
Bevan S.C. et al., Concise Etymological Dictionary of Chemistry	472	- Teil B: Silber-organische Verbindungen	367
Boschke F.L., Topics in Current Chemistry	285	- Teil B1: Transurane	470
Brady J.E. and Humiston G.E., General Chemistry - Principles and Structure	285	- Teil C4: Zinn	330
Bruchmann E.-E., Angewandte Biochemie	516	- Teil 3: Zinn-Organische Verbindungen	470
Buchardt O., Photochemistry of Heterocyclic Compounds	561	- Teil 1: Zinntetraorganyle	470
Buss V., Dieck H. und Rudolph J., Einführung in die Chemie	252	- Teil 2: Zinntetraorganyle	470
Cantow H.-J. et al., Advances in Polymer Science, VI. 16	217	- Teil B, Lieferung 4: Die Elemente Sc, Y, La und Lanthanide	561
Connors K.A., Reaction Mechanisms in Organic Analytical Chemistry	403	Hadert H., BAG Farben-Lexikon	472
Dées de Sterio A., Nobel führte sie zusammen. Von Begegnungen in Lindau	330	Harper H.A. et al., Physiologische Chemie	286
Deyl Z. et al., Liquid Column Chromatography	517	Heftman E., Chromatography - A Laboratory Handbook	517
Dickson T.R., Introduction to Chemistry	285	Henkel & Co., Waschmittelchemie	562
Dunitz J.D. et al., Structure and Bonding, Vol.24	253	Hine H., Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry	254
Dunitz J.D. et al., Structure and Bonding, Vol.25	517	Horspool W.M., Aspects of Organic Photochemistry	562
Fieser M. and Fieser L.F., Reagents for Organic Synthesis, Vol. 5	330	Koryta J., Ion-selective Electrodes	218
Forster R., Molecular Association, Vol. 1	117	Koryta J., Lehrbuch der Elektrochemie	472
Försterling H.-D., Mathematik für Naturwissenschaftler	367	Leithe W., Umweltschutz aus der Sicht der Chemie	562
Frischat G.H., Diffusion Monograph Series. Ionic Diffusion in Oxide Glasses	253	Levy G.C., Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy	218
Fromm H.J., Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics	286	Lewis W.H., Nitrogen Oxides Removal	517
Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie		Minit Molekülbaukasten-Systeme	38
- Teil A: Blei	252	Moore J.A. and Dalrymple D.L., Experimental Methods in Organic Chemistry	562
- Teil 2: B bis Br ₂	330	Nakanishi K., Natural Products Chemistry	254
- Teil 3: Verbindungen des Bor	117	Needleman S.B., Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics	254
- Teil 4: Borverbindungen	117	Nentwig J., Lehrprogramm Chemie II	38
- Teil 5: Borverbindungen	117	Neumüller O.-A., Römpfs Chemie-Lexikon	470, 561
- Teil 6: Borverbindungen	117	Rodier J., Analysis of Water	253
- Teil D3: Kohlenstoff	438	Schormüller J., Lehrbuch der Lebensmittelchemie	471
- Teil C: Mangan	330	Sykes P., A. Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry	117
- Teil B: Molybdän	285	Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 9	438
- Ergänzungsband: Nickel-Organische Verbindungen	286	Umwelt und Chemie von A - Z	253
- Teil 4: Perfluorhalogen-organo-Verbindungen	252	Wenk H.-R., Electron Microscopy in Mineralogy	471
- Teil B: Verbindungen mit Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut und Metallen	367	Wirz W.W., pH- und pCl-Werte	218

Forschung, Wissenschaft

Die Grundlagenforschung in der pharmazeutischen Industrie

Zu diesem Thema sprachen fünf geladene Referenten an der Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 15. November 1975 in Basel (vgl. den Jahresbericht des Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Dr. M. Rutishauser, auf S. 35 dieses Heftes). Die fünf Vorträge kommen, zum Teil leicht gekürzt, nachstehend zum Abdruck.

Stellung und Bedeutung des Bereichs «Grundlagenforschung» im Gesamtsystem «Forschung und Entwicklung»

A. Cerletti *

SANDOZ AG, Basel

Summary

Although statistical data are not sufficiently available, the author tries to determine the relative position held by basic research within the overall R + D efforts of the state and of private industry in Switzerland, stressing the vital role of basic research for the functioning of the whole R + D system.

Leider verfügen wir in der Schweiz nur über sporadische und meist unvollständige forschungsstatistische Daten. Die fehlenden Lücken müssen mit Schätzungen und Extrapolationen überbrückt werden, um zu einem einigermaßen kohärenten, wenn auch nur groben Umriss über das Gesamtsystem Forschung und Entwicklung (F + E) in unserem Land zu gelangen. Auf Grund einzelner sehr verstreut publizierter oder anderweitig im Verlauf dieses Jahres bekanntgewordener Daten lässt sich für 1974 ungefähr folgendes Bild entwerfen: Der gesamte schweizerische Aufwand für F + E dürfte 1974 mindestens 3,5 Mia Schweizer Franken erreicht haben. Davon entfallen rund 2,7 Mia auf den privatwirtschaftlichen und rund 0,8 Mia auf den staatlichen Sektor. Dieses Verhältnis von etwa 77 % zu 23 % ergibt sich sogar bei bewusst restriktiver Interpretation von Daten aus dem Industriebereich und gleichzeitig eher extensiver Berücksichtigung staatlicher Leistungen wie beispielsweise die Zurechnung voller 30 % der Hochschulkosten zum Forschungsaufwand. Wie Tabelle 1 zeigt, ist diese im internationalen Vergleich einmalige Vier-zu-Eins-Relation der respektiven Anteile von privater und öffentlicher Hand am nationalen

Gesamtaufwand für F + E vor allem durch das Gewicht der Chemie bedingt. Allerdings muss hierzu einschränkend bemerkt werden, dass im Laufe der Jahre beachtliche Anteile der F + E-Aktivitäten schweizerischer Chemie-Unternehmungen ins Ausland verlagert wurden. Die im vorliegenden Zusammenhang konzernweit erfasste Globalzahl von 1,9 Mia ist für eine analytische Betrachtung des schweizerischen F + E-Aufwandes massgeblich, weil letztlich Einsatz und Risiko sowie Erfolg oder Misserfolg auf den Schultern schweizerischer Firmen lasten.

Tabelle 1: % Verteilung schweizerischer Gesamtaufwand F + E 1974

Total 3,5 Mia Schweizer Franken			=	100 %
Davon: Bund	18 %	}	=	23 %
Kantone	5 %			
Chemische Industrie	54 %	}	=	77 %
Maschinen/Elektrizität	20 %			
Übrige	3 %			

Für anders lautende forschungspolitische Fragestellungen, wie z. B. Nachwuchsbedarf usw., kann diese Zahl ohne entsprechende Korrektur nach unten selbstverständlich nicht als Richtgrösse dienen. (Obwohl genauere Angaben über das Verhältnis inländischer zu ausländischen Forschungsstätten der schweizerischen chemischen Industrie nicht zur Verfügung stehen, dürften letztere mindestens einen Drittel des Aufwandes verursachen.)

Für die Jahre 1965 und 1969 wurden vom Vorort des Schweizerischen Handels- und Industrievereins breit angelegte Enquêtes über den materiellen und personellen Einsatz der diversen Industriebranchen für F + E durchgeführt. Ein Vergleich dieser Daten mit der Schätzung

* Prof. Dr. med. A. Cerletti, Vizepräsident des Schweizerischen Wissenschaftsrates, Direktor der SANDOZ AG, Lichtstrasse 35, CH-4056 Basel

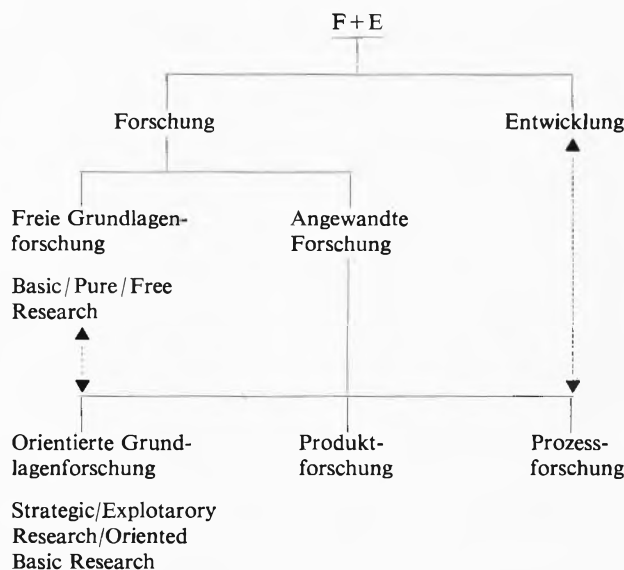
1974 ergibt für die 10-Jahres-Periode 1965–1974 einen Anstieg der Gesamtaufwendungen der schweizerischen Wirtschaft um nahezu das 2,7fache (von 1,02 auf 2,75 Mio), für die chemische Industrie allein sogar um über das 3fache (von 0,61 auf 1,9 Mia). Eine Präzisierung dieser Aussage wird allerdings erst durch die dritte Erhebung, welche zur Zeit von der beratenden Kommission des Vororts für Wissenschaft und Forschung für das Stichjahr 1975 vorbereitet wird, möglich sein. Jedenfalls dürfte aber der für die Chemie eingesetzte Wert von 1,9 Mia für 1974 nicht zu hoch gegriffen sein, da allein die drei Firmen Ciba-Geigy, Roche und Sandoz im vergangenen Frühjahr Zahlen publiziert oder anderweitig bekanntgegeben haben, die sich zu einer Summe von rund 1,8 Mia aufaddieren. Dank der Tatsache, dass einzelne Firmen der Basler Chemie ihre jährlichen Ausgaben für F + E seit den fünfziger Jahren publiziert haben, lässt sich, von der heutigen Lage ausgehend, sogar eine 20-Jahr-Retrospektive erstellen. Diese führt zum Ergebnis, dass seit 1955 bis heute sich mindestens eine nominelle Verzehnfachung des Aufwandes für F + E im Bereich der Basler Chemiefirmen abgespielt hat.

Es wäre verfehlt, die Grösse dieses «Multiplikators» unverändert sowohl für den Bereich Forschung als auch für den Entwicklungsbereich einzusetzen. Obwohl zahlenmässige Anteilsquoten bisher von den Basler Firmen nicht publiziert wurden, dürfte es unbestritten sein, dass im Gesamtpaket F + E der letztere Partner besonders in den letzten 10 bis 12 Jahren rascher und für gewisse Sparten, wie z.B. Pharma, sogar über das vernünftige Mass hinaus gewachsen ist. Heute soll jedoch nicht dieser Problemaspekt im Vordergrund stehen, sondern die Frage nach dem Stellenwert der Grundlagenforschung im Gesamtsystem F + E.

Entsprechend herkömmlichen Distinktionskriterien für das Begriffspaar Grundlagenforschung/Angewandte Forschung wird vor allem letztere als eigentliche Forschungsdomäne der Industrie betrachtet, bis zur praktischen Gleichsetzung «industrielle Forschung = angewandte Forschung». In gleicher Perspektive erscheint dann der Grundlagenforschungsbereich als fast ausschliessliches Reservat der Hochschulforschung. Derartige Vereinfachungen gehen jedoch an der Wirklichkeit vorbei und müssen heute durch differenziertere Umschreibungen ersetzt werden. Das folgende Schema möge als Hilfe dienen, um insbesondere die Nuancierung des Begriffs Grundlagenforschung anzudeuten, so wie sie sich einerseits aus wirtschaftlich-industrieller Optik, andererseits aus einem forschungsimmanenten Selbstverständnis ergibt. Im letzteren Fall präzisiert sich Grundlagenforschung zur reinen, zweckfreien und autonomen Forschung mit dem ausschliesslichen Ziel der Erkenntnismehrung. Industrielle Grundlagenforschung kann per definitionem nicht zweckfrei sein, obwohl auch sie primär keine spezifisch kommerziellen Ziele, sondern den Erkenntnisfortschritt anstrebt. Sie orientiert sich allerdings in der Selektion ihres Aktivi-

tätsfeldes nach Interessenskriterien des Forschungsträgers und ist daher insofern nicht mehr autonom.

Schema F + E: Systematik und Präzisierung einiger Begriffe und englischer Synonyma



Während es eher möglich ist, freie versus orientierte Grundlagenforschung abzugrenzen, ist der Übergangsbereich von angewandter Forschung im engeren Sinn zur orientierten Grundlagenforschung fließend. Namentlich die chemische und speziell die pharmazeutische Industrie ist entsprechend der Natur ihres Forschungssubstrates seit eh und je im Rahmen ihrer letztlich anwendungsorientierten Forschungsvorhaben immer wieder auch im Grundlagenbereich aktiv gewesen. Genaue Bezifferungen des Verhältnisses zwischen Grundlagen- und Produkt- oder Prozess-Orientierung der Forschung in der chemischen Industrie sind kaum möglich, da diese Relation nicht statisch und kompartimental irgendwie vorgezeichnet ist, sondern sich in stetem dynamischem Wechselspiel befindet. Immerhin ergeben die langjährig und konsequent durchgeführten Analysen der National Science Foundation in den USA sowie des Stifterverbandes in der BRD, dass der prozentuelle Anteil orientierter Grundlagenforschung am jeweiligen F + E-Total in der chemischen Industrie wesentlich höher liegt als im Durchschnitt sämtlicher Industriebranchen, wobei innerhalb der Chemie der Pharmabereich die Spitzenposition hält. So lauten beispielsweise die für 1973 aus den USA bekanntgewordenen Zahlen 3 % für den Durchschnitt sämtlicher Industriebranchen, hingegen 11 % für die chemische Industrie allein und innerhalb letzterer für die Pharmabranche sogar 19 %. Leider stehen ähnlich ermittelte Prozentangaben für die Schweizer Industrie nicht zur Verfügung. Trotzdem brauchen speziell die Firmen der Basler Chemie auch für diesen spezifischen Fall der Grundlagenorientierung ihrer Forschungsbemühungen den internationalen Vergleich nicht zu scheuen. Im

Gegenteil: Wie es die heutige Veranstaltung zeigen wird, sind in den letzten Jahren über den internationalen Durchschnitt hinausgehende Anstrengungen von seiten der Pharma-Firmen zugunsten der Grundlagenforschung unternommen worden, wobei Autonomie und Freiheitsgrad dieser Basisforschung durch organisatorische und teils sogar baulich sichtbar werdende neue Strukturen zusätzlich gewährleistet werden. Zweifellos geht diese Art industriell getragener Basisforschung noch einen Schritt weiter in die Tiefe als der Durchschnitt dessen, was üblicherweise unter orientierter Grundlagenforschung verstanden wird, und dürfte dem Konzept eines "pure and open-ended research" sehr nahe kommen. Auch wenn das "open-ended" solcher Vorhaben nicht die Absenz jeglichen Zeithorizontes bedeutet, so geben sich die Träger einer derartigen Industrieforschung zweifellos Rechenschaft über deren ausgesprochene Langfristigkeit, die eventuell erst kommende Generationen in die Lage der Nutzniesser versetzt.

Wenn man versucht, sich tiefer in das komplexe Gesamtgeschehen der Forschungs- und Entwicklungsprozesse hineinzufühlen, so gelangt man nicht von ungefähr zu Konzeptionen, die vom mechanistisch-quantitativen Aspekt auf eine eher organisch-vitalistische Betrachtungsweise hintendieren. Grundlagenforschung, angewandte Forschung und Entwicklung treten dabei in einen inneren Bezug, wie er vergleichsweise zwischen Wurzelwerk, Stamm und Krone eines Baumes gegeben ist. Sturm- und Standfestigkeit des ganzen Baumes, aber auch Kraft und Vitalität aller seiner Teile sind primär durch ein hinreichend starkes und tief verankertes Wurzelgeflecht gewährleistet. In analoger Weise muss auch das Gesamtsystem des «F + E-Baumes» durch die Grundlagenforschung im Boden der «terra incognita» genügend stark verwurzelt sein, um dem Stamm der angewandten Forschung seine Stärke und der Baumkrone des Entwicklungsektors den Fruchtansatz zu garantieren. Leider ist in unserem Lande das F + E-System noch nicht so durchleuchtet, dass die globalen Anteile von Grundlagen- und angewandter Forschung bzw. Entwicklung sichtbar werden. Sehr grobe diesbezügliche Schätzungen, basierend auf den Zahlen für 1967, wurden von der OECD in ihrer Analyse über die schweizerische Wissenschaftspolitik 1971 publiziert. Allerdings wurde dabei nur sehr arbiträr zwischen Grundlagenforschung einerseits (14,3% bzw. 195 Mio) sowie angewandter Forschung plus Entwicklung andererseits (87,7% bzw. 1168 Mio) differenziert, unter voller Zurechnung des privatwirtschaftlichen F + E-Sektors zum zweiten Block. Im Hinblick auf die mir heute gestellte Aufgabe habe ich versucht, die Analyse des gesamten zur Verfügung stehenden Zahlenmaterials soweit zu verfeinern, dass die anteilmässige Präsenz von Staat und Industrie in den drei Bereichen Grundlagen-, angewandte Forschung und Entwicklung sichtbar wird. Für den Grundlagenbereich wurde dabei versucht, zwi-

schen freier und orientierter Basisforschung zu unterscheiden. Selbstverständlich war ein solches Verfahren nur unter Inkaufnahme von viel Subjektivität und einer gewissen Willkür möglich, die immerhin durch den Rückgriff auf Massstäbe aus forschungsstatistisch fortschrittlicheren Ländern gezügelt werden konnte. Ohne auf Einzelheiten einzutreten, möchte ich das Gesamtergebnis in der folgenden Abbildung darstellen. Das rund 3,5 Mia präsentierende «F + E-System Schweiz» ist als quadratische Fläche gezeichnet. In prozentuellen Anteilen sind entsprechend der horizontalen Koordinate die je für Grundlagenforschung (unterteilt in freie und orientierte), für angewandte Forschung und für Entwicklung ermittelten Globalwerte dargestellt. Die Schätzung lautet zahlenmässig auf 15% Grundlagenforschung (davon 6% freie und 9% orientierte), 30% angewandte Forschung und 55% Entwicklung. Zusätzlich sind entsprechend der vertikalen Prozentskala mit einem zweiten Raster die Anteile der diversen Forschungsträger an den drei Bereichen ins gleiche Quadrat eingetragen. Unschraffiert erscheint der Sektor Chemie und entsprechend der Legende die übrigen Industrie-Sektoren sowie in schräger Schraffur die staatlichen Anteile. Es wird ersichtlich, dass die Chemie mit einem beachtlich grossen Anteil in der Grundlagenforschung vertreten ist, wobei diese Präsenz nicht auf orientierte Basisforschung beschränkt bleibt, sondern sich bis in die freie Grundlagenforschung ausdehnt. Gesamthaft ergibt die Bilanz für den Sektor Chemie folgende Relation: Grundlagenforschung 11%, angewandte Forschung 32% und Entwicklung 57%.

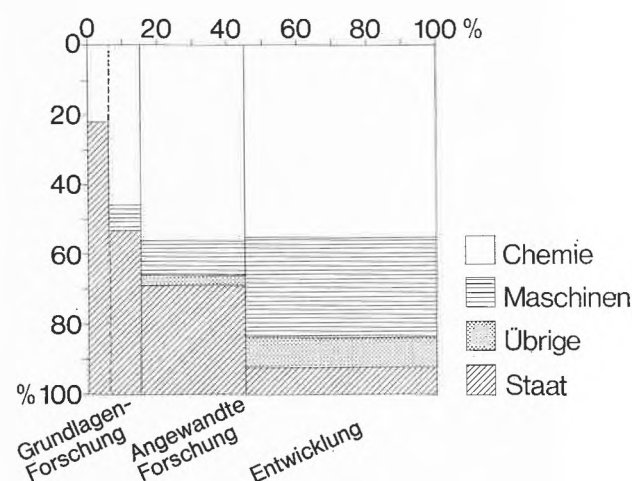


Abb. 1: F + E-System Schweiz

Es liegt in der Natur der Sache, dass namentlich die chemisch-pharmazeutische Industrieforschung sich seit jeher auch um die Erweiterung unserer Basiskenntnisse in Physiologie, Biochemie und Pathophysiologie bemüht hat. In andern industriellen Forschungsbereichen kann dies nicht in gleichem Ausmass der Fall sein. Die entscheidende Rolle einer primär vom Staat zu fördernden Grundlagenforschung wird deshalb auch durch

vitale Interessen der Wirtschaft unterstrichen, die ohnehin für die technisch-industrielle Entwicklung von Forschungsergebnissen zu neuen Produkten oder Verfahren unter zunehmend grosser Belastung steht. Zählt man alle Anteile des privatwirtschaftlichen Aufwands für F + E zusammen und vergleicht sie – einmal mit, einmal ohne Chemie – in relativen Werten mit den entsprechenden Anteilen der öffentlichen Hand, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 2

	Grundlagenforschung	Angewandte Forschung	Entwicklung
Staat	42	41	17
Privatwirtschaft (mit Chemie)	10	25	65
Privatwirtschaft (ohne Chemie)	3	15	82
Chemie allein	11	32	57

Dieses Ergebnis zeigt eindrücklich, wo in unserem nationalen F + E-System die jeweiligen Akzente liegen und wie für langfristig entscheidende kreative und innovative Grundlagenimpulse die schweizerische Industrie über ihre eigenen Anstrengungen hinaus auf eine grosszügige staatliche Forschungsförderung an unseren Hochschulen angewiesen ist. Zu Unrecht ist gerade der Bereich freier Grundlagenforschung da und dort

unter Kritik und politischen Druck geraten. Dem Laien mag es tatsächlich schwerfallen, in den Details einzelner solcher Forschungsprojekte über das Vordergrundige hinauszusehen und deren hypothetisches Gesamtpotential zu erahnen. Die Vorstellung, dass erfolgreiches Forschen nur im direkten Auffinden des Gesuchten liege, ist zwar naheliegend und verständlich, aber zweifellos zu eng gefasst, wenn es um echte Grundlagenforschung geht. Soll diese tatsächlich die Aufgaben des tragenden und nährenden Wurzelwerkes für das Gesamtsystem F + E erfüllen, dann müssen forschungspolitische Massnahmen immer auch daraufhin geprüft werden, dass sie dem nicht ohne weiteres durchschaubaren Geschehen im «Erdreich von F + E» Rechnung tragen, denn "the central critical core of modern science is the body of work known as non-directed basic research". Letztere Worte stehen im Editorial der Ausgabe vom 3. Oktober 1975 der Zeitschrift «Science» und stammen von William D. McElroy, Kanzler der University of California at San Diego, einem kompetenten Experten der amerikanischen Forschungspolitik. Was für das riesige System F + E der USA gelten soll, ist vielleicht noch essentieller für einen Kleinstaat wie die Schweiz, weshalb ich mit einem weiteren Satz aus dem obenerwähnten Zitat abschliessen möchte: "In reality the health of a nation's science effort is a function of the quality of basic research being done.»

Chirale Ökonomie¹

A. Fischli *

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Summary

A short introduction illustrates the concept of chiral economical syntheses and the advantages of the corresponding approaches. Using the total synthesis of emetine according to the work of Openshaw and Whittaker and the total synthesis of the steroid skeleton accomplished by Roche and Schering research teams the chiral economical aspects of these syntheses are presented and discussed.

Einleitung

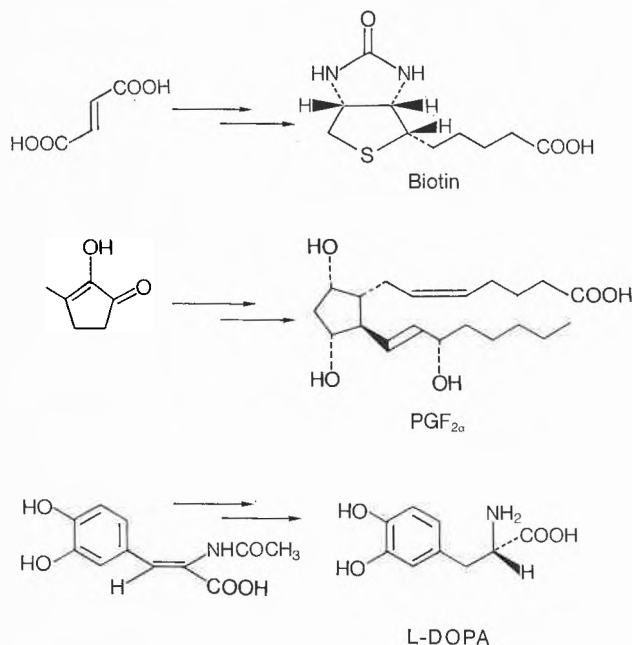
Bei der Totalsynthese von optisch aktiven Substanzen wird oft die klassische Racematspaltung gewählt, um ein angestrebtes Enantiomeres zu erhalten. Bei einem

derartigen Vorgehen fällt neben dem gewünschten Enantiomeren theoretisch immer auch ein gleicher Anteil des unerwünschten Enantiomeren an, der meistens beim weiteren Verlauf der Synthese nicht mehr verwendet werden kann. A priori gehen also 50% des Ausgangsmaterials verloren, und in der überwiegenden Anzahl der Fälle entsteht ein bedeutend grösserer Materialverlust, da die Ausbeute bei der Trennung nicht 100% beträgt, besonders wenn grosser Wert auf eine hohe optische Reinheit gelegt werden muss. Solche Synthesekonzepte sind chiral unökonomisch, da sie nicht die komplette Transformation des meist achiralen Ausgangsmaterials zum gewünschten Endprodukt gestatten. Synthesekonzepte, die zu grossen Mengen von nicht weiter verwertbaren Produkten führen, bringen nicht nur ökonomische, sondern auch ökologische Probleme mit sich und sollten für moderne Totalsynthesen nicht mehr herangezogen werden.

1 Der Autor bezeichnet diejenigen Totalsynthesen als chiral ökonomisch, die eine komplette Transformation des achiralen Ausgangsmaterials zum angestrebten Enantiomeren erlauben.

* Prof. Dr. A. Fischli, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Grenzacherstrasse 124, CH-4002 Basel

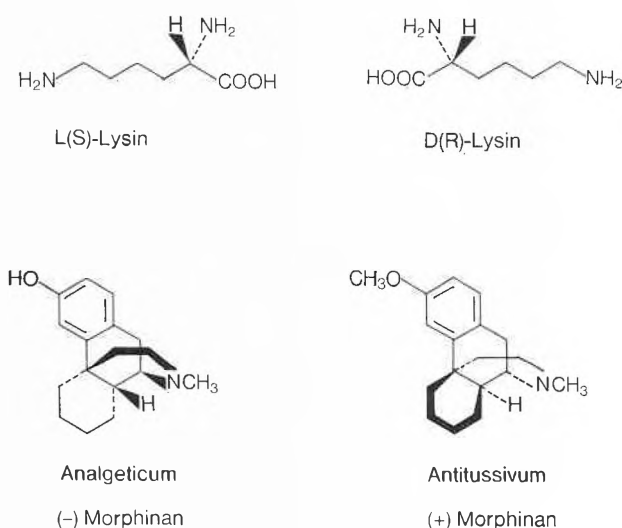
Chiral ökonomisch sind nur solche Synthesen, die eine komplette Überführung eines Ausgangsmaterials zum gewünschten Enantiomeren gestatten. Aus den vorhin erwähnten Gründen ist die systematische Suche nach chiral ökonomischen Synthesewegen für optisch aktive Produkte heute eine der Aufgaben der Grundlagenforschung in der pharmazeutischen Industrie. Als Beispiel kann etwa die modifizierte Herstellung von (+)-Biotin [1] nach Goldberg und Sternbach herangezogen werden, bei welcher – ausgehend von Fumarsäure – im technischen Massstab das gesamte Ausgangsmaterial ausschliesslich ins gewünschte (+)-Biotin überführt werden kann (vgl. Schema 1). Weitere Beispiele wären etwa die chiral ökonomische Totalsynthese von Prostaglandin $F_{2\alpha}$, ausgehend von 2-Hydroxy-3-methylcyclopenten-(2)-on [2] (vgl. Schema 1), oder die enantioselective, katalytische Reduktion zu L-DOPA [3] (vgl. Schema 1). Alle diese Synthesen zeigen das gemeinsame Charakteristikum, dass das achirale Ausgangsmaterial beinahe ausschliesslich zu einem einzigen Enantiomeren umgesetzt werden kann, ohne dass durch die Bildung des falschen Enantiomeren grössere Materialmengen entstehen, die für den weiteren Verlauf der Synthese nicht mehr verwertbar sind.



Schema 1

Die Konzeption und die Durchführung einer chiral ökonomischen Totalsynthese hat nur einen Sinn, wenn klar gezeigt werden kann, dass für bestimmte Verwendungszwecke nur ein einziges Enantiomer zur Anwendung kommen darf. Das entsprechende Racemat, das meist synthetisch bedeutend einfacher zugänglich ist, muss also weniger ausgeprägte oder sogar andersartige Eigenschaften aufweisen, damit für den anvisierten Zweck der synthetische Mehraufwand zur Herstellung eines reinen Enantiomeren verantwortet werden kann. Trotzdem nun auch die Natur nicht im-

mer enantioselectiv vorgeht², ist doch meistens nur ein einziger der beiden möglichen Antipoden in der Natur vertreten. Dieser chirale Charakter der Natur führt sehr oft zum inäquivalenten Verhalten der beiden korrespondierenden Antipoden einer Wirksubstanz. Beispielsweise lässt sich die für die Stickstoffbilanz des Menschen essentielle Aminosäure L-Lysin nicht durch ihren unnatürlichen Partner D-Lysin (vgl. Schema 2) ersetzen [5]. In die Proteine wird nur die L-Form eingebaut. In den Fällen, die eine Verwendung der D-Form durch den Körper ebenfalls zulassen, z. B. Methionin, wird zuerst aus der D-Form über oxidative Desaminierung und enantiospezifische Reaminierung die entsprechende L-Form hergestellt, die dann, z. B. durch Einbau in entsprechende Proteine, weiterverwendet werden kann.



Schema 2

Als zusätzliches Beispiel kann etwa die bei Morphinan-derivaten bekannte Abhängigkeit der pharmakologischen Wirkung von der absoluten Konfiguration angeführt werden [6] (vgl. Schema 2). Während das natürliche (-)-3-Hydroxy-N-methyl-morphinan ausgeprägte analgetische Eigenschaften zeigt, kann beim entsprechenden antipodalen (+)-3-Hydroxy-N-methyl-morphinan keine analgetische Wirkung nachgewiesen werden. Andererseits besitzen gewisse Vertreter der (+)-Morphinane und vor allem (+)-3-Methoxy-N-methylmorphinan antitussive Eigenschaften. Bei den Morphinanen bringt der Wechsel der absoluten Konfiguration nicht nur, wie in der überwiegenden Anzahl der Fälle, einen quantitativen, sondern auch einen qualitativen Wechsel der pharmakologischen Aktivität mit sich.

In der Folge wollen wir uns nun mit den Mitteln befassen, die uns zur Verfügung stehen, um chiral ökonomische Totalsynthesen zu entwickeln. Grundsätz-

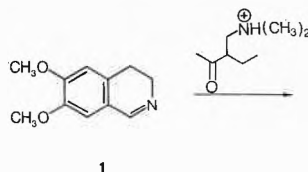
2 Z. B. sind (+)-, (-)- und (±)-Chelidonin Naturprodukte [4].

lich kann der synthetisch arbeitende Chemiker nach den beiden unten angeführten Konzepten vorgehen³:

- A: Racematspaltung mit Rückführung
B: Asymmetrische Synthese

Bei beiden Synthesearten ist immer ein optisch aktiver Hilfsstoff vonnöten, der die beiden möglichen antipodalen Formen unterscheidbar macht oder der mit den achiralen Ausgangsmaterialien in entsprechende Wechselwirkung treten kann. In diesem Zusammenhang wird der optisch aktive Hilfsstoff auch als chirale Information angesprochen. Da bei der asymmetrischen Synthese⁴ der optisch aktive Hilfsstoff nicht immer äquimolar eingesetzt werden muss, wie das bei der Racematspaltung mit Rückführung immer der Fall ist, sondern auch katalytisch zur Verwendung kommen kann, ist der asymmetrischen Synthese, bei der zum Teil der teure, optisch aktive Hilfsstoff nur in katalytischer Quantität eingesetzt werden kann, unbedingt der Vorzug zu geben. Die Natur selbst arbeitet nach diesem äusserst attraktiven Procedere, indem durch entsprechende Enzyme grosse Substratmengen enantio-spezifisch zur gewünschten Zielmolekel umgesetzt werden.

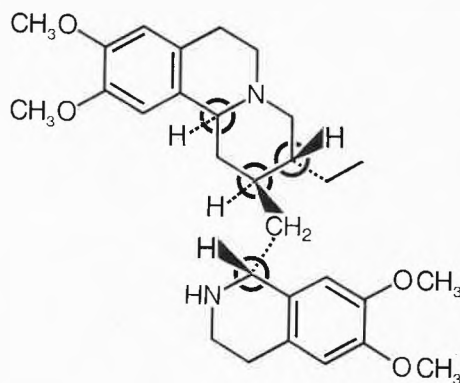
Anhand von zwei Beispielen soll nun einerseits eine Racematspaltung mit Rückführung beleuchtet werden, bei welcher der optisch aktive Hilfsstoff äquimolar eingesetzt wird, und andererseits soll eine asymmetrische Synthese mit katalytisch eingesetzter chiraler Information diskutiert werden.



Racematspaltung mit Rückführung

Die technische Synthese des Ipecacuanha-Alkaloids Emetin [8] (vgl. Schema 3), das auf Grund seiner amöbiciden Eigenschaften in den Handel gelangte, folgt einem chiral ökonomischen Konzept. Dabei wird durch Äquilibrierung das unerwünschte diastereomere Salz zum angestrebten Partner umgewandelt und so das gesamte Ausgangsmaterial zu natürlichem Emetin umgesetzt. Dieses chiral ökonomische Procedere gehört der zweiten Syntheseart an, verläuft also formal über eine Racematspaltung mit Rückführung, wobei der optisch aktive Hilfsstoff in äquimolarer Menge zugegeben wird.

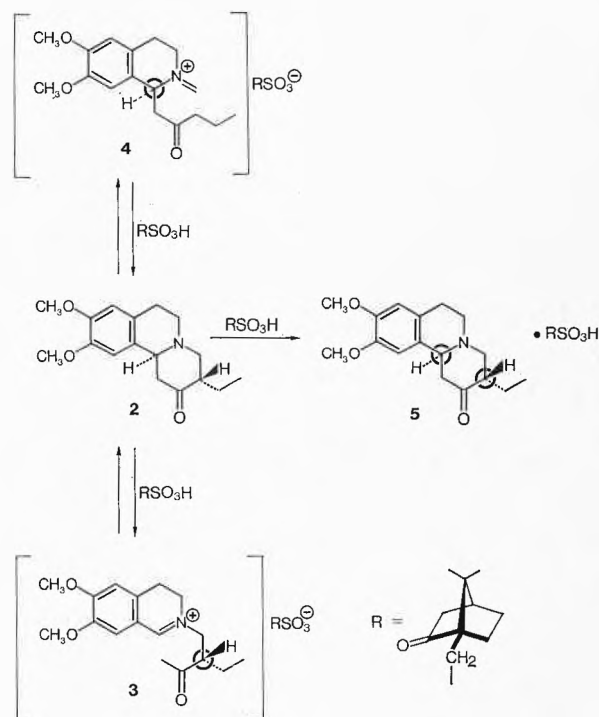
Ausgehend vom leicht zugänglichen Dihydroisochinolin 1 konnte mit 3-Dimethylaminomethyl-pentan-2-on-hydrochlorid in Wasser das racemische, kristalline, trizyklische Keton 2 in 94% iger Ausbeute hergestellt



Emetin (Amoebicid)

Schema 3⁵

werden. Die Substanz 2 besitzt zwei asymmetrische Zentren, theoretisch sollten also zwei Racemate gebildet werden. Da einerseits aber die beiden chiralen Zentren sich in leicht epimerisierbaren Positionen befinden (vgl. Schema 4: $2 \rightleftharpoons 3$ und $2 \rightleftharpoons 4$) und andererseits aus der wässrigen Lösung das gewünschte race-



Schema 4⁵

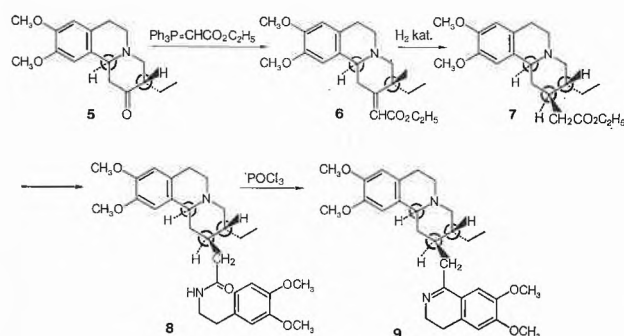
mische Produkt 2 ausfiel, wurde nur das angestrebte Racemat 2 gebildet. In Präsenz eines Moläquivalents einer optisch aktiven Säure konnten nun nicht nur zwei diastereomere Salze erhalten werden, sondern über die gleichen Äquilibrierungsschritte, die bei der Herstellung von 2 eines der beiden möglichen Racemate ver-

3 Daneben sind noch weitere, jedoch weniger breit anwendbare Konzepte bekannt.

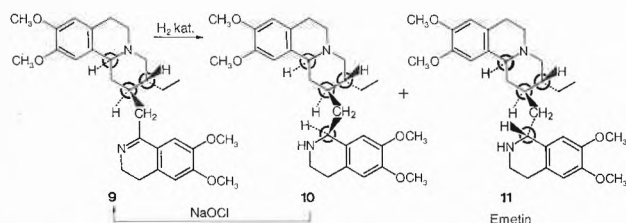
4 Alle verschiedenen Spielarten der asymmetrischen Synthese können herangezogen werden [7].

5 Auf diesem Schema besitzen die eingekreisten chiralen Zentren die angegebene, absolute Konfiguration. Falls nicht eingekreiste Zentren vorhanden sind, geben sie die entsprechenden asymmetrischen Kohlenstoffatome racemischer Substanzen an.

schwanden liessen, wurde nun beim Gebrauch von (–)-Campher-10-sulfonsäure das unerwünschte diastereomere Salz zum angestrebten Salz **5** äquilibriert. Dazu musste die racemische Base **2** mit einem Moläquivalent (–)-Campher-10-sulfonsäure versetzt werden, und die beiden sich primär bildenden diastereomeren Salze wurden in Äthylacetat gelöst und während 28 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dieser Äquilibrierung kristallisierte das gewünschte Salz **5** in 86%iger Ausbeute optisch rein aus. Nach dem Freisetzen der optisch reinen Base konnte durch eine anschliessende Wittig-Reaktion (vgl. Schema 5) ohne Racemisierung der Aminoester **6** in 67%iger Ausbeute als E,Z-Gemisch erhalten werden. Eine katalytische Reduktion mit Wasserstoff in Präsenz eines

Schema 5^s

Palladiumkatalysators führte dann in 74%iger Ausbeute zum gesättigten, trizyklischen Ester **7**, bei welchem durch asymmetrische Induktion ein weiteres asymmetrisches Zentrum in der gewünschten absoluten Konfiguration in das zu synthetisierende Grundgerüst eingebaut werden konnte. Eine anschliessende Kondensation mit Homoveratrylamin in Präsenz von 2-Pyridon ergab das entsprechende Homoveratrylamid in 87%iger Ausbeute. Eine Bischler-Napieralski-Zyklisation führte dann in 80%iger Ausbeute zum pentazyklischen (+)-O-Methylpsychotrin **9**, das nach einer katalytischen Hydrierung an einem Platin-katalysator ein leicht zu trennendes Gemisch zwischen natürlichem Emetin **11** und entsprechendem Isoemetin **10** ergab (vgl. Schema 6). Das unerwünschte Isoemetin

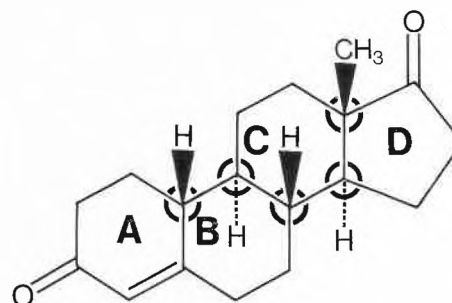
Schema 6^s

10 konnte dann durch eine Behandlung mit Natriumhypochlorit wieder zum Edukt **9** rückoxydiert werden, so dass theoretisch eine komplette Transformation des ursprünglich racemischen Ausgangsmaterials **2** (vgl. Schema 4) zu natürlichem Emetin **11** möglich wurde.

Durch eine diastereoselektive Äquilibrierung in Präsenz eines Moläquivalents einer chiralen Information konnte damit diese chiral ökonomische Synthese von (–)Emetin **11** realisiert werden.

Asymmetrische Synthese

Als zweites Beispiel einer chiral ökonomischen Synthese soll nun eine Totalsynthese von (+)-19-Norandrost-4-en-3,17-dion herangezogen werden [9] (vgl. Schema 7), bei welcher an das bizyklische Gerüst CD

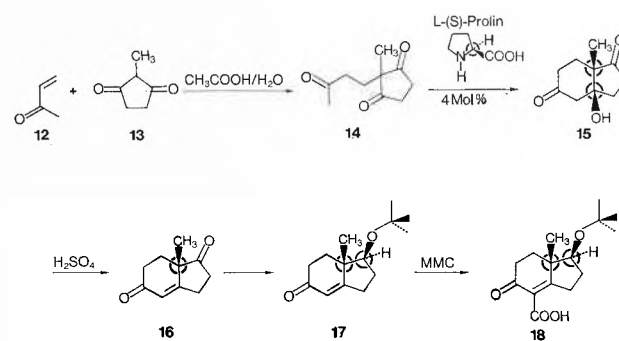


(–)-19-Norandrost-4-en-3,17-dion

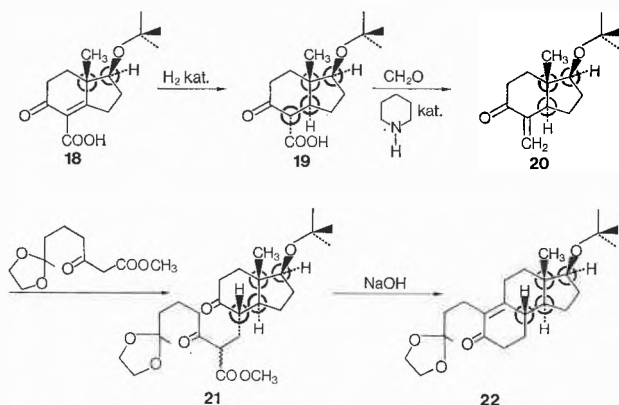
Schema 7^s

in einem ersten Schritt der Ring B und in einem folgenden Schritt dann an das entstandene trizyklische System der Ring A angehängt wurde. Das Grundkonzept, das bei dieser Arbeit Anwendung findet, gehört nach der hier gebrauchten Klassifizierung der ersten Syntheseart an, d.h. wir diskutieren hier ein Beispiel einer asymmetrischen Synthese, wobei die chirale Information in diesem Fall nur in katalytischer Menge eingesetzt werden muss. Damit nähert man sich sehr einem enzymatischen Prozess, d.h. einem optimalen Procedere, bei welchem mit einer kleinen Menge an chiraler Information eine grosse Anzahl von Molekeln in gewünschter Weise beeinflusst werden können.

Ausgehend vom Methylvinylketon **12** wurde mit 2-Methylcyclopentan-1,3-dion **13** in wässriger Essigsäure das Triketon **14** in 88%iger Ausbeute hergestellt (vgl. Schema 8). Anschliessend konnte in Präsenz von 0,04 Moläquivalenten (S)-(–)-Prolin gelöst in Dimethylformamid, das Hydroxydiketon **15** in quanti-

Schema 8^s

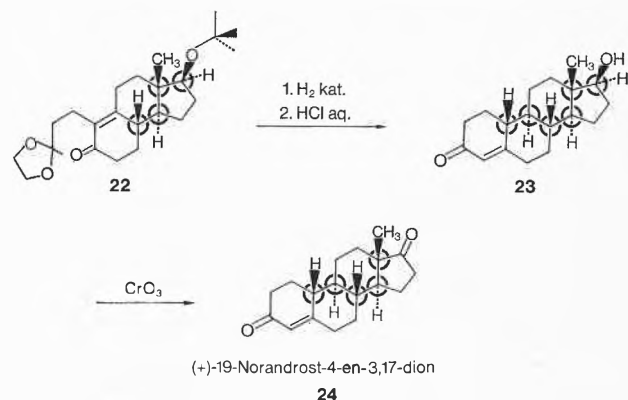
tativer Ausbeute und 93,4 % optischer Reinheit in der angegebenen absoluten Konfiguration hergestellt werden. Mit einer katalytischen Menge an chiraler Information, in unserem Fall L(S)-Prolin, konnte also eine Vielzahl von Molekeln zum gewünschten Antipoden **15** zyklisiert werden. Das symmetrische Edukt **14** kann also in Präsenz von L(S)-Prolin so anneliert werden, dass nur eine der beiden prochiralen Ringketogruppen partizipiert. Da bei dieser asymmetrischen Synthese nur eine katalytische Menge einer optisch aktiven Substanz gebraucht wird, haben wir in diesem Fall ein optimales enzymartiges Verhalten einer chiral ökonomischen Umsetzung erreicht. In der Folge werden nun alle weiteren chiralen Zentren durch asymmetrische Induktion in der gewünschten absoluten Konfiguration erhalten. Durch Deshydratisierung mit Schwefelsäure wurde das α,β -ungesättigte Keton **16** in 92,4 % iger Ausbeute mit einer optischen Reinheit von 94,9 % hergestellt. Nach einer Reduktion mit Natriumborhydrid und einem anschliessenden Schützen der Hydroxygruppe mit Isobutylen konnte der kristalline Ketoäther **17** in 80 % iger Ausbeute isoliert werden. Magnesiummethylcarbonat in Dimethylformamid führte dann in 82 % iger Ausbeute zur kristallinen Ketosäure **18**. Eine katalytische Reduktion mit Palladium auf Bariumsulfat führte anschliessend zur instabilen β -Ketosäure **19**, die roh direkt mit Formaldehyd und Piperidin in 90 % iger Ausbeute zum kristallinen α -Methylenketon **20** umgesetzt werden konnte (vgl. Schema 9). Da sich

Schema 9⁵

bei der katalytischen Reduktion der Wasserstoff ausschliesslich an der Unterseite der Molekel anlagerte, entstand am neuen chiralen Zentrum durch asymmetrische Induktion nur die gewünschte absolute Konfiguration. Mit einem halbgeschützten Diketocapryl-ester konnten nun die für die Herstellung der beiden Ringe A und B noch fehlenden Kohlenstoffatome an das bityclische Gerüst addiert werden. Dabei entstand wiederum ein neues chirales Zentrum, das auf Grund seiner epimerisierbaren Position einheitlich die richtige absolute Konfiguration annahm. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen konnte dann anschliessend eine Zyklisation eingeleitet werden, die nach Versei-

fung und Decarboxylierung in 86 % iger Ausbeute zum kristallinen, trizyklischen α,β -ungesättigten Keton **22** führte. Nach einer katalytischen Hydrierung, gefolgt von einer Entfernung der Ketal- und der tertiären Butylschutzgruppe und einer anschliessenden Zyklisation unter sauren Bedingungen, gelangte man zum rohen α,β -ungesättigten Hydroxyketon **23** in guter Ausbeute (vgl. Schema 10). Bei der katalytischen Reduktion wurde durch saubere Hydrierung wiederum von der Unterseite der Molekel her intermediär ein Produkt gebildet, bei welchem die Seitenkette im Ring B primär in eine axiale Position zu stehen kam. Durch die anschliessende saure Behandlung konnte das anvisierte Kohlenstoffgerüst fertiggestellt werden, wobei nun entweder die Seitenkette schon beim offenen Zwischenprodukt in die stabilere äquatoriale Lage epimerisiert wurde, oder es andererseits denkbar ist, dass die entsprechende Epimerisierung am chiralen angulären Zentrum zwischen den Ringen A und B erst nach der Ausbildung des tetrazyklischen Ringsystems erfolgte. In beiden Fällen wird das gleiche thermodynamisch stabilere Isomere mit β -ständigem Wasserstoff an der angulären Position zwischen den Ringen A und B gebildet. Eine anschliessende Oxidation mit Chromsäure nach Jones führte dann zur angestrebten Zielmolekel **24** in der gewünschten absoluten Konfiguration. Nach einer primären Verfahrensverbesserung der hier skizzierten Steroidsynthese konnte eine Durchschnittsausbeute von 93 % pro Reaktion erreicht werden, d. h. dass das achirale Ausgangsmaterial in sehr guten Ausbeuten zu einem einzigen Enantiomeren geführt werden kann, ein attraktives Beispiel einer chiral ökonomischen Synthese.

Beide hier diskutierten Totalsynthesen, die Synthese von Emetin **11** (vgl. Schema 6) und die Synthese von (+)-19-Norandrost-4-en-3,17-dion **24** (vgl. Schema 10),

Schema 10⁵

führen ein achirales Ausgangsmaterial zum gewünschten optisch aktiven Endprodukt, ohne dass unbrauchbare Abfallprodukte mit der falschen absoluten Konfiguration gebildet werden. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen wäre ein chiral ökonomischer Zugang für alle technischen Totalsynthesen optisch aktiver Substanzen wünschenswert.

Literaturverzeichnis

- 1 M. W. Goldberg und L. H. Sternbach: U. S. Pat. 2489232 (22.11.49) [Chem. Abstr. 45, 184b (1951)]; U.S. Pat. 2489238 (22.11.49) [Chem. Abstr. 45, 186a (1951)]; M. Gerecke, J.-P. Zimmermann und W. Aschwanden: Helv. Chim. Acta 53, 991 (1970).
- 2 A. Fischli, M. Klaus, H. Mayer, P. Schönholzer und R. Rüegg: Helv. Chim. Acta 58, 564 (1975).
- 3 T. P. Dang und H. B. Kagan: Chem. Commun. 481 (1971); W. S. Knowles, M. J. Sabacky und B. D. Vineyard: Chem. Commun. 10 (1972).
- 4 M. Shamma: The Isoquinoline Alkaloids, Academic Press, New York/London, S. 316 (1972).
- 5 K. Lübke, E. Schröder und G. Kloss: Chemie und Biochemie der Aminosäuren, Peptide und Proteine, Verlag G. Thieme, Stuttgart, S. 1 (1975).
- 6 J. Hellerbach, O. Schnider, H. Besendorf und B. Pellmont: Synthetic Analgesics, Part IIA, Pergamon Press, S. 27 (1966).
- 7 W. Bähr und H. Theobald: Organische Stereochemie, Verlag Springer, S. 8 (1973).
- 8 A. R. Battersby und H. T. Openshaw: Experientia 6, 387 (1950); A. R. Battersby, H. T. Openshaw und H. C. S. Wood: J. Chem. Soc. 2463 (1953); A. Brossi, H. Lindlar, M. Walter und O. Schnider: Helv. Chim. Acta 41, 119 (1958); A. Brossi, M. Baumann, L. H. Chopard-dit-Jean, J. Würsch, F. Schneider und O. Schnider: Helv. Chim. Acta 42, 772 (1959); A. Brossi, M. Baumann und O. Schnider: Helv. Chim. Acta 42, 1515 (1959); H. T. Openshaw und N. Whittaker: J. Chem. Soc. 1449 (1963); H. T. Openshaw und N. Whittaker: J. Chem. Soc. 1461 (1963); N. Whittaker: J. Chem. Soc. 85 (1969); H. T. Openshaw und N. Whittaker: J. Chem. Soc. 89 (1969); H. T. Openshaw und N. Whittaker: J. Chem. Soc. 91 (1969); N. Whittaker: J. Chem. Soc. 94 (1969); H. T. Openshaw, N. C. Robson und N. Whittaker: J. Chem. Soc. 101 (1969); A. Brossi und S. Teitel in R. H. F. Manske, The Alkaloids, Academic Press, New York/London, Vol. XIII, S. 189 (1971).
- 9 U. Eder, G. Sauer und R. Wiechert: Angew. Chem. 83, 492 (1971); Z. G. Hajos und D. R. Parrish: J. Org. Chem. 38, 3239 (1973); Z. G. Hajos und D. R. Parrish: J. Org. Chem. 38, 3244 (1973); Z. G. Hajos und D. R. Parrish: J. Org. Chem. 39, 1612 (1974); Z. G. Hajos und D. R. Parrish: J. Org. Chem. 39, 1615 (1974); R. A. Micheli, Z. G. Hajos, N. Cohen, D. R. Parrish, L. A. Portland, W. Sciamanna, M. A. Scott und P. A. Wehrli: J. Org. Chem. 40, 675 (1975).

Sauerstoff in biologischen Systemen

K. H. Winterhalter *

Friedrich-Miescher-Institut, CIBA-GEIGY AG, Basel

Summary

The toxicity of oxygen through the generation of superoxide anions is discussed. Superoxide dismutase as a detoxifying principle in aerobic cells and organelles is described. Superoxide generation as a byproduct of methemoglobin autooxidation is characterized and its implication in normal and thalassemic erythrocytes is discussed.

«Sauerstoff ist giftig.» Mit diesem Satz beginnt I. Fridovich einen kürzlich erschienenen Artikel [1]. Obwohl diese Aussage auf den ersten Blick überrascht, da ja die meisten Lebewesen O_2 für ihren Metabolismus brauchen, lässt sich die Giftigkeit des Sauerstoffs leicht nachweisen, wie wir gleich sehen werden.

Die ersten heute noch nachweisbaren Zellen traten auf der Erde vor ungefähr $3,4 \times 10^9$ Jahren auf [2]. Zu diesem Zeitpunkt enthielt die Atmosphäre im wesentlichen CO_2 , H_2O , Ammoniak und Methan, aber keinen freien Sauerstoff, welcher seinem Entstehen nach eigentlich eher als ein Abfallprodukt denn als eine metabolische Notwendigkeit der lebenden Materie zu betrachten ist. Wasserstoff war in dieser Atmosphäre nur sehr wenig vertreten, da die Schwerkraft der Erde nicht ausreicht, ihn in ihrem Gravitationsfeld zu halten (Abb. 1). Hingegen stand dem Leben während der letzten 3,5 Milliarden Jahre immer Wasser in flüssiger Form zur Verfügung [2].

* PD Dr. K. H. Winterhalter, Friedrich-Miescher-Institut, Postfach 237, CH-4002 Basel

Die ersten photosynthetischen Algen, welche damit begannen, O_2 in die Atmosphäre abzugeben, traten vor etwa 2×10^9 Jahren auf, und vor rund 600×10^6 Jahren hat die Atmosphäre einen O_2 -Gehalt erreicht, welcher die Entwicklung der heutigen aeroben Organismen nötig machte. Für die bisherigen, anaeroben Organismen,

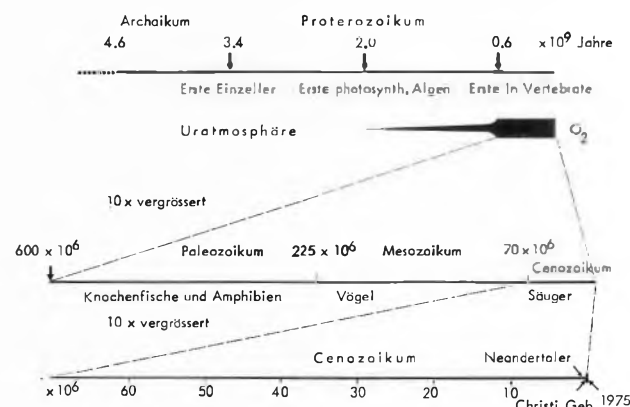


Abb. 1: Entwicklung der O_2 -haltigen Atmosphäre und Entstehung höherer Organismen

welche während rund $2,8 \times 10^9$ Jahren die Erde bevölkert hatten, bedeutete das Auftreten von O_2 eine Vergiftung der Atmosphäre, also, um ein Modewort zu gebrauchen, Luftverschmutzung. Es musste somit ein besonderer Mechanismus herangezogen werden, um mit dieser neuen Situation fertigzuwerden. Andererseits hat das Auftreten des molekularen Sauerstoffs in

der Atmosphäre natürlich der belebten Materie auch völlig neue Möglichkeiten der Entwicklung eröffnet. Allen bisher untersuchten aeroben Organismen, vom Bakterium bis zum Menschen, ist denn auch ein Merkmal gemeinsam, das allen auch heute noch vorkommenden Anaerobiern fehlt, das Vorhandensein der Superoxiddismutase [3]. Es handelt sich hierbei um ein Enzym, welches das überall aus atmosphärischem Sauerstoff entstehende Superoxidanion entgiften kann. Das Fehlen dieses Enzyms hat die Anaerobier in ganz besondere ökologische Nischen verbannt. Was ist nun dieses ubiquitär auftretende Superoxidanion? Die in Abb. 2 dargestellte Reaktion ist nur ein Beispiel für

Autooxidation

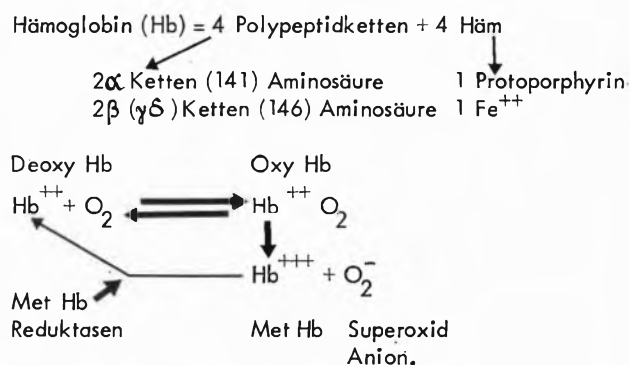


Abb. 2: Die Entstehung von Superoxid aus Oxyhämoglobin

eine – im Erythrozyten allerdings bedeutsame – Reaktion, welche zu seiner Bildung führt. Ich möchte jedoch betonen, dass zahlreiche enzymatische und nicht enzymatische Vorgänge Superoxidanionen freisetzen, so dass in jeder aeroben Zelle, ja in jedem Zellkompartiment wirksame Entgiftungsmechanismen vorhanden sein müssen, falls die Zelle überleben soll. In unserem Beispiel entsteht aus Oxyhämoglobin Methämoglobin und Superoxid. Das Methämoglobin ist nicht mehr zum O₂-Transport fähig. Jede rote Blutzelle enthält zu jedem Zeitpunkt geringe Methämoglobin-Mengen. Die Zelle verfügt jedoch über geeignete Systeme, welche das dreiwertige Eisen rückreduzieren. Das weitere Schicksal des entstandenen Superoxidanions ist in Abb. 3 illustriert. Die angegebene Bildung von H₂O₂ aus dem Superoxid läuft natürlich auch spontan ab, jedoch sehr viel langsamer, so dass messbare Mengen von O₂⁻ sich in der Zelle anhäufen. Nimmt aus irgendeinem Grund die intrazelluläre O₂⁻-Konzentration zu (siehe unten) und überschreitet die Kapazität des Entgiftungssystems, ergeben sich zahlreiche Nebenreaktionen, wie z. B. Reduktion von Cytochrom c, die Oxidation von Epinephrin zu Adrenochrom, ein Vorgang, der zur Messung des Superoxids ausgenutzt werden kann [4], und wie wir noch sehen werden, Peroxidation von Lipiden der Zellmembran.

Das Protein, welches diese Nebenreaktionen verhindert, liegt in verschiedenen Formen vor. Im Cytoplasma eukaryoter – also höherer Zellen – findet sich

Die Dismutase-Reaktion

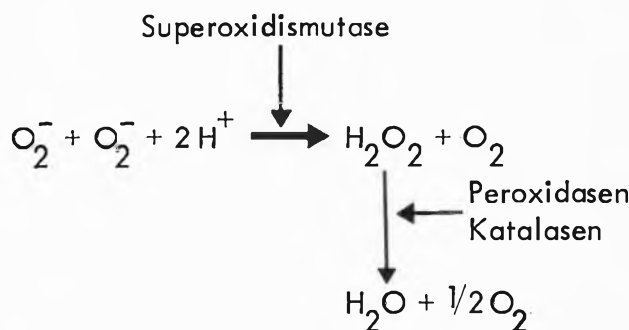


Abb. 3: Die Dismutase-Reaktion

ein Enzym mit einem Molekulargewicht von 32500, und zwar enthalten menschliche Erythrozyten etwa 160 mg% [5]. Enzym dieses Typs findet sich in allen bisher untersuchten eukaryoten Zellen, wenn auch von Spezies zu Spezies Unterschiede in der Aminosäuresequenz zu beobachten sind. Das Enzym besteht aus zwei Untereinheiten, die untereinander mit einer Disulfidbrücke verbunden sind. Das dimere Protein enthält 2 Cu⁺⁺-Atome, welche für die katalytische Aktivität erforderlich sind, und 2 Zn⁺⁺ [6, 7, 8]. Es hat eine blaugüne Farbe, welche bei Entfernung des Kupfers verschwindet.

In prokaryoten Zellen (z. B. Bakterien) – und interessanterweise auch in Mitochondrien – findet sich eine andere Dismutase, die eine weinrote Farbe aufweist, ein Molekulargewicht von 40000 hat und deren Untereinheiten ausschliesslich durch nicht kovalente Bindungen verbunden sind [9]. Es findet sich hier weder Cu⁺⁺ noch Zn⁺⁺, sondern zwei äquivalente Mangan, deren Wertigkeit im nativen Enzym bislang unbekannt ist. Die katalytischen Eigenschaften der beiden Enzymtypen sind sehr ähnlich, jedoch wird das Bakterienenzym im Gegensatz zum Säugerprotein durch Cyanid nicht gehemmt. Im weiteren kommt bei Bakterien noch eine Dismutase vor, welche Eisen enthält. Von entwicklungsgeschichtlichem Interesse ist auch, dass die N-terminale Aminosäuresequenz des Bakterien- und des mitochondrialen Enzyms sehr ähnlich ist.

Für den Moment wollen wir jedoch beim Modellfall des Erythrozyten bleiben und uns mit der Bildung des Superoxids durch die Autoxidation des Hämoglobins befassen. Eine Lösung von reinem Hämoglobin zeigt bei physiologischem pH einen zweiphasigen Verlauf der Autoxidationskurve (Abb. 4). Die Oxidationsraten sind stark pH-abhängig [10]. Es hat sich nun gezeigt, dass bei physiologischem pH die α -Kette sehr viel rascher oxidiert wird als die β -Kette; der Unterschied beträgt fast den Faktor 10. Dieser Befund lässt sich auch bei durch ein bestimmtes chemisches Verfahren isolierten Hb-Ketten bestätigen. Die Autoxidationsraten isolierter Ketten sind jedoch um ein Vielfaches höher als diejenigen des tetrameren Hämoglobins. Dass dies in gewissen Fällen sehr bedeutsam ist,

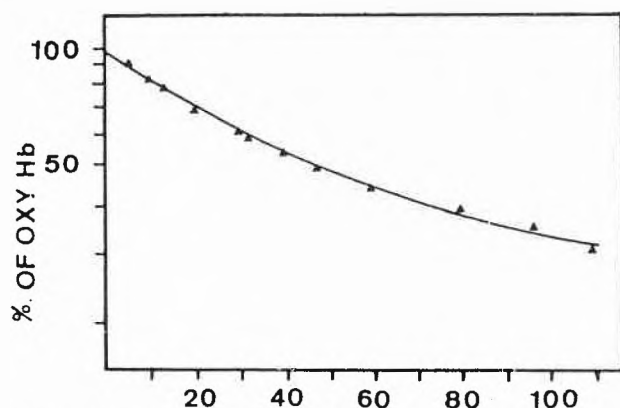


Abb. 4: Autoxidation von humanem Hb A (Abszisse: Stunden)

werden wir noch sehen. Interessanterweise ist die Autoxidationsrate auch von zahlreichen anderen intrazellulären Variablen abhängig, wie z. B. von der O_2 -Sättigung (Abb. 5) [10]. Es ist daher anzunehmen, dass die intrazelluläre Superoxidbildung, insbesondere im venösen Blut, rasch erfolgt.

Im Verlaufe der Bindung von Liganden, wie etwa O_2 oder CO, führt ein Hämoglobinmolekül eine relativ drastische Konformationsänderung durch. Befindet es sich in ligandenfreiem Zustand in der sogenannten T-Struktur, welche für O_2 eine niedere Affinität aufweist, nimmt es bei voller O_2 -Sättigung die R-Struktur ein [11]. Diese R-Struktur hat eine sehr viel höhere Affinität für den Sauerstoff. Dieser Mechanismus erlaubt es dem Erythrozyten, sich in der Lunge beinahe vollständig mit O_2 aufzuladen und trotzdem im Gewebe den Sauerstoff abzugeben. Hierbei wechseln nun gewisse Hb-Moleküle ihre Konformation und klappen in die niederaffine T-Struktur, wobei neuerdings O_2 frei wird (Abb. 6). Im Erythrozyten der Säuger findet sich ausserdem ein Metabolit der Glucose, das sogenannte 2,3-Diphosphoglycerat, abgekürzt 2,3-DPG, welches

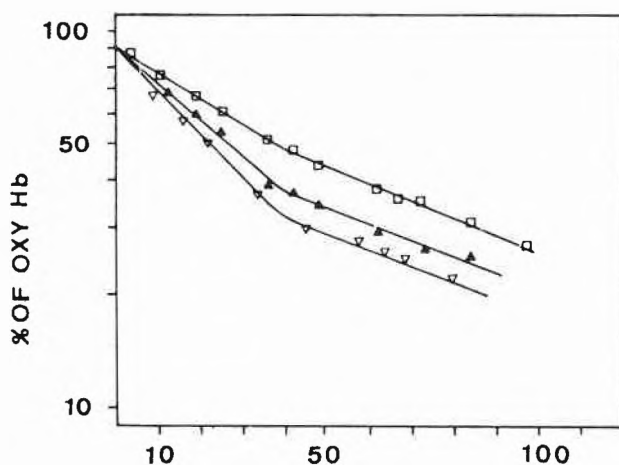


Abb. 5: Abhängigkeit der Autoxidation vom Sauerstoffpartialdruck (Abszisse: Stunden)

Bedingungen: 0,1 M Phosphat, pH 7,2

□ $pO_2 = 147$ mm Hg

▲ $pO_2 = 57$ mm Hg

▽ $pO_2 = 40$ mm Hg

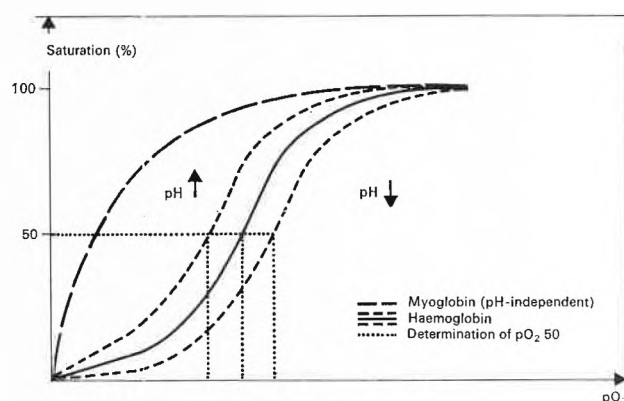
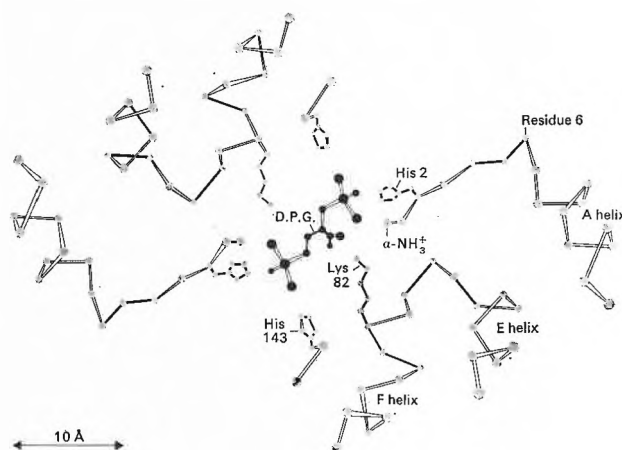


Abb. 6: Beziehungen von T-(Deoxy-) und R-(Oxy-) Struktur des Hämoglobins

als allosterischer Effektor wirkt. Bei Vögeln und kaltblütigen Tieren kommen analog wirkende organische Phosphatverbindungen vor, bei Vögeln das Inositolhexaphosphat und bei Fischen ATP. Diese organischen Phosphatverbindungen können sich in einer Spalte zwischen den beiden β -Ketten binden. Dies ist jedoch nur in der T-Form möglich, da hier die Topologie der Ladungen genau richtig ist (Abb. 7) [11]. Dadurch wird die niederaffine T-Struktur stabilisiert und die O_2 -Affinität des Gesamtblutes gesenkt. Diesen zusätzlichen Adaptationsmechanismus benützt der Organismus bei Hypoxie der Gewebe, etwa einem Anstieg in grosse Höhen oder bei Blutarmut (Abb. 8).

Obwohl dieser Mechanismus zur Verbesserung der O_2 -Versorgung der Gewebe von grossem Nutzen ist, hat er natürlich auch Nachteile, beschleunigt er doch beträchtlich die Autoxidation des Hämoglobins (Abb. 9) [12].

Damit kommen wir zur Darstellung, warum in gewissen Fällen der Sauerstoff gerade für den Erythrozyten besonders schädlich ist. Während seiner gesamten normalen Lebensdauer von 120 Tagen produziert das Hb des menschlichen Erythrozyten Superoxid, welches durch die intrazelluläre Dismutase weitgehend unschädlich gemacht wird. Steigt nun die Superoxid-

Abb. 7: Die Bindung von 2,3-Diphosphoglycerat in der Spalte zwischen den beiden β -Ketten der T-Struktur

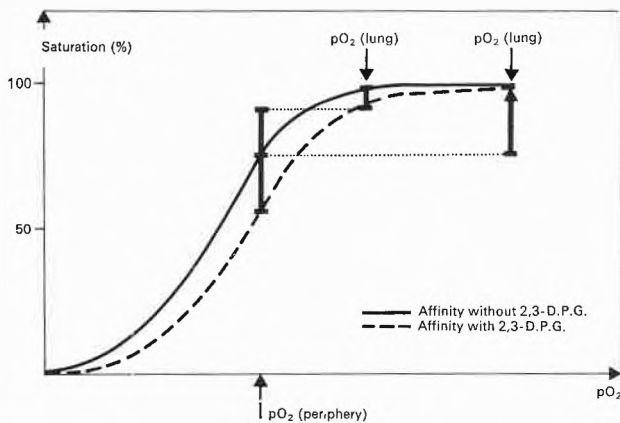


Abb. 8: Sauerstoffdissoziationskurve ohne und mit 2,3-Diphosphoglycerat als Beispiel einer Adaptation an grosse Höhe

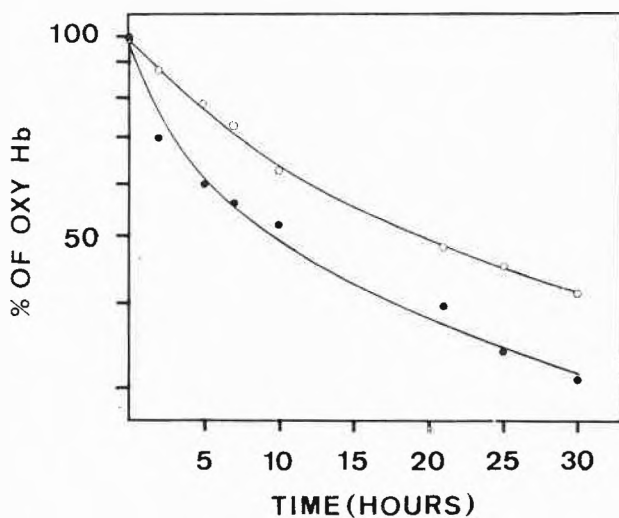


Abb. 9: Einfluss von 2,3-Diphosphoglycerat auf die Autoxidation und damit auf die Superoxidbildung

○ ohne 2,3-DPG
● mit 2,3-DPG

produktion an, wird die Kapazität des Dismutase-systems überschritten, und es resultieren Schäden an der Erythrozytenmembran zufolge Peroxidation von Membranlipiden und -SH-Gruppen erythrozytärer Proteine. Ein Paradebeispiel für einen solchen Fall sind die Thalassämien. Wie aus Abb. 11 hervorgeht, finden sich ja bei diesen Krankheitsbildern ausser normalem Hb auch freie α - bzw. β -Ketten in den Erythrozyten. Dass freie Ketten rascher autoxidieren und deshalb auch rascher Superoxid bilden, haben wir oben bereits erwähnt [10]. Schon die mikroskopische Morphologie der Zellen zeigt deutlich, dass ihre Membranen abnorm sind. Dazu kommt, dass schwer anämische Patienten oft den 2,3-DPG-Gehalt erhöhen und dadurch auch die Autoxidation des normalen Hb beschleunigen. Die Folge dieser Superoxidproduktion sind derart massive Membranschäden, dass die Erythrozyten, die normal 120 Tage leben, oft nur 6 bis 20 Tage in Zirkulation bleiben. Obwohl das Knochenmark durch bis zu 10mal beschleunigter Bildung von Erythrozyten diesen Vorgang zu kompensieren sucht,

Abb. 10: Die Thalassämien

(von griechisch Thalassa = das Meer)

Es handelt sich um Erbkrankheiten

α -Typ = α -Thalassämie. Am häufigsten in Südostasien

geschätzt etwa 10×10^6 Menschen

β -Typ = β -Thalassämie. Am häufigsten im Mittelmeerraum

geschätzt etwa 10×10^6 Menschen

Abb. 11: Die α -Thalassämie

Pathogenese:

ungenügende Bildung von α -Ketten

Daraus resultiert:

Überschuss an β -(und γ - und δ -) Ketten, die ziemlich rasch autoxidieren $\rightarrow$ Superoxid

Als Folge: langsame Beschädigung der Erythrozytenmembran

Leichte bis mittelschwere hämolytische Anämie

Abb. 12: Die β -Thalassämie

Pathogenese:

ungenügende Bildung von β -Ketten

Daraus resultiert:

Überschuss an α -Ketten, die sehr rasch autoxidieren $\rightarrow$ Superoxid

Als Folge: sehr frühe Beschädigung der Erythrozytenmembran, teilweise bereits vor der Ausreifung im Knochenmark

Mittlere bis schwere hämolytische Anämie

resultiert meist eine schwere Anämie. Patienten mit β - und oft auch mit α -Thalassämien brauchen deshalb monatlich eine bis zwei Bluttransfusionen und sterben meist als Folge dieser Transfusionen an Eisenüberladung sämtlicher Organe ungefähr beim Erreichen des Erwachsenenalters.

Die oben angeführten grundlegenden biochemischen Erkenntnisse über die Nebenwirkungen des lebensnotwendigen Sauerstoffes haben bei dieser doch sehr häufigen Krankheit zur Analyse der Faktoren, welche die Lebensdauer der Erythrozyten verkürzen, geführt. Es ist zu hoffen, dass dadurch der Weg zu einer möglichen Behandlung gewiesen wird. Die Frage, ob oxidative Veränderungen auch in normalen Erythrozyten den Alterungsprozess bedingen und ob dieser Mechanismus vielleicht allgemein für die Zellalterung eine wichtige Rolle spielt, ist zur Zeit Gegenstand intensiver experimenteller Forschung.

Literatur

- 1 I. Fridovich: in: Molecular Mechanisms of Oxygen Activation (ed. Osamu Hayaishi), Academic Press, S. 453 (1975).
- 2 R. Siever: Scientific American 233, 82 (1975).
- 3 J. M. McCord, B. B. Keele Jr. und I. Fridovich: Proc. Nat. Acad. Sci. 68, 1024 (1971).
- 4 J. M. McCord und I. Fridovich: J. Biol. Chem. 244, 6049 (1969).
- 5 G. S. Shields, H. Markovitz, W. H. Klassen, G. E. Cartwright und M. M. Wintrobe: J. Clin. Invest. 40, 2007 (1961).
- 6 R. J. Carrico und H. F. Deutsch: J. Biol. Chem. 245, 723 (1970).
- 7 B. B. Keele Jr., J. M. McCord und I. Fridovich: J. Biol. Chem. 246, 2875 (1971).
- 8 J. Bannister, W. Bannister und E. Wood: Europ. J. Biochem. 18, 178 (1971).
- 9 B. B. Keele Jr., J. M. McCord und I. Fridovich: J. Biol. Chem. 245, 6176 (1970).
- 10 A. Mansouri und K. H. Winterhalter: Biochemistry 12, 4946 (1973).
- 11 M. F. Perutz: Nature 228, 726 (1970).
- 12 A. Mansouri und K. H. Winterhalter: Biochemistry 13, 3311 (1974).

Beiträge zur Chemie der β -Lactam-Antibiotika

J. Gosteli *

Woodward Forschungsinstitut, Basel

Summary

A reaction sequence for the preparation of 7-Amino-3-alkoxyceph-3-em-4-carboxylic acids **4** from natural penicillins is outlined. Key steps involve an ozonolysis and a novel type of cyclisation reaction (**2** $\rightarrow$ **3**). Products of the general structure **3**—not hitherto found in nature—have previously been prepared from Cephalosporin C [2].

Im Antibiotikagebiet teilen sich Mikrobiologen und Chemiker in die Aufgabe, neue Wirksubstanzen zugänglich zu machen. In der Verfolgung des gemeinsamen Ziels wird der synthetisch arbeitende Forscher versuchen, das in seiner Struktur erkannte, antibiotisch wirksame Stoffwechselprodukt aus einfacheren oder zugänglicheren Molekeln aufzubauen. Auch Versuche, durch strukturelle Abwandlung des Naturprodukts zu Stoffen mit verbesserten Wirkungsqualitäten zu gelangen, gehören zum Aufgabenkreis des Chemikers. Wohl im Zuge solcher Bestrebungen gelang Morin und Mitarbeitern [1] die bedeutungsvolle Umwandlung von Penicillin in Desacetoxycephalosporin. Dieses unterscheidet sich (Abb. 1) im bityclischen Teil nur durch

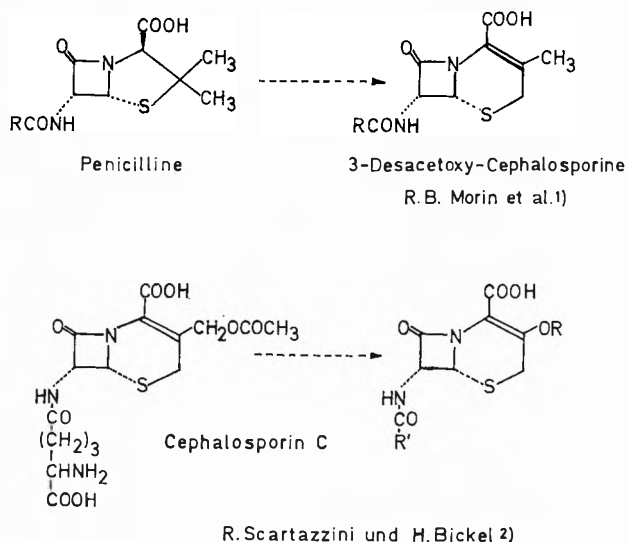


Abb. 1

das Fehlen einer Acetoxygruppe von dem kurze Zeit zuvor in seiner Struktur aufgeklärten Antibiotikum Cephalosporin C. Damit war das Cephemsystem durch Partialsynthese von Penicillin aus zugänglich geworden. Eine weitere solche Transformation des Penicillingerüsts in ein Cephemderivat ist im Woodward-Forschungsinstitut in Zusammenarbeit mit dem Departement

Forschung, Division Pharma der CIBA-GEIGY AG, Basel, aufgefunden und entwickelt worden.

Sich von den bekannten Cephem-Verbindungen durch den Substituenten in Stellung **3** unterscheidend sind diese 3-Alkoxycepheme erstmals von Scartazzini und Bickel [2] ausgehend von Cephalosporin C dargestellt worden (Abb. 1).

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildeten die Disulfide **1**, die gemäss Kamiya et al. [3] aus Penicillin in einfacher Weise zugänglich sind. Diese Verbindun-

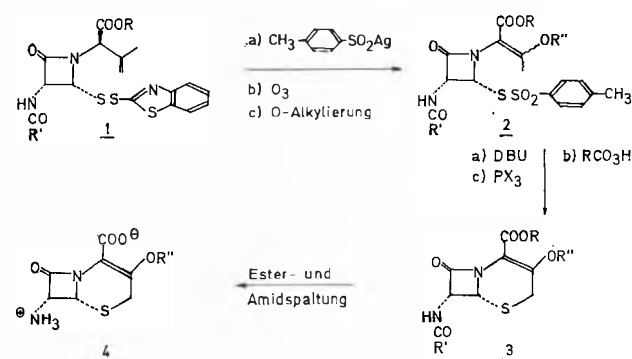


Abb. 2

gen mit aufgesprengtem Thiazolidinring weisen eine terminale Doppelbindung auf, die es im geeigneten Zeitpunkt erlauben wird, das überzählige Kohlenstoffatom ozonolytisch abzutrennen. Nach Substitution des 2-Mercaptobenzthiazols durch den p-Toluolsulfonylrest mittels des Silbersalzes der Toluolsulfinsäure wird ozonisiert und die gebildeten völlig enolierten β -Ketoester am Enolsauerstoff alkyliert. Die als Gemisch zweier geometrischer Isomeren erhaltenen Enoläther **2** zyklisieren in einer neuartigen Reaktion unter der Einwirkung starker Basen und Abspaltung von p-Toluolsulfinsäure.

Das Rohprodukt ist ein Gemisch von zwei Cephemen, die sich in der Lage der Doppelbindung im Ring unterscheiden ($\Delta 2$ und $\Delta 3$). Zur Vereinheitlichung wird zu den Sulfoxiden oxydiert, wobei das unerwünschte Isomer ($\Delta 2$) leicht in das benötigte umlagert. Die nach Reduktion erhaltenen Ester **3** werden je nach gewähltem Rest R hydrolytisch oder reduktiv gespalten. Aus den so gewonnenen 3-Alkoxycephemcarbonsäuren [**3** R = H] kann überdies nach bekannten Methoden die Acylgruppe der Amidfunktion abgetrennt werden. Als Endprodukte der Reaktionssequenz werden die zwitterionisch vorliegenden 7-Amino-3-alkoxyceph-3-em-4-carbonsäuren **4** erhalten, die ihrerseits Ausgangspunkte zur Herstellung von neuartigen Cephalosporinabkömmlingen sind. Biologische Daten einiger Deri-

* Dr. J. Gosteli, Woodward Forschungsinstitut, CH-4002 Basel

vate zeigen, dass diesen neuartigen in der Natur nicht vorkommenden Cephembizyklen interessante anti-biotische Aktivität inhärent ist.

Der Autor dankt an dieser Stelle folgenden Herren für die geleisteten Beiträge: Dres. T. Coburn, I. Ernest, C. W. Greengrass, H. R. Pfaendler und Ph. A. Rossey im Woodward-Forschungsinstitut, Dres. H. Bickel, B. Fechtig, R. Scartazzini, P. Schneider, W. Sibrál und K. Heusler im Departement Forschung, Division

Pharma, CIBA-GEIGY AG, Basel. Besonderen Dank schuldet er Herrn Prof. R. B. Woodward, unter dessen Leitung das erstgenannte Team sich mit dem Vortragsgegenstand beschäftigte.

Literatur

- 1 R. B. Morin et al.: J. Amer. Chem. Soc. 85, 1896 (1963); 91, 1401 (1969).
- 2 R. Scartazzini und H. Bickel: Helv. Chim. Acta 57, 1919 (1974).
- 3 T. Kamiya et al.: Tetrahedron Letters 32, 3001 (1973).

Kleine chemische Veränderungen – grosse biologische Folgen. Das Influenza-Virus und unser Immunsystem

Th. Staehelin *

Institut für Immunologie, Basel

Dieser vielleicht etwas mysteriös klingende Titel umschreibt die Auseinandersetzung zwischen einem bestimmten Krankheitserreger und unserem Immun- oder Abwehrsystem.

Der Krankheitserreger ist das Influenza-Virus A, d. h. das Virus, welches die immer wieder neu auftretenden grossen Grippe-Epidemien verursacht. Viele von uns haben sich wahrscheinlich schon gefragt, warum wir andere Viruserkrankungen wie die Röteln, die Masern, die Windpocken und den Mumps nur einmal im Leben, meistens in der Kindheit, durchmachen, während wir von jeder neuen Grippe-Epidemie befallen werden und mehr oder weniger schwer erkranken können. Offenbar sind die oben genannten Krankheitserreger stabil und starr und rufen nach einmaligem Befall eine lebenslängliche Immunität hervor, während das Grippe-Virus A sich bei jeder Epidemie wie ein neuer, noch nie von unserem Immunsystem erkannter Erreger verhält. Das heisst, in der Auseinandersetzung mit dem menschlichen Immunsystem geht das Grippe-Virus immer wieder als Sieger hervor und entrinnt der durch die letzte Epidemie hervorgerufenen Immunität.

Das Immunsystem in der Abwehr von Krankheitserregern

Bevor wir den von Professor Stephan Fazekas de St. Groth (Sydney, Australien), gegenwärtig im Institut für Immunologie, Basel, postulierten und in wesentlichen Punkten experimentell bestätigten Mechanismus, nach dem sich das Grippe-Virus offenbar wandelt und so der Immunität entrinnt, näher betrachten wollen, möchte ich kurz beschreiben, wie eine Immunität entsteht und wie das Immunsystem arbeitet. Das tierische Immunsystem ist vergleichbar mit einer riesigen Armee von hochspezialisierten Soldaten. Die

Soldaten sind die Lymphzellen oder Lymphozyten (eine Art von weissen Blutkörperchen) unseres Blutsystems. Ihre Waffen oder Munition sind die Antikörper, das sind Eiweissmoleküle, welche hochspezifisch fremde, d. h. nicht körpereigene Strukturen, z. B. chemische Substanzen, Proteine, Oberflächenstrukturen von Mikro-Organismen und Krankheitserregern, erkennen können. Diese Fremdstrukturen nennen wir Antigene. Antigene können durch die Verbindung mit spezifischen Antikörpern eliminiert und unschädlich gemacht werden. Das Erstaunliche an unserem Immunsystem liegt in der fast unbeschränkten Vielfalt der möglichen Spezifitäten. In anderen Worten, jeder Organismus ist fähig, gegen Hunderttausende oder vielleicht Millionen verschiedener, vom Individuum noch nie gesehener Fremdsubstanzen mit der Produktion von spezifischen Antikörpern zu reagieren. Jeder Lymphozyt kann jedoch nur eine Art von Antikörper produzieren; d. h. seine Spezifität ist prädestiniert und nur gegen ein bestimmtes Antigen gerichtet. Da die Antikörper Eiweissmoleküle sind, deren verschiedene Spezifitäten durch Unterschiede der Aminosäuresequenz bedingt sind, müssen sich die Lymphozyten durch entsprechende genetische Variationen in einem Abschnitt (Gen) des Chromosoms unterscheiden, das die Synthese des Antikörpers kodiert. Diese fast unendliche Vielfalt in den Antikörper-Genen der Lymphozyten und deren Entstehung, sei es in der Entwicklungsgeschichte über Tausende von Generationen oder während der Individualentwicklung, ist eines der grundlegendsten und interessantesten Probleme der Immunologie und wird am Institut für Immunologie, Basel, und in vielen anderen Laboratorien untersucht. Wir nehmen für die gegenwärtige Betrachtung diese Diversität als gegebene Tatsache hin.

Abb. 1 stellt schematisch die Struktur eines Antikörpers dar. Jeder Antikörper besteht aus vier Proteinuntereinheiten. Je zwei davon sind identisch. Je eine kurze (light chain) und eine lange (heavy chain) Polypeptid-

* Prof. Dr. Th. Staehelin, Institut für Immunologie, Grenzacherstrasse 487, CH-4058 Basel

kette sind unter sich und die beiden langen wiederum durch Disulfidbrücken zu dem Y-förmigen Antikörpermolekül verbunden. Die kurzen und die langen Polypeptidketten haben je einen konstanten Teil (hellgrau) und einen variablen Teil (dunkelgrau). Der konstante Teil ist vielen Antikörper-Molekülararten gemeinsam,

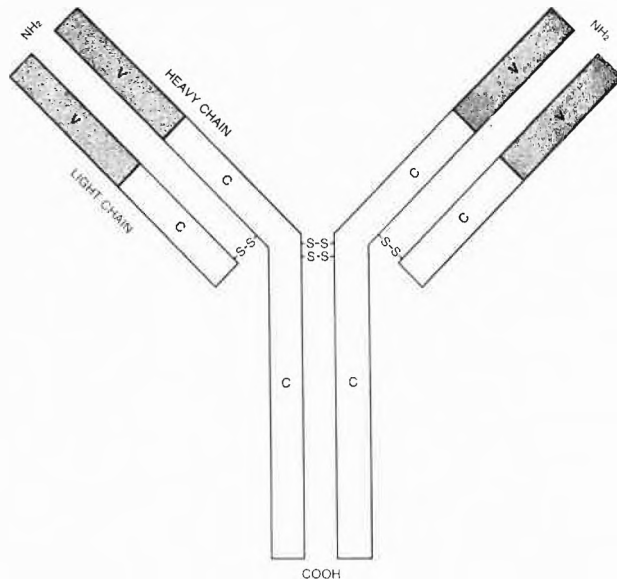


Abb. 1: Schematische Grundstruktur des Antikörper-Proteinmoleküls

während sich die Aminosäuresequenz verschiedener Antikörperarten im variablen Teil unterscheidet. Die Vielfalt der Lymphozyten und ihrer spezifischen Antikörper beruht somit auf den Unterschieden in der Aminosäuresequenz der variablen Teile der Antikörper. Jedes Antikörper-Molekül besitzt zwei identische Erkennungs- oder Bindungsstellen für ein spezifisches Antigen an den variablen Enden des Ypsilon. Antikörper von verschiedenen Lymphozyten unterscheiden sich im variablen Teil; Antikörper von einem individuellen Lymphozyten sind jedoch unter sich identisch. Wie verläuft nun die Immunantwort? Ohne die Stimulation durch Antigene sind die Lymphozyten im Ruhezustand. An seiner Oberfläche trägt jedoch jeder Lymphozyt seine Antikörper, d.h. seine Munition in Form sogenannter Immunrezeptoren. Wie gesagt, kann jeder Lymphozyt nur eine Art von Antikörper herstellen. Dringt nun ein Antigen, z.B. ein Krankheitserreger mit spezifisch definierter chemischer Oberflächenstruktur, in den Körper ein, so wird es von den wenigen Lymphozyten, welche die passenden Antikörper (Immunrezeptoren) tragen, durch Bindung an die Rezeptoren erkannt. Dies ist, stark vereinfacht ausgedrückt, das Auslösesignal für die Immunantwort. Die so stimulierten Lymphozyten beginnen sich durch Zellteilung zu vermehren, so dass aus anfänglich vielleicht ein paar Tausend in wenigen Tagen ein paar Millionen entstehen. Diese differenzieren sich schliesslich und synthetisieren grosse Mengen ihrer Antikörper, welche sie in den Blutstrom ausschütten. Die frei-

gesetzten Antikörper können nun grosse Mengen von Antigen (den sich vermehrenden Krankheitserreger) neutralisieren und unschädlich machen. Nach dieser Schlacht bleibt eine grössere Anzahl von den durch das Antigen spezifisch stimulierten Lymphozyten als sogenannte «Gedächtniszellen» im Organismus zurück. Diese reagieren auf ein späteres Eindringen des selben Antigens blitzschnell und effektiv, so dass gegen dieses Antigen eine bleibende Immunität besteht. In Klammern sei hier beigefügt, dass der Grundsatz, Antikörper-Produktion führt zur Inaktivierung des Erregers und Gesundung und Immunität des Individuums, für die meisten Krankheitserreger (im besonderen für die anfangs genannten Viruserkrankungen) Gültigkeit hat. Doch bei gewissen Erkrankungen kann die Verbindung von Antikörper und Antigen selbst schädlich sein und zum Krankheitsbild wesentlich beitragen. Doch dies ist nicht der Fall bei der Grippe.

Der ganze Vorgang der Immunantwort ist vereinfacht und schematisch in Abb. 2 dargestellt. Wichtig ist die

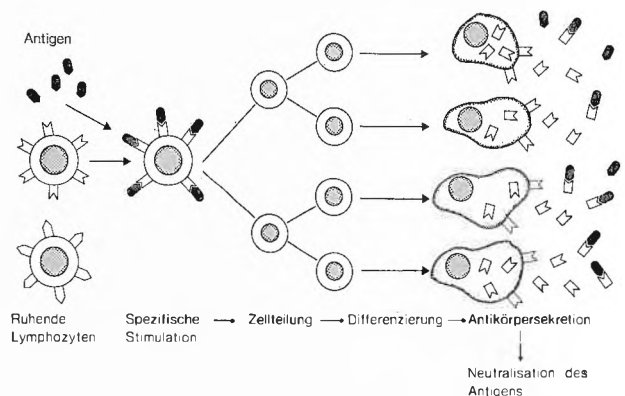


Abb. 2: Vereinfachte Darstellung der Immunantwort als Folge der Stimulation durch ein spezifisches Antigen

nur angedeutete Tatsache, dass von den unendlich vielen Lymphozyten, die sich durch die Verschiedenheit des Antikörperrezeptors unterscheiden, nur diejenigen zur Immunantwort stimuliert werden, welche das spezifische Antigen durch den passenden Antikörper erkennen, und dass nun gegen dieses spezifische Antigen eine bleibende und wirkungsvolle Immunität besteht. Daraus geht zwingend hervor, dass im Falle des Influenza-Virus A eine neue Epidemie, die wieder die ganze Menschheit erkranken lässt, ein gegenüber der früheren Epidemie verändertes Antigen haben muss. Abb. 3 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Influenza-Virus A. An der Oberfläche erkennt man stäbchenförmige Fortsätze (etwa 600 pro Viruspartikel). Die antigene Stelle des Grippe-Virus, die von unserem Immunsystem erkannt wird und für die Infektivität des Virus essentiell ist, sitzt am Ende dieser Stäbchen. Da die antigene Stelle ein Teil eines Proteins ist, dessen Aminosäuresequenz durch eines der Nukleinsäure-Gene des Virus kodiert wird, muss jeder Veränderung des Antigens eine Mutation in der Nukleinsäure zugrunde liegen.

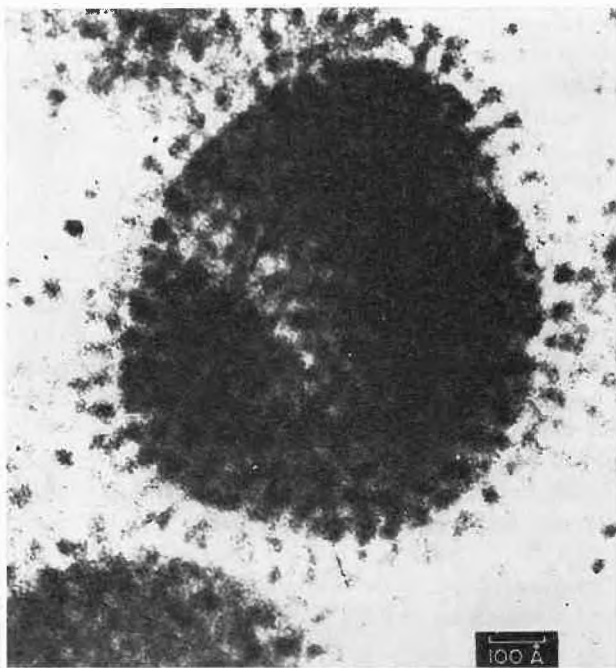


Abb. 3: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Influenza-Virus A

Das Influenza-Virus entrinnt der Immunität durch Mutationen

Wir haben festgestellt, dass sich ein Antikörper im allgemeinen hoch spezifisch mit einem bestimmten Antigen verbindet. Dies schliesst jedoch nicht aus, dass derselbe Antikörper gegen ein anderes sehr ähnliches (verwandtes) Antigen auch reagieren kann. Dies nennt man eine Kreuzreaktion. Professor S. Fazekas studierte ursprünglich am Modell des Grippe-Virus als Antigen grundsätzlich die Natur und Thermodynamik der Antigen-Antikörper-Reaktionen. Dabei stellte er fest, dass im Falle des Grippe-Virus die Antigen-Antikörper-Bindung auf rein hydrophoben Interaktionen beruht. Die Methoden, die er dabei entwickelte, erlauben die exakte Messung der Bindungsstärke zwischen Antigen und Antikörper und deshalb auch die Erfassung von relativ schwachen Kreuzreaktionen. Seine Studien beschränkten sich ursprünglich auf wenige der seit 1933 systematisch isolierten Grippe-Virusstämme. Die Viren können in befruchteten und bebrüteten Hühnereiern oder in Zellkulturen in grossen Mengen produziert werden. Das gereinigte Virus kann als Impfstoff im Kaninchen genau wie im Menschen die Produktion von Antikörpern hervorrufen. Das Blutserum vor und nach Immunisierung kann auf Antikörper geprüft werden, indem man den sogenannten Neutralisierungstiter bestimmt, d.h. die grösste Verdünnung ermittelt, in welcher das Serum noch fähig ist, eine bestimmte Menge von Viren zu neutralisieren und dabei ihre Infektivität aufzuheben. Die Infektivität wird in Zellkulturen oder überlebenden Hühner-Allantoismembranstücken getestet. Ein solcher Versuch zeigt, dass das Kaninchenserum vor der Impfung einen Titer von weniger als 1 hatte, denn selbst das

unverdünnte Serum neutralisierte die Viren nicht. Das Serum hingegen, das demselben Kaninchen zwei Wochen nach der Impfung entnommen wurde, hatte einen Titer von über 1000; denn es neutralisierte die Viren noch in einer tausendfachen Verdünnung. Mit dieser Grundtechnik war Fazekas nun in der Lage, das Problem der Kreuzreaktion anzupacken. Er wählte jetzt Viren aus, die verschiedene, aufeinanderfolgende Grippe-Epidemien verursacht hatten, und immunisierte mit jedem Virusstamm Kaninchen zur Erzeugung spezifischer Immunsera. Als Beispiel seien die Versuche mit dem Honkong-Virus von 1968 und den Viren der folgenden Epidemien von 1970 bis 1972 angeführt. Er ermittelte die Wirksamkeit eines jeden Antiserums gegen jedes Virus, führte also Kreuzreaktionen durch. Daraus ergaben sich die in Tabelle 1 dargestellten Neutralisierungstiter. Zur Erleichterung der Interpretation wurde die Wirksamkeit jedes Serums gegen das immunisierende Virus mit 100 % bezeichnet – daher die Werte 100 in der Hauptdiagonale der Tabelle.

Tabelle 1

Epidemischer Virusstamm	Antikörper gegen Virusstamm			
	1968	1970	1971	1972
1968	100	92	114	87
1970	12	100	95	92
1971	7	9	100	100
1972	10	9	12	100

Das Auffallende am Resultat ist die Asymmetrie der Kreuzreaktionen: alle hohen Titer liegen oberhalb der eingezeichneten Hauptdiagonale und alle niedrigen Titer darunter. Was bedeutet das? Antikörper scheinen «retrospektiv» wirksam zu sein, nicht jedoch «prospektiv». Dies Resultat ist sicher einmal im Einklang mit der Tatsache, dass ein neues Virus sich in einer Bevölkerung verbreiten kann, die gegen seinen Vorgänger immun war. Die wichtige Frage war nun, wie man diese «schiefe» Kreuzreaktion aufgrund der molekularen Interaktion zwischen dem Virus-Antigen und den Antikörpern erklären konnte. Es war anzunehmen, dass jeder neue Virusstamm durch Mutation, resultierend in der Substitution einer im einfachsten Falle einzigen Aminosäure durch eine andere, entstanden ist. Der neue Virusstamm wäre somit seinem Vorgänger ausserordentlich ähnlich. Trotzdem muss die molekulare Veränderung im Antigen so beschaffen sein, dass sie sich die meisten Antikörper, die gegen seinen Vorgänger wirksam waren, im wahren Sinne des Wortes vom Leibe halten kann, während die meisten Antikörper gegen den neuen Stamm auch sehr effektiv mit dem vorhergehenden kreuzreagieren. Fazekas hat diese experimentelle Beobachtung in einem Modell zusammengestellt, das sowohl den genetischen

Regeln wie den molekularen Interaktionen zwischen Antigen und Antikörper Rechnung trägt. Er postulierte, dass in einer solchen Reihe von Virusstämmen durch Einzelmutation jeweils an der gleichen Stelle des Antigens sukzessive eine kleinere Aminosäure durch eine grössere ersetzt wird. Entsprechend der von Fazekas experimentell erkannten Natur des Grippe-Virus-Antigens müssen jedoch alle diese Aminosäuren nicht geladen, d.h. hydrophob, sein. Eine solche mit dem genetischen Code übereinstimmende Mutationsreihe wäre die in Abb.4 dargestellte Serie Valin → Leucin → Phenylalanin → Tyrosin. Von Tyrosin kann durch keine

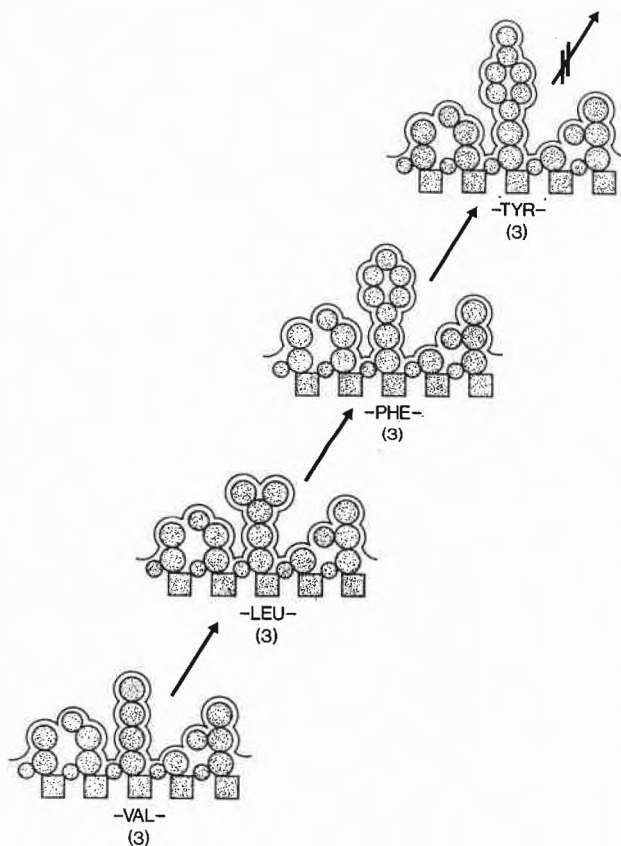


Abb.4: Postulierte Veränderung des Influenza-Virus-Antigens in der hierarchischen Reihe eines Virus-Subtyps durch sukzessive Substitution einer Aminosäure durch eine grössere

Mutation eine noch grössere ungeladene Aminosäure erreicht werden, d.h. die Kette bricht hier ab. In Abb.5 sind sehr schematisch die antigene Stelle und die möglichen oder nicht möglichen Verbindungen mit den entsprechenden Antikörpern einer solchen hierarchischen Virusstammreihe dargestellt. In einer solchen Serie werden alle Vorläufer untergeordnet und alle späteren Stämme als übergeordnet bezeichnet, entsprechend der Tatsache, dass Antikörper gegen übergeordnete Stämme untergeordnete Viren neutralisieren können, nicht jedoch umgekehrt. In der Mittelreihe von Abb.5 sind die Antigene mit ihren homologen perfekt passenden Antikörpern dargestellt. Die oberste Reihe zeigt die «retrospektive» Kreuzreaktion eines gegen die übergeordneten Viren gerichteten Antikörpers mit dem

nächstuntergeordneten Virus. Die untere Reihe veranschaulicht, wie das übergeordnete Virus durch den verlängerten Finger (grössere Aminosäure) die Verbindung mit dem Antikörper gegen das untergeordnete Virus verunmöglicht, d.h. sich diesen Antikörper vom Leibe hält.

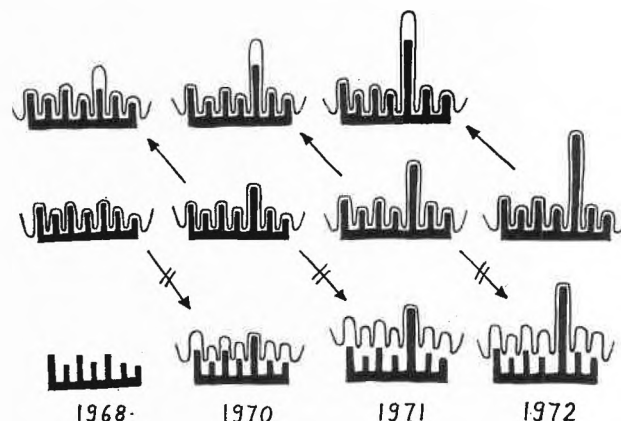


Abb.5: Schematische Darstellung der Antigen-Antikörper-Reaktion zwischen den Mitgliedern eines Virus-Subtyps. Von links nach rechts zunehmende Überordnung des Antigens (schwarzer Kamm). Mittlere Reihe: Verbindung mit optimal passendem homologem Antikörper. Obere Reihe: «Retrospektive» erfolgreiche Kreuzreaktion zwischen übergeordnetem Antikörper und untergeordnetem Virus-Antigen. Untere Reihe: «Prospektive» erfolglose Kreuzreaktion zwischen untergeordnetem Antikörper mit übergeordnetem Virus-Antigen. Die gefaltete Linie stellt die Bindungsstelle des Antikörpers dar

1968 und 1969 stellte Fazekas durch Impfung Antikörper im Kaninchen gegen alle seit 1933 isolierten Virusstämme her und untersuchte systematisch die Kreuzreaktionen zwischen sämtlichen Seren und sämtlichen Viren. Dabei fand er, dass die Viren in diesem 35jährigen Zeitabschnitt in drei voneinander anscheinend unabhängige hierarchische Reihen von je 3 bis 4 Stämmen der oben beschriebenen Art fielen. Von 1968 bis 1972 entstand eine vierte Hierarchie von insgesamt vier Virus-Epidemien (vgl. Tabelle 1). Diese hierarchischen Reihen werden als die Subtypen A_0 , A_1 , A_2 und A_3 bezeichnet. Antikörper gegen die Mitglieder eines Subtyps zeigen die charakteristische, retrospektiv starke Kreuzreaktion gegen untergeordnete Viren und die viel geringere, prospektive, in der Regel nicht 15% übersteigende Kreuzreaktion gegen übergeordnete Stämme. Zwischen Viren eines Subtyps und Antikörpern eines anderen Subtyps besteht nur eine minimale, d.h. weniger als 1%ige Kreuzreaktion. Jedoch am Ende eines Subtyps und vor dem Auftreten eines neuen Subtyps wurden immer eine Reihe von meist kleinere Epidemien erzeugenden Virusstämmen beobachtet und isoliert. Diese bezeichnete Fazekas als Überbrückungsstämme, da sie im Tier und in den von ihnen befallenen Menschenpopulationen die Bildung von Antikörpern hervorriefen, die sowohl gegen den ersten und gelegentlich den zweiten untergeordneten Stamm der vorhergehenden Subtypenserie als auch gegen die untergeordnetsten Stämme des folgenden

Subtyps kreuzreagieren. Die molekulare, strukturelle Grundlage in der Entstehung der Überbrückungsstämme und ihre von Fazekas postulierte Bedeutung für den Wechsel von einem Subtyp zu einem neuen ist in Abb. 6 dargestellt.

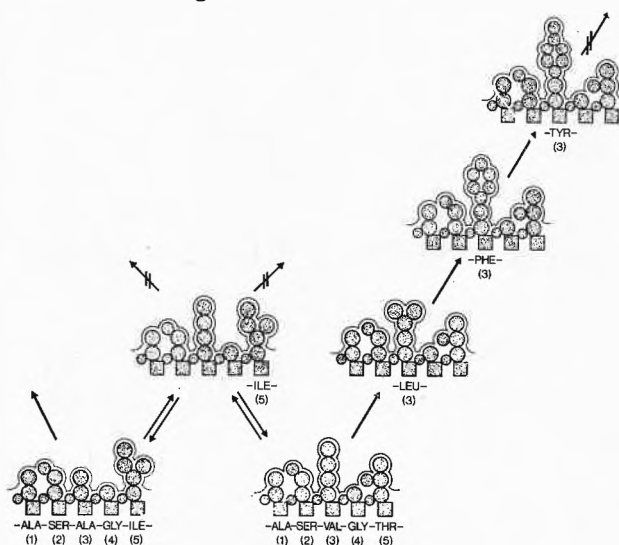


Abb. 6: Postulierte Veränderung des Virus-Antigens bei der Entstehung eines neuen Subtyps (links) aus einem untergeordneten Stamm des alten Subtyps (rechts) via einen Überbrückungsstamm (Mitte)

Die sukzessiven Mutationen innerhalb einer Subtypenreihe des Virus entsprechen also dem leichtesten Fluchtweg aus der Immunität nach vorn, der jedoch in einer ausweglosen Sackgasse endet. Eine neue Subtypenreihe kann nur durch Mutationen an einer anderen Aminosäureposition im Antigen entstehen. Das bedingt jedoch, dass einige untergeordnete Viren die ganze Subtypenperiode überleben. Sie tun dies wahrscheinlich unter dem Schutz einer zweiten Mutation in Form des schematisch dargestellten Überbrückungsstammes. Diese zweite Mutation schützt die Viren gegen die Antikörper der übergeordneten Stämme des gegenwärtig grassierenden Subtyps. Solche Überbrückungsstämme werden am Ende einer Subtypenperiode erfassbar durch das Auftreten lokalisierter Epidemien. Der Überbrückungsstamm kann jedoch in der neu mutierten Position nicht weiter mutieren ohne eine vorherige Rückmutation in der Position des vorläufigen Subtyps zu einer kleineren Aminosäure. Das Antigen kann nämlich in Anwesenheit von zwei grossen hydrophoben Aminosäuren nicht mehr die native, für die Infektivität essentielle Konformation annehmen. Die beiden grossen hydrophoben Aminosäuren würden während der Faltung des Antigens eine sogenannte hydrophobe Umstülpung bewirken, welche in einer völlig neuen und nicht tolerierbaren Konformation des Gesamtmoleküls resultieren würde.

Sobald diese Rückmutation in der früheren Position stattgefunden hat, ist der erste Stamm des nächsten Subtyps entstanden und kann nun durch sukzessive Vorwärtsmutationen die neue Subtypenhierarchie ent-

wickeln. Das Auftreten des ersten Stammes eines neuen Subtyps hat jedesmal eine sogenannte Pandemie mit den schwersten Grippe-Erkrankungen zur Folge, da Antikörper gegen den vorhergehenden Subtyp nur minimal mit dem neuen kreuzreagieren und deshalb keine Schutzwirkung im Immunsystem besteht. Nur in den Gebieten, in denen ein Überbrückungsstamm existierte, besteht gegen den ersten und gelegentlich zweiten Stamm des neuen Subtyps eine Immunität. Dies wurde in der Tat 1968 und 1969 in Australien und Neuseeland beobachtet, wo eine vorhergegangene Überbrückungsstammepidemie dann tatsächlich eine effektive Immunität gegen die 1968 und 1969 sich über die Welt ausbreitende Hongkong-Pandemie bewirkte. Die Sonderstellung und Bedeutung der Überbrückungsstämme hat Fazekas richtig erkannt und in seine Hypothese für den Evolutionsmechanismus des Grippe-Virus einbezogen. Wie nach seinem Modell erwartet, haben dann die übergeordneten Stämme des neuen Subtyps (A₃) auch in Australien und Neuseeland Epidemien ausgelöst.

Soweit haben wir die Evolution des Grippe-Virus in seiner erfolgreichen Auseinandersetzung mit dem menschlichen Immunsystem mit dem sukzessiven Auftreten von neuen Subtypen und deren hierarchisch sich mutierenden Stämmen beschrieben. Zwischen dem Auftreten des einen und dem eines nächsten Subtyps vergehen im Durchschnitt etwa elf Jahre. Unter Evolution verstehen wir normalerweise eine mehr oder weniger gradlinige Entwicklung, die sich mehr und mehr von einer Ursprungsform entfernt. Doch beim Grippe-Virus tritt nach einer Periode von etwa siebzig Jahren, d. h. der Zeitspanne eines Menschenlebens, plötzlich eine Wiederholung auf. Die Entwicklung ist also nicht gradlinig, sondern kreisförmig. In Patientenseren, die in den dreissiger und vierziger Jahren gewonnen und aufbewahrt worden waren, konnte man nämlich zwanzig bis dreissig Jahre später Antikörper gegen die Grippe-Viren der fünfziger und sechziger Jahre nachweisen. Genauer ausgedrückt, besaßen Menschen, welche die Pandemie von 1889 und die folgenden Epidemien durchgemacht hatten, Antikörper gegen die 1957 auftretende asiatische Pandemie und deren folgende Epidemien. Desgleichen fanden sich in 1933 und später gesammelten Seren von Menschen, die die Pandemie von 1900 erlebt hatten, Antikörper gegen die Hongkong-Pandemie von 1968.

Aus den früheren epidemiologischen Aufzeichnungen und den Laboratoriumsuntersuchungen über die seit 1933 isolierten Grippestämme müssen wir annehmen, dass nach Fazekas' Hypothese das Grippe-Antigen, das vermutlich aus zehn bis zwölf Aminosäuren des grossen Hämagglutinin-Proteins besteht, wahrscheinlich nur in sechs Positionen effektiv mutieren kann; d. h. es gibt sechs Subtypen. Diese Mutationen werden unter dem Druck der Populationsimmunität selektiert, und ihre Reihenfolge wird bestimmt. Dieser Selektionsdruck führt zu den hierarchischen Reihen von unter-

geordneten zu übergeordneten Stämmen innerhalb eines Subtyps und zur Überbrückung und Entstehung des nächsten Subtyps. Der ganze Zyklus dauert ziemlich genau die Zeitspanne eines Menschenalters. Die Reihenfolge der wahrscheinlich sechs möglichen Subtypen sollte immer dieselbe sein, weil sie streng durch die jeweils prozentual geringste noch vorhandene Herdenimmunität diktiert wird.

Der Gesamtzyklus der von Fazekas postulierten Influenza-Virus-Evolution ist in Abb. 7 dargestellt. In seiner Hypothese hat Fazekas Beobachtungen vieler Kollegen und Epidemiologen sowie seine eigenen umfassenden experimentellen Analysen der seit 1933 isolierten Grippestämme logisch und entsprechend den Erkenntnissen der molekularen Genetik interpretiert und zusammengefasst.

Soweit haben wir nur die sich langsam vollziehenden Experimente der Natur betrachtet und interpretiert. Wie der gestrichelte Teil von Abb. 7 zeigt, braucht es etwa noch dreissig Jahre, bis sich der Zyklus in der Natur bis zum Stande von 1933 vollendet haben wird und wir voraussichtlich sämtliche möglichen Grippe-Virus-Stämme in unseren Händen haben und somit durch strenge chemische Analysen die Hypothese von Fazekas testen können.

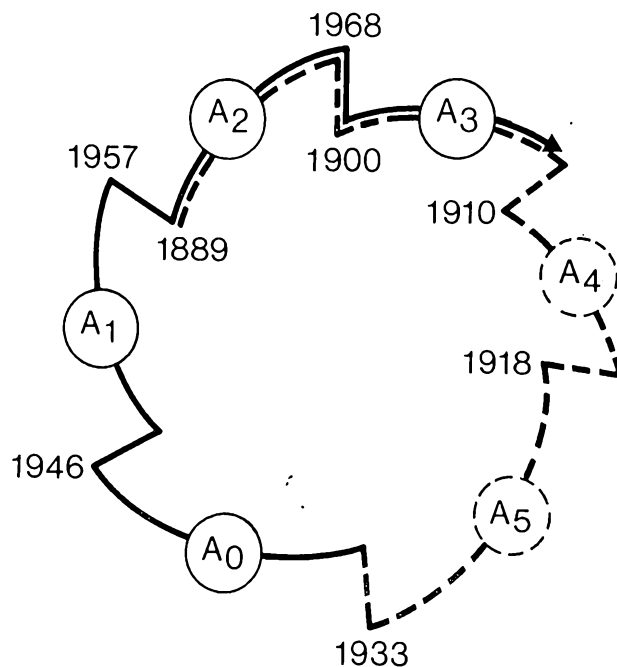


Abb. 7: Zyklische «R»-evolution des Influenza-Virus A in Form der sich periodisch (alle 70 Jahre) wiederholenden Subtypen-Hierarchie-Reihen: A₀, A₁, A₂, A₃, A₄ und A₅

Kann man nun dem langsamen Experimentieren der Natur im Laboratorium vorgreifen und gleichsam im Zeitrafferverfahren die Natur imitieren? Dies hat Professor Fazekas in der Tat getan. Wie wir aus Tabelle 1 ersehen, sind Antikörper gegen untergeordnete Stämme eines Subtyps auch in geringem Masse gegen die übergeordneten Stämme desselben Subtyps wirksam. Dies erklärt sich daraus, dass das Immunsystem des

Menschen oder Tieres nicht nur mit ideal passenden Antikörpern gegen das Antigen reagiert, sondern mit einer grossen Anzahl leicht verschiedener Antikörper. Einige davon passen zwar schlechter zum stimulierenden Antigen, aber zeigen dafür eine gewisse Kreuzreaktion auch mit übergeordneten Viren. Diese Antikörper sind hauptsächlich dafür verantwortlich, dass die Überlebenschancen des nächst übergeordneten Stammes ebenfalls reduziert sind und es darum einige Zeit dauert, bis dieser Stamm dominant wird. Fazekas hat nun den Naturversuch in der Gewebekultur im Laboratorium nachvollzogen, indem er die Imperfektion der natürlichen Immunität eliminierte. Er infizierte Hühnerallantois-Membranen mit einer sehr grossen Dosis des untergeordnetsten Stammes eines Subtyps unter Beigabe eines Überschusses der durch Reinigung aus Kaninchenserum gewonnenen allerbesten Antikörper. Diese Antikörper neutralisieren alle nicht veränderten Viren und geben jeder Mutante, die dem elterlichen Virus übergeordnet ist, die optimale Chance, zu überleben und sich zu vermehren. Mit dieser Anordnung konnte er innert drei Tagen Mutanten isolieren und ihre Eigenschaften studieren. Solche Antigen-Mutanten sind allerdings sehr selten – sie kommen durch Irrtümer bei der Reproduktion des Virus zustande. Die im Labor erzeugten Mutanten verhalten sich in bezug auf ihre antigenen Eigenschaften genau gleich wie die in der Natur produzierten übergeordneten Mutanten. Auf diese Weise konnte Fazekas in wenigen Wochen oder Monaten die ganze Hierarchie jeder beliebigen in der Natur vorkommenden Subtypenstämme reproduzieren. Er fing das Experiment jeweils mit dem untergeordnetsten Stamm an und stellte gegen die jeweils herausgezüchteten übergeordneten Mutanten wiederum Antikörper durch Vakzination im Kaninchen her. Mit deren Hilfe selektionierte er dann den nächst höheren übergeordneten Stamm in der Gewebekultur. Neben diesen hierarchischen Serien der einzelnen Subtypen fand er auch in der Tat Mutanten, die gleichzeitig zwei Subtypen anzugehören schienen und die in jeder Beziehung den oben beschriebenen in der Natur beobachteten Überbrückungsstämmen entsprachen. Die Irrtumsquote im Laborversuch, resultierend in ungefähr einer Antigenmutante unter 700 Millionen elterlichen Viren, entspricht etwa der Quote in der Natur.

Grippevakzine aus Labormutanten des Influenza-Virus

Diese ausserordentlich eleganten und bewundernswerten Versuche lieferten nicht nur wichtige Evidenz für die Hypothese von Fazekas, sondern auch die Grundlage dafür, der Natur um Jahre zuvorzukommen und in kürzester Zeit nach Entstehung des untergeordnetsten Stammes eines Subtyps die übergeordnetste Endform für eine Vakzine herzustellen. So konnte Fazekas z.B. nicht nur jedem der in der Natur aufgetretenen Stämme des Subtyps A₀ (1933–1946) eine genau ent-

sprechende Labormutante zuordnen, sondern auch alle Vertreter des gegenwärtigen Subtyps A_3 aus den Jahren 1968–1970 nachmachen und im voraus jene Mutanten produzieren, die dann in der Natur zwischen 1971 und 1974 tatsächlich aufgetaucht sind. Seine übergeordnetste Labormutante des gegenwärtigen Subtyps ist bis heute in der Natur noch nicht erschienen, und es ist abzuwarten, was die Natur macht. Gegenwärtig experimentiert die Natur vorwiegend mit einem Überbrückungsstamm, den Fazekas seinerseits im Labor zum höchstmöglichen Grad der Überordnung, sowohl in der Position des Subtyps A_3 als auch in der neuen Mutationsposition des voraussichtlichen nächsten Subtyps, mutiert und zur Vakzine-Produktion herausgezüchtet hat. Die Vakzine-Produktion auf Basis der Züchtung und Selektion von übergeordneten Virusstämmen im Laboratorium wird durch das Pasteur-Institut in Paris in Zusammenarbeit mit Professor Fazekas verwirklicht. Diese Grippe-Vakzinen haben gegenüber den bisherigen, stets aus dem momentan grassierenden Stamm hergestellten und mit beträchtlicher Verspätung anwendbaren Vakzinen den Vorteil, dass sie eine Immunität erzeugen, die auf Jahre hinaus auch gegen zukünftige Epidemien wirksam ist. Tabelle 2 zeigt die äusserst eindruckliche Schutzwirkung einer solchen vom Pasteur-Institut hergestellten Vakzine aus einer Labormutante. Dieser Versuch wurde in einer medizinisch sorgfältig überwachten Alterssiedlung in Frankreich durchgeführt.

Tabelle 2: Schutzkraft von Mutagrip, der vom Pasteur-Institut mit einer Labor-Mutante hergestellten Grippe-Vakzine, im vergleichenden epidemischen Belastungsversuch (Winter 1974/75)

Gruppe	Anzahl der Personen	Grippefälle Erkrankungen	Todesfälle	Erkrankungen (%)
A: geimpft	600	1	0	0,17
B: nicht geimpft	1250	191	5	15,3

Abb. 8 zeigt zusammenfassend sämtliche seit 1933 aufgetretenen und isolierten Influenza-Subtypenstämmen und die Überbrückungsstämmen. Gestrichelt sind diejenigen übergeordneten Labormutanten, die bisher in der Natur noch nicht aufgetreten sind: nämlich 30 C des A_3 -Subtyps und P24 des 1973 erstmals isolierten Überbrückungsstammes.

Die in der Zukunft angestrebte ideale Vakzine würde aus den übergeordnetsten Stämmen sämtlicher sechs Subtypen bestehen. Mit dieser Vakzine könnte die

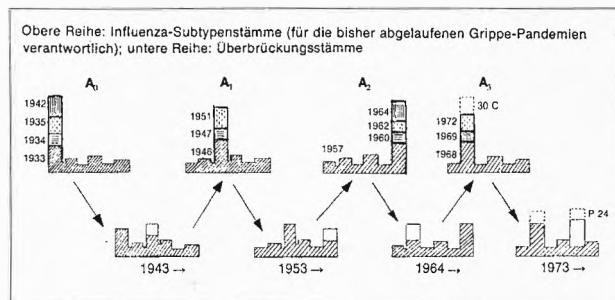


Abb. 8: Übersicht über die Antigen-Drift der Influenzaviren im Laufe von vier Jahrzehnten (die künstlichen übergeordneten Mutanten 30 C und P24 sind gestrichelt gezeichnet)

Grippe, die letzte noch pandemische Weltseuche, endgültig und effektiv eliminiert werden.

Neuerdings haben B.A. Moss und A.P. Underwood völlig unabhängig durch rein chemische Strukturanalysen gezeigt, dass sich verschiedene Grippe-Virus-Stämme in der Tat durch Substitutionen einzelner Aminosäuren in einem einzigen Peptid-Abschnitt des Hämagglutinin-Proteins voneinander unterscheiden. Diese Befunde sind als Bestätigung der wichtigsten Voraussage von Fazekas' Hypothese von grosser Bedeutung. Ob die im Laboratorium nach- oder vorproduzierten Mutanten von Professor Fazekas mit den natürlichen Stämmen identisch sind, sollte sich im Laufe des nächsten Jahres herausstellen.

Ich hoffe, dass durch diese Ausführungen die Bedeutung des Titels «kleine chemische Veränderungen», d.h. die Veränderungen einzelner Aminosäuren im Krankheitserreger Grippe-Virus, und deren «grosse biologische Folgen», d.h. die weltweiten Grippe-Epidemien, etwas klarer und anschaulicher geworden ist.

Ich danke Stephen Fazekas für Diskussionen über seine zum Teil noch nicht publizierten Resultate und für die Erlaubnis, manche der Illustrationen hier wiederzugeben.

Literatur

- S. Fazekas de St. Groth: Cold Spring Harbor Symp. 32, 525 (1967).
- S. Fazekas de St. Groth: J. Immunol. 103, 1107 (1969).
- S. Fazekas de St. Groth: Bull. WHO 41, 651 (1969).
- S. Fazekas de St. Groth and C. Hannoun: C. R. Acad. Sci. 276, 1917 (1973).
- S. Fazekas de St. Groth: "The Phylogeny of Influenza" in "Negative Strand Viruses", Vol. 2 (B. W. J. May and R. D. Barry, eds.), Academic Press, London/New York/San Francisco 1975.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Thermische und säurekatalysierte Umlagerung von N-(α,α -Dimethylallyl)-anilinen*

S. Jolidon und H.-J. Hansen**

Institut de Chimie Organique, Fribourg

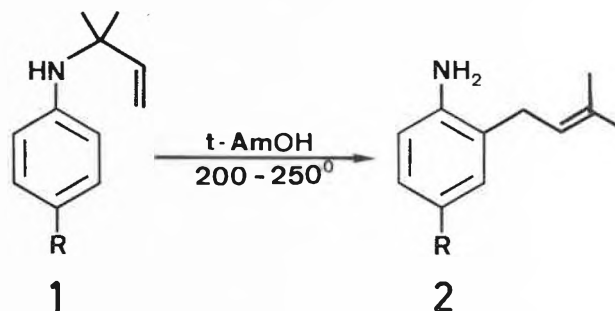
Summary

The thermal (t-amyl alcohol, 200 to 250°) and acid catalyzed (2N H₂SO₄, 50 to 70°) rearrangement of N-(α,α -dimethylallyl)-anilines **1** to yield the corresponding 2-(γ,γ -dimethylallyl)-anilines **2** is described. The kinetic secondary H/D isotope effect for the thermal ($k_H/k_D = 0,83$, 237°) as well as for the acid catalyzed ($k_H/k_D = 0,84$, 67,5°) rearrangement of N-(α,α -dimethylallyl)-aniline (**1a**) and its β,γ,γ -d₃ derivative is in agreement with a [3,3]-sigmatropic process in the neutral and charged species, respectively.

Im Gegensatz zur thermischen aromatischen Claisen-Umlagerung von Allyl-aryläthern, die in synthetischer und theoretischer Hinsicht bestens untersucht ist [1, 2] und heute mit zu den «klassischen» Vertretern sigmatropischer Reaktionen [3] zählt, ist ihre Amino-Variante, die thermische Umlagerung von N-Allyl-arylaminen, nur selten beobachtet worden. Trotz Variation von Kern- und Aminosubstituenten [4, 5, 6] gelang es bisher nur, die thermische Umlagerung von N-Allyl-1-[7] bzw. 2-naphthylamin [6] ($\Delta H^\ddagger = 31,3$ bzw. 35,5 kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -17$ bzw. -10 e.u.; 240 bis 280°) (vgl. auch [8]) und neuerdings von N-Allyl-N-tosyl-anilin bei 245° zu verwirklichen [9, 10].

Wir untersuchten die thermische Umlagerung der N-(α,α -Dimethylallyl)-aniline **1** (a: R = H; b: R = CH₃; c: R = i-C₃H₇; d: R = OCH₃; e: R = Cl; f: R = CN) in t-Amylalkohol [11] und fanden, dass sich alle Aniline mit Ausnahme von **1f** bei 200 bis 250° einheitlich mit einer Kinetik 1. Ordnung [12] (k_{rel} -Werte [250,2°]: **1a** = 1,00; **1b** = 1,97; **1c** = 1,26; **1d** = 1,88; **1e** = 1,19; vgl. auch Schema 1) in die entsprechenden 2-allylierten Aniline **2** umlagern. Die Menge an Spaltungsanilin beträgt 3 bis 4%. Bei der Cyanoverbindung **1f** wird > 40% 4-Cyanoanilin und nur etwa 18% 2-Allyl-4-cyano-anilin (**2e**) erhalten. Folgende Beobachtungen sprechen dafür, dass es sich bei den erwähnten Umlagerungen um [3,3]-sigmatropische Reaktionen handelt: 1. Die negative Aktivierungsentropie der Umlagerung von **1a** (Schema 1) steht mit einem über einen zyklischen Übergangszustand verlaufenden Prozess im Einklang. Für die Claisen-Umlagerung vergleichbarer Allyl-phenyläther findet man $\Delta S^\ddagger$ -Werte von -13 bis -8 e.u. [13]. Der gefundene $\Delta H^\ddagger$ -Wert (Schema 1) ist nur mit einer kon-

zertierten Bindungslösung und -bildung kompatibel. Für einen über freie Radikale verlaufenden Prozess lässt sich mit Hilfe von Gruppeninkrementen der Bildungsenthalpien [14, 15] nämlich ein $\Delta H^\ddagger$ -Wert von etwa 51 kcal/mol abschätzen bzw. von etwa 46 kcal/mol ermitteln, wenn man die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie der radikalischen Spaltung von N-Methyl-anilin (60,0 kcal/mol [16]) und die Stabilisierungsenergie [17, 18] des α,α -Dimethylallylradikals ($13,1 \pm 1,5$ kcal/mol [18]) berücksichtigt.



Schema 1: R = H:

$$k(250,2^\circ) = 9,86 \pm 0,44 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 33,9 \pm 2,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -13 \pm 6 \text{ e.u.}$$

2. Die Umlagerungsgeschwindigkeit von **1a** (250,2°) zeigt die auch für aromatische Claisen-Umlagerungen [19] geltende relativ geringe Lösungsmittelabhängigkeit [k (Undecan) = $8,44 \pm 0,88 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; k (t-Amylalkohol) siehe Schema 1; k (1-Heptanol) = $17,1 \pm 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$].

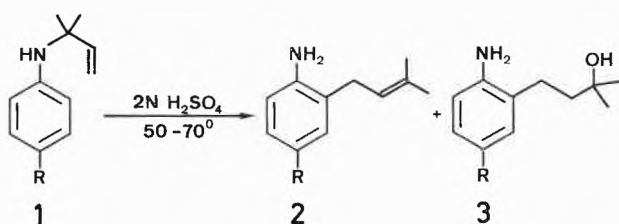
3. Für die Umlagerung von **1a** und β,γ,γ -d₃-**1a** in t-Amylalkohol findet man k_H/k_D -Werte von $0,83 \pm 0,11$ (237°) bzw. $0,89 \pm 0,09$ (260°). Sie sind vergleichbar mit dem von uns bestimmten $k_H/k_D = 0,90 \pm 0,08$ (200 bis 210°) für die Claisen-Umlagerung von Allyl-p-tolyläther und seinem β,γ,γ -d₃-Derivat in t-Amylalkohol (vgl. auch [20]). Ein ähnlicher inverser kinetischer sekundärer H/D-Isotopeneffekt ($k_H/k_D = 0,94$; 93° in Decan) wurde auch für die Cope-Umlagerung von 3-Äthyl-4,4-dicyano-hepta-2,6-dien und dem 7,7-d₂-Isomeren beobachtet [21]. Am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umlagerung von **1a** ist also – wie bei den «etablierten» Vertretern [3,3]-sigmatropischer Reaktionen – die teilweise Ausbildung der neuen σ -Bindung beteiligt [22]. Somit kann kein Zweifel bestehen, dass es sich bei den thermischen Umwand-

* Eingegangen am 17. November 1975

** Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut de Chimie Organique, Pérolles, CH-1700 Fribourg

lungen $1 \rightarrow 2$ um aromatische Amino-Claisen-Umlagerungen handelt.

Die ZnCl_2 -katalysierte Umlagerung von N-Allyl- in 2-Allylanilin bei 140° ist bekannt [23] und kürzlich als ladungsakzelerierte [24] [3,3]-sigmatropische Reaktion charakterisiert worden [25]. Der Einfluss von Säure auf die Umlagerung $1 \rightarrow 2$ ist ausgeprägt. In 2N H_2SO_4 erfolgt die Umwandlung schon bei 50 bis 70° , wobei als Nebenprodukte (bei $\tau/2$ etwa 5 bis 12%) die hydratisierten Formen 3 in einer Folgereaktion ($2 \rightarrow 3$) erhalten werden (Schema 2) [26]. Bei der Umlagerung von 1 in 0,1N H_2SO_4 , die mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt wie in 2N H_2SO_4 [27], treten die Verbindungen 3 nicht mehr auf. Die Mengen an Spaltungsanilin sind sehr gering ($< 2\%$). Einzig die Umlagerung von 1f ergibt $> 30\%$ 4-Cyano-anilin und etwa 12% 3f. Die säurekatalysierten Umlagerungen $1 \rightarrow 2$ erfolgen ebenfalls nach einer Kinetik 1. Ordnung



Schema 2: $R = \text{H}$:

$$k(60,0^\circ) = 2,24 \pm 0,21 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

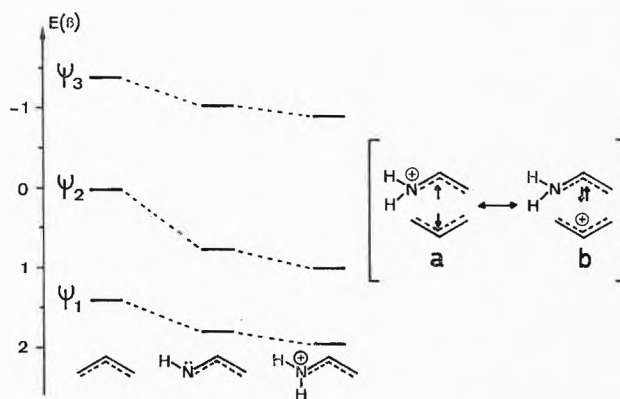
$$\Delta H^\ddagger = 28,1 \pm 7,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = +9 \pm 23 \text{ e.u. [28]}$$

(k_{rel} -Werte für $60,0^\circ$: 1a 1,00; 1b 0,53; 1c 0,70; 1d 0,23; 1e 0,53 [29]) und lassen sich aufgrund der folgenden Kriterien als [3,3]-sigmatropische Reaktionen in Aniliniumionen ansprechen: 1. Bei einer über Spaltung in Anilin und α,α -Dimethylallylkation (vgl. [30]) und Rekombination verlaufenden Umlagerung muss bei 1a auch mit dem Auftreten von p-substituierten Produkten gerechnet werden [31]. Solche Produkte werden nicht beobachtet (Nachweisbarkeitsgrenze für das 3a entsprechende p-Produkt $< 0,2\%$). 2. Bei der gemeinsamen Umlagerung von $\beta,\gamma,\gamma\text{-d}_3\text{-1a}$ und $3,5\text{-d}_2\text{-1a}$ werden keine Kreuzprodukte (d_0 - und $\text{d}_5\text{-3a}$) beobachtet. 3. Die Umlagerung von 1a und $\beta,\gamma,\gamma\text{-d}_3\text{-1a}$ weist einen kinetischen sekundären H/D-Isotopeneffekt von $0,84 \pm 0,08$ (2N H_2SO_4 ; $67,5^\circ$) auf, was nur mit einer teilweisen Ausbildung der neuen σ -Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erklärt werden kann, denn bei der Solvolyse von α,α -Dimethylallylchlorid und seinem $\gamma,\gamma\text{-d}_2$ -Isomeren tritt kein Isotopeneffekt ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,00$) auf [32].

Der markante Unterschied der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung von 1 liegt in der enormen Beschleunigung der letzteren [$k(1\text{a-H}^+)/k(1\text{a}) \sim 2 \cdot 10^7$ bei 250° ; $\Delta\Delta H^\ddagger = 5,8 \text{ kcal/mol}$, $\Delta\Delta S^\ddagger = -22 \text{ e.u.}$]. Hierfür sind im wesentlichen zwei Faktoren [33] ver-

antwortlich (vgl. [24]): 1. Differenzierung der Reaktandenergien. Im Aniliniumion ist die Konjugation der Ph-N^+ -Gruppierung durch Protonierung aufgehoben. Zur Erreichung des Übergangszustandes (sessel- und/oder wannenartig [34,35]) der Anilin-Umlagerung muss die Konjugation der Ph-N^+ -Gruppierung weitgehend unterbrochen werden. Die Rotationsbarriere der Ph-N^+ -Gruppierung im N,N-Dimethylanilin ist $\leq 5 \text{ kcal/mol}$ [36]. Ihr Wert stellt eine obere Grenze für die Resonanzenergie der Ph-N^+ -Gruppierung dar, d.h. der beobachtete $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert für die thermische und säurekatalysierte Umlagerung von 1a muss noch durch andere Faktoren bestimmt werden. 2. Ladungsverteilung im Übergangszustand. Schema 3 gibt die HMO-Energieniveaus (in Einheiten von β) für das Allyl-, 1-Aza-allyl- und 1-Aza-allylium-System [37] wieder (Heteroatomparameter vgl. [38]). Unter der Annahme, dass die Bildungsenthalpie des Übergangszustandes der betrachteten [3,3]-sigmatropischen Umlagerungen mit der Hückel- π -Energie des Allyl- und 1-Aza-allyl-bzw. 1-Aza-allyliumradikals verknüpft ist (vgl. [39]), ergibt sich eine Absenkung der Bildungsenthalpie des geladenen Reaktionskomplexes. Hierzu kommt noch die Möglichkeit der doppelten Besetzung des stark bindenden ψ_2 -Orbitals im 1-Aza-allyliumsystem, was einer «Delokalisierung» der Ladung gleichkommt und durch die Resonanzformen a und b des Übergangszustandes (Schema 3) angedeutet wer-



Schema 3

den kann. Die im Vergleich zur thermischen Umlagerung von 1a wesentlich positivere Aktivierungsentropie der säurekatalysierten Umlagerung kann in diesem Sinne gedeutet werden. Die Solvation des Aniliniumions 1a-H^+ ist aufgrund der stark lokalisierten Ladung ausgeprägter als die des Übergangszustandes mit stärkerer «Delokalisierung» der Ladung, was einer Zunahme der Entropie entspricht (vgl. hierzu [40]).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Anmerkungen

- 1 D. S. Tarbell: *Org. Reactions* 2, 1 (1944).
- 2 S. J. Rhoads: in "Molecular Migrations" (Ed. P. de Mayo), Interscience Publishers, New York 1963, Vol. 1, S. 655; S. J. Rhoads und N. R. Raulins: *Org. Reactions* 22, 42 (1975).
- 3 R. B. Woodward und R. Hoffmann: *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).
- 4 F. B. Dains, R. Q. Brewster, J. S. Blair und W. C. Thompson: *J. Amer. Chem. Soc.* 44, 2637 (1922).
- 5 F. L. Carnahan und C. D. Hurd: *J. Amer. Chem. Soc.* 52, 4586 (1930).
- 6 S. Marcinkiewicz: *Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chim.* 19, 603 (1971).
- 7 S. Marcinkiewicz, J. Green und P. Mamalis: *Tetrahedron* 14, 208 (1961).
- 8 H. Scheurer, J. Zsindely und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56, 478 (1973).
- 9 S. Inada, S. Ikado und M. Okazaki: *Chem. Lett.* 1973, 1213; S. Inada, A. Arikawa und M. Okazaki: *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* 31, 597 (1973); *Chem. Abstr.* 79, 145718f. (1973).
- 10 Umlagerung eines N-Phenyl-vinyl-aziridins, vgl. P. Scheiner: *J. Org. Chem.* 32, 2628 (1967).
- 11 Präparative Umlagerungen in etwa 15% igen Lösungen.
- 12 Analytische Umlagerungen in etwa 2% igen Lösungen.
- 13 H. L. Goering und R. R. Jacobson: *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 3277 (1958).
- 14 H. E. O'Neal und S. W. Benson: *Free Radicals* (Ed. J. K. Kochi), John Wiley & Sons, New York 1973, Vol. 2, S. 275.
- 15 S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw und R. Walsh: *Chem. Rev.* 69, 279 (1969).
- 16 G. L. Esteban, J. A. Kerr und A. F. K. Trotman-Dickenson: *J. Chem. Soc.* 1963, 3879; vgl. auch S. W. Benson und H. E. O'Neal: *Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions*, U.S. Government Printing Office, Washington D.C. 1970.
- 17 A. S. Rodgers, M. C. R. Wu und L. Kuitu: *J. Physic. Chem.* 76, 918 (1972).
- 18 K. W. Egger und A. T. Cocks: *Helv. Chim. Acta* 56, 1516 (1973).
- 19 W. N. White und E. F. Wolfarth: *J. Org. Chem.* 35, 2196, 3585, (1970); J. A. Miller und C. M. Scrimgeour: *J. Chem. Soc. Perkin II* 1973, 1137.
- 20 K. D. McMichael: *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2943 (1967).
- 21 K. Humski, R. Malojčić, S. Borčić und D. E. Sunko: *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6534 (1970).
- 22 Die Inversion des α,α -Dimethylallylrestes würde man aus sterischen Gründen auch für eine Radikal-Rekombinationsreaktion erwarten.
- 23 C. D. Hurd und W. W. Jenkins: *J. Org. Chem.* 22, 1418 (1957).
- 24 U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56, 75 (1973); U. Widmer, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56, 2644 (1973).
- 25 M. Schmid, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56, 105 (1973) und dort zitierte Literatur.
- 26 Präparative Umlagerungen in etwa 10% igen Lösungen. Kürzlich wurde über die Umlagerung von N-Methyl-N-(α -methyl-allyl)-anilin in siedender äthanolischer Salzsäure berichtet: G. de Saqui-Sannes, M. Rivière und A. Lattes: *Tetrahedron Letters* 1974, 2073.
- 27 $k(1a) = 3,31 \pm 0,22 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($2\text{N H}_2\text{SO}_4$; $65,0^\circ$), $k(1a) = 3,61 \pm 0,16 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($0,1\text{N H}_2\text{SO}_4$; $65,0^\circ$). UV-Spektren zeigen, dass 1a auch in 0,1 N Schwefelsäure vollkommen protoniert vorliegt.
- 28 Die grossen Fehlergrenzen ergeben sich aus der Schwierigkeit der exakten gas-chromatographischen Bestimmung der Produktzusammensetzung.
- 29 Kinetische Messungen in 2% igen Lösungen in 2 N Schwefelsäure. Unter Auslassung des Wertes für 1e lässt sich mit σ_p^+ -Werten eine befriedigende ($r = 0,988$) Hammett-Korrelation mit $\rho = +0,84$ aufstellen.
- 30 E. C. F. Ko und K. T. Leffek: *Can. J. Chemistry* 50, 1297 (1972).
- 31 N. Takamatsu, S. Inoue und Y. Kishii: *Tetrahedron Letters* 1971, 4661.
- 32 V. Belanić-Lippovač, S. Borčić und D. E. Sunko: *Croat. Chem. Acta* 37, 61 (1965). Vgl. auch A. Fry, *Chem. Soc. Rev.* 1, 163 (1972).
- 33 Lösungsmittelleffekte werden vernachlässigt.
- 34 S. Jolidon und H.-J. Hansen: *Chimia* 30, 23 (1976).
- 35 H.-J. Hansen und H. Schmid: *Tetrahedron* 30, 1959 (1974).
- 36 Die freie Aktivierungsenthalpie ($\Delta G^\ddagger$) der Rotation um die C,N-Bindung im N,N-Dimethylanilin beträgt $5,1 \pm 1,0 \text{ kcal/mol}$ (133°K): R. K. Mackenzie und D. D. MacNicol: *Chem. Commun.* 1970, 1299. Für die Abschätzung wurde angenommen, dass $\Delta S^\ddagger = 0$ ist (vgl. hierzu: R. E. Klinck, D. H. Marr und J. B. Stothers: *Chem. Commun.* 1967, 409).
- 37 Der Einfachheit halber wurde das Benzyl- bzw. Anilinyll-System durch das Allyl- bzw. 1-Aza-allyl-System ersetzt. Die Diskussion versteht sich im Sinne einer Trendbetrachtung.
- 38 E. Heilbronner und H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968–1970, Band 3.
- 39 R. Hoffmann und R. B. Woodward: *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4389 (1965).
- 40 J. J. Delpuech: *Tetrahedron Letters* 1965, 2111.

Thermische und säurekatalysierte Umlagerung o-substituierter N-(α -Methylallyl)-aniline*

S. Jolidon und H.-J. Hansen**

Institut de Chimie Organique, Fribourg

Summary

The thermal (t-amyl alcohol, 290 to 310°) and acid catalyzed ($2\text{N H}_2\text{SO}_4$, 105 to 125°) rearrangement of 2-R-N-(α -methylallyl)-anilines 1 ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{t-C}_4\text{H}_9$) to yield (E)/(Z) mixtures of the corresponding 2-(but-2'-enyl)-6-R-anilines 2 is described.

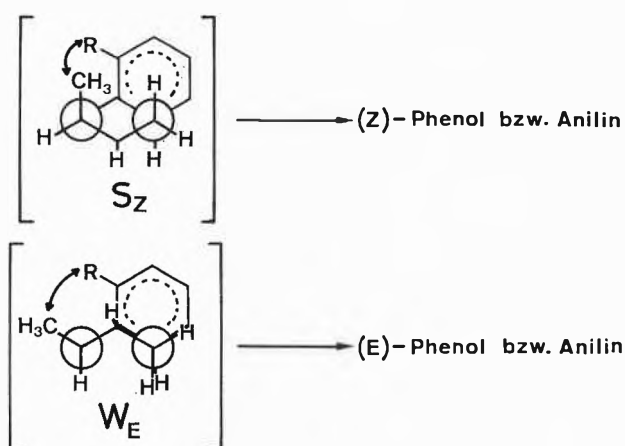
* Eingegangen am 17. November 1975

** Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut de Chimie Organique, Pérolles, CH-1700 Fribourg

A strong dependence of the (E)/(Z) ratio with respect to the bulkiness of R is observed (see table). The fact that the ratio increases with the bulkiness of R is in accord with a preferred chair-like transition state in both types of aromatic amino-Claisen rearrangements.

Die thermische Claisen-Umlagerung von Allyl-aryl-äthern [1] wie auch von Allyl-vinyläthern [2] erfolgt bevorzugt über einen sesselartigen Übergangszustand

[3]. Dass auch bei der Amino-Claisen-Umlagerung der sesselartige gegenüber dem wannenartigen Übergangszustand begünstigt ist, wurde bisher nur an einem Beispiel, nämlich der thermischen Umlagerung von (R)-N-(α -Methylallyl)-N,2-diphenyl-propenylamin, illustriert [4]. Bei aromatischen Amino-Claisen-Umlagerungen, die noch sehr wenig untersucht sind (vgl. [5]), ist die Übergangszustandsgeometrie unbekannt. Wie wir schon vor einiger Zeit berichteten [1], beobachtet man bei der thermischen Umlagerung o-substituierter α -Methylallyl-phenyläther (o-Substituent: H, CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, t-C₄H₉) in die entsprechenden (E)/(Z)-2-(But-2'-enyl)-phenole eine ausgeprägte Zunahme des (E)/(Z)-Verhältnisses der Phenole mit steigender Raumerfüllung der o-Substituenten in den Äthern (vgl. Tabelle, vorletzte und letzte Kolonne) (vgl. auch [6]). Schema 1 verdeutlicht die sterischen

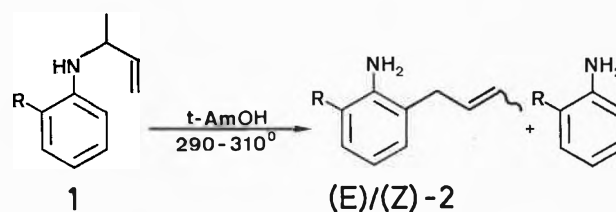


Schema 1

Wechselwirkungen im sesselartigen Übergangszustand S_Z [Newman-Projektionen entlang der zu brechenden O/C(α)-Bindung und der zu bildenden C(2)/C(γ)-Bindung], der zu (Z)-Phenolen führt und im wannenartigen Übergangszustand W_E , aus dem (E)-Phenole resultieren [7]. Die Zunahme des (E)/(Z)-Verhältnisses ist demnach nur mit einer sesselartigen Übergangszustandsgeometrie vereinbar, da man bei der Bevorzu-

gung eines wannenartigen Übergangszustandes aufgrund der sterischen Wechselwirkungen (R/CH₃) den entgegengesetzten Trend im (E)/(Z)-Verhältnis erwarten würde.

Bei der Untersuchung der aromatischen Amino-Claisen-Umlagerung [5] stellten wir fest, dass sich die o-substituierten N-(α -Methylallyl)-aniline **1** (a: R = H; b: R = CH₃; c: R = t-C₄H₉) bei 290 bis 310° in t-Amylalkohol [8] mit einer Kinetik 1. Ordnung (k_{rel} (290,6°): **1a** 1,00; **1b** 4,60; **1c** 9,08 [9]) in (E)/(Z)-Gemische der entsprechenden 2-(But-2'-enyl)-aniline **2** umlagern (Schema 2). Daneben werden die Spaltungsaniline zu 5% (aus **1a**), 23% (aus **1b**) bzw. 15% (aus **1c**) gebildet. Die (E)/(Z)-Verhältnisse (vgl. Tabelle, Kolonnen 1 bis 4) sind unabhängig von der Umsetzung von **1**, d. h. kinetisch kontrolliert [11]. Die Umlagerungsgeschwindigkeit **1a** $\rightarrow$ (E)/(Z)-**2a** (290,6°) zeigt eine relativ geringe Lösungsmittelabhängigkeit [k (Undecan) = $6,39 \pm 0,65 \cdot 10^{-5} s^{-1}$; k (t-Amylalkohol) siehe Schema 2; k (1-Heptanol) = $8,76 \pm 0,24 \cdot 10^{-5} s^{-1}$], wie sie für einen sigmatropischen Prozess zu erwarten ist (vgl. [5]). Andererseits ist der Anteil an gebildetem Anilin in Undecan (11%) und 1-Heptanol (16%) deutlich grösser als in t-Amylalkohol (5%).



Schema 2: R = H:

$$k_{E,Z}(290,6^\circ) = 5,11 \pm 0,34 \cdot 10^5 s^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 34,3 \pm 3,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -19 \pm 6 \text{ e.u. [10]}$$

Wesentlich einheitlicher als die thermische Umlagerung der Aniline **1** verläuft die säurekatalysierte in 2N H₂SO₄ bei 105 bis 125° (Schema 3). Bei der Umlagerung von **1a** und **1c** wird ausschliesslich ein Gemisch von (E)/(Z)-**2a** bzw. **2c** erhalten (vgl. Tabelle, Kolonnen 5 bis 8) [12]. Bei der Umlagerung von **1b** wird ausser (E)/

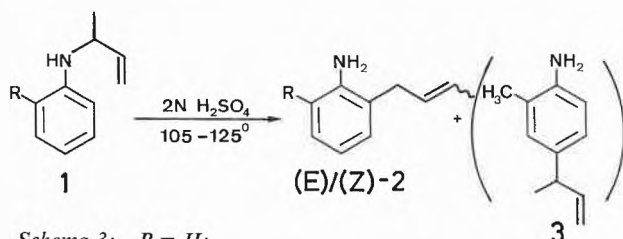
Tabelle: (E)/(Z)-Verhältnisse bei der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung der 2-R-N-(α -Methylallyl)-aniline **1** sowie der entsprechenden Äther

R in 1 bzw. in Äther ^a	t-Amylalkohol, 290,6°C				2N H ₂ SO ₄ , 120,0°C				Äther ^a in Decan, 169,3°C	
	(E)- 2 (%)	(Z)- 2 (%)	(E)/(Z)- 2	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	(E)- 2 (%)	(Z)- 2 (%)	(E)/(Z)- 2	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	(E)/(Z)	$\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
H	83,0	17,0	4,9	1,78	86,7	13,3	6,5	1,46	12,9	2,25
CH ₃	90,1	9,9	9,1	2,47	92,3	7,7	12,0	1,94	37,5	3,18
t-C ₄ H ₉	97,1	2,9	35,5	3,93	98,9	1,1	89,9	3,51	82,3	3,88

^a 2-R-(α -Methylallyl)-phenyläther [1]

(Z)-2b noch in 4% Ausbeute 4-(α -Methylallyl)-2-methylanilin (3), das Produkt einer Amino-p-Claisen-Umlagerung (vgl. [13]), gebildet. Bei diesen Umlagerungen, die mit einer Kinetik 1. Ordnung erfolgen [14] (k_{rel} für 120,0°: 1a 1,00; 1b 5,55; 1c 103,0 [9]), beträgt die Menge an Spaltungsanilin < 1%.

Wie bei der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung von N-(α,α -Dimethylallyl)- in 2-(γ,γ -Dimethylallyl)-aniline [5] stellt man auch bei der Umlagerung 1 $\rightarrow$ 2 einen stark akzelerierenden Effekt der Ladung fest [$k(1a-H^+)/k(1a) \sim 8 \cdot 10^5$ bei 290°; $\Delta\Delta H^\ddagger = 7,0$ kcal/mol, $\Delta\Delta S^\ddagger = -15$ e.u.] (vgl. hierzu auch die in [13] zitierte Literatur). Beachtenswert ist der stärkere Anstieg der Umlagerungsgeschwindigkeit im Aniliniumsystem beim Wechsel von R = H nach t-C₄H₉. Er kann auf die grössere sterische Hinderung der Solvatisierung des Ions 1c-H⁺ zurückgeführt werden. Die in der Tabelle aufgeführten (E)/(Z)-Verhältnisse der Umlagerung von 1 lassen sowohl für die Anilin- als auch für die Anilinium-Umlagerung eine Bevorzugung der sesselartigen Übergangszustandsanordnung erkennen, denn mit steigender Raumerfüllung von R [Schema 1, Projektionen entlang der zu brechenden N/C(α)-Bindung und der zu bildenden C(2)/C(γ)-Bindung] wird S_Z im Vergleich zu S_E [7] stärker destabilisiert. Die säurekatalysierte Umlagerung von 1 verläuft im Vergleich zur thermischen mit etwas grösserer (E)-Selektivität. Bei der Claisen-Umlagerung der den Anilinen 1 entsprechenden Äther ist die (E)-Selektivität noch etwas ausgeprägter (Tabelle, vorletzte und letzte Kolonne). Berücksichtigt man das in den $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werten enthaltene temperaturabhängige Entropieglied [14], so ergeben sich $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werte von 1,4 kcal/mol (für (E)/(Z)-2a der thermischen sowie säurekatalysierten Umlagerung) bzw. 2,0 kcal/mol (für (E)/(Z)-2-(But-2'-enyl)-phenol [15]). Dies zeigt auf, dass im Übergangszustand der Anilin- sowie Anilinium-Umlagerung die zu brechende N/C(α)-Bindung etwa gleich stark gedehnt ist [16], so dass vergleichbare sterische Wechselwirkungen um diese Bindung herum auftreten. Im Vergleich zur Claisen-Umlagerung beobachtet man hingegen eine Differenz in den $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werten von 0,6 kcal/mol, was mit einer im Übergangszustand der Claisen-Umlagerung weniger fortgeschrittenen Dehnung der O/C(α)-Bindung im Einklang stehen würde [17].



Schema 3: R = H:
 $k_{E,Z}(120,0^\circ) = 6,52 \pm 0,49 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
 $\Delta H^\ddagger = 27,3 \pm 5,2 \text{ kcal/mol}$
 $\Delta S^\ddagger = -4 \pm 13 \text{ e.u.}$

Die aufgeführten Versuche zeigen, dass es zwischen der Umlagerung von Allyl-aryläthern und Allyl-arylaminen keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede gibt [18].

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Anmerkungen

- 1 G. Fräter, A. Habich, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 52, 335 (1969).
- 2 P. Vittorelli, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 58, 1293 (1975). Vgl. jedoch: H. Schmid, J. Zsindely und H.-J. Hansen: XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Vol. 1, 251 (1971); B. Lythgoe und D. A. Metcalfe, *Tetrahedron Letters* 1975, 2447.
- 3 H.-J. Hansen und H. Schmid: *Tetrahedron* 30, 1959 (1974) und dort zitierte Literatur.
- 4 R. K. Hill und N. W. Gilman: *Tetrahedron Letters* 1967, 1421.
- 5 S. Jolidon und H.-J. Hansen: *Chimia* 30, 21 (1976).
- 6 C. L. Perrin und D. J. Faulkner: *Tetrahedron Letters* 1969, 2783; D. J. Faulkner und M. R. Petersen: *ibid.* 1969, 3243; *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 553 (1973); D. J. Faulkner: *Synthesis* 1971, 175.
- 7 Nicht dargestellt sind die Übergangszustände S_E bzw. W_Z, in denen die α -Methylgruppe pseudoäquatorial bzw. -axial angeordnet ist und somit keine sterischen Wechselwirkungen mit R zeigen sollte.
- 8 Präparative Umlagerungen in etwa 4% igen Lösungen.
- 9 Analytische Umlagerungen in etwa 2% igen Lösungen. Die k_{rel} -Werte sind statistisch korrigiert.
- 10 Berechnung der k-Werte und Aktivierungsparameter erfolgten unter Berücksichtigung der Spaltungsrate zu Anilin.
- 11 Thermische Äquilibrierungsversuche der Aniline 2 (310 bis 360°), die via abnormale Amino-Claisen-Umlagerung verlaufen könnten (vgl. [1]), scheiterten bisher an der Polymerisierung von 2. Für die entsprechenden Phenole wurden bei 200° ΔG -Werte von -1,0 kcal/mol gefunden [1].
- 12 Kürzlich wurde die Umlagerung von N-Methyl-N-(α -methylallyl)- zu 2-(But-2'-enyl)-N-methyl-anilin in siedender äthanolischer Salzsäure beschrieben. Die Stereochemie des Produktes wurde nicht angegeben: G. de Saqui-Sannes, M. Rivière und A. Lattes: *Tetrahedron Letters* 1974, 2073.
- 13 M. Schmid, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56, 105 (1973).
- 14 Abgeschätzt unter Berücksichtigung der Aktivierungsparameter der Umlagerungen 1a $\rightarrow$ (E)/(Z)-2a sowie der thermischen Umlagerung von α -Methylallyl-phenyläther in Di-phenyläther [15].
- 15 H. L. Goering und R. R. Jacobson: *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 3282 (1958).
- 16 Vgl. hierzu auch die etwa gleich grossen inversen sekundären Isotopeneffekte der thermischen und säurekatalysierten Umlagerung von N-(α,α -Dimethylallyl)-anilin [5].
- 17 Aus dem Hammond-Prinzip ergibt sich die gleiche Schlussfolgerung. Es ist zu berücksichtigen, dass die O,C-Bindung etwa 0,05 Å kürzer ist als die N,C-Bindung.
- 18 Bezüglich ladungsakzelerierter Claisen-Umlagerungen siehe: J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid und R. Barner: *Helv. Chim. Acta* 56, 14 (1973); U. Svanholm und V. D. Parker: *J. Chem. Soc. Perkin II* 1974, 169; U. Widmer, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56, 2644 (1973).

Ligand Dependent Regiospecificity in the Palladium Catalysed Hydrocarboxylation Reaction of Olefinic Substrates*

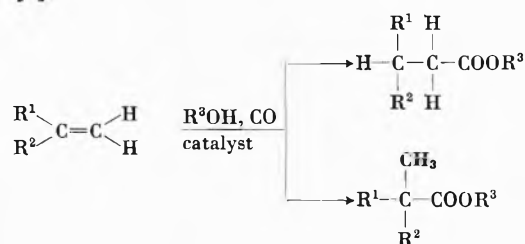
G. Consiglio** and M. Marchetti

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETHZ

Summary

Good to fair regiospecificity can be achieved by selecting the phosphinic ligand for the palladium catalysed synthesis of esters from olefinic hydrocarbons.

In the hydrocarboxylation reaction of olefins (Scheme) using palladium-phosphines-complexes as catalysts precursors, the formation of branched esters prevails [1].



R¹ = Alkyl or aryl group

R², R³ = H or alkyl group

The straight chain isomer can be made to predominate under certain reaction conditions, but a considerable amount of the branched chain isomer would still be produced [2].

* Received November 18, 1975

** Dr. G. Consiglio, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETHZ, Universitätsstrasse 6, CH-8006 Zürich

The recent communication [3] that Pd(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)Cl₂ (1) effects hydrocarboxylation of styrene in ethanol to give mainly ethyl 3-phenylpropionate prompts us to report some results we obtained some time ago [4].

As already reported, the complex (DIOP)PdCl₂ (2) [DIOP = 2,2-dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphinomethyl)-1,3-dioxolane] is a very active catalyst for hydrocarboxylation of olefins [5]. The selectivity of the reaction using the above complex as the catalyst precursor is very good; only small amounts (generally less than 5%) of the saturated ether (identified by GC-MS-spectrometry on the reaction mixture), which derives from addition of the alcohol used as hydrogen donor to the olefinic substrate, are simultaneously formed. The catalytic activity of (2) is comparable to that of the better known (PPh₃)₂PdCl₂ (3) [1]. In the Table the ratio of straight chain (or less branched) to branched isomer for some substrates with the above catalyst precursors or with other palladium dichloride phosphine complexes are compared.

For aromatic olefins the regiospecificity of the two catalytic systems (2) and (3) is opposite. Both for styrene and for α-methylstyrene in the presence of (3) formation of the branched isomer takes place practically exclusively. Using (2), only the straight chain isomer in the case of α-methylstyrene is formed,

Table: Hydrocarboxylation of Some Olefinic Substrates by Different Palladium-Phosphine Complexes^a

Substrate	Catalytic complex	Hydrogen Donor and solvent	Carbon monoxide pressure, at	Isomeric Ratio straight branched chain
Styrene	(PPh ₃) ₂ PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH-Benzene	390	~ 0/100
Styrene	(PPh ₂ Am) ₂ PdCl ₂ ^b	C ₂ H ₅ OH-Benzene	390	~ 0/100
Styrene	(DIOP)PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH-Benzene	390	40/60
Styrene	2 DIOP + 1 PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH-Benzene	390	54/46
Styrene	2 DIOP + 1 PdCl ₂	CH ₃ OH	460	80/20
α-Methylstyrene	(PPh ₃) ₂ PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH-Benzene	390	2/98
α-Methylstyrene	(PPh ₂ Am) ₂ PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH-Benzene	380	3/97
α-Methylstyrene	PdCl ₂ + 2 PPh ₂ (Neomenthyl)	C ₂ H ₅ OH-Benzene	400	1/99
α-Methylstyrene	(DIOP)PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH-Benzene	390	96/4
α-Methylstyrene	2 DIOP + 1 PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH-Benzene	390	99/1
Propylene	(PPh ₃) ₂ PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH	700	30/60 ^c
Propylene	2 DIOP + 1 PdCl ₂	CH ₃ OH	720	64/36
1-Butene	(PPh ₃) ₂ PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH	460	44/56
1-Butene	2 DIOP + 1 PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH	450	25/75
1-Dodecene	(PPh ₃) ₂ PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH	410	49/51
1-Dodecene	2 DIOP + 1 PdCl ₂	C ₂ H ₅ OH	380	67/33
1-Dodecene	(DPB)PdCl ₂ ^d	C ₂ H ₅ OH	390	67/33

^a Reaction temperature 100°C unless otherwise indicated

^c As reported in reference 1 (t = 90°C)

^b Am = 2-methylbutyl

^d DPB = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane

whereas for styrene a great prevalence of ethyl 3-phenylpropanoate can be achieved. Complexes of PdCl_2 with diphenylmonoalkylphosphines with different steric requirements behave as (3), yielding the branched isomer exclusively.

The use of different hydrogen donors such as water, secondary or tertiary alcohols or of solvents of different polarity does not influence the regiospecificity of (2) for α -methylstyrene as starting material. Also varying the pressure between 50 and 700 at has no influence on the hydrocarboxylation of α -methylstyrene with (2), concerning the isomeric composition of the products. On the contrary, an excess of ligand seems to favour slightly the formation of the straight chain ester; α -ethylstyrene gives results comparable with those of α -methylstyrene.

Concerning aliphatic olefins, the regiospecificity trend of the catalytic systems examined is the same, although the differences of the isomeric composition are less pronounced. In the case of propylene, the reported [2] prevalence (2:1) of the branched isomer using (3) is reversed using (2) as catalyst. For 1-butene we got more straight chain isomer using (2) than with (3), but the difference between the two catalytic system is not impressive.

Using 1-dodecene as substrate prevalent formation of the straight chain isomer was achieved with (2); practically equal quantities of the two isomers were obtained with (3); (1) behaves as (2), but at a slower reaction rate.

Two main differences can be recognised in the hydrocarboxylation reaction of olefinic substrates using (1) or (2) or (3) as the catalyst precursor. The first two systems always give prevalence of linear isomer; furthermore, with substrates in which isomerisation is possible, formation of more than two isomeric esters takes place.

As a matter of fact, in the hydrocarboxylation of 1-dodecene with (3) practically only two isomers are formed, whereas with (1) or (2) at least five isomeric esters could be identified by coupled gas chromatography-mass spectroscopy.

Furthermore, cis-butene gives only one ester with (3) [1], while in the presence of (2), about 30% of the ethyl n.pentanoate is formed. As with cobalt catalyst [6] in the hydroformylation reaction, using (2) as catalyst for hydrocarboxylation, the formation of isomeric esters does not necessarily imply formation of isomerised substrate [7].

The fact that similar isomeric compositions have been achieved using palladium complexes with triphenylphosphine or with diphenyl monoalkylphosphines seems to suggest that the basicity of the phosphine used as ligand is of minor importance in determining the isomeric composition of the esters.

As a working hypothesis we suggest that, as in the case of the rhodium catalysed hydroformylation [8], the product's isomeric composition is determined, at least in part, by the different energies of the conformers arising by rotation of the olefin around the metal-olefin-bond [9] in the π -complex, which is believed to be the first reaction intermediate [1,2,10] in the olefin hydroesterification.

We wish to thank Prof. P. Pino for helpful discussions of the results.

Literature

- 1 K. Bittler, N.v. Kutepow, D. Neubauer and H. Reis: *Angew. Chem.* 80, 352 (1968).
- 2 D. M. Fenton: *J. Org. Chem.* 38, 3192 (1973).
- 3 Y. Sugi, K. Bando and S. Shin: *Chem. Ind. (London)* 1975, 397.
- 4 P. Pino, C. Botteghi and G. Consiglio: patent pending (1973).
- 5 C. Botteghi, G. Consiglio and P. Pino: *Chimia* 27, 477 (1973).
- 6 F. Piacenti, M. Bianchi and P. Frediani: *Adv. Chem. Ser.* 132, 285 (1974);
A. Stefani, G. Consiglio, C. Botteghi and P. Pino: in preparation.
- 7 G. Consiglio: *Helv. Chim. Acta*, in press.
- 8 P. Pino, G. Consiglio, C. Botteghi and C. Salomon: *Adv. Chem. Ser.* 132, 295 (1974).
- 9 J. Ashley-Smith, Z. Douek, B. F. J. Johnson and J. Lewis: *J. Chem. Soc. (A)* 1974, 128.
- 10 J. Tsuji: *Accounts Chem. Res.* 2, 96 (1969).

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Fribourg

Prof. Dr. E. Havinga, Gorlaeus Laboratoria der Rijksuniversiteit te Leiden, Leiden, Holland

Photochemistry of Trienes—Novel Irradiation Products in the Vitamin-D Field*

Fifteen years ago a rationalisation was offered for the course and the specificity of the then established thermal and photoinduced reactions of dienes and trienes in the vitamin D field [1,2,3]. This rationalisation was based on three factors:

- 1) influence of non bonded interactions,
- 2) influence of orbital symmetry,
- 3) relation between conformational equilibria and photoproduct composition.

Whereas factor 1) had been recognized and used a long time ago and factor 2) now also is a familiar concept, factor 3) remained relatively little studied. It has proven very useful as a working hypothesis in the recent studies dealt with in this lecture, even though direct experimental proof is difficult and remains a subject of further investigation.

Principle 3) implies that the different species formed upon $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation of the various conformers of dienes and trienes do not interconvert during their excited state lifetime. Paraphrasing one may state that the ground state conformational equilibrium is

* Vortrag, gehalten in Basel, Fribourg und Lausanne, November 1975

frozen by the electronic excitation and that it is reflected in the photoproduct composition.

A very simple example is given by the behaviour of hexa-1,3Z,5-triene for which the UV absorption ($\epsilon_{\max} \sim 40000$) indicates predominance of the tZt conformer. The only photoproduct formed in substantial quantity is found to be the E-isomer indeed. If now by incorporation of alkyl substituents at the 2 and 5 positions the cZc conformation is favoured ($\epsilon \sim 10000$), the photochemical cyclohexadiene (1,3) formation proceeds smoothly along with $Z \rightleftharpoons E$ isomerisation, formation of vinyl cyclobutenes and of a curious methyldiene cyclopropane derivative. If finally one makes the cZt form the predominant one (2-alkyl hexa-1,3Z,5-trienes, $\epsilon \sim 20000$) then again the major photoproducts correspond to expectation based on the third factor: bicyclo [3.1.0] hexenes ($2\pi + 4\pi$ addition), vinylallenes (1,5 H shift) and vinylcyclobutenes (ringclosure of butadiene moiety) [4].

An extension of this line of investigation to the photochemical behaviour of E-hexatrienes, taking 2-methyl-hexa-1,3E,5-triene as an example, disclosed that these compounds do not restrict their photochemical transformations to the $E \rightarrow Z$ isomerisation. If a cEt form is present in the groundstate conformational equilibrium, a photoinduced direct formation of a cyclobutene derivative may occur as could be recently established in the case of 2-methylhexa-1,3E,5-triene [5].

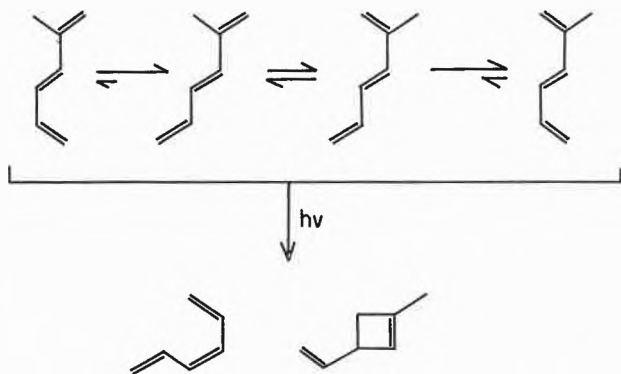
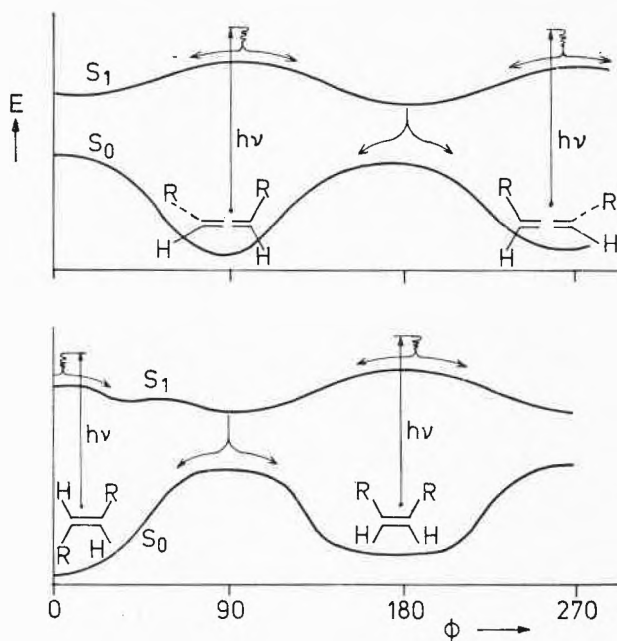


Fig. 1: Primary photoproducts of E-2-methylhexa-1,3,5-triene

Parallel to these theoretical considerations and the experimental studies on simple hexatrienes, investigations were continued in the vitamin D field on the so called overirradiation products. These "suprasterols" and "toxisterols" are formed by (long term) irradiation of pro- and previtamins D and remain as products after the well known isomers ergosterol, lumisterol, previtamin D, tachysterol, vitamin D (at 20 to 80°C) have disappeared.

Evidently the photoformation of the toxisterols and suprasterols—even though it may be slow—is essentially irreversible. The properties of the six suprasterols that are formed by irradiation of vitamin D itself, have been dealt with rather extensively at an earlier occasion [4]. Their structures (bicyclo [3.1.0] hexenes, vinylallenes, vinylcyclobutenes) conform nicely to expectation based on the preferred groundstate conformation of vitamin-D ($\epsilon_{\max} \sim 19000$). It may be added here that the two allenes were found to interconvert upon absorption of UV light (~ 230 nm). This behaviour supplements in a gratifying way the well known photochemical $Z \rightleftharpoons E$ isomerisation of alkenes [6]. The various toxisterols could be isolated by careful chromatography on silica from mixtures obtained by long term irradiation of 7-dehydrocholesterol in ether or alcohol [7, 8]. Irradiations were carried out at sufficiently low temperature to avoid formation of vitamin D, and in dilute solution to prevent conversion of the 7-dehydrocholesterol into bisteroids. Evidently the toxisterols originate from tachysterol and previtamin D.



Possible scheme for photoisomerisation of Z/E ethylenes and R/S allenes

Fig. 2: Possible scheme for photoisomerisation of Z/E ethylenes and R/S allenes

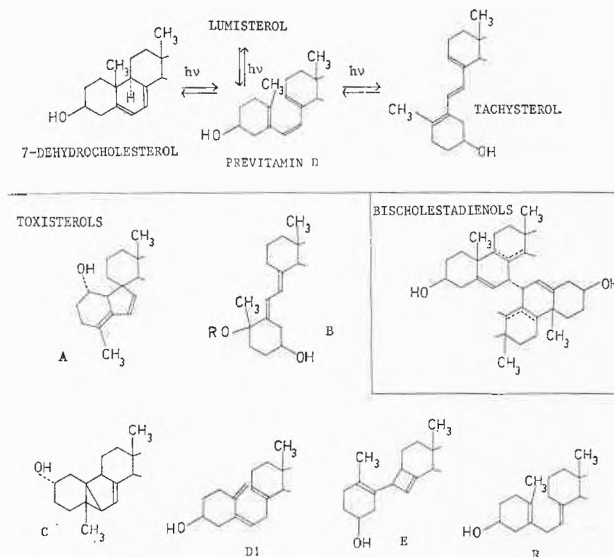


Fig. 3: Structures of toxisterols

Fig.3 presents the structures of the toxisterols as these have recently been established.

As could be anticipated from the formation of a vinyl cyclobutene by irradiation of 2-methylhexa-1,3E,5-triene, a cyclobutene derivative, named toxisterol E, was found in the irradiation mixtures in ether. That this compound (no. 1 of Fig. 4; NMR) is formed by photocyclisation of tachysterol indeed is proven by its smooth thermal (!) conversion into previtamin D (Fig. 4). Toxisterol E could not be traced upon irradiations in alcohol. In this medium substantial amounts of toxisterols B are formed. These compounds are largely responsible for the strong absorption at ~ 250 nm, reported in early publications to be characteristic

of toxisterol formation. That they are alcohol adducts [3] indeed follows from MS, NMR and UV. Probably their formation starts by protonation of $\pi \rightarrow \pi^*$ excited tachysterol (or pre-D) at C-9, followed by nucleophilic addition of the alcohol residue at C-10. Three of the four expected isomers could be isolated and their configurations assigned. The fourth isomer seems to be very unstable, due to rapid elimination of alcohol yielding a triene. One may assume that the reduction product (toxisterol R) is formed in an analogous way by photo-induced ($H^+ H^-$) addition at C₉ and C₆.

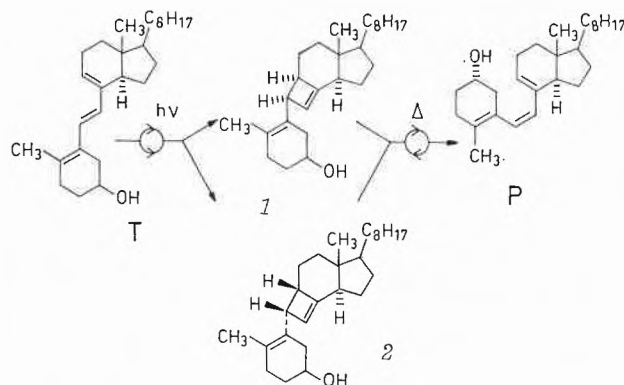


Fig. 4: Toxisterol E. Photoinduced formation from tachysterol and thermal isomerisation to previtamin D

The other toxisterols for the greater part originate from reactions starting with excited previtamin D. Here we may presume the interesting situation of a molecule that in the ground state exists as one conformer strongly librating about the 5,6 single bond, but that upon $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation transforms into either of two excited forms, a curled and a semi curled one (Fig. 5).

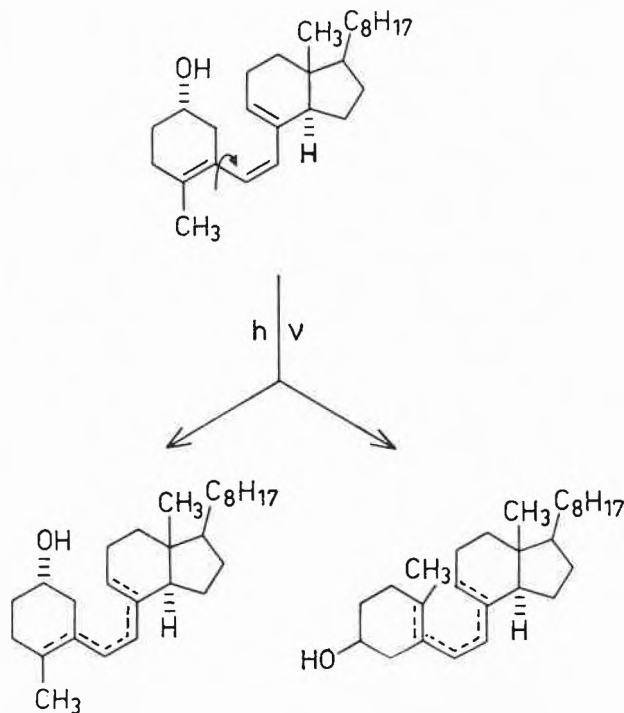


Fig. 5: Conformational relationships of previtamin D in the ground-state and in the excited state

One of the toxisterols isolated, a deconjugated triene christened toxisterol D, could well be the product of an antarafacial 1,5 H shift occurring in the curled pre-D* (or tachysterol*) and forming the counterpart to the smooth 1,7 H shift shown by previtamin D in the groundstate. Of course the classical cyclohexadiene derivative 7-dehydrocholesterol and lumisterol are also formed via this curled excited species.

Toxisterols A, the other products that besides toxisterols B display UV absorption at ~ 250 nm, may derive from the other (half curled) form of excited previtamin D. The configurations of the three isomeric spiro-compounds isolated (A₁, A₂ and A₃) were deduced from chemical evidence, PMR and ¹³C NMR [7, 8, 9] and definitely confirmed for toxisterol A by X-ray analysis [9]. Of all toxisterols the one formed in largest amount (C₁) is a bicyclo [3.1.0] hexene derivative (Fig. 3). Its stereochemistry and that of its isomer C₂ is highly interesting since the substitution pattern at the chiral centra created by the $2\pi + 4\pi$ addition allows to decide whether or not the reaction obeys the orbital symmetry requirements for a concerted process. To be certain on this point an X-ray analysis of toxisterol C was made [8, 10]. The result (Fig. 6) proved that we have to do (formally) with a $2\pi_a + 4\pi_a$ process. This makes it likely that the bicyclohexene formation occurs in two steps and that the best description is the one proposed by W.G. Dauben C.S. [11].

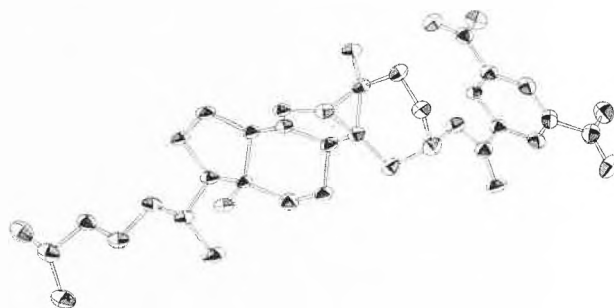


Fig. 6: ORTEP projection of toxisterol C₁-dinitrobenzoate

On the basis of the results obtained the following route is tentatively proposed to rationalize in a simple way the formation of toxisterols C and toxisterols A (Fig. 7). This description also explains the formation of a methylenecyclopropane derivative upon irradiation of 2,5-dimethyl hexa-1,3Z,5-triene mentioned earlier.

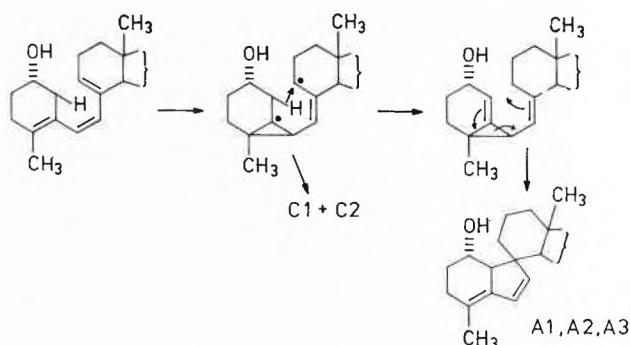


Fig. 7: Formation of toxisterols A and C

Although a few minor (unstable) components (bicyclobutanes?) are still present in the irradiation mixtures it seems that with the identification of the six suprasterols and of the major toxisterols the scheme of thermal and photochemical conversions and products in the vitamin D field is essentially complete. Impressive is the wealth of reactions shown by trienes (and most probably also by other polyenes) upon excitation by UV light. The principle of using conformational analysis in the groundstate to predict photoproduct composition has proven a valuable working hypothesis in the investigations reported in this lecture. Whether the basic idea conforms to reality is an intriguing subject of research for the future. The same is true for the transposition of the obtained results and insight to related fields and for the application of the novel photoreactions to synthetic purposes.

References

- 1 *E. Havinga and J. L. M. A. Schlatmann*: Tetrahedron 16, 146 (1961).
- 2 *E. Havinga*, Chimia 16, 145 (1962).
- 3 *G. M. Sanders, J. Pot and E. Havinga*: Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 27, 131 (1969).
- 4 *E. Havinga*: Experientia 29, 1181 (1973) and references; *P. J. Vroegop, J. Lugtenburg and E. Havinga*: Tetrahedron 29, 1393 (1973); *S. A. Bakker, J. Lugtenburg and E. Havinga*: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 1459 (1972).
- 5 *J. M. G. Bonfrère, H. J. C. Jacobs and E. Havinga*: Tetrahedron Letters 1975, 3741.
- 6 *J. A. van Koeveeringe and J. Lugtenburg*: to be published.
- 7 *F. Boomsma, H. J. C. Jacobs, E. Havinga and A. van der Gen*: Tetrahedron Letters 1975, 427.
- 8 *F. Boomsma*: Thesis, Leiden 1975.
- 9 *A. G. M. Barret, D. H. R. Barton, M. H. Pendlebury, L. Phillips, R. A. Russell, D. A. Widowson, C. H. Carlisle and P. F. Findley*: J. Chem. Soc. (Chem. Commun.) 1975, 101.
- 10 *A. J. de Kok, F. Boomsma and C. Romers*: to be published, Acta Crystallogr.
- 11 *W. G. Dauben, M. S. Kellog, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer and P. H. Wendenschuh*: Pure & Appl. Chem. 33, 197 (1973).

Abfüll- und Dosiermaschine TARAMATIC 110



Nettogewicht:	ca. 450 kg
Aussenmasse:	Bodenfläche 122 × 82 cm, Gesamthöhe 256 cm Tischhöhe 86 cm
Mögliche Dosenhöhe:	15,5 cm (Normaltype), Doseninhalt 500–2500 Gramm
Inhalt des Trichters:	147 Liter
Elektr. Teil: eingebaut:	220 Volt 1fasig vollschutzisoliert geführt und reduziert auf 24 Volt Steuerspannung Repetier-Kontrollampe
Luftverbrauch:	ca. 12 m ³ bei 6–8 Atü pro Stunde, was für das Abfüllen von 900 1-kg- Dosen hinreicht
Pressluftzufuhr:	Rohr oder Schlauch 3/8" $\varnothing$ für 12 Atü
Antrieb:	Mit Pressluft steuerbar vollauto- matisch oder Einzelschuss mit Pedal
Füllgeschwindigkeit:	4–6 Sekunden pro 1-kg-Dose je nach Viscosität
Umstellung auf andere Farbe:	10–15 Minuten (Wechsel-Aggregat)

Die personalsparende Maschine in Ihrem Betrieb

LIQUIDOMATIC AG

8803 Rüschlikon
Albisweg 5

Tel. 01 724 18 32

Praxis, Technik

L'industrie nouvelle des protéines cultivées sur des hydrocarbures

R. Vielvoye *

On peut ne pas s'accorder sur les estimations diverses de la population mondiale d'ici la fin du XX^e siècle, mais personne ne doute que si l'on se base sur la situation actuelle, il sera impossible de nourrir toutes ces bouches nouvelles, estimées à cinq ou six milliards.

L'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO), a lancé un sérieux avertissement: si la production agricole et alimentaire ne fait que maintenir le niveau de croissance des dix dernières années, il y aura une famine mondiale grave.

Les remèdes

Selon la FAO, «seule une très importante augmentation du rythme de croissance dans tous les domaines de la production agricole et alimentaire» pourra prévenir cette catastrophe générale. Elle ajoute qu'il faudra surtout veiller à l'amélioration de l'élevage. Elle estime que dans les pays en voie de développement seuls, il faut s'attendre à une augmentation de 4,4% de la demande d'aliments pour animaux d'ici la fin des années quatre-vingt.

La croissance de la production animale exigera des efforts multiples, en particulier pour améliorer la qualité du cheptel et rendre accessibles en grandes quantités les céréales et les éléments riches en protéines. La FAO pense donc qu'il faut donner une nouvelle priorité à la recherche de sources de protéines artificielles utilisables pour l'alimentation du bétail.

Une solution à long terme

On ne se fait pas d'illusions sur les difficultés qui l'attendent. Un procédé BP de culture des protéines sur des hydrocarbures n'est pas une solution miracle immédiate aux problèmes alimentaires du monde.

La mise au point de la production d'une protéine unicellulaire est nécessairement lente et c'est tout à fait normal. Dans presque tous les domaines, il s'écoule généralement vingt ou trente ans entre le moment de la découverte fondamentale et son exploitation sur une grande échelle industrielle.

Cette période est nécessaire pour les expériences de recherche fondamentale, la mise au point des produits, la conception et la maîtrise des procédés industriels de fabrication eux-mêmes. Dans le même temps il faut soumettre les produits nouveaux à une longue série d'analyse.

* Roger Vielvoye, spécialiste des problèmes de l'énergie au Times, de Londres

Un long chemin

Par exemple, dans le cas des protéines unicellulaires cultivées sur alcanes, base du procédé BP, il a fallu dix ans d'analyses et d'expériences pour prouver la valeur nutritive et la totale sécurité de ces levures.

Il faut compter ensuite avec un délai encore plus long pour obtenir le financement et la construction d'usines de production massive et surtout pour former les spécialistes qui les feront fonctionner. L'étape essentielle de la formation de ces techniciens est un obstacle certain à l'implantation rapide d'usines de fabrication. Si l'on se réfère à la propre échelle de temps des recherches de la BP, la fabrication des protéines non végétales n'en est pas encore au stade de la réalisation. Comme pour beaucoup d'autres grandes découvertes dans le monde, on s'est aperçu presque par hasard que les protéines pouvaient se développer sur des hydrocarbures. Pendant les années soixante, une équipe de recherche de la filiale française de la BP considérait les moyens d'améliorer la qualité du gas-oil en faisant absorber par des micro-organismes la quantité indésirable de paraffine.

Des usines pilotes

Cette équipe s'aperçut bientôt que de grandes quantités de levures naturelles résultaient de cette opération. Des recherches plus poussées sur cette découverte furent alors effectuées.

Une usine pilote fut construite à Lavéra, dans le sud de la France, où l'on utilisa le procédé de base spécial. Cela consista à cultiver les levures sur des hydrocarbures paraffiniques (n-alcanes). L'usine de Lavéra avait pour tâche principale de perfectionner la construction du matériel chargé de produire les levures (des protéines presque pures) en grande quantité.

Presque au même moment, la BP a créé une seconde unité de recherche et une autre usine pilote tout près de sa raffinerie géante de Grangemouth, en Ecosse. Ici, la BP envisageait de faire franchir à son procédé une étape nouvelle.

L'avenir

Les hommes de science essayaient de vérifier l'hypothèse selon laquelle le procédé pourrait être simplifié, du point de vue de la production massive, si les alcanes étaient retirés du gas-oil avant que les levures ne se développent. L'idée était juste et cette méthode plus rationnelle sera probablement adoptée par la BP pour

la plupart de ses autres installations de production de protéines.

La supériorité incontestable de la BP se révèle dans l'extrême complexité de son programme d'analyse de toxicité des protéines. La protéine de la BP, connue sous la marque Toprina, a été soumise pendant huit ans à des évaluations rigoureuses pour savoir si on peut l'inclure sans danger aux aliments pour animaux: dix pays l'utilisent aujourd'hui en toute confiance.

C'est cette confiance, justement, dans la sûreté du procédé qui a permis à la BP de s'allier à l'ANIC, une filiale de l'ENI, société d'état italienne de l'énergie, pour construire la première grande usine commerciale de protéines à Sarroch en Sardaigne. Cette usine sera en mesure de produire près de cent mille tonnes de protéines par an en utilisant le procédé mis au point à Grangemouth.

La construction de ce complexe est presque achevée et les partenaires BP et ANIC espèrent qu'il entrera en service d'ici la fin de l'année. La BP a également dressé des plans et soumis les premières demandes aux autorités locales de l'urbanisme pour implanter une usine de même importance auprès de sa raffinerie de Grangemouth.

A qui vendre des protéines?

Pour l'instant les pays producteurs de pétrole semblent les plus susceptibles de s'intéresser au procédé de la BP. L'extraction des protéines exige non seulement l'apport d'une technologie de base, mais de gros capitaux pour la construction d'une usine et l'approvisionnement régulier en pétrole pour le milieu du culture. Une installation de ce genre coûte £40 millions et les membres de l'Organisation des pays exportateurs de pétrole (OPEC) pourraient facilement en construire un certain nombre sans même entamer leur surplus de pétrodollars.

Le premier de ces pays ayant conclu un accord avec la BP dans ce domaine a été le Vénézuéla. Les réserves pétrolières du Vénézuéla sont plus limitées que celles d'autres grands pays producteurs; le gouvernement veut absolument faire fructifier ce capital incertain en

réduisant les exportations de pétrole brut et en commercialisant plutôt les produits dérivés du pétrole qui auront acquis une valeur supplémentaire sur le marché par leur traitement au Vénézuéla même.

La BP s'est assuré 20% des parts dans le projet vénézuélien et touchera aussi des redevances sur les licences accordées. Le gouvernement vénézuélien détiendra 60% des parts et les intérêts privés du pays se partageront les 20% restants.

Le gaz naturel et ses applications

La BP n'est pas la seule société britannique engagée dans l'exploitation des protéines cultivées sur des hydrocarbures. Le groupe Royal Dutch Shell finance un programme de £10 millions destiné à perfectionner son procédé de culture des protéines à partir du gaz naturel, mais il admet qu'il faudra attendre encore quelques années avant que ses protéines soient mises sur le marché.

Par ailleurs, Imperial Chemical Industries (ICI) a mis au point une méthode de culture des protéines à partir des microbes pathogènes du gaz et on attend l'approbation du conseil d'administration pour construire une usine commerciale d'une capacité de 100 000 tonnes par an, dans la région de Teeside, dans le nord de l'Angleterre.

Le procédé d'ICI présente d'énormes avantages pour les pays producteurs: en effet l'un des plus grands gaspillages de notre époque est celui qui consiste à brûler le gaz naturel découvert en association avec du pétrole, pour la simple raison qu'on ne peut pas le transporter vers un marché de consommation assez proche. Faire servir ce gaz à la production de protéines apporte donc une solution satisfaisante et l'Iran considère très sérieusement les possibilités de réalisation d'un tel projet.

A part la Grande-Bretagne, c'est le Japon qui a construit les usines les plus importantes de protéines non végétales; des recherches et des projets d'application se poursuivent de façon satisfaisante aux Etats-Unis et en Union Soviétique; de leur côté, la Tchécoslovaquie et la Roumanie ont mis en chantier des usines de dimensions plus modestes.

Supermikrobe gegen die Ölpest

Eine im Laboratorium gezüchtete, Kohlenwasserstoffe verdauende «Supermikrobe» dürfte es in absehbarer Zeit möglich machen, die durch ausgelaufenes Rohöl verursachte Ölpest auf Flüssen, Seen und offenen Meeresgewässern wirkungsvoll zu bekämpfen. In den Laboratorien der amerikanischen General Electric gelang es, die genetischen Informationsträger vier einzelner Mikrobenstämme zu einem neuen Organismus zu vereinen, der Rohöle verdauen kann und sie dabei in Nährstoffe für die Wasserfauna umwandelt.

Bei den betreffenden Forschungsarbeiten wurde von Mikrobenstämmen ausgegangen, deren Fähigkeit, einzelne der zahlreichen im Rohöl vorhandenen Kohlenwasserstoffe verdauen zu können, bekannt war. Versuche, verschiedene dieser Mikrobenstämme gleichzeitig auf Ölfächen anzusetzen, schlugen darum fehl, weil sich die im Konkurrenzkampf um denselben Nährstoff befindlichen Mikroorganismen gegenseitig in ihrem Wachstum hinderten. Frühere Forschungsarbeiten hatten gezeigt, dass gewisse Mikrobenstämme neben den

Chromosomen einen weiteren, ringförmigen Genträger aus Desoxyribonukleinsäure (DNS), ein sogenanntes Plasmid, aufweisen. Diese Plasmide hatten sich als die genetischen Kodierungsträger der verdauungsfördernden Enzyme herausgestellt, welche es einzelnen Mikroben ermöglichen, Kohlenwasserstoffe als Nahrung aufzunehmen. Unter optimierten Laborbedingungen, die, allerdings sehr selten, auch in der Natur auftreten können, gelang es nun, die Plasmide von vier verschiedenen Mikroben durch einzelne «Konjugationsschritte» zu einem neuen Organismus zu vereinen. Die neugeschaffene «Supermikrobe» neigte vorerst zur Dekomposition und war zudem nicht fortpflanzungsfähig. Eine dem Zuchtprozess nachgeschaltete Bestrahlung mit ultraviolettem Licht bewirkte jedoch das endgültige Verketteten des genetischen Materiales zum neuen, fortpflanzungsfähigen Mikroorganismus. Durch ausgedehnte Laborversuche wird nun im gegenwärtigen Zeitpunkt abgeklärt, ob das Freisetzen der Mikrobe ohne nachteilige Auswirkungen auf das bestehende Öko-

system bleiben wird. Für den späteren praktischen Einsatz ist es vorgesehen, die Mikrobe in einer pulverförmigen Trägersubstanz auf abzubauen Öflächen zu streuen. Der bisher gezüchtete Mikrobenstamm ist dann in der Lage, kurzfristig rund 60 % der vorhandenen Kohlenwasserstoffe zu verdauen; der verbleibende Rest wird durch die Trägersubstanz zu nicht dislozierenden, grösseren Tropfen gebunden, welche mit mechanischen Hilfsmitteln leicht abzutragen sind. Die genetische Kodierung eines weiteren, sich derzeit in Entwicklung befindlichen Mikrobenstammes könnte es zu einem späteren Zeitpunkt ermöglichen, auch die restlichen 40 % der im Rohöl vorhandenen Kohlenwasserstoffe durch gezüchtete Mikroorganismen abzubauen zu lassen. Gleichzeitig zielen die Forschungsarbeiten darauf ab, die ölfressenden Organismen so zu konzipieren, dass ihre Verdauungsrückstände als proteinreiche Zusatznahrung für Tiere und sogar für Menschen genutzt werden können. SVAE

Chemie will Kohleveredlung weiterentwickeln

Langfristig muss es eine Rohstoff-Alternative zum Erdöl geben

Für die chemische Industrie ist die Kohle als Rohstoff langfristig die nächstliegende Alternative zum Erdöl. Deshalb sollten rechtzeitig, von den bekannten Technologien ausgehend, Verfahren zur Vergasung bzw. Verflüssigung von Kohle entwickelt werden, die ihre wirtschaftliche Nutzung als Chemierohstoff ermöglichen. Das ist die Quintessenz einer Studie, die der Arbeitskreis Kohleveredlung in der Fachvereinigung Organische Chemie des Verbandes der Chemischen Industrie soeben dem westdeutschen Bundesminister für Forschung und Technologie, Hans Matthöfer, vorgelegt hat. Die Studie des Chemieverbandes nennt für die Weiterentwicklung der Kohlechemie folgende Schwerpunkte: die Vergasung von Braun- oder Steinkohle, auch unter Einsatz von Kernwärme, zu Synthesegas (Kohlenmonoxid/Wasserstoff), Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Methan; die Weiterverarbeitung von Synthesegas zu Ammoniak, Methanol, Olefinen, Naphthasubstituten und Paraffinen; die Hydrierung und hydrierende Extraktion von Steinkohle, bevorzugt zu Aromaten, die Schwelung von Braun- oder Steinkohle mit Anfall von aromatischen Verbindungen wie Phenole, Kresole, u. a. und schliesslich die Erzeugung von Acetylen auf Kohlebasis.

Erdöl: Rohstoff und Energieträger

Die chemische Industrie der Bundesrepublik hat in den fünfziger Jahren den Schritt von der Kohle- zur Petro-

chemie getan. Heute sind etwa 95 % der deutschen organischen Chemieproduktion unmittelbar von der Bereitstellung der entsprechenden petrochemischen Rohstoffe abhängig. Das gilt für Massenprodukte wie Kunststoffe, Chemiefasern und Düngemittel ebenso wie für hochveredelte Spezialitäten, z. B. Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel oder Lacke und Farben. Die wichtigsten auf Basis Erdöl gewonnenen Produkte sind Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Aromaten (Benzol, Xylol, Toluol), Olefine (Äthylen, Propylen, Butylene usw.), Acetylen, Ammoniak und Methanol. Sie liegen den grosstechnischen Synthesen der organischen und anorganischen Chemie zugrunde.

Erdöl ist aber nicht nur als Rohstoff für die chemische Industrie kurz- und mittelfristig unersetzlich. Es bildet zugleich ihre derzeit wichtigste Energiequelle für die Erzeugung von Strom und Prozesswärme.

Problematische Abhängigkeit

Die Erdölkrise hat deutlich gemacht, wie fatal diese Abhängigkeit sich auswirken kann. Die zeitweise Verknappung der Erdöllieferungen kann eine ganze Volkswirtschaft lähmen. Auch Preiserhöhungen können tiefgreifende Wirkungen und Veränderungen auslösen. Aus der verbreiteten Verwendung von Chemieprodukten auf den verschiedensten Gebieten, die kaum noch rückgängig gemacht werden kann, ist der chemischen Industrie eine Versorgungspflicht erwachsen, die sie ernst zu nehmen hat. Man braucht dabei nur an die Erhaltung von Leben und Gesundheit durch Pharmazeutika und die Sicherung der Ernährung durch Düngemittel und Pflanzenschutzmittel zu denken.

Die Technik der Kohleveredlung muss rechtzeitig so weit fortentwickelt werden, dass Kohle neben dem Erdöl wieder als wettbewerbsfähiger Rohstoff eingesetzt werden kann. Die Voraussetzungen dafür sind in zweifacher Hinsicht günstig: Die Bundesrepublik verfügt über beträchtliche Kohlereserven, und die Technik der Kohlechemie wurde vor allem in Deutschland entwickelt. Aus dieser Zeit stehen noch bedeutende Kenntnisse und Erfahrungen zur Verfügung. Das vorhandene Know-how muss jedoch weiter entwickelt und den heutigen technischen Möglichkeiten und wirtschaftlichen Erfordernissen angepasst werden. Das gilt besonders im Blick auf die heute erforderliche Grösse der Anlagen, auf den veränderten Bedarf bei den chemischen Grundstoffen und auf die Verwendbarkeit unterschiedlicher Kohlequalitäten.

Die chemische Industrie kann diese sehr kostspieligen Entwicklungsarbeiten nicht allein finanzieren. Die gesamtwirtschaftliche Bedeutung lässt es jedoch gerechtfertigt erscheinen, solche Projekte mit staatlichen Mitteln zu fördern. Die chemische Industrie begrüsst es, dass die Bundesregierung Kohlevergasung und Kohle- verflüssigung in ihren Energieforschungsprogrammen besonders hervorgehoben hat.

C. N.

NEWAMATIC

**HOCHLEISTUNGS-WASCHAUTOMATEN
IN ÜBER 40 LÄNDERN 1000-FACH BEWÄHRT**

EINSATZBEREICHE IN

- **INDUSTRIE**
- **PHARMAZEUTIK**
- **CHEMIE**
- **LABOR**
- **SPITAL**
- **CHIRURGIE**
- **STERILISATION**

Zentrale oder dezentrale
Reinigung und Desinfektion von
Laborgläsern, Tierkäfigen,
chirurgischen Instrumenten
usw. mit unerreichter
Reinigungswirkung durch
getrennte Düsen-Systeme.

Verlangen Sie Unterlagen über
unser umfangreiches Typen-
Programm.



BASIC

BASIC AG
Herrengrabenweg 48
4054 Basel
Telex 62 640
Telefon 061 - 42 17 63

Leserdienst 20

Kinematische Hochfrequenz-Verfahrenstechnik

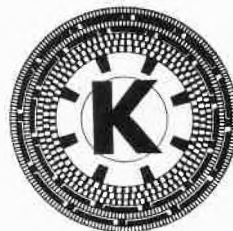
(nach Prof. P.Willems)

mit: **POLYTRON[®]**
MICROTRON[®]
REACTRON[®]

Dispergieren
Homogenisieren
Zerkleinern usw.



von 2 ml–60 t/h
bis in den Mikrobereich



aber auch:

Rühren und Kneten

mit **IKA-Turbotron[®]**
**Sigma- und Duplex-
Knetter bis 1000 Liter**

Beratung und Vertrieb durch:

KINEMATICA

GmbH 6005 Luzern
Steinhofhalde 20-22
Telefon 041 41 37 27

Leserdienst 21

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1975

Der aufmerksame CHIMIA-Leser ist über die Aktivität des Verbandes auch im abgelaufenen Jahr laufend gut informiert worden. Trotzdem ist es nützlich, nachfolgend eine Zusammenfassung über unsere Tätigkeiten und unsere Probleme zu geben.

Wintertagung 1975

Die erfreulich gut besuchte Wintertagung fand am 8. Februar 1975 im Technikum beider Basel, Muttenz, statt. Die von den Herren Dir. P. Hauenstein, Muttenz, Dir. Dr. E. Bernold, CIBA-GEIGY AG, und Prof. Dr. W. Richarz, ETHZ, gehaltenen Vorträge fanden bei den Zuhörern grosses Interesse, und die Referate wurden deshalb in der CHIMIA 29, 141 ff. (1975) publiziert. Am Nachmittag bot sich Gelegenheit, die gut ausgebauten Laboratorien der Chemischen Abteilung des Technikums zu besichtigen. Nach Abschluss der Tagung fand sich noch eine ansehnliche Schar in der neurenovierten Kirche von Muttenz ein. Unter kundiger Führung von Denkmalpfleger Dr. H. R. Heyer konnte dieses kunsthistorische «Fünf-Stern»-Bauwerk bewundert werden.

56. Generalversammlung 1975

Wie üblich wurde die 56. Generalversammlung im Rahmen der Wintertagung durchgeführt. Die statutarisch vorgeschriebenen Traktanden wurden speditiv erledigt, und abschliessend wurde auf die in den Jahren 1975/76 vorgesehenen Veranstaltungen hingewiesen [CHIMIA 29, 248 (1975)].

Herbsttagung 1975 in Basel

Diese unter dem Thema: «Die Grundlagenforschung in der pharmazeutischen Industrie» am 15. November durchgeführte Veranstaltung fand nicht nur bei unseren Mitgliedern, sondern in Fachkreisen ein aussergewöhnliches Echo. Über 250 Hörer folgten dem vom Präsidenten unserer Wissenschaftlichen Kommission, Dr. Jean Druey, bestens organisierten, auf hohem Niveau stehenden Vortragsteil.

Die Herren Prof. Dr. A. Cerletti, Dr. A. Fischli, Dr. Th. Staehelin und die Dres. PD K. Winterhalter und J. Gosteli verstanden es ausgezeichnet, die Zuhörer zu fesseln und nicht nur die Spezialisten unter uns, sondern alle Hörer mit den zur Debatte stehenden Themen vertraut zu machen.

Nach dem gemeinsamen Lunch konnte in einem 2. Teil das Institut für Immunologie und das Friedrich-Miescher-Institut besichtigt werden. Von diesen Gelegenheiten wurde reger Gebrauch gemacht, und alle Besucher waren von dem Gesehenen und Gehörten gleichermaßen beeindruckt.

Es sei an dieser Stelle nicht nur den Referenten und Organisatoren, sondern vor allem auch den Firmen SANDOZ AG, CIBA-GEIGY AG und HOFFMANN-LA ROCHE AG für die grosszügige Unterstützung der Veranstaltung der beste Dank von uns allen ausgesprochen.

Befreundete Organisationen

Die Kontakte mit den im Schweizerischen Komitee für Chemie zusammengeschlossenen Gremien wurden auch in der Berichtsperiode gepflegt. Als Vertreter des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in diesem Dachverband amtierte weiterhin Präsident und Vizepräsident. Unser Ehrenpräsident, Dr. M. Lüthi, wirkte als umsichtiger Quästor. M. Lüthi hat in CHIMIA 29, 550 (1975) ausführlich über die Tätigkeit des «Komitees» orientiert – unter «Veranstaltungen» wurde auch auf das in Vorbereitung stehende

Symposium «In der Debatte: Chemie» hingewiesen. Dieses Symposium soll mithelfen, das Image der Chemie in der breiten Öffentlichkeit zu verbessern. Dem Vorsitzenden des vorbereiteten Komitees, Dr. J. Druey ist es gelungen, ein hervorragendes Programm mit ausgezeichneten Referenten zu gestalten.

CHIMIA

Schon seit Jahren haben wir unsere Mitglieder darüber orientiert, dass sich unsere Fachzeitschrift fachlich in erfreulicher Weise entwickelt, dass wir aber mit zunehmenden wirtschaftlichen Schwierigkeiten zu kämpfen haben. In grosszügiger und verdankenswerter Weise hat bisher der Verlag Sauerländer AG die resultierenden Defizite solange übernommen, bis dies nicht mehr verantwortbar erschien. Eine Spezialkommission hat sich bemüht, eine neue Lösung zu suchen, und es scheint ihr auch gelungen zu sein, einen vielversprechenden Weg zu finden.

In einer Mitteilung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes [CHIMIA 29, 549 (1975)] wurde eingehend über die Neuregelung berichtet. Zusammengefasst sei wiederholt: Es ist gelungen, mit dem BAG Brunner Verlag Zürich – Herausgeber des Chemie-Reports – eine Vereinbarung zu treffen, nach welcher diese Zeitschrift ab 1976 in die CHIMIA integriert wird. Diese Massnahme soll den Lesern Erleichterungen bringen – vor allem aber die Inserenten in die Lage versetzen, die Mittel der reduzierten Werbebudgets sinnvoller einzusetzen. Es scheint uns, dass damit alle Voraussetzungen für einen guten Fortbestand unseres Fachorgans erfüllt sind. Dies vor allem auch deshalb, weil die bewährten Redaktoren, Prof. Dr. H. Nitschmann und Dr. M. Lüthi, weiterhin im Amt bleiben und dass die CHIMIA weiterhin bei der Sauerländer AG, Aarau, gedruckt wird.

Den statistisch interessierten Lesern diene nachfolgende Tabelle über die 1975 publizierten Artikel:

	1974	1975
Seitenzahl	764	554
Wissenschaft/Forschung		
Artikel total	80	58
Übersichtsartikel	35	13
Kurze Mitteilungen	45	45
Beiträge in deutscher Sprache	44	37
Beiträge in französischer Sprache	8	4
Beiträge in englischer Sprache	28	17
Im Ausland wohnende Autoren	42	32
Autoreferate von Einzelvorträgen	31	22
Tagungsberichte mit Autoreferaten	4	4
Buchbesprechungen	91	102

Allen, welche Verantwortung für die CHIMIA tragen und es auch weiterhin tun werden, sei an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen.

Sekretariat und Quästorat

Die Arbeiten unseres Sekretariates, Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg, beschränkten sich im Berichtsjahr hauptsächlich auf die Erledigung von Routinepflichten. Daneben wurden aber auch einige juristische Aufgaben gelöst (Zusammenarbeitsvertrag SChV-BAG und Statutenänderung) und bei den Organisationen der Herbsttagung mitgewirkt. Quästor W. Burri hat in gewohnt

umsichtiger Weise unsere Finanzen betreut – die Neuregelung der CHIMIA-Herausgabe dürfte ihm einen schweren Stein vom Herzen genommen haben.
Das Sekretariat stellt folgende Daten über die Mitgliederbewegung zur Verfügung:

Mitgliederbestand am 1.1.1975:	1143
Eintritte	33
Austritte	47
Todesfälle	3
Abgereist	5
Gestrichen	3
Abnahme	25
Bestand am 1.12.1975	1118

Leider hat sich der Mitgliederbestand im Gegensatz zu 1974, wo er um 50 stieg, im Berichtsjahr um 25 reduziert. Die Gründe, die zu dieser Entwicklung führten, waren Gegenstand eingehender Gespräche innerhalb des Vorstandes. Als Hauptursachen der Austritte können genannt werden: Pensionierung, Rezessions-einflüsse, sinkendes Interesse aus beruflichen Zusammenschlüssen. In der Generalversammlung 1976 wird der Vorstand Verbesserungsvorschläge unterbreiten.

Durch den Tod wurden uns folgende Kollegen entrissen:
Prof. Dr. Werner Feitknecht, Bern
Elemér Simon, dipl. Ing. Chem., Basel
Emil Stilli, dipl. Chem. HTL, Basel

Zu diesen Hinschieden sei erwähnt, dass Herr Prof. W. Feitknecht während vielen Jahren in der «Redaktionskommission» mitwirkte und dass Herr E. Stilli einer unserer bewährten Rechnungsrevisoren war. Beiden Herren sind wir für ihre wertvolle Mitarbeit und die feine menschliche Art, wie sie dies taten, sehr dankbar.

Mitgliederwerbung

Über die diesbezüglich erfolgreiche Aktion unseres Aktuars, Paul Koller, wurde im Jahre 1974 berichtet. Im kommenden Jahr wird die sich bisher hauptsächlich an Technikumabsolventen gerichtete Werbung auf die Hochschulen konzentrieren. Die Aktivität wird nach Erscheinen des neuen Mitgliederverzeichnisses und der bereinigten Statuten einsetzen. Paul Koller und seiner Frau Gemahlin sei an dieser Stelle für ihren unermüdeten Einsatz für unsere Belange einmal mehr der beste Dank ausgesprochen. Desgleichen sei der Appell an alle unsere Mitglieder wiederholt, uns bei der Werbung tatkräftig zu unterstützen.

Ausblick und Dank

Die Ziele, welche wir uns für die kommende Zeit gesteckt haben, sind wiederum hoch. Ausser der Wintertagung und der GV 1976 bei der ZYMA in Nyon ist für den Herbst 1976 ein 2tägiges Symposium in Vorbereitung. Die in Bern stattfindende Tagung hat das Thema: «Aktuelle Synthesenverfahren in der Organischen Chemie» – sie wird von den Herren Professoren Dr. R. Scheffold und Dr. E. Schumacher vorbereitet. Es sei an dieser Stelle auch nochmals auf das Zürcher Symposium «In der Debatte: Chemie» vom 6./7. Februar 1976 hingewiesen. Im weiteren kann mitgeteilt werden, dass die Vorarbeiten für die 7. ILMAC 1977 und das damit zusammenhängende «5. Schweizerische Treffen für Chemie» angelaufen sind.

Zum Schlusse kommend, dankt der Berichterstatter all jenen, welche den Schweizerischen Chemiker-Verband im abgelaufenen Jahr in irgendeiner Weise unterstützt haben, und bittet, dies auch in Zukunft zu tun.

Attisholz, im Dezember 1975 Ihr Präsident: Max Rutishauser

Neue Mitglieder

Urs von Arx, dipl. Chem. HTL, Viktoriarain 3, 3013 Bern
(Redaktor CHIMIA/Chemie-Report)

Alex von Zelewsky, Prof. Dr., Institut de Chimie inorganique et analytique, Université de Fribourg, 1700 Fribourg

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

Wintertagung und Generalversammlung 1976

Samstag, 31. Januar 1976 bei ZYMA S.A., Nyon, Hörsaal «La Pagode»

- 10.15 Ankunft der Züge aus Richtungen Genève und Lausanne in Nyon CFF
Transfer der bahnreisenden Teilnehmer mit Autobussen zur ZYMA S.A.
- 10.30 Eröffnung
- 10.40 Audiovisuelle Präsentation der ZYMA S.A.
- 11.00 Présentation de la R + D M. M. Von der Mühl
- 11.20 Exposé chimie M. A. Weith
- 11.40 Galenische Forschung und Entwicklung M. B. Bichsel
- 12.00 Die Aufgaben des Marketing M. H. Kurer
- 12.20 Diskussion
Anschliessend Apéritif und Mittagessen als Gäste der ZYMA S.A.
- 14.30 Generalversammlung SChV (statutarische Traktanden)
- 15.30 Besuch der ZYMA S.A. in vier Gruppen
- 17.00 Abfahrt der Autobusse nach dem Bahnhof Nyon CFF

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

Chronik

Ehrungen

Universität Basel. Die philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät verlieh anlässlich des Dies Academicus vom 28. November 1975 die Würde eines Ehrendoktors an den Quantenchemiker Prof. Dr. Klaus Rüdenberg (Ames, USA) für seine grundlegenden Beiträge zur modernen Quantenchemie und zur Erkenntnis der Natur der chemischen Bindung. Die Laudatio erwähnt auch, dass es Professor Rüdenberg gelungen ist, zwischen der üblichen intuitiven Deutung chemischer Formeln und exakt herleitbaren quantenmechanischen Grössen eine Brücke zu schlagen, wodurch die Begriffswelt der Chemie wesentlich erweitert wurde.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Anlässlich der internationalen Fachtagung «Surface 1975» in Basel erhielt Prof. Dr. N. Ibl den 1. Preis im Wettbewerb der «Stiftung für Forschung und Ausbildung in der Galvanotechnik». Das Thema seiner Arbeit lautet: «Die Metallabscheidung mittels Pulselektrolyse.»

Verleihung des Dr.-Albert-Wander-Preises. Die X. Dr.-Albert-Wander-Gedenkvorlesung wurde dieses Jahr zum ersten Mal mit der Verleihung des Dr.-Albert-Wander-Preises verbunden. Träger des mit 10000 Franken dotierten Preises ist Professor Fred Sherman, Department of Radiation Biology and Biophysics, University of Rochester, N. Y., USA. In seinem am Botanischen Institut gehaltenen Referat fasste Professor Sherman seine umfangreichen molekulargenetischen Untersuchungen an Hefezellen zusammen. Die bei diesem Organismus gefundenen Gesetzmässigkeiten sind deshalb von Bedeutung, weil Hefezellen ihrer Natur nach menschlichen Zellen relativ ähnlich sind. Im Unterschied dazu sind die als Forschungsobjekte ebenfalls beliebten Bakterien fundamental verschieden aufgebaut. Neben Problemen der Muta-

tion (Erbveränderung) und Rekombination (Neuverteilung des Erbmaterials) beschäftigt sich das Team in Rochester vor allem mit der Art und Weise, wie die in den langen DNS-Doppelketten gespeicherte Erbinformation über die Zwischenstufe der sogenannten Boten-RNS zum Aufbau der für alle Zellen wichtigen Enzymproteine herangezogen wird. Es konnte gezeigt werden, dass der Prozess der Translation, d. h. der Verknüpfung einzelner Aminosäuren zu Proteinen auf Grund der in den korrespondierenden Boten-RNS verankerten Angaben, bei Bakterien- und Hefezellen unterschiedlich verläuft. Beginn und Ende der Proteinsynthese hängt von entsprechenden Start- und Stoppsignalen auf der Boten-RNS ab. Während nun bei Bakterien auf einem RNS-Molekül mehrere Start- und Stoppsignale abwechseln können, was die Bildung mehrerer Proteine erlaubt, konnte bei Hefen bis jetzt in allen Situationen höchstens je ein aktives Translationsignal pro Boten-RNS-Molekül nachgewiesen werden.

Rücktritt

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. C. Martius, ordentlicher Professor für Biochemie, wird auf den 1. April 1976 in den Ruhestand treten.

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft. 30. Januar 1976: Prof. Dr. D. Reinen (Philipps-Universität, Marburg/Lahn), Verzernte Koordinationspolyeder in der Übergangsmetallchemie. – 9. Februar 1976: Prof. Dr. J. Neukom (Lebensmittelwissenschaftliches Institut ETH, Zürich), Polysaccharide in Lebensmitteln (jeweils im mittleren Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3).

Chemische Gesellschaft Zürich. 21. Januar 1976: Prof. Dr. C. B. Reese (University of London, King's College), An Approach to the Chemical Synthesis of Oligo-nucleotides. – 4. Februar 1975: Prof. Dr. Bo. G. Malmström (Universität Göteborg), The Mechanism of Oxygen Reduction in Cytochrome Oxidase and Related Enzymes. – 11. Februar 1976: Prof. Dr. U. Wild (ETH Zürich), Lumineszenzspektroskopie. – 18. Februar 1976: Prof. Dr. M. F. Lappert (University of Sussex, Brighton), Aspects of Organometallic Free Radical Chemistry (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH, Universitätsstrasse 6, 8006 Zürich).

Nuklear-Industrie in der Krise

Unter diesem Titel findet am 26. bis 28. Februar 1976 im Gottlieb-Duttweiler-Institut in Rüschlikon ein internationales Symposium statt. Durch ausgewählte Vorträge mit anschliessender Diskussion soll versucht werden, die wesentlichen Punkte zu den umfangreichen Problemen festzuhalten. Es sind dabei politische wie auch gesellschaftliche Aspekte mitberücksichtigt, da sich gerade in den letzten Jahren ihr unmittelbarer Einfluss auf die Nuklearwissenschaft gezeigt hat. Die Tagung richtet sich denn auch an die Entscheidungsträger der Industrie, Behörden und Energiewirtschaft.

Auskünfte: Gottlieb-Duttweiler-Institut für wirtschaftliche und soziale Studien, Park «Im Grüene», CH-8803 Rüschlikon, Tel. (01) 7240020

In der Debatte: Chemie

Am 6. und 7. Februar 1976 veranstaltet das Schweizerische Komitee für Chemie im Auditorium Maximum der ETH Zürich ein Symposium über Aufgabe und Verantwortung der Chemie in Wissenschaft und Technik.

Während dem zweitägigen Symposium sind folgende Referate mit anschliessender Diskussionsmöglichkeit vorgesehen: Freitag, 6. Februar 1976: Professeur *Jeanne Hersch* (Université de Genève), L'homme et la nature sous l'emprise de la chimie; Prof. Dr. *E. Schumacher* (Universität Bern), Die Wissenschaft Chemie; Dr. *K. Frei* (Sandoz AG, Basel), Der Chemiker in der Industrie; Prof. Dr. *E. Hadorn* (Universität Zürich), Biologie und Chemie; Prof. Dr. *H. Studer* (Universität Bern), Chemie und Medizin – Freunde und Feinde; Prof. Dr. *H. Aebi* (Universität Bern), Die Rolle der Chemie in der Welternährung; Prof. Dr. *F. Korte* (Technische Universität München), Chemie und Umwelt. Samstag, 7. Februar 1976: *F. Jeanneret* (Neuchâtel), La chimie et la politique universitaire suisse; Dr. *L. von Planta* (Basel), Chemie und die schweizerische Wirtschaft; *Lord Todd*, F.R.S. (Cambridge), Chemie im Zeitenwandel – ein Blick in die Zukunft.

Am Samstag, 7. Februar 1976, lädt in diesem Zusammenhang die Abteilung Chemie der ETH Zürich zu einem «Tag der offenen Tür» ein. Die neuen und bestehenden Laboratorien der Abteilung Chemie können von 9 bis 16 Uhr besichtigt werden.

Auskünfte: Organisations-, Informations- und Pressestelle «In der Debatte: Chemie», Postfach 105, 8032 Zürich, Tel. (01) 343388

11. Spektrometertagung

Am 24. bis 26. Mai 1976 veranstaltet die Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse SASP im Kongresshaus Montreux die 11. Spektrometertagung.

Es sind folgende Themen vorgesehen: Praktische Erfahrungen im Makro- und Mikrobereich mit Spektrometern, z.B. Emissionsspektrometer, Röntgenspektrometer, Molekularspektrometer und Atomabsorptionsspektrometer. Kurzvorträge aus den Gebieten der Metalle (Eisen, Buntmetalle, Leichtmetalle), der Nichtmetalle (Steine und Erden, Oxide, Schlacken, Zement) und des Umweltschutzes (Spuren in Wasser, Luft).

Auskünfte: Herr H. Bräm, Postfach 140, CH-5400 Baden

Ausland

Analytica 76

Am 9. bis 13. April 1976 veranstaltet die Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH die Internationale Fachausstellung für Biochemische und Instrumentelle Analyse. Gleichzeitig findet unter dem Patronat der Deutschen Gesellschaft für Klinische Chemie, der Gesellschaft Deutscher Chemiker mit den Fachgruppen «Analytische Chemie» und «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie» und der Gesellschaft für Biologische Chemie die Europäische Tagung für Biochemische und Instrumentelle Analyse statt.

Auskünfte: Fachausstellung: Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, D-8000 München 12, Messegelände, Postfach 121009; Tagung: Dr. Rosmarie Vogel, D-8000 München 2, Nussbaumstrasse 20, Postfach 200324

ACHEMA 1976

und Welt-Kongress der Chemie-Ingenieure

Im Mittelpunkt derACHEMA 1976 (20. bis 26. Juni 1976, Frankfurt am Main) stehen das wissenschaftliche Vortragsprogramm und die Fachgespräche der Besucher aufgrund der ausgestellten Objekte.

Der Welt-Kongress der Chemie-Ingenieure (28. Juni bis 1. Juli 1976, Amsterdam) hat das Ziel, das Chemie-Ingenieur-Wesen den wichtigsten Problemfeldern gegenüberzustellen, die die Zukunft der Menschheit weltweit bestimmen.

Als erste Information über diese beiden Veranstaltungen hat die DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V., die Druckschrift «Einladung» in deutscher, englischer und französischer Sprache herausgegeben. Die Druckschrift kann kostenlos in den genannten Sprachen bestellt werden: DECHEMA, D-6000 Frankfurt am Main, Postfach 970146, Telex 412490 dchma d, Tel. (0611) 7564-1

ETH Zürich:

Tag der offenen Türen an der Abteilung für Chemie

Die Chemieinstitute der ETH Zürich, die in den letzten Jahren zum Teil neue Gebäude an der Universitätstrasse erhalten haben, werden sich am Samstag, 7. Februar 1976, der Zürcher Bevölkerung präsentieren. Rund 80 Demonstrationen umfasst das Besichtigungsprogramm, aus den Gebieten der Biochemie, der anorganischen, organischen, physikalischen und der technischen Chemie.

Zur bunten Palette von Veranstaltungen gehören zwei allgemeinverständliche Experimentalvorträge «Was ist Chemie?» von Prof. Walter Schneider, Kurzvorträge über die Tätigkeit der Chemieinstitute, Praktikumsversuche von Studenten und Doktoranden, Filmvorführungen, Dia-Schauen, Ausstellungen.

Das Programm des Tages der offenen Türen wird am 31. Januar und am 6. Februar in der Tagespresse publiziert und an den bezeichneten Eingängen Universitätstrasse 6-16 abgegeben.

Buchbesprechungen

Lehrprogramm Chemie II

Von J. Nentwig, M. Kreuder und K. Morgenstern. XIV + 724 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Broschiert DM 22,-.

Die Autoren wenden sich an Schüler, Lehrlinge, Studenten mit Chemie im Nebenfach und Berufstätige, die sich chemische Grundkenntnisse aneignen wollen. Die im Lehrprogramm Chemie I erworbenen Kenntnisse sollen vertieft werden; Leser, welche das Grundwissen in anorganischer Chemie und Stöchiometrie bereits besitzen, können jedoch direkt mit dem Lehrprogramm II beginnen.

Der Text ist aus 24 Programmen aufgebaut, wobei in den ersten 7 Programmen (210 Seiten) Themen aus der allgemeinen und anorganischen Chemie behandelt werden. Die folgenden 15 Programme (386 Seiten) sind, eingeteilt nach funktionellen Gruppen, der organischen Chemie gewidmet. Am Ende des Buches findet sich ein Programm über synthetische Polymere (30 Seiten) und ein solches über Naturstoffe und Heterozyklen (25 Seiten).

Wie bereits das Lehrprogramm I entspricht auch das Programm II nicht dem gegenwärtigen Stand des Wissens in organischer Chemie und ist somit veraltet. So fehlen beispielsweise die einfachsten Prinzipien der Stereochemie (Konformation, Konfiguration) und der Bindungslehre. Zwar weist das vorliegende Programm eine grosse – zu grosse – Stoffbreite auf, eine Vertiefung der Kenntnisse erfolgt jedoch nicht. Es bleibt somit sehr fraglich, ob das von den Autoren angestrebte Ziel «zum chemischen Denken anzuregen» erreicht wird. Auf dem Markt gibt es zur Zeit bessere Bücher für den programmierten Unterricht in Chemie.

H. Pfander

MINIT Molekülbaukastensysteme

«Kristallgitter», «Organische und Anorganische Chemie», «Biochemie». Verlag Chemie, Weinheim. 1 Exemplar ca. DM 28,-.

Im Bestreben, ein für Schüler und Studenten preiswertes Molekülmodellsystem zu schaffen, hat der Verlag Chemie die MINIT-Reihe auf den Markt gebracht. Die Reihe besteht aus den drei Baukasten «Kristallgitter», «Organische und Anorganische Chemie» und «Biochemie». Die Atome werden durch Plastikzentren mit Zapfen in den korrekten Bindungswinkeln dargestellt, wobei die Farben der Zentren die verschiedenen Elemente bezeichnen. Von den meisten Elementen sind je nach Hybridisierungszustand verschiedene Zentren geschaffen worden. Jeder Baukasten enthält dabei mehr als 240 Atomzentren, so dass auch grössere Modelle angefertigt werden können. Die Bindungen zwischen den Zentren werden mit Plastikröhrchen oder im Falle von Mehrfachbindungen mit biegsamen Röhrchen hergestellt, wobei die Baukasten sowohl vorgeschnittene Bindungen als auch Röhrchen, mit denen selber Bindungen in der korrekten Länge hergestellt werden können, enthalten. Jedem Baukasten ist eine Anleitung beigegeben, die teilweise etwas sorgfältiger abgefasst werden könnte (z.B. wird die Darstellung mit Doppelbindungszapfen erst am Schluss erwähnt; der C-Cl-Bindungsabstand wird sowohl mit 2,5 cm als auch mit 3,5 cm angegeben). Etwas nachteilig wirkt sich insbesondere für den Anfänger die von der Konstruktion und dem gewählten Material her gegebene Tatsache aus, dass beispielsweise beim Cyclohexan-Modell auch energetisch ungünstige Konformationen ohne Zwang dargestellt werden können.

Trotz der erwähnten Einschränkungen ist die Reihe für Schüler und Studenten sehr zu empfehlen, und es ist ausserordentlich zu begrüssen, dass ein äusserst preiswertes und handliches «Modellsystem für jedermann» geschaffen wurde.

H. Pfander

Neue Zeitschriften

Transition Metal Chemistry

Transition Metal Chemistry is the name of a new English-language international journal. Its first issue appeared in October 1975. Five issues are scheduled to appear in 1976 and from then on «Transition Metal Chemistry» will be published bimonthly.

It is the purpose of this journal to serve the scientific community by bringing together under one cover papers which are related by subject matter but which otherwise would continue to be scattered over a great variety of journals.

Transition Metal Chemistry deals with all aspects of the subject embodied in the title:

- ... the preparation of transition metal-based compounds of all kinds,
- ... their structural and physical properties,
- ... their use in chemical synthesis as well as their application in the widest context,
- ... their role in naturally occurring systems, etc.

«Transition Metal Chemistry» is published by Verlag Chemie GmbH, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim (BRD). The present annual subscription rate is DM 320,-.

Jetzt auch **einzel**n erhältlich:

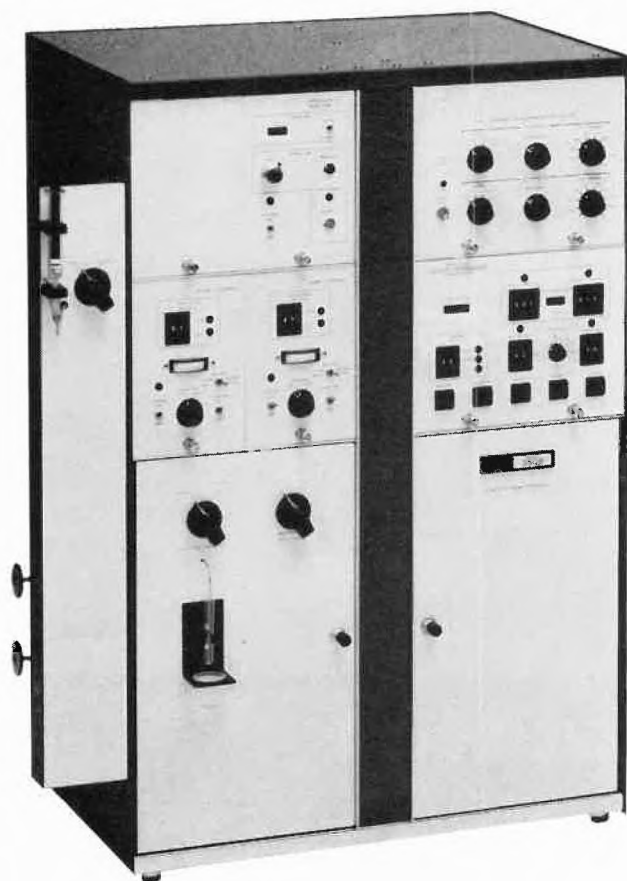
Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie

Band 1–6 = systematischer Teil

Bände 1–3 zu DM 345,-, Band 4 DM 415,-
Bände 5 und 6 noch nicht erschienen

Wepf + Co., Buchhandlung
Eisengasse 5, 4001 Basel
Telefon 061 25 63 77, Telex 62027

Hochdruck- Flüssigchromatographie von Spectra-Physics



Die Entwicklung in der Hochdruck-Flüssigchromatographie ist im Fluß. Neue Säulenmaterialien erlauben immer bessere und bisher nicht mögliche Trennungen.

Um mit dieser Entwicklung Schritt zu halten, soll Ihr LC-Gerät ein Optimum an Flexibilität bieten.

Das Spectra-Physics Baukastenprinzip

- erlaubt den schrittweisen Aufbau Ihres LC-Arbeitsplatzes. Jeder Baustein des obigen Gerätes ist einzeln erhältlich.

Das Spectra-Physics Pumpen-System

- Konstant-Fluß-Steuerung, für quantitative Bestimmungen unerlässlich
- Hohe Reproduzierbarkeit bei niedrigen wie auch bei hohen Flußraten; essentiell für reproduzierbare Gradienten.
- Pulsfreiheit; wichtig in der Rückstandsanalytik
- Hohe Druckreserve, um den Vorteil der neuen Mikropartikelsäulen ausnutzen zu können.

- Keine Limite im Lösungsmittelreservoir und eine Flußrate bis 20 ml/min. für präparative Arbeiten.

Das Spectra-Physics Gradientensystem

- Digitale Ansteuerung des Gesamtflusses
- Getrennte Wahl von Anfangs- und Endpunkt-Mischverhältnis
- Laufzeit, Verzögerung, Kurvenform (linear, exponentiell, konkav und konvex) sind einzeln steuerbar

- Laufende Anzeige des momentanen Mischverhältnisses und der abgelaufenen Zeit.

Verlangen Sie die detaillierten technischen Informationen über das Spectra-Physics-Programm an Detektoren, Säulen und Einspritzsystemen.



Spectra-Physics

Spectra-Physics AG
Kluserstraße 25
4054 Basel
Telefon (061) 380075



UNFALLVERHÜTUNG

Die Augenwaschflasche gehört an alle Arbeitsplätze, wo Gefahr von Säure- und Laugenspritzern besteht, und auf dem Sanitäts-posten zum schonenden Entfernen kleiner Fremdkörper.

Katalog, Muster, fachtechnische Beratung unverbindlich durch

L. Hartmann – Unfallverhütung
Aktiengesellschaft
8401 Winterthur, Technikumstrasse 82
Telefon 052 22 52 92

Leserdienst 24

...nicht irgendein Digital-pH-Meter, sondern ein Knick-Digital-pH-Meter: Knick 643



Helle 7-Segment-Anzeige. 13mm-Ziffern.
Nullstabiler Knick-Verstärker. Hohe
Genauigkeit. Beliebige Elektroden
verwendbar. Schreiber Ausgang.
Bereiche: pH 0,00...14,00 mV-1999...+1999
Genauigkeit: pH 0,01±1 digit mV 0,1%±1
digit. 3 Jahre Garantie..... Aktionspreis
gültig bis 31.3.1976 Fr. 1'700.- (ohne
Elektrode + Wust.)
Wir würden es Ihnen gerne vorführen. Wann
passt es Ihnen? Telefon oder Karte genügt.



Auer Bittmann Soulié AG
8051 Zürich Postfach
Herzogenmühlestrasse 14
Telefon 01 40 22 88

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Ein voll durchstimmbares UV-VIS-Lasersystem

Mit dem Spectroscan-System stellt Molelectron als absolute Neuheit einen voll durchstimmbaren Farbstofflaser, einen Boxcar-Integrator sowie abgestimmte Detektoren vor, die zwar auch einzeln erhältlich sind, sich aber in beliebiger Konfiguration (Absorption, Fluoreszenz) zu einem UV-VIS-Ein- oder Zweistrahl-Spektrophotometer kombinieren lassen. Das preisgünstige modulare System ist sehr einfach zu bedienen und richtet sich somit auch an den Analytiker. Einmalig ist die zur Verfügung stehende Energie, die etwa 100000-mal höher liegt als bei den herkömmlichen Lichtquellen gewöhnlicher Spektrofotometern. Messungen von Proben mit einer optischen Dichte bis 9 (z.B. bedrucktes Papier!) werden damit zur Routine. Dabei misst das System Änderungen von 0,001 o.D. auch bei sehr hohen optischen Dichten. Der geringe Durchmesser des fokussierten Strahles von bis zu 20 μm erlaubt die Analyse von kleinsten Probenmengen.



Der durchstimmbare Laser wird von einem eingebauten Stickstofflaser gepumpt. Im Bereich von 360 bis 740 nm (eine UV-Version ist in Vorbereitung) beträgt die konstante Auflösung 0,3 nm. Der Vorschub erfolgt durch einen von einem Steppermotor betriebenen Sinusantrieb und kann extern angesteuert werden, wobei

die Wellenlänge digital ausgelesen wird. Dabei können die bei herkömmlichen Spektrofotometern zu beobachtenden Einstellungen und Probleme wie Spaltbreite, reziproke Auflösung und mit der Wellenlänge sich ändernde Auflösung völlig ausser acht gelassen werden.

Der Anwendungsbereich des «Spectroscan-Systems» wird neben der eigentlichen hochenergetischen Spektral- und Fluoreszenz-/Lumineszenzphotometrie hauptsächlich in der Detektion der Flüssigchromatographie (< 1 ng) und der Fluoreszenzmikroskopie liegen. Damit offeriert Molelectron ein vielfältig anwendbares, handliches und vernünftiges Konzept der Laserapplikation in Labor und Produktion zu durchaus annehmbarem Preis. **Leserdienst 26**

Low-cost-Spektrofotometer

Diese ganz neue Gerätefamilie von Pye Unicam, Cambridge, umfasst vier vielseitige Spektrofotometer mit analoger und digitaler Messwertanzeige im ultravioletten und visiblen Wellenlängenbereich, bei einem Basispreis ab 4500 Franken.

Diese kompakten Instrumente kommen unter der Bezeichnung Pye Unicam SP 6 auf den Markt. Wegen der einfachen Handhabung und weiterer Vorteile wie farbcodierte Bedienelemente, analoge oder digitale Anzeige der linearen Messwerte in Transmission, Absorption und Konzentration eignen sich die Geräte für den Einsatz in allen analytischen Labors.

Dank der hervorragenden Stabilität sind die SP-6-Geräte besonders ideal für Kolonnenuntersuchungen und andere Langzeitstudien. Eine 1,0-E-Nullpunktunterdrückung ermöglicht Messungen der Absorption von Proben über 2E, ebenso enzymatische Bestimmungen mit hoher Anfangs-

absorption. Der grosse Probenraum nimmt Standard- und Mikroküvetten bis zu 40 mm Schichtdicke ohne spezielle Zusätze auf.

Ein umfangreiches Zubehör-Programm – u. a. Halter für die Reagenzgläser, thermostatisierbarer Küvettenhalter, manueller Küvettenwechsler für vier Küvetten, automatische Küvettenfülleinrichtung für geringe Probenvolumen von 0,5 bis 3 ml usw. – erweitert die Vielseitigkeit der Geräte.

Aufgrund der hohen Stabilität eignen sich die beiden Versionen SP 6-400 und SP 6-500 vorzüglich für die Flüssigchromatographie, wo sie als Detektor mit variabler Wellenlänge den Anwendungsbereich erweitern.

Eine vollständige Dokumentation über die SP-6-Serie mit technischer Literatur, Preisliste, Methodenblättern usw. steht auf Anfrage zur Verfügung. **Leserdienst 27**

Zweistrahlphotometer DM 4

Mit dem «kleinen» Zweistrahlphotometer DM 4 wurde von Carl Zeiss, Oberkochen, für die Routineanalytik ein besonders wirtschaftliches Gerät geschaffen, das sowohl für Konzentrationsmessungen als auch für die Registrierung von Spektren bestimmt ist.

Gerade in den Laboratorien, in denen man bisher ständig ein genaues Fotometer für die Konzentrationskontrollen und ein weiteres, meist nicht voll ausgenutztes Gerät für die gelegentliche Aufnahme von Spektren benötigte, kann ein DM 4 allein beide Aufgaben bewältigen. Dadurch wird nicht nur Geld bei der Gerätebeschaffung, sondern auch Platz im Labor eingespart.

Das Baukastensystem erlaubt auch nachträglich ein DM 4 an jede Aufgabe anzupassen, so dass man mit einer preisgünstigen Grundausrü-

stung anfangen kann. Das Grundgerät mit einem digital ablesbaren Spektralbereich von 200 bis 800 nm, einer Bandbreite von 0,5 und 2,0 nm, automatischer Lampenumschaltung und einer vierstelligen, digitalen Extinktions- bzw. Konzentrationsanzeige ist für Einzelmessung der Konzentration in Küvetten von 0,1 bis 50 mm Schichtlänge gedacht. Für Routinemessungen mit grossen Probenreihen verwendet man einen Trichterküvetten-Einsatz. Durch einen Einbaudrucker lässt sich ohne weiteren Platzbedarf das Gerät zu einem druckenden Messplatz ausbauen.

Für Spektrenregistrierungen wird ein Wellenlängenantrieb einbezogen und ein handelsüblicher – meist schon vorhandener – Laborschreiber angeschlossen. Bei kinetischen Messungen mit zwei bis sechs Küvetten bewährt sich ein automatischer Küvettenwechsler, der durch eines der beiden Steuergeräte den unterschiedlichen Aufgabenstellungen im klinischen Labor und in der Biochemie gerecht wird. Damit ist das bekannte und bewährte Programm an Zweistrahlphotometern von Carl Zeiss (DMR 22 mit einem Spektralbereich von 3200 bis 180 nm mit Prismendoppelmonochromator, DMR 21 mit einem Spektralbereich von 2500 bis 185 nm mit Einfachprismenmonochromator und DMR 10 mit einem Spektralbereich von 800 bis 200 nm mit Gitterdoppelmonochromator) durch ein Routinegerät abgerundet.

Leserdienst 28

1-Tasten-Waage mit Milligrammgenauigkeit

Das gab es bis heute noch nicht: Eine elektronische 1-Tasten-Waage, die 0,001 g in grossen, eindeutigen Leuchtziffern anzeigt. In einem Wägebereich von 200 g bedeutet dies eine Auflösung von 1:200000 Punkten. Die Waage mit diesen hervorragenden Eigenschaften heisst PT 200 und kommt aus dem Hause Mettler. Ihre 1-Tasten-Automatik bringt äusserst kurze Wägezeiten dank verblüffend einfacher Bedienung.

Ein leichter Fingerdruck auf die einzige Bedienungstaste schaltet die Waage ein. Gleichzeitig wird auf der Leuchtziffernanzeige die Nullstellung sichtbar. Jetzt braucht nur noch das Wägegut aufgelegt zu werden. In Sekundenschnelle lässt die Elektronik das Gewicht des Wägegutes in Ziffern aufleuchten, auf die dritte Dezimalstelle genau. Soll ein Gefäss tariert werden, genügt ein erneutes Antippen der Bedienungstaste: Die Leuchtziffern stehen sofort wieder auf Null. Die Trierung kann nach jeder eingewogenen Komponente im gesamten Wägebereich wiederholt werden. Die Gewichtswerte bleiben elektronisch gespeichert. Wird das Gefäss mit den eingewogenen Komponenten von der Waagschale genommen, erscheint das addierte Gesamtgewicht mit Minusvorzeichen auf der Digitalanzeige. Ein Fingerdruck auf die Taste – und die Leuchtziffernanzeige steht wieder auf Null. Einfacher und bequemer kann man sich wägen mit dieser Genauigkeit kaum noch vorstellen.



Die Mettler PT200 übernimmt bei Bedarf sogar Plus-Minus-Gewichtskontrollen. Dabei wird das Soll-Gewicht auf die Waagschale gelegt, die Taste gedrückt – und das Soll-Gewicht ist gespeichert. Kontrollgut auflegen, keine Taste drücken – die Abweichung ist vorzeichenrichtig auf der Leuchtziffernanzeige sichtbar. Der elektrische Ausgang der Waage erlaubt, alle Wägedaten automatisch zu erfassen oder elektro-

nisch zu verarbeiten. Damit erhält die Mettler PT200 nahezu unbegrenzte Einsatzmöglichkeiten.

Mit der PT200 hat die Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee-Zürich, ihr Sortiment an voll-elektronischen 1-Tasten-Waagen erweitert. Damit stehen jetzt – für einige Länder in eichfähiger Ausführung – den Waagenbenutzern drei Präzisionswaagen mit 1-Tasten-Automatik zur Verfügung: Im Wägebereich bis 1200 g die PS 1200 mit einer Ablesbarkeit von 0,1 g und die PT 1200 mit einer Ablesbarkeit von 0,01 g. Die PT200 hingegen hat einen Wägebereich von 200 g und eine Ablesbarkeit von 0,001 g.

Leserdienst 29

Tragbare Rotationsviskosimeter

Viscotester V181 und V24 sind die neuen Absolutviskosimeter von Haake. Als leicht tragbare Geräte eignen sie sich vorzüglich für die Materialprüfung und Qualitätskontrolle im Fabrikationsbetrieb.

Mit einem schweren Stativ, Thermostat und austauschbaren Messeinrichtungen sind beide Geräte aber auch für die häufig wechselnden Messaufgaben eines Betriebs-, Forschungs- oder Entwicklungslaboratoriums geeignet.

Die Viscotester haben zwei feste Drehzahlbereiche, wobei das Modell VT181 für niedrige und mittlere Viskositäten und das Modell VT24 für mittlere bis hohe Viskositäten konzipiert ist.

Leserdienst 30

Wasserbad-Thermostat

Der neue Thermostat ist von seinem Regelsystem auf die hohen Ansprüche der Enzymaktivitätsbestimmung abgestellt. Die Temperatur stimmt haargenau, auch wenn Kühlwasser, Raumtemperatur und Netzspannung schwanken. Eine grüne Kontrolllampe signalisiert: alles in Ordnung, auch die gewählte Temperatur. Das ist neu und hilft zugleich Kühlwasser sparen. Selbstverständlich besteht die Möglichkeit, mit einem Griff die im klinischen Labor nötigen Temperaturen von 25, 30, 37 und 56°C einzustellen.

Leserdienst 31

Die Grenzen der herkömmlichen IR-Spektroskopie wurden durchbrochen...

Weil Perkin-Elmer die bestehenden Grenzen der IR-Spektroskopie überwand, ist das Modell 580 ganz anders als andere IR-Spektrophotometer, die sie bisher kannten.

Weil das Modell 580 ein Gerät mit elektronischer Verhältnisbildung ist, misst es ausserordentlich genau, sogar im Bereich niedrigster Transmission, wo das Prinzip des optischen Nullabgleichs seine Grenzen hat. Die Verstärkungs- und Balance-Regelung erfolgt vollautomatisch.

Weil das Modell 580 31 integrierte Betriebsprogramme hat, werden die Registrierparameter wie Registrierzeit, Auflösungsvermögen und Signal/Rauschverhältnis automatisch und sofort richtig eingestellt.

Weil das Modell 580 vollständig computergerecht ausgelegt wurde, kann es durch Computer ferngesteuert und überwacht werden und die Messwert-erfassung für Computer und die Aufzeichnung von Daten vom Computer optimal vornehmen. Der Anschluss von Computern an das Modell 580 ist durch das Standard Interface mit genormter Schnittstelle (CC ITT - V24 oder EIA RS 232C) gewährleistet.

Weil das Modell 580 eine automatische Wellenzahl-Korrektur hat, werden alle Spektren mit höchster Wellenzahlgenauigkeit, korrekter Eichung und mit exakt übereinander liegenden Absorptionsbanden aufgezeichnet – unabhängig von der Registriereschwindigkeit.

Weil all dies und vieles mehr beim Modell 580 neu, anders und wesentlich ist, sollten Sie es persönlich entdecken und sich an Perkin-Elmer wenden.

Leserdienst 32

Umkehr-Osmose-System für Wandmontage

Millipore hat ein Umkehr-Osmose-System für Wandmontage entwickelt, das praktisch wartungsfrei arbeitet.

Milli-RO-Reinstwassersysteme erzeugen Wasser mit einer Qualität, vergleichbar der von destilliertem Wasser.

Durch Einsetzen einer anderen Umkehr-Osmose-Patrone kann das Grundsystem mit einer Leistung von 4 Liter/h auf eine Leistung von 15 Liter/h gebracht werden. Die Leistung dieser Anlage kann wiederum über eine zusätzliche Motor/Pumpen-Einheit auf 40 Liter/h erhöht werden. Dadurch kann die Kapazität so gesteigert werden, dass sie

dem jeweiligen Bedarf gerecht wird. Milli-RO-Umkehr-Osmose-Systeme entfernen Pyrogene, 99% der im Leitungswasser vorhandenen Partikel und Bakterien sowie mehr als 90% aller organischen und anorganischen Substanzen.



Wenn Sie Wasser zur Reagenzienbereitung brauchen, dessen Qualität die von destilliertem Wasser übertrifft, kombinieren Sie ein Milli-RO-System mit einem Milli-Q-System zur Hochreinigung von Wasser. Diese beiden Anlagen zusammen erzeugen Wasser mit einem Reinheitsgrad, der den ASTM-, ACS-, BSI- und CAP-Normen entspricht oder diese noch übertrifft.

Leserdienst 33

Verfahrenstechnik

Anflansch-Messumformer für die Füllstandsmessung

In Ergänzung des bisherigen Programms elektronischer Messumformer mit piezoresistiven Druckaufnehmern für Druck und Differenzdruck hat Honeywell jetzt einen Anflansch-Messumformer für Füllstandsmessung auf den Markt gebracht.

Der neue Anflansch-Messumformer besitzt eine doppelte Messmembrananordnung – der Austausch der äusseren Membrane lässt sich am Messort leicht und ohne Spezialwerkzeug vornehmen. Die Messgenauigkeit des Messumformers Modell-Nr. 413 wird auch durch verkrustende Messstoffe nicht beein-

trächtigt, da die äussere Membrane nur als Druckmittler auf die innere, gekapselte Messmembrane dient. Die Fehlergrenze des Gerätes wird mit $\pm 0,25$ angegeben.

Die Ausführung mit vorgezogener Membrane ist für Betriebstempera-

turen bis zu 175°C geeignet und standardmässig mit einer Hastelloy-C-Membrane ausgerüstet. Der neue Anflansch-Messumformer stellt eine sinnvolle Erweiterung des in bewährter «solid state»-Technik ausgeführten Honeywell-Messumformer-Programms dar.

Leserdienst 34



Programmierbare Steuerungsgeräte

Den programmierbaren Steuerungsgeräten gehört die Zukunft; schon heute beginnen sie, die festverdrahteten Steuerungen zu verdrängen, weil sie diesen gegenüber drei Hauptvorteile aufweisen:

– Reduktion der Energiekosten: Es ist einfacher, ein Funktionsschema

in ein Programm umzusetzen als in ein Stromlaufschemata.

- Verkürzung der Lieferzeit einer Steuerungsanlage: Bei festverdrahteten Steuerungen muss das Funktionsschema vor Beginn der Projektierung festliegen. Bei programmierbaren Steuerungen können die Geräte und Schaltanlagen auch ohne Kenntnis des Programms gefertigt werden, und das Funktionsschema als Basis des Programms muss erst wenige Wochen vor Inbetriebnahme vorliegen.
- Änderungsfreundlichkeit: Spätere Änderungen oder Ergänzungen der Anlagendisposition sind mit dem programmierbaren Steuerungsgerät einfach zu bewältigen. Es braucht bloss das Programm den neuen Verhältnissen angepasst zu werden. Diese Bemerkung gilt selbstverständlich auch für Änderungen während der Inbetriebsetzung. Bei verdrahteten Steuerungen sind solche Umstellungen mit grossen Umtrieben verbunden.

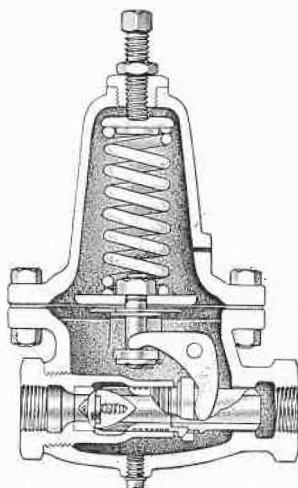
Es versteht sich, dass die erwähnten Vorteile eine günstige Auswirkung auf die Kosten von Projektierung, Fertigung und Inbetriebsetzung haben. Abgesehen vom allgemeinen Gewinn durch programmierbare Steuerungsgeräte, zeichnet sich das BBC-Procontic S durch eine besonders einfache Programmiersprache aus, die auch vom nicht spezialisierten Anwender leicht zu erlernen ist. Heute sind schon mehrere Dutzend Systeme mit BBC-Procontic S ausgeliefert und im praktischen Einsatz bzw. in Bestellung. Die gemachten Erfahrungen bei der Inbetriebsetzung und im Betrieb sind durchwegs positiv.

Leserdienst 35

Druckreduzier- und Druckregelventil Typ 1000

Der Druckminder-Druckregler Typ 1000 stellt die optimale Lösung auf dem Gebiet der ohne Hilfsenergie arbeitenden Druckregelventile dar. Durch die solide Konstruktion ist dieses Ventil in der Lage, mit den extremsten Betriebsbedingungen fertig zu werden und dabei Drücke zu

regeln in Toleranzen, die normalerweise nur von Ventilen, die mit Hilfsenergien arbeiten, erreicht werden. Das einzigartige und bewährte Prinzip des geraden Durchflusses, kombiniert mit der strömungsgerechten Form des Regelorgans und eingebauter Venturi-Wirkung, ermöglicht die hohen Durchflusskapazitäten und Genauigkeiten, denen die Ventile der Serie 1000 ihre Berühmtheit und Weiterverbreitung zu verdanken hat.



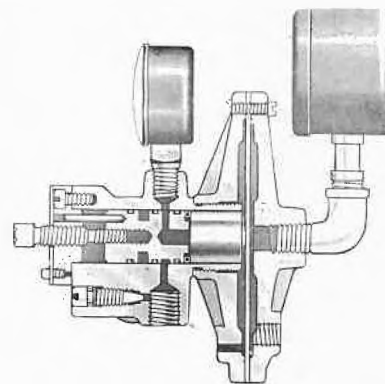
Der Grundtyp (11 Varianten sind erhältlich) eignet sich besonders für grosse Druckreduzierbereiche und ist für Vordrücke bis zu 28 kp/cm² (in Sonderausführung bis zu 210 kp/cm²) lieferbar. Bereiche für den reduzierten Druck: für NW 3/8" bis 1" von 0,7 bis 21 kp/cm²; NW 1/4" und 1 1/2" von 0,7 bis 15 kp/cm², NW 2" von 0,7 bis 10,5 kp/cm² (Sonderausführungen bis 0 kp/cm²). Gehäusematerialien: Grauguss, Stahlguss, Stahl und rostfreier Stahl, Materialien der Innenteile: Bronze oder Stahl rostfrei. Sitz: aus rostfreiem Stahl, Buna-N oder Teflon (besondere Materialien sind auf Anfrage erhältlich). Ausserdem ist folgendes Zubehör lieferbar: Verschlusskappe, Handrad mit Verschlusshebel, reduzierter Sitz, Sitz und Gehäuse aus einem Teil, Stellit-Panzerung für Sitz und Kegel, Flanschanschlüsse nach ASA und DIN.

Leserdienst 36

CASHCO Druckregler Typ 764P

Dieser vollkommen neuartige Druckregler von CASHCO bietet die Vielseitigkeit, Genauigkeit und Empfind-

lichkeit der herkömmlichen Geräte zu besonders günstigem Preis. Dieser Regler, erst kürzlich entwickelt und patentiert, hat einen Sollwertbereich von 0,07 bis 175 kp/cm² und ein Ausgangssignal von 0,2 bis 1 kp/cm². Im Gegensatz zu einem



Düse-Prellplatte-System hat dieses Gerät nur ein bewegliches Teil; die Signal-Modulierung erfolgt durch eine düsenartige Querschnittsverengung, mit dem Vorteil laminarer Strömungsverhältnisse. Das Proportionalband ist einstellbar: lieferbar mit steigender oder fallender Charakteristik. Gehäusematerialien: Bronze und Aluminium. Messmembrane je nach Verwendungszweck. Für aggressive Medien alle Teile, die mit dem Medium in Berührung kommen, aus Stahl AISI 316 lieferbar. Auch als Differential-Druckregler (764 PD) erhältlich.

Leserdienst 37

DIN-DVGW typengeprüfte Sicherheits-Absperrvorrichtung für Gase

Ein neues pneumatisches Regel- und Schnellschlussventil mit angeflanschem Schmutzfänger der Firma Samson AG ist eine nach DIN 3394 (Blatt 1) geprüfte Baueinheit für NW 25 bis 100. Sie genügt nach den vorliegenden Registrierungsbescheiden den besonders hohen Dichtheitsanforderungen der Gruppe A. Im Gegensatz zu der üblichen Kombination, einem Mehrfachstellglied bestehend aus zwei Absperrventilen mit Zwischenentlüftung und einem Regelventil, weist die Samson-Baueinheit Typ 241-1 Gas nur ein Stellventil auf, das z.B. als Stellglied einer Druck-, Temperatur- oder

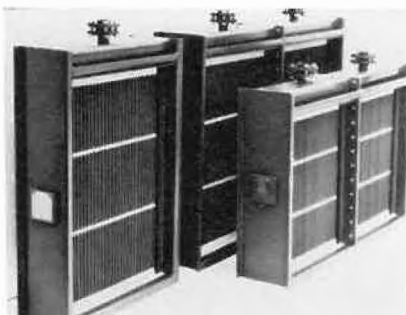
Durchfluss-Regelung dient. Es übernimmt zugleich die Aufgabe einer Sicherheits-Absperrvorrichtung, die bei Stromausfall oder bei einer Störung unverzüglich den Gasdurchfluss dicht absperrt. Bei Anbau von Steuerventilen in Schutzart IP 67 ist das Gerät zum Einsatz in Freiluftanlagen bestimmt. Werden dagegen Steuerventile in Schutzart (Ex)sG4 angebaut, so ist die Einheit für explosionsgefährdete Betriebsstätten besonders geeignet. **Leserdienst 38**

Tropfenabscheider im Gehäuse

Mit der Herstellung von Euroform-Tropfenabscheidern im Gehäuse hat die Kunststofftechnik KG, Troisdorf, ihr Arbeitsgebiet Lufttechnik weiter ausgebaut. Die Geräte werden im Baukastensystem gefertigt und bestechen durch die robuste, doch elegante Ausführung.

Die Grösse einer Einheit beträgt maximal 1200 × 3000 mm. Seiten- und Oberteile sowie die Ablaufrinne werden aus 10 mm starkem, tiefgezogenem PVC oder PP vorgefertigt. Der Einbau von Trennwänden und Zwischenablaufrippen geschieht im Baukastensystem, wodurch alle vorkommenden Masse berücksichtigt

werden können. Jede Einheit besitzt einen Ablaufstutzen. Problemlos und daher wirtschaftlich ist das Zusammenschrauben einzelner Einheiten und die Montage.



Mit diesen Geräten kann man sich ganz den baulichen Gegebenheiten anpassen und auch nachträglich komplette Einheiten, z.B. in Klimakammern, einbauen. **Leserdienst 44**

Wegwerf-Auskleidung für industrielle Mischanlagen

Eine britische Firma hat eine Reihe von Wegwerf-Polyäthylen-Auskleidungen entwickelt, die, wie berichtet wird, alle bekannten Probleme im Zusammenhang mit dem industri-

len Mischen von Farben, Chemikalien und anderen Produkten in offenen Gefässen überwindet.

Die gründlich erprobten Auskleidungen ermöglichen im Vergleich mit herkömmlichen Methoden des Mischens in offenen Gefässen ohne Auskleidungen erhebliche Einsparungen, was Kosten, Arbeitsaufwand und Zeit anbelangt, und tragen somit zu grösserer Gesamtproduktivität bei.

Die Auskleidungen eignen sich nicht nur für Farben und Chemikalien, sondern auch für zahlreiche andere Stoffe wie pharmazeutische Produkte, Tinten, Klebstoffe, kosmetische Präparate, Lebensmittel und Weine – und überhaupt für alle Anwendungen, bei denen das Mischen in offenen Gefässen erforderlich ist.

Einer der wichtigsten Vorteile dieser Auskleidungen besteht darin, dass die Gefässe nicht mit Lösungsmitteln oder Ätznatron gereinigt werden müssen. Auch erübrigt sich die vom Standpunkt der Umwelthygiene schwierige Beseitigung unerwünschter giftiger Abfallstoffe. Ein weiterer wichtiger Vorzug besteht darin, dass keine Verunreinigung durch Überreste früherer Gemische stattfinden kann. **Leserdienst 45**

Berichte, Informationen

75 Jahre Soder, Niederlenz

Im Jahr des Zusammenschlusses der beiden in der Fabrikation von Dosieranlagen spezialisierten Firmen K-tron Corporation, Glassboro, N. J., U.S.A., und O.Soder & Cie AG, Niederlenz, feiert die heutige K-tron-Soder AG ihr Jubiläum zum 75jährigen Bestehen.

Die Zeitspanne von 1900 bis 1950 stand vor allem im Zeichen der Mülereimaschinen und -einrichtungen. Nach dem Zweiten Weltkrieg wurden Dosiergeräte entwickelt, die mittels kontinuierlichem Wägen einen nach Gewicht genau geregelten Produktfluss gewährleisteten. Dies war ein Grundstein für die Automatisierung

vieler Fabrikationsprozesse in Industrierwerken. So konnten jetzt kontinuierliche Verfahren für die Herstellung von Chemikalien, Farb- und Kunststoffen, Waschmitteln, Lebensmitteln und anderem eingerichtet werden. Bei Mischprozessen werden oft eine Vielzahl, 5 bis 10 oder mehr Dosiereinheiten, zentral gesteuert und die nach Rezeptur vorgegebenen Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten geregelt.

Parallel dazu wurden Geräte zum volumetrischen Dosieren weiterentwickelt und Möglichkeiten gesucht, auch nicht rieselfähige Produkte dosieren zu können. So wurden die Dosierschnecken mit zwei nebeneinanderliegenden ineinandergreifen-

den Schneckenprofilen konstruiert. Wieder schuf sich Soder einen Namen als Problemlöser und erhielt von vielen namhaften Industriefirmen aus allen Teilen Europas grosse Aufträge.

In den USA, wo die Elektronik in den letzten Jahren einen besonders hohen Entwicklungsstand erreicht hat, wurden von K-tron Corporation in Glassboro Dosierbandwaagen mit digitaler Regelung entwickelt. Mit patentrechtlich geschützten Neuerungen wurden Verbesserungen der Regelfunktionen, günstigere Einbaumasse und wesentliche Preisreduktionen erzielt.

In der heutigen K-tron-Soder AG, Niederlenz, sind diese Geräte mit

dem gesamten Soder-Fabrikationsprogramm zu einer umfassenden Angebotspalette zusammengeführt. Die digital geregelte Dosierbandwaage und die Dosierschnecken eröffnen auf dem Weltmarkt völlig neue Perspektiven.

25 Jahre Fonds der Chemischen Industrie

Am 30. und 31. Oktober 1975 führte der Verband der Chemischen Industrie in Mainz eine zweitägige Veranstaltung durch. Im Mittelpunkt dieses Treffens stand das 25jährige Bestehen des Fonds der Chemischen Industrie. Das Aufgabengebiet des Fonds hat sich in den 25 Jahren seines Bestehens über die materielle Förderung von Forschung und Lehre hinaus ständig gewandelt und erweitert. Die forschungs- und bildungspolitischen Aktivitäten haben inzwischen eine mindestens ebenso grosse Bedeutung gewonnen.

Gleichzeitig führte der Verband der Chemischen Industrie seine Mitgliederversammlung durch. Herr Dr. R. Sammet, Vorstandsvorsitzender der Hoechst AG, wurde für die Jahre 1976 und 1977 zum Präsidenten des Verbandes gewählt. Er löst somit Herrn Dr. H. J. Langmann ab, dessen Amtsperiode mit dem 31. Dezember 1975 endet.

Einweihung der Umweltschutzanlagen der Cellulose Attisholz AG

Am 20. November 1975 sind in Luterbach die Umweltschutzanlagen der Cellulose Attisholz AG eingeweiht worden. Diese stellen, weltweit gesehen, eine Pionierleistung dar, werden doch erstmalig die Abwässer einer Sulfitcellulosefabrik, die zu den grössten Gewässerverschmutzern gehört, umfassend saniert.

Die hohen Holzkosten veranlassten die Cellulose Attisholz AG schon vor dem Ersten Weltkrieg, nach Möglichkeiten zur Erhöhung der Rohstoffausnutzung zu suchen, was bei der Sulfitcellulosegewinnung immer auch eine Verminderung der

Schmutzlast der Abwässer bedeutet. Heute werden aus der beim Anschluss von Holz zu Zellstoff anfallenden Ablauge, die rund 50 % der eingesetzten Holzsubstanz enthält, mehrere Nebenprodukte gewonnen: Feinsprit für die chemische, pharmazeutische und kosmetische Industrie, absoluter Alkohol für kosmetische und pharmazeutische Zwecke, Hefe als Nähr- und Futtermittelbestandteil, Ligninsulfonsäure (Attisol) in eingedickter oder pulverisierter Form als Netzmittel für Farbstoffe und Insektizide, Furfurol, Isoamylalkohol und Methanol als Rohstoffe für die chemische und kosmetische Industrie.

Zur Sanierung der äusserst schwierig zu reinigenden Restabwässer war noch gar kein Verfahren vorhanden, als die Behörde der Cellulose Attisholz AG 1971 eine Frist von zwei Jahren setzte, um ihre gesamten Restabwässer zu sanieren. Hätten die Mikrobiologen der Cellulose Attisholz AG nicht schon zu Beginn der sechziger Jahre ein biologisches zweistufiges Abwasserreinigungsverfahren entwickelt, das in der Zwischenzeit in 102 kommunalen und industriellen Anlagen Anwendung gefunden hat, wäre diese Frist indiskutabel gewesen.



Anlageblock mit Betriebsgebäude der Biologischen Abwasserreinigungsanlage

Die mit Investitionskosten von 32,8 Millionen Franken realisierten Restabwasserreinigungsanlagen gliedern sich in drei Teile. Die mechanisch-chemische Abwasserreinigungsanlage verfügt über eine Leistung von 2500 m³ Abwasser pro Stunde und erzielt, bezogen auf die Schwebstoffelimination, eine Reinigungsleistung von durchschnittlich über 95 %. Die biologisch-chemische Abwasserreinigungsanlage erbringt Ab-

bauleistungen von durchschnittlich 90 %. Die Anlage ist auf 233 300 Einwohnergleichwerte ausgelegt. Die in diesen beiden Abwasserreinigungsanlagen anfallenden Schlämme werden in der Entwässerungs- und Verbrennungsanlage getrocknet und dann zusammen mit der anfallenden Rinde in einem Wirbelschichtofen verbrannt. Somit wird es möglich sein, den Brennstoffbedarf des Betriebes zu 60 % durch Eigenversorgung zu decken, was angesichts der heutigen Situation auf dem Sektor der flüssigen Brennstoffe von grosser Bedeutung ist.

Die Cellulose Attisholz AG ist überzeugt, durch die hohe Rohstoffausnutzung und die nun in Betrieb genommenen Restabwasserreinigungsanlagen beim heutigen Stand der Technik mit ihren Umweltschuttmassnahmen ein Optimum an Wirkung erreicht zu haben.

23. Hauptversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie

Auf Einladung der Firma Kontron AG versammelten sich die Mitglieder der Gesellschaft am Mittwoch, dem 5. November 1975, in Zürich. Nach Begrüssung durch den Präsidenten Dr. H. Lehner wurde der geschäftliche Teil gemäss Traktandenliste abgewickelt.

Turnusgemäss wurde der Vorstand für die kommende Amtsperiode neu gewählt. Dr. M. C. Sanz, Vorstandsmitglied seit 1956, tritt aus dem Vorstand aus. Der bisherige Präsident der Gesellschaft, Dr. H. Lehner, scheidet aus dem Vorstand aus und war somit durch einen neuen zu ersetzen. Für die Übernahme dieses Amtes konnte PD Dr. J. T. Clerc vom Organisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich gewonnen werden. Die Versammlung wählte den neuen Vorstand entsprechend dem eingereichten Wahlvorschlag. Für die Amtsperiode 1976–1978 setzt sich der Vorstand wie folgt zusammen: Präsident: PD Dr. J. T. Clerc, Sekretär: Dr. R. Kübler, Kassier: Dr. H. Waldmann, Beisitzer: Prof. Dr. H. Brandenberger, Dr. E. Häberli,

Prof. Dr. *W. Hardi*, Dr. *H. Wagner*. Der wissenschaftliche Teil der Tagung begann mit einem Vortrag von *W. Pfister* von der Firma Kontron AG über die «Automatisierung in der Spektralfotometrie». Über den Inhalt informiert das angefügte Auto-referat.

Eine Führung durch die Räume der Gastgeberfirma vermittelte einen Eindruck von den Problemen der Auftragsbearbeitung, der Lagerhaltung und des Kundenservice in einer Firma der Instrumentenbranche. Der wissenschaftliche Teil endete mit einem Vortrag von Dr. *M. Hadorn* vom Laboratorium für Biochemie der ETH Zürich über das Prinzip

und den Einsatz der Stopped-flow-Technik, verdeutlicht am Beispiel der Aufklärung der Enzymkinetik.

W. Pfister, Firma Kontron AG, Zürich: «Automation in der Spektralfotometrie.» Die Vorteile der Automation liegen in der heutigen Zeit nicht mehr im Einsparen von Arbeitskräften, sondern hauptsächlich in der Fehlerverminderung durch reproduzierbare Messungen und bessere Auslastung der Maschinen. Der Messablauf kann in fünf Hauptgruppen eingeteilt werden: 1. Probenvorbereitung, 2. Probeneingabe, 3. Messung der fotometrischen Werte in Abhängigkeit zur Wellenlänge, Zeit, Temperatur usw., 4. Da-

tenerfassung, 5. Datenverarbeitung. Bei der Probeneingabe muss die Gefahr der Kontamination berücksichtigt werden, und bei der Datenerfassung soll die Frage der positiven Probenidentifikation genau abgeklärt werden (Preis/Leistung). Für die Digitalisierung der Wellenlänge/Wellenzahl wird heute der grosse technische Vorteil der Schrittmotoren ausgenützt. Dabei zeigt es sich, dass für vollautomatische On-line-Steuerungen die Wellenlänge absolut encodiert sein soll. Es wurde erstmals ein on-line-gesteuertes Spektralfotometer, Beckman Modell 25, mit Tischcomputer vorgestellt.

R. Kübler

Chemie-Wirtschaft

Schott-Geräte GmbH erweitert Aktivitäten

Die Schott-Geräte GmbH in Hofheim/Taunus, eine Tochtergesellschaft des Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, hat am 1. Oktober 1975 vollständig die Aktivitäten der Produktgruppe Laborgeräte des Stammwerks übernommen. Laborgeräte gehörten in Mainz zum Geschäftsbereich Chemie. Die Tochtergesellschaft war 1973 gegründet worden, weil sich langfristig in Hofheim bessere Voraussetzungen für einen weiteren Ausbau des Geräteprogramms boten als in Mainz.

Die Schott-Geräte GmbH beschäftigt in Hofheim rund hundert Mitarbeiter, die Produkte für die Viskosimetrie (automatische Viskositätsmesssysteme, Thermostate), Elektrochemie (pH-Meter, Elektroden, Eintauch- und Durchlauf-Messgeber) und Destillationstechnik sowie kalibrierte Präzisionsglasrohre entwickeln, herstellen und vertreiben. Ausserdem ist Schott-Geräte auf Glasbläserei-Sonderanfertigungen spezialisiert. Ein Erweiterungsbau für die Produktion in Hofheim wird demnächst fertiggestellt.

Chemieproduktion im 3. Quartal 1975: - 19,5 Prozent

Im 3. Quartal 1975 (traditionsgemäss die schwächste Periode des Jahres) ist die Chemieproduktion auf ihren Stand 71 zurückgefallen; dies geht aus den von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie für die Berechnung des industriellen Produktionsindex zusammengetragenen Zahlen hervor.

Im Vergleich zu den im 1. Quartal 1974 registrierten Rekordzahlen erreichte dieser Rückgang - 25,4%; gegenüber dem 3. Quartal 1974 betrug er - 19,5% und gegenüber dem 2. Quartal 1975 - 5,4%.

Der Produktionsrückgang war besonders empfindlich in den Sektoren Farbstoffe, organische und anorganische Zwischenprodukte sowie Kunststoffe. Dagegen ist bei den agrochemischen Spezialitäten eine erfreuliche Zunahme zu verzeichnen. Es darf gehofft werden, dass die Chemieproduktion im 4. Quartal, namentlich in den Sektoren Farb- und Wirkstoffe, wieder etwas besser ausfallen dürfte.

Chemieausfuhr im Oktober: + 18,3 Prozent gegenüber September

Mit einer Ausfuhr an chemischen Produkten im Werte von 654,8 Mil-

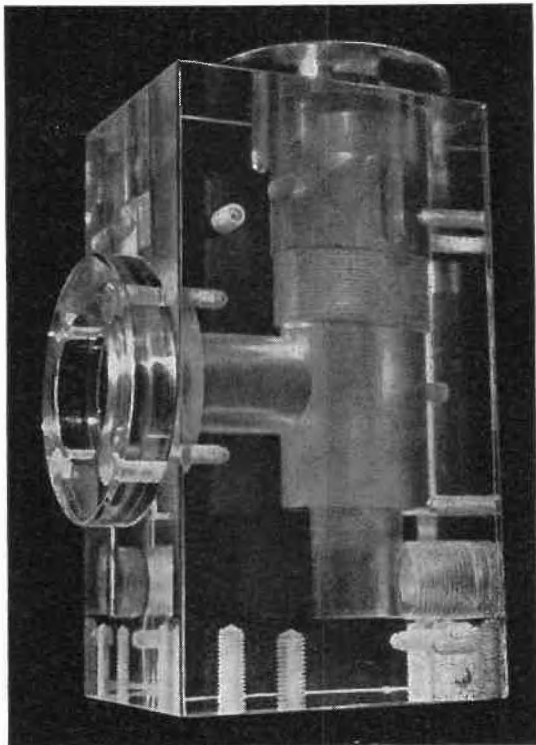
lionen Franken wurde im Oktober wertmässig eine merkliche Zunahme gegenüber September registriert (+ 101,5 Millionen = + 18,3%).

Die Wiederankurbelung der Verkäufe ins Ausland betraf insbesondere die organischen Zwischenprodukte (252,5 Millionen = + 15,8% gegenüber September), die Medikamente (128,0 Millionen = + 26,0%), die Farbstoffe (114,1 Millionen = + 20%), die Aroma- und Riechstoffe (30,2 Millionen = + 24,9%), die Kunststoffe (41,6 Millionen = + 19,4%).

Diese Belebung der Ausfuhr ist zum Teil der zunehmenden Besserung der Wirtschaftslage auf Weltebene zuzuschreiben, die die chemischen Produkte verbrauchenden Unternehmen veranlasst, ihre unter das minimale Niveau gefallen Lager wiederaufzubauen.

Für die ersten zehn Monate 1975 ergibt die Aussenhandelsbilanz, Sektor Chemie, folgendes Bild:

Ausfuhr	6042,9 Mio. Fr. (- 12,8% vs. 74)
Einfuhr	3452,1 Mio. Fr. (- 25,5%)
Aktivsaldo	
zugunsten	
der Schweiz	2590,8 Mio. Fr. (+ 12,9%)



® plexiglas in jeder Bearbeitung
GLAS & SPIEGEL AG 4002 BASEL 2
 Telefon (061) 22 60 55

® eingetragenes Warenzeichen der Röhm GmbH

Leserdienst 46

Strömungs- Wächter



NOVAFIX Typ HR ... I

Der Strömungswächter zur Strömungsüberwachung im höheren Druckbereich bis ND 100. Für sämtliche Medien geeignet (mit Fremdfeldabschirmung).

Ausführung

Durchgangsgehäuse aus Messing MS 58 (MI) oder Edelstahl 1.4541 (KI) mit Innengewinde NW 8-NW 25 R 1/4"-R 1", ND 100.

Verwendungsgebiet

Überwachung von Strömungen im höheren Druckbereich insbesondere Ölen in Hydraulikkreisläufen.

Alle Arten von Strömungs- und Niveauewächtern.

Victor Asper, 8700 Küsnacht

Maschinenbau, Seestr. 205, Tel. 01 90 52 21 / 90 09 04

Leserdienst 47



Arklone – das moderne Lösungsmittel verbessert die Reinigung, senkt die Kosten

Was reinigt Arklone:

fertig gelötete Prints, elektronische Bauteile, Décolletage-Artikel, optische Gläser und anderes mehr

Grosser Reinigungseffekt
Greift Kunststoffe nicht an
Nicht brennbar
Hoher MAK-Wert

Neu: Arklone K – speziell für die Reinigung von Prints ohne Ultraschall

Rufen Sie uns an – Verlangen Sie Unterlagen

L. Wachendorf & Co. AG, 4002 Basel

Auf dem Wolf 10, Elektro-Abteilung, Telefon 061 42 90 90 (intern 33)

Prof. Dr. Hans Nitschmann zum Abschluss seiner Tätigkeit an der Universität Bern

Prof. Hans Nitschmann tritt am Ende des Wintersemesters 1975/76 in den Ruhestand. Vier Jahrzehnte hat er dem organisch-chemischen Institut der Universität Bern seine Arbeitskraft, sein Wissen und die Ausstrahlung seiner ausgeglichenen Persönlichkeit zur Verfügung gestellt.

An der Universität Bern zum Chemiker ausgebildet, hat der heute Gefeierte zuerst in der welt-offenen und anregenden Atmosphäre des von Prof. Volkmar Kohlschütter geleiteten anorganischen Institutes als Assistent gewirkt, um dann 1936 wohl ausgerüstet mit Kenntnissen in den Teilgebieten der Chemie und bereits durch eigene Publikationen wissenschaftlich ausgewiesen, ins organische Institut als Oberassistent überzutreten.

Als Forschungsgebiet wählte er die Proteinchemie, deren zukünftige Entwicklung sich in jenem Zeitpunkt ahnen liess, lagen doch erste Ergebnisse von Svedberg mit der Ultrazentrifuge und das allerdings noch umstrittene Staudingersche Konzept der Existenz von Makromolekülen bereits vor.

Das erste Untersuchungsobjekt Nitschmanns war das Casein, dessen Lösungszustand mit den durch die Makromolekülchemie untermauerten Methoden der Viskositäts-, Lichtstreuungs- und Strömungsdoppelbrechungs-Messungen erforscht wurde. Gleichzeitig wurde eine technisch wichtige Reaktion der Proteine, ihr Umsatz mit Formaldehyd, ebenfalls am Casein, eingehend untersucht.

Die Ausweitung der Forschung in das grosse Gebiet der Biochemie brachte die Untersuchung der Labwirkung auf das Casein, die mit den verschiedensten chemischen und physiko-chemischen Methoden durchgeführt wurde und Prof. Nitschmann mit den führenden Milchforschungsstätten der Welt in Verbindung brachte.

Ein Forschungsaufenthalt, ermöglicht durch die Schweizerische Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie, gab ihm Gelegenheit, die Blutfraktionierung bei Prof. E. Cohn in Boston gründlich kennenzulernen, nachdem er schon Jahre vorher eine Dissertation über Blutgerinnung ausführen liess.

Nach Bern zurückgekehrt und zum a.o. Professor befördert, wurde er auch wissenschaftlicher Berater des Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes und wendete sich mit zahlreichen Doktoranden den verschiedenartigen Problemen der Gewinnung von Proteinpräparaten für klinische Zwecke zu, wobei ihm seine ausgeprägte Fähigkeit zur steten Horizonterweiterung und zur Zusammenarbeit mit Fachleuten benachbarter Gebiete sehr zustatten kam. Diese Arbeiten wurden in den letzten Jahren durch Untersuchungen über Blutplasma-Ersatzstoffe, wie modifizierte Gelatine, erweitert. Von dem internationalen Ansehen, das er sich auf diesem Grenzgebiet zwischen Chemie und Medizin erwarb, zeugen die zahlreichen Einladungen zu Vorträgen und Diskussionen ins Ausland.

Ein ebenso lebhaftes Anliegen wie die Forschung war Prof. Nitschmann stets der Unterricht, sowohl in Form wohl vorbereiteter Vorlesungen über verschiedene Teilgebiete der organischen Chemie, darunter natürlich auch Proteinchemie, als auch durch Repetitorien und Besprechungen mit dem einzelnen Studenten am Arbeitsplatz, wobei sein Wissen, gepaart mit pädagogischem Geschick und Wohlwollen, zum Ausdruck kamen. Ein ganz besonderes Verdienst hat er sich auch bei der Planung und Organisation des Biochemiestudienplanes erworben.

Seit der Ernennung zum Ordinarius 1967 wurde Prof. Nitschmann in zunehmendem Masse auch mit Aufgaben der Institutsleitung betraut, um sie in den letzten Jahren allein zu übernehmen. In der Fakultät hat er ein Jahr als Dekan gewirkt und sich hiebei für eine angemessene Vertretung der Studenten in diesem Gremium eingesetzt.

*Herr Prof. Nitschmann, wenn Sie sich jetzt nach Ihrem erfolgreichen Wirken in den Ruhestand begeben, können Sie des aufrichtigen Dankes der Kollegen mehrerer Fakultäten, aller Chemie-
dozenten der Berner Universität, der grossen Zahl Ihrer ehemaligen Doktoranden und vieler
Studenten verschiedener Disziplinen versichert sein. Alle wünschen Ihnen einen heitern Lebens-
abend bei bester Gesundheit und viele Begegnungen mit Menschen, denen Sie früher beim Lösen
ihrer Probleme beistanden.*

Rudolf Signer

Prof. Dr. Hans Nitschmann, der wissenschaftliche Redaktor der CHIMIA

Prof. Nitschmann übernahm am 1. März 1960 nach drei Vorgängern (Mohler, Ammann, Buser) die Redaktion der im Oktober 1946 gegründeten CHIMIA und erfüllte damit eine grosse Arbeitsleistung innerhalb seiner übrigen vielseitigen Tätigkeit. Wir sind sehr dankbar, dass er auch über seine Emeritierung hinaus bereit ist, mit seiner Mitarbeit den wissenschaftlichen Teil der seit diesem Jahr etwas modifizierten CHIMIA zu betreuen. Mit ganz besonderer Sorgfalt hat es Prof. Nitschmann verstanden, während 15 Jahren den bedeutenden Ruf, den die CHIMIA in wissenschaftlichen Kreisen weltweit hat, zu festigen. Sein Hauptanliegen besteht in der Veröffentlichung von Übersichtsarbeiten über bestimmte Gebiete, Arbeiten aus kompetenten Kreisen von Wissenschaftlern und Fachleuten. Grosse Aufmerksamkeit widmet er aber auch Originalarbeiten in Form von «Kurzen Mitteilungen», die es einem Autor gestatten, innert Monatsfrist über seine Forschungsarbeiten zu berichten. Auch das Vortragswesen chemischer Gesellschaften und die chemischen Dissertationen schweizerischer Hochschulen finden in der CHIMIA ihren Niederschlag. Nitschmanns Rat und Beurteilung greift aber auch in den übrigen Teil der Zeitschrift ein. Er ist damit Garant dafür, dass die CHIMIA eine ernsthafte Publikation bleibt und das seit ihrer Gründungszeit gesteckte Ziel uneingeschränkt bestehen bleibt.

Der Schweizerische Chemiker-Verband, sein Vorstand, dem Prof. Nitschmann als beratendes Mitglied angehört, der Verlag und die Mitarbeiter in der Redaktion beglückwünschen ihn zu den Früchten seiner Arbeit. Sie danken ihm und freuen sich auf sein weiteres Wirken am Bestehen und Blühen der CHIMIA, der Monatsschrift des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Max Lüthi

Schmidt-Reaktion an Tetrahydro-chinolon-Derivaten *

H. P. Härter **, U. Stauss, J. H. Osiecki und O. Schindler †
Forschungsinstitut Wander AG, Bern

Summary

The synthesis of the Tetrahydro-quinolones incorporated in indoles (I, II, III), carbazoles (VII, VIII) and tetrahydrocarbazoles (XIII, XIV) is described. The Schmidt-reaction under standardised conditions of the quinolones goes specifically to the 1,4-Diazepin-derivatives IV, V, IX, X, XV and XVI. The analogous ketone derived from phenanthridone, XIX gives under the same experimental conditions the derivative of 1,4-Diazepine XXI as well as the 1,5-Diazepine XX.

Für die Schmidt-Reaktion (Bildung von Säureamiden aus Ketonen durch Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure) sind von verschiedenen Autoren Reaktionsmechanismen diskutiert worden [1 a bis g]. Der Verlauf scheint dabei soweit gesichert, dass die undissoziierte Stickstoffwasserstoffsäure an die Carbonylfunktion angelagert wird. Nach Abspaltung eines Mols Stickstoff aus dem primär gebildeten Addukt resultiert am verbleibenden N-Atom ein «Elektronen-Defizit», das durch Wanderung eines benachbarten Alkylrestes ausgeglichen wird. Anlagerung von OH^- bei der Aufarbeitung führt zur Iminol-Form des gefassten Endproduktes, dem Säureamid. Bei der Möglichkeit der Wanderung von zwei verschiedenen Alkylresten, wie sie in unsymmetrischen Ketonen gegeben ist, wandert im allgemeinen der grössere¹ der beiden Substituenten bevorzugt.

Im folgenden wird die Schmidt-Reaktion an zwei Klassen von Tetrahydrochinolon-Derivaten beschrieben, die sich dadurch unterscheiden, dass in den Ketonen I, II, III, VII, VIII, XIII und XIV der Stickstoff Teil eines Indolkernes, in XIX aber als Säureamid in einem Phenanthridonkern eingebaut ist.

Für die Herstellung der Indol- sowie Carbazol-Derivate wurden die Ausgangsbasen zunächst durch Triton-B-katalysierte Reaktion mit Acrylonitril in die Cyanoäthyl-Verbindungen übergeführt. Diese wurden durch HCl-katalysierte Äthanolyse in die Ester und durch alkalische Hydrolyse in die Carbonsäuren übergeführt². Ringschluss mit P_2O_5 in siedendem Xylol lieferte die gesuchten Ketone (Gesamtausbeute berechnet auf Indol- bzw. Carbazol-Derivate als Ausgangsmaterial 30% der Theorie)³.

¹ Hier entbehrt dem Begriff grösser oder kleiner eine differenziertere Unterscheidung und bezieht sich lediglich auf die durch die Anzahl der C-Atome des Restes gegebene Grösse.

² Der um einen Synthese-Schritt längere Weg über die Äthylester führte zu besseren Gesamtausbeuten als die direkte saure oder alkalische Hydrolyse der Nitrile zu den Carbonsäuren.

³ Für das Carbazol-Derivat VII bietet dieser Weg mit P_2O_5 als Ringschlussreagens Vorteile gegenüber dem von Hromatka [2] eingesetzten Trifluoressigsäureanhydrid.

* Eingegangen am 25. Juni 1975

** H. P. Härter, Forschungsinstitut Wander AG, CH-3001 Bern

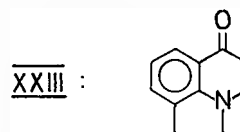
Die Schmidt-Reaktion wurde an den erwähnten Ketonen unter identischen experimentellen Bedingungen (Lösungsmittel Trichloressigsäure, Reaktionstemperatur 60°C ; Reaktionszeit 5 Std.; 1,05 rel. Mol. NaN_3) ausgeführt⁴. Dabei reagierte das Keton I ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$; $\text{R}_3 = \text{CH}_3$) nicht; das eingesetzte Material wurde unverändert zurückerhalten. Die übrigen Ketone II, III, VII, VIII, XIII und XIV lieferten einheitliche Lactame (Ausbeute etwa 30 bis 50% der Theorie), in deren Mutterlaugen nach chromatographischer Auftrennung ein isomeres Lactam sich nicht nachweisen liess. Die Diazepinone zeigten die erwarteten IR-spektroskopischen Daten (1660 cm^{-1} Carbonylgruppe und zwei NH-Banden bei 3050 cm^{-1} und 3190 cm^{-1} aus der Säureamidfunktion). Der Verlauf der Ringerweiterung liess sich aus dem NMR-Spektrum ableiten. Dieses zeigte die Protonen der Methylengruppe an C-3 als Multiplett mit Schwerpunkt bei 3,8 ppm (zur Nummerierung vgl. Formelbild IV). Nach Austausch mit D_2O änderte sich das Signal in ein gut ausgebildetes Triplett. Demzufolge muss in Nachbarschaft zu dieser Methylengruppe der NH-Teil der Lactamgruppierung stehen; diese strukturelle Voraussetzung ist in den Formeln IV, V, IX, X, XV und XVI gegeben⁵.

Die Substitution mit Chlor (vgl. III und VIII) änderte den Verlauf der Ringerweiterung nicht. Mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ liess sich die Carbonylfunktion der Lactamgruppierung zu $-\text{CH}_2$ reduzieren⁶. In Übereinstimmung mit den angenommenen Konstitutionen zeigte XVII $pK_{\text{MCS}}^* = 7,26$ und XII $pK_{\text{MCS}}^* = 6,70$.

Ausgehend von Phenanthridon wurde in analoger Reaktion das Keton XIX [5]⁷ synthetisiert. Im Unterschied zu den vom Indol sich ableitenden Ketonen

⁴ Dass die Bildung verschiedener isomerer Lactame bei der Schmidt-Reaktion von den experimentellen Bedingungen abhängen kann, haben M. Tomita und Mitarbeiter [3] gezeigt.

⁵ Das Indolin-Derivat XXIII lieferte aus der Schmidt-Reaktion ein Gemisch der beiden möglichen Diazepinone, das sich jedoch erst nach Reduktion der Lactam-Gruppierung, auf der Stufe der Amine, trennen liess [4].



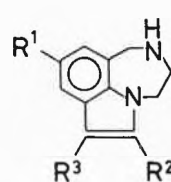
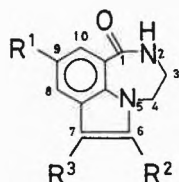
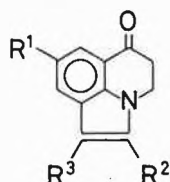
⁶ Das Oxim des Ketones II (Smp. 209 bis 213°C) gab bei der Beckmann-Umlagerung nicht die erwartete Ringerweiterung, sondern lieferte eine Sauerstoff-freie Substanz $\text{C}_{14}\text{H}_{14-16}\text{N}_2$ (Smp. 240 bis 246°C), deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

⁷ Dieser von Phenanthridon ausgehende Weg ist billiger und bequemer als die in [5] verwendete Synthese von XIX aus Phenanthridin.

reagierte das Phenanthridon-Derivat XIX unter der verwendeten experimentellen Variante der Schmidt-Reaktion unter Bildung der beiden möglichen, isomeren Diazepinone XX und XXI. Die Konstitution der beiden Lactame, deren präparative Trennung durch Absorptionschromatographie an Al_2O_3 erreicht wurde,

liess sich aus dem NMR-Spektrum ableiten: Die Signale der beiden Methylen-Gruppen aus dem Diazepin-Ring bildeten sowohl in XX als auch in XXI Multiplette, wovon eines in beiden Isomeren gemeinsam den Schwerpunkt bei 4,5 ppm aufwies. Dieses Signal muss demnach den Protonen der CH_2 -Gruppen

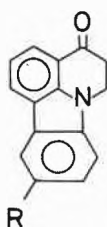
Formelschema I



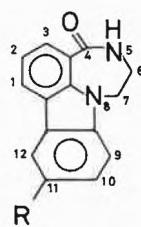
$R^1 = R^2 = \text{H} \quad R^3 = \text{CH}_3$ I Smp. 170-171°
 $R^1 = \text{H} \quad R^2 = \text{C}_2\text{H}_5 \quad R^3 = \text{CH}_3$ II Smp. 54-58°
 $R^1 = \text{Cl} \quad R^2 = \text{CH}_3 \quad R^3 = \text{CH}_3$ III Smp. 137-144°

IV Smp. 220-224°
 V Smp. 239-249°

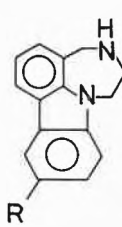
VI Smp. 288-293°
 (HCl-Salz)



$R = \text{H}$ VII Smp. 92-94°



IX Smp. 212-213°

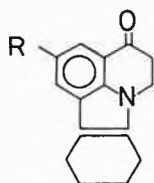


XI Smp. 279-287°
 (HCl-Salz)

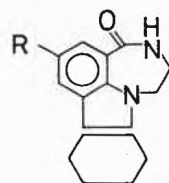
$R = \text{Cl}$ VIII Smp. 128°/135-148°

X Smp. 217-221°

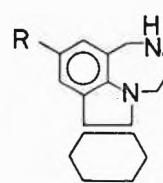
XII Smp. 119-121°



$R = \text{H}$ XIII Smp. 132-135°



XV Smp. 263-268°



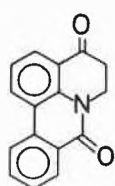
XVII Smp. 114-115°

$R = \text{Cl}$ XIV Smp. 253-255°

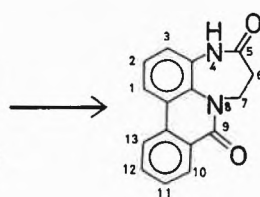
XVI Smp. 258-263°

XVIII Smp. 128-132°

Formelschema II

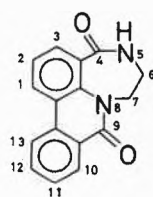


XIX

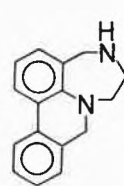


XX Smp. 234-238°

+



XXI Smp. 130°/199-201°



XXII Smp. 280-285°

in Nachbarschaft des ursprünglichen Phenanthridon-Stickstoffes (C-7) (zur Numerierung vgl. die Formelbilder XX und XXI) entsprechen. Die zweite Methylengruppe des Diazepin-Ringes war im tieferschmelzenden Isomeren (XXI) durch ein Signal bei 3,5 ppm, im höher schmelzenden Isomeren (XX) durch ein solches bei 2,9 ppm gekennzeichnet. Aus dem Vergleich der Lage dieser Signale mit denjenigen in IV sowie mit denjenigen der Protonen an C-3 von 3,4-Dihydro-1(2*H*)-isochinolon (3,5 ppm) und 3,4-Dihydro-2(1*H*)-chinolon (2,9 ppm) [6] lassen sich den beiden Isomeren die Konstitutionen XX und XXI zuordnen. Die LiAlH_4 -Reduktion wurde an XXI geprüft und führte bei Einsatz eines Überschusses an Reduktionsmittel zur Reduktion beider Amidfunktionen zu XXII.

Als Erklärung für den verschiedenen Verlauf der Ringöffnung in Derivaten des Indols und Phenanthridons lässt sich eine von Evans und Lockhart [1 e] beschriebene Beobachtung verwerten: Danach kann die Richtung der Öffnung eines substituierten zyklischen Ketones durch die elektromere Wirkung eines zur Carbonylgruppe benachbarten Heteroatoms massgeblich beeinflusst werden und die früher erwähnte sterische

Wirkung in den Hintergrund treten lassen. Diese Voraussetzungen sind mit dem elektronischen Unterschied der N-Funktionen in den Indol- und Phenanthridon-Derivaten gegeben.

Literaturverzeichnis

- 1 Vgl. z. B. a) J. K. Sanford, F. T. Blair, J. Arroya und K. W. Sherk: J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 1941;
b) M. S. Newman und H. L. Gildenhorn: *ibid.* 70 (1948) 317;
c) P. A. S. Smith: *ibid.* 70 (1948) 320;
d) H. J. Schmid, A. Hunger und K. Hoffmann: *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 607;
e) D. Evans und I. M. Lockhart: J. Chem. Soc. 1965, 4806;
f) V. A. Ostrovskii, A. S. Enin und G. I. Koldobskii: *Zh. Org. Khim.* 1973, 802 (*Chem. Abstr.* 79 [1973] 4770 e);
g) D. Misiti, V. Rimatori und F. Gatta: J. Heterocyclic Chem. 10 (1973) 689.
- 2 H. Rapoport und D. M. Bowman: J. Org. Chem. 24 (1959) 324; O. Hromatka und F. Sauter: *Mh. Chem.* 97 (1966) 1011.
- 3 Masatsugu Tomita, Shinsaku Minami und Shojiro Uyeo: J. Chem. Soc. C 1969, 183.
- 4 B. D. Astill und V. Boekelheide: J. Org. Chem. 23 (1958) 316; D. D. Evans und D. J. Peters: J. Chem. Soc. Perkin I 1974, 285.
- 5 H. de Diesbach und J. Aeschbach: *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1392.
- 6 P. T. Lansbury und N. R. Mancuso: J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 1205.

Die Bromierung von Push-Pull-Olefinen 1: Die Struktur von 2-Brom-3-dialkylamino-acrylderivaten *, **

G. Rihs ***

CIBA-GEIGY AG, Basel

A. Niederhauser, A. Sterchi und M. Neuenschwander ****

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

NMR-evidence concerning the configuration of 2-bromo-3-dialkylaminoprop-2-en-1-al and similar push-pull-olefins has been confirmed by X-ray-analysis of 2-bromo-3-dimethylamino-prop-2-en-1-al (3a) and 1-bromo-1-nitro-2-dimethylamino-ethylene (3g). Both compounds contain the push- and pull-substituents in trans-position.

Einleitung

2-Brom-3-dialkylamino-acryl-derivate (3) sind als Vorstufen zur Synthese von Push-Pull-Acetylenen (4) [2] von präparativem Interesse. Sie können durch Bromierung der entsprechenden 3-Dialkylamino-acrylderivate

(1) über die Hydrobromide (2) mit sehr guten Ausbeuten dargestellt werden [3]. Bei dieser Synthese waren die folgenden Fragen noch nicht geklärt:

- die Konfiguration der Brom-Push-Pull-Olefine (3);
- die Konstitution der Hydrobromide (2)¹;
- der sterische Verlauf sowie der Mechanismus der Reaktion.

Wir berichten im folgenden über die Bestimmung der Konfiguration der Brom-Push-Pull-Olefine (3).

Nr.	X	R	R'	Nr.	X	R	R'
(3a)	C	H	CH ₃	(3b)	C	H	C ₂ H ₅
(3c)	C	CH ₃	CH ₃	(3d)	C	CH ₃	C ₂ H ₅
(3e)	C	OCH ₃	CH ₃	(3f)	C	OCH ₃	C ₂ H ₅
(3g)	N [⊕]	O [⊖]	CH ₃	(3h)	N [⊕]	O [⊖]	C ₂ H ₅

NMR-Hinweise auf die Konfiguration der Bromolefine (3)

Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion (1) → (3) zeigt, dass innerhalb der NMR-Nachweisgrenze bei 0°C nur ein Bromolefin (3a) bis (3e) ge-

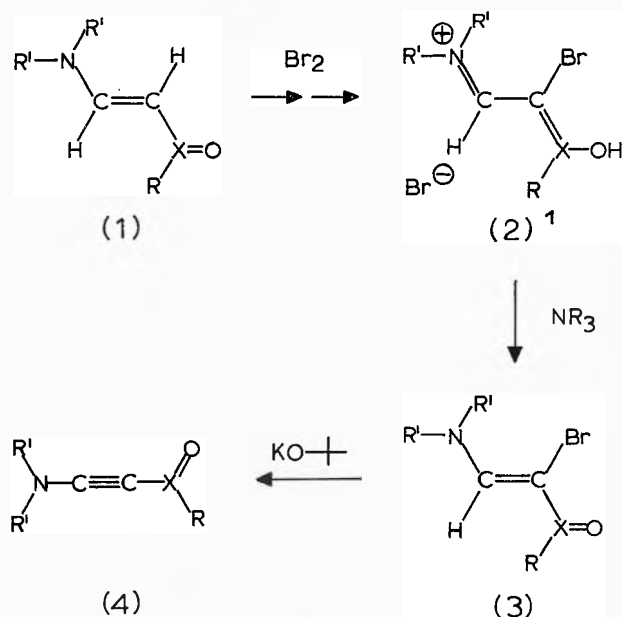
* Eingegangen am 24. November 1975

** 10. Mitteilung über substituierte Aminoacryl-derivate.
9. Mitteilung [1]

*** G. Rihs, Zentrale Forschung, Abteilung Physik/Röntgenkristallographie, CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel

**** M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Erlachstrasse 9a, CH-3012 Bern

bildet wird. Dasselbe Ergebnis erhält man bei der Synthese von (3a) bei Temperaturen unterhalb -40°C . Damit wird wahrscheinlich, dass die Umsetzung $(1) \rightarrow (3)$ unter kinetischer Kontrolle stereospezifisch zu einem Isomeren der Konstitution (3) führt.



Vergleicht man die ^1H -NMR-Signallagen der Vinylprotonen mit den nach der Regel von Simon [4] berechneten Werten, so ergeben sich für die Ketone (3c) und (3d) sowie für die Ester (3e) und (3f) Hinweise dafür, dass H und Br trans-konfiguriert sind. Dagegen kann für die Aldehyde (3a) und (3b) keine sichere Entscheidung getroffen werden, während die Inkremente der Nitrogruppe unbekannt sind.

Anordnung von H und Br	Signallage des Vinylprotons					
	(3a)	(3b)	(3c)	(3d)	(3e)	(3f)
Berechnet cis	7,58		7,18		6,93	
trans	7,49		7,65		7,67	
Gefunden	7,22	7,20	7,70	7,78	7,77	7,83

In derselben Richtung weisen Kern-Overhauser-Experimente: Bestrahlt man während der Integration des Singulets des Vinylprotons das Signal des Restes R an der Carbonylgruppe mit einer Zusatzfrequenz, so resultiert ein deutlicher Nuclear-Overhauser-Effekt (NOE), der mit zunehmendem mittlerem Abstand der Gruppe R vom Vinylproton abnimmt. Damit wird wahrscheinlich, dass in den untersuchten Verbindungen (3a), (3c) und (3e) die Carbonylgruppe und das Vinylproton cis-konfiguriert sind.

Verbindung	(3a)	(3c)	(3e)
NOE	23 %	13,5 %	7,5 %

¹ Die gezeichnete Konfiguration und Konformation von (2) ist willkürlich.

Zusammenfassend weisen die ^1H -NMR-Spektren darauf hin, dass die 2-Brom-3-dialkylamino-acrylderivate (3a) bis (3f) dieselbe Konfiguration aufweisen, wobei H und Br – bzw. Push- und Pull-Gruppe – je transständig angeordnet sind. Dagegen können über die 1-Brom-1-nitro-2-dialkylamino-äthylene (3g) und (3h) keine Aussagen gemacht werden.

Konfigurationsbeweis der Bromolefine (3a) und (3g) durch Röntgenstrukturanalyse²

Die zur Untersuchung verwendeten Einkristalle wurden, ihrer Instabilität wegen, in Glasröhrchen eingeschlossen. Die Bestimmung der Zellkonstanten sowie die Intensitätsmessungen erfolgten mit Hilfe eines computergesteuerten Vierkreisdiffraktometers Picker-FACS-I mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und Zr-Filter.

(3a) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P_{2_1/c}$ mit $a = 9,160 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $b = 10,608 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 14,420 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $\beta = 93,62 \pm 0,03^\circ$, $Z = 8$.

(3g) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P_{nma} mit $a = 12,309 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $b = 6,690 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 8,442 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $Z = 4$, Molekülsymmetrie C_s .

Beide Strukturen wurden nach der klassischen Schweratommethode gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren in mehreren Zyklen verfeinert³. Die Parameter konvergierten bei einem R-Faktor von 0,075 für (3a) und von 0,079 für (3g) für alle beobachteten Reflexe ($I > 2\sigma [I]$).

Die Konfigurationen der Molekeln (3a) und (3g) sind in den Abbildungen 1 bzw. 2 ersichtlich. In beiden Fällen sind H und Br trans-konfiguriert. Für die anisotrop schwingenden Atome sind die 20% Wahrscheinlichkeitsellipsoide dargestellt [5]. Die Standardabweichungen für die Bindungslängen liegen bei beiden Strukturen zwischen 0,03 und 0,04 $\text{\AA}$, diejenigen der Bindungswinkel zwischen $1,5$ und 2° . Diese Werte liegen wegen der Instabilität der Kristalle und wegen der starken Absorption des Bromatoms relativ hoch (Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen). Innerhalb der Messgenauigkeit zeigen die beiden kristallographisch unabhängigen Molekeln von (3a) keine signifikanten Unterschiede. (3g) besitzt C_s -Symmetrie, die beiden Molekeln von (3a) sind innerhalb der Fehlergrenzen planar.

² Zur Züchtung von Kristallen wurden bei 20°C gesättigte Lösungen von (3a) bzw. (3g) in Essigester unter Stickstoff allmählich auf -16°C abgekühlt. Nach dem Absaugen des Essigesters erhielt man praktisch farblose Nadeln von (3a) mit Smp. 66 bis $66,5^\circ\text{C}$ bzw. gelbe Nadeln von (3g) mit Smp. 123 bis $123,5^\circ\text{C}$.

³ Die verwendeten Programme wurden von Herrn Dr. H. C. Mez, CIBA-GEIGY AG, geschrieben.

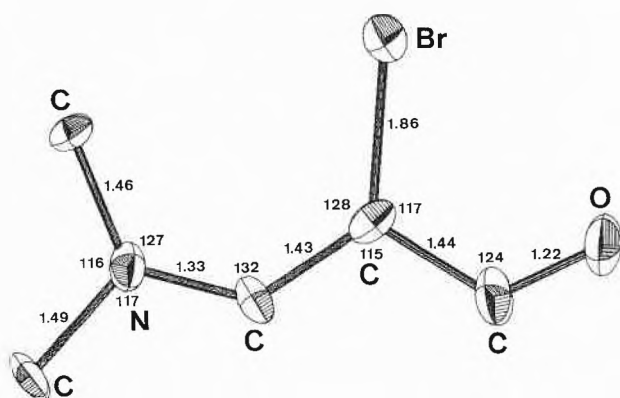
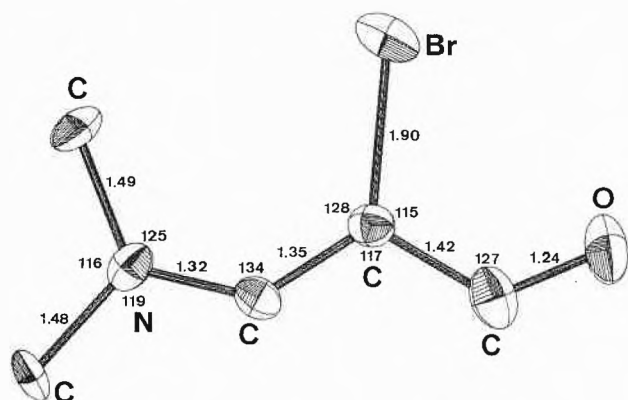


Abb. 1: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Molekeln von (3a) mit Bindungslängen (Å) und Bindungswinkeln (°)

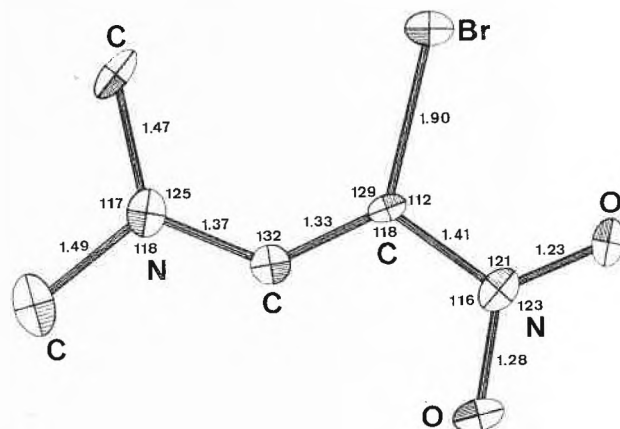


Abb. 2: Molekülstruktur von (3g) mit Bindungslängen (Å) und Bindungswinkeln (°)

Literaturverzeichnis

- 1 A. Niederhauser, G. Bart und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2427.
- 2 M. Neuenschwander und K. Hafner: *Angew. Chem.* 80 (1968) 444; *Angew. Chem. internat. Edit.* 7 (1968) 460; A. Niederhauser und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1331; A. Niederhauser, A. Frey und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 944.
- 3 K. Hafner und M. Neuenschwander: *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; *Angew. Chem. internat. Edit.* 7 (1968) 459; H. J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.
- 4 C. Pascual, J. Meier und W. Simon: *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 164.
- 5 C. K. Johnson: ORTEP, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.

Über eine innere und eine äussere Entropie als Ursache der Steuerung chemischer, biologischer und sozialer Prozesse *,** [1]

H. Schaltegger ***

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

The internal entropy $dS_i = dA/T_i$ is a measure for the internal spreading of interactions in condensed systems. The external entropy $dS_e = dQ/T_e$ is a measure for the external spreading of particles in expanded systems. The internal temperature T_i and the external temperature T_e have both the dimension of an energy density. By the existence of an internal and an external entropy life appears as a very probable state, thermodynamically stable, but kinetically unstable.

1. Innere Entropie in biologischen Systemen

1973 haben wir, ausgehend von Lernprozessen, über eine Entropie berichtet [2], welche Eigenschaften der

* Eingegangen am 28. November 1975

** Über das Verhalten von Vielteilchensystemen: 3. Mitteilung [2]

*** Prof. H. Schaltegger, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Länggassstrasse 7, CH-3012 Bern

Entropie der Thermodynamik hat, aber nicht durch Expansion, sondern durch Kondensation (von Umweltreizen als «Umweltgas») vermehrt wird. Es stellt sich nun die Frage, welchen Platz nimmt diese interne oder innere Entropie innerhalb unserer physikalisch-chemischen Naturgesetze ein?

2. Einteilchen/Vielteilchen-System [3], Potentialkurve mit Minimum, Bindungsenergie als virtuelle Kompressionsarbeit (= Strukturarbeit)

Die Bindung zwischen Nukleonen, Atomen oder Molekülen: Monomer-, Polymer-, Sekundär- und Tertiärstrukturen, folgt einem Potentialverlauf mit Minimum. Da dieses Prinzip auf der Kernebene, chemischen und zwischenmolekularen Ebene gilt, so würde man daraus ableiten, dass es sich um eine fundamentale Eigenschaft

von Vielteilchensystemen handelt. Es wird deshalb die Annahme gemacht, dass höher organisierte Teilchen [3] auf biologischer und sozialer Ebene nach dem gleichen Potentialverlauf mit «Energieminimum» entstehen können (Abb. 1).

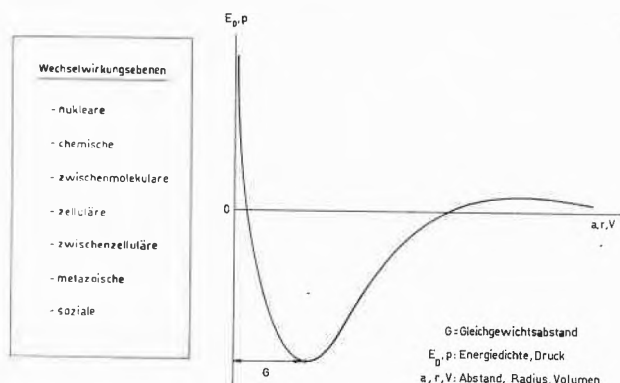


Abb. 1: Potentialverlauf für die isotherm-isobare Assoziation, chemische und quasichemische [7] Reaktion in Vielteilchensystemen zu neuen Einzelteilchensystemen unter Wärmeabfuhr, wobei vom System die gleich grosse Menge virtuelle Kompressionsarbeit aufgenommen wird, so dass gilt $(U)_{p,T} = \text{konst.}$, E_D nimmt zu

Für gewöhnlich werden Massendefekt, Bindungsenergie, Bildungsenthalpie, Assoziationsenergie, Reaktionswärme, Gitterenergie, Verdampfungswärme, Umwandlungswärme, Konformationsenergie, Mesomerieenergie usw. als eine jeweils vom System abgegebene bzw. aufgenommene Wärme angesehen und berechnet.

Man kann aber auch sagen, für die Bindung der Teilchen ist eine virtuelle Kompressionsarbeit vom System aufgenommen worden, die – umgekehrt – bei der Dissoziation des Systems als virtuelle Expansionsarbeit abgegeben wird [4]. Das System wird bei seiner Bildung bzw. Dissoziation somit nicht energieärmer, sondern seine Energie bleibt konstant. Es ändert nur seine Energiedichte bei dieser virtuellen isotherm-isobaren Kompression bzw. Expansion unter Phasenumwandlung.

3. Definition der inneren Entropie, der Strukturarbeit und der Emissionsarbeit

Aufgrund der vorhin gemachten Aussage kann man nun statt von einem Wärmeumsatz bei chemischen und namentlich bei biologischen Vorgängen zweckmässig von einem «Strukturumsatz» sprechen und damit ausdrücken, dass es sich bei Reaktionen mit $-\Delta G$ um die Bildung von Systemen höher organisierter Struktur handelt: Moleküle aus Atomen, Kristalle aus Molekülen, Biopolymere und deren höhere Strukturen aus Monomeren usw. (Tabelle 1). Die dabei umgesetzten Arbeiten sind: die aufgenommene Strukturarbeit und die vom System abgegebene Emissionsarbeit.

Bei der Kondensation von Wasserdampf zu Eiskristallen z.B. wird zwar Verdampfungswärme frei, aber gleichzeitig wird um den gleichen Betrag Strukturarbeit (in Form «virtueller Kompressionsarbeit») geleistet. Die Strukturarbeit enthält als Kapazitätsterm die in-

Tabelle 1: Isotherm-isobare Phasenumwandlungen von Vielteilchensystemen auf chemischer, biologischer und sozialer Wechselwirkungsebene: Kondensation, Kompression, Assoziation, Expansion, Emission, chemische Reaktion, usw. [10]

$U = A + Q$	$(U_{p,T} = 0$	$A = -Q$
Innere Entropie	Äussere Entropie	
$dS_i = \frac{dA_{lat}}{T_i}$	$dS_e = \frac{dQ_{lat}}{T_e}$	
nimmt zu durch «Energieverdichtung»	nimmt zu durch «Energiezerstreuung»	
Strukturarbeit $A^S = T_i \Delta S_i$ («Selbstorganisationsarbeit»)	Emissionsarbeit $A^E = T_e \Delta S_e$ («Desorganisationsarbeit»)	
Für isotherm-isobare Phasenumwandlung: $T_i \Delta S_i + T_e \Delta S_e = 0$		
U = Gesamtenergie; A_{lat} = latente Arbeit; Q_{lat} = latente Wärme T_i = innere Temperatur (als Energiedichte: Wechselwirkungsenergie pro Volumeneinheit kondensierter Materie) [5] T_e = äussere Temperatur, als Wärmegrade messbar, ist sie physikalisch ebenfalls eine Energiedichte (= kinetische Energie pro Volumeneinheit expandierter Materie) [5]		

nere Entropie. Die innere Entropie ist ein Mass für die innere Ausbreitung von Wechselwirkungen in kondensierten Systemen, während die äussere Entropie ein Mass für die äussere Ausbreitung von Teilchen in expandierten Systemen ist [11]. Die innere Entropie nimmt bei allen Verdichtungs-, Kompressions-, Konzentrations- und Kondensationsprozessen zu. Die äussere Entropie nimmt bei allen Expansions-, Zerstreuungs-, Verdünnungs- und Auflösungsprozessen zu [6]. Die äussere Entropie ist der Kapazitätsterm der Emissionsarbeit. Unter Emissionsarbeit sei diejenige Arbeit verstanden, welche allgemein bei Abbau- und Zerfallvorgängen oder bei Phasenübergängen fest/flüssig/gasförmig (z. B. als Verdampfungswärme) verbraucht wird. So kann man die Verdampfung einer Flüssigkeit als Molekül-Emission bezeichnen. Der Ausdruck Emissionsarbeit wurde gewählt, weil er besonders bei biologischen und sozialen Prozessen sehr zweckmässig erscheint.

4. Gleichgewichte, 2. Hauptsatz und «Wärmetod»

Es lassen sich nun folgende drei Gleichgewichte definieren (Tabelle 2):

- Ein statisches in der Nähe von $T = 0$, für gewöhnlich als «inneres Gleichgewicht» bezeichnet. Es ist gekennzeichnet durch eine maximale innere Entropie der kondensierten Materie, d. h. durch eine maximale dreidimensionale Ausbreitung innerer Wechselwirkungen.
- Ein dynamisches Gleichgewicht (chemisches Gleichgewicht) bei mittleren Temperaturbereichen und etwa gleich grossen Beträgen an innerer und äusserer Entropie, und schliesslich noch
- ein weiteres statisches Gleichgewicht (expandierte Materie bei hoher Temperatur). Als «äusseres Gleichgewicht» ist es gekennzeichnet durch eine maximale äussere Ausbreitung materieller Teilchen (maximale äussere Entropie).

Tabelle 2: Gleichgewichte [8]

Statisches = Inneres Gleichgewicht	Dynamisches = Chemisches Gleichgewicht	Statisches = Äusseres Gleichgewicht
$S_i \gg S_e$	$S_i = S_e$	$S_i \ll S_e$
$S_g \sim S_i$	$S_g = S_i + S_e$	$S_g \sim S_e$
$T_e \rightarrow 0$	$T_e \sim T_i$	$T_e \rightarrow \text{hoch}$
$T_i \rightarrow \text{hoch}$	mittlerer Temperaturbereich	$T_i \rightarrow 0$
$\Delta G' = -\Delta H + 0$ (3. Hauptsatz)	$0 = -\Delta H + T\Delta S$ chemisches Gleichgewicht	$\Delta G' = 0 + T\Delta S$ Spiegelbild zum 3. Haupt- satz
$\Delta G' = -\Delta H$	$\Delta G' = 0$	$\Delta G' = T\Delta S$

Zusammenhang zwischen

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ einerseits, $A^S = T_i\Delta S_i$ und $A^E = T_e\Delta S_e$ anderseits

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \cdot (-1) \rightarrow \Delta G' = T_i\Delta S_i + T_e\Delta S_e$$

wobei $\Delta G' = -\Delta G$; $T_i\Delta S_i = -\Delta H$ und $T_e\Delta S_e = T\Delta S$

$$-\Delta G = \Delta G' = \begin{matrix} \text{Rest-Strukturarbeit (+ } \Delta G') \\ \text{Rest-Emissionsarbeit (- } \Delta G') \end{matrix}$$

$$-\Delta H = A^S = \text{Strukturarbeit; } T\Delta S = T_e\Delta S_e = A^E = \text{Emissionsarbeit}$$

Es tritt nun die paradoxe Situation auf, dass zwei gleich wahrscheinliche, aber entgegengesetzt gerichtete Zustände wiederum unwahrscheinlich werden. Bekanntlich impliziert der Entropiebegriff in der Thermodynamik eine bevorzugte Zeitrichtung. Diese Nicht-Umkehrbarkeit der Vorgänge steht im Widerspruch zur Reversibilität der Vorgänge in der Mechanik und der Himmelsmechanik. Durch die beiden Entropien [5], die innere und die äussere, werden die Prozesse hochsymmetrisch. Trotzdem herrscht aber im echten chemischen Gleichgewicht ein Entropiemaximum, und der 2. Hauptsatz hat seine volle Gültigkeit. Die Gesamtentropie S_g als die Summe der beiden Entropien (Tabelle 2) entspricht genau der Vorstellung von Boltzmann. Dass ein Wärmegleichgewicht nicht in alle Ewigkeit bestehen bleibt, dafür sorgen beide Entropien. Der Grund, warum fortwährend Prozesse ablaufen, auch endotherme, mag in zwei Eigenschaften der Entropien begründet sein.

Gründe für den fortwährenden Ablauf von Prozessen:

- I. S_i und S_e sind antisymmetrisch gleichwahrscheinliche Zustände. Ein Prozess, in welchem eine der beiden Entropien Null wird, ist sehr unwahrscheinlich.
- II. S_i und S_e erzeugen einander: Zunahme von S_i oder S_e im System führt zur Zunahme von S_e oder S_i in der Umgebung.

Aus I und II folgt:

1. Alle Prozesse streben einer maximalen Gesamtentropie zu ($S_g = \text{max}$, dynamisches Gleichgewicht) als dem thermodynamisch wahrscheinlichsten Zustand, in welchem $S_i \sim S_e$ wird (Abb. 2). – Die Gesamtentropie nimmt daher fortwährend zu, und trotzdem herrscht Reversibilität ($S_i + S_e = 0$).

2. Die «Selbstorganisation der Materie» $A^S = T_i\Delta S_i$ und die «Desorganisation der Materie» $A^E = T_e\Delta S_e$. Es sind freiwillige Prozesse, weil die Gesamtentropie zunimmt.
3. Dass sich beide Entropien gegenseitig erzeugen und dass bei einem Prozess immer beide Entropien zunehmen, die innere und die äussere, erkennt man am hierarchischen Aufbau der biologischen Systeme in der Evolution (Phylogenie im Tierreich) [7].
4. Das Auftreten von Ursache/Wirkung-Beziehungen (sogenannte «Suchlaufprozesse», nach unserer Terminologie «SASA-Prozesse» (= Störung/Ausgleich/Störung/Ausgleich ... -Prozesse) $T_eS_i = T_iS_e = \text{konst}$ (Störungsarbeiten).
5. Auftreten kooperativer Effekte durch T_i und S_i : Ausbreitung innerer Wechselwirkung in kondensierter Materie: Molekül, Kristall, Zelle, Gewebe, Mehrzeller, Sozietät [9].

5. Leben ist ein sehr wahrscheinlicher Zustand

Mit Hilfe der beiden Entropien lässt sich nun die Existenz von Leben als echtes chemisches Gleichgewicht [1] verstehen. *Leben ist ein sehr wahrscheinlicher Zustand (Abb. 2) und darum thermodynamisch sehr stabil; Leben ist hingegen kinetisch instabil*, weswegen alle chemischen, biologischen und sozialen Prozesse fortwährend von einem dynamischen Gleichgewicht in ein anderes gleiten. Auf diese Weise können die unendlich vielen biologischen und sozialen Adaptations- und Lernprozesse, wie sie simultan und/oder nacheinander ablaufen, eine befriedigende Erklärung finden. Dabei spielt die innere Entropie eine überragende Rolle. Die nachfolgende Zusammenstellung (Tabelle 3) gibt einige Beispiele (siehe auch Tabelle 1 in [2]).

Gesamtwahrscheinlichkeit
zunehmend

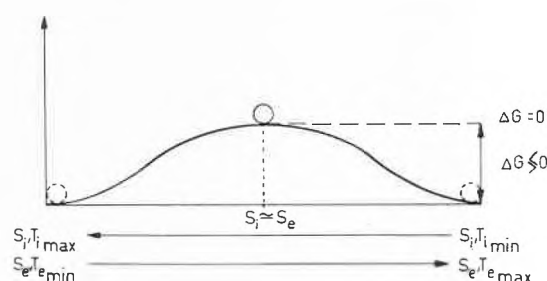


Abb. 2: Chemisches und quasichemisches [7] Gleichgewicht mit $S_g = \text{max}$. Die Kugel im Maximum symbolisiert ein Einzelteilchen/Vielteilchensystem im thermodynamisch wahrscheinlichsten Zustand. Die perforierten Kugeln befinden sich in sehr unwahrscheinlichem Zustand (Fehlen von S_e oder S_i , statische Gleichgewichte)

Das vielleicht wichtigste chemische Beispiel für die Wirkung der inneren Entropie ist die Stoffumwandlung an sich. Der Übergang von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen bei der Verbindungsbildung und die damit verbundenen Eigenschaftsänderungen unter Verlust der Individualität der Elemente demonstrieren die Ausbreitung der inneren Wechselwirkungen (S_i) unter

Tabelle 3: Die innere Entropie ist verantwortlich für Prozesse auf den unten angegebenen Wechselwirkungsebenen

Chemische Wechselwirkungsebene	Biologische Wechselwirkungsebene	Soziale Wechselwirkungsebene
Molekülentstehung	Lern- und Adaptionsprozesse	Anpassung, Lernen Nachahmung kreative Prozesse: Erfindungen
Stoffumwandlung an sich	Evolution	ausserbiologische Evolution (Technik)
Entmischungsvorgänge (Eutektikum) Kristallisationen	Differenzierungsvorgänge Gewebe-, Zell-, Organbildung Segregationsvorgänge	Assoziationsphänomene: Gruppen, Herden Gesellschaften Verstädterung

Energieausgleich. Jedes Bindungselektron hat seinen Wechselwirkungsraum um das ganze Molekülvolumen vergrössert.

Das adäquate Verhalten von Vielteilchensystemen auf biologischer und sozialer Ebene besteht ebenfalls in mehr oder weniger radikalen Eigenschaftsänderungen eines tierischen Organismus oder eines sozialen Gebildes beim Wechsel vom Vielteilchensystem zum Einzelteilchensystem oder umgekehrt. Dieser Wechsel von äusserer Ausbreitung von Teilchen (äussere Entropie) zur inneren Ausbreitung von Wechselwirkungen (innere Entropie) lässt sich auf biologischer und sozialer Ebene durch einen einzigen, schon sehr viel zitierten Satz charakterisieren, nämlich: «Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile.» Die innere Ausbreitung von Wechselwirkungen zwischen einzelnen individuellen Zellen führt zu einem Verlust ihrer Individualität zugunsten einer neuen, eben der des ganzen Organismus als neues, übergeordnetes Einzelteilchen. Für die Organbildung gilt das gleiche. Viele einzelne spezialisierte

Zellen erfahren in der Evolution einen Zusammenschluss unter weitgehendem Verlust ihrer Individualität, indem sie durch Ausbreitung innerer Wechselwirkungen und gegenseitiger Adaptation ein Organ bilden [2, 7].

Anmerkungen und Literaturzitate

- 1 Referat, gehalten am 3. Oktober an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau, Schweiz, 3. und 4. Oktober 1975.
- 2 Zweite Mitteilung: *Chimia* 27 (1973) 105–112.
- 3 Einteilchen/Vielteilchensystem bedeutet, dass die Assoziation von vielen Teilchen stets zu einem neuen höher organisierten Einzelteilchen führt.
- 4 In einer folgenden Mitteilung wird mit Hilfe eines «thermodynamischen Impulserhaltungssatzes» gezeigt, dass jeder Wärmeumsatz von einem Arbeitsumsatz (als echte oder virtuelle $p \cdot V$ -Arbeit) begleitet wird.
- 5 Die einzelnen Begriffe A_{lat} , S_e , S_i , T_e , T_i werden in späteren Abhandlungen eingehend behandelt und begründet, was hier aus Platzgründen unterbleiben muss.
- 6 Es scheint, dass unsere innere Entropie mit der Entropie der Anordnung (Konfigurationsentropie) und unsere äussere Entropie mit der «thermischen Entropie» von Denbigh identisch ist. Vgl. dazu K. Denbigh: «Prinzipien des chemischen Gleichgewichts», Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1959; siehe besonders die Seiten 47, 340 ff. So schreibt Denbigh S. 342: «Die beiden folgenden Definitionen sind von Nutzen $S_{config} \equiv k \ln \Omega_{config}$ und $S_{th} \equiv k \ln \Omega_{th}$. Damit ergibt sich für die Gesamtentropie $S = S_{config} + S_{th}$ ».
- 7 Über den periodischen Aufbau chemischer, biologischer und sozialer Systeme (Über das Verhalten von Vielteilchensystemen, 4. Mitteilung). Druck in Vorbereitung.
- 8 Für Systeme, die weiter entfernt vom chemischen Gleichgewicht sind, lässt sich noch ein indifferentes Gleichgewicht definieren: $T_i \Delta S_i + T_e \Delta S_e - \Delta G' = 0$.
- 9 Bei kooperativen Effekten geht es immer um die Vermehrung der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Mikrozustandes, wodurch der Makrozustand wahrscheinlicher wird.
- 10 Siehe «Schlussbemerkung» S. 401 in H. Schaltegger: «Versuch zu einer allgemeinen Theorie der chemisch-elektrisch-mechanischen Informationsübertragung im tierischen Organismus», *Chimia* 20 (1966) 197, 237, 389.
- 11 Entropie ist Volumen, Ausbreitung und nicht Unordnung [4].

Studien zur Synthese von Vernolepin*

R. Scheffold**, L. Révész, J. Aebersold und A. Schaltegger
Institut für Organische Chemie der Universität Bern

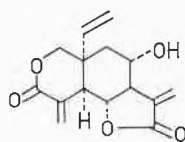
Summary

1-Hydroxymethyl-1-vinyl-3,5-dioxo-cyclohexane **3** is considered as the key intermediate in a synthesis of vernolepin **1**. Starting from 3,5-dimethoxybenzoic acid, this ring B precursor **3** was synthesized in a sequence of seven steps with an over-all yield of 35%. Annellation of the α -methylene- γ -lacton ring C is easily achieved by condensation of **3** with pyruvic acid, followed by dehydration.

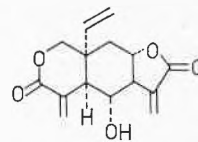
* Eingegangen am 28. November 1975

** Prof. R. Scheffold, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Erlachstrasse 9a, CH-3012 Bern

Auf der Suche nach neuen Tumoringhibitoren pflanzlichen Ursprungs isolierten Kupchan und Mitarbeiter [1, 2] 1968 zwei Sesquiterpendilactone, Vernolepin **1** und Vernomenin **2** aus den Blättern der abessinischen Pflanze *Vernonia hymenolepis*.



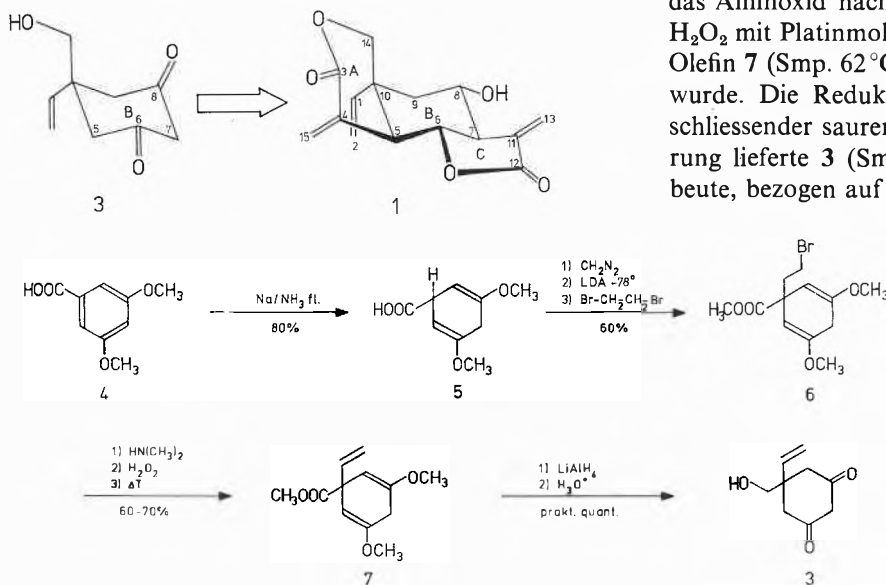
1



2

Das durch Röntgenstrukturanalyse in seiner relativen Konfiguration aufgeklärte [1, 3] Vernolepin **1** besitzt interessante biologische Aktivitäten [4–7], bemerkenswert ist besonders seine In-vivo-Antitumorwirkung [8]. Diese Eigenschaften wie auch die faszinierende Stereochemie und Häufung verschiedenster funktioneller Gruppen in der Molekel liessen Vernolepin **1** zum verlockenden Synthesziel mehrerer Forschungsgruppen werden. Modellstudien zum Aufbau geeigneter Vorläufer der bizyklischen Partialstruktur der Ringe A und B veröffentlichten Grieco [9], Marshall [10], Heathcock [11] und Danishefsky [12]¹. Parallel wurden durch Arbeiten von Grieco und Mitarbeitern [15] die an sich schon beträchtlichen Kenntnisse über die Synthese von α -Methylen-lactonen [16] wesentlich erweitert¹.

Auf der Suche nach einer möglichst leistungsfähigen Synthese des natürlichen (+)-Vernolepin verfolgen wir eine Strategie, die soweit wie immer möglich bilateral symmetrische Zwischenprodukte vorsieht. Einer der einfachsten noch achiralen Vorläufer von Ring B ist das Cyclohexanderivat **3** mit den beiden Sauerstofffunktionen an C (6) und C (8) sowie der Hydroxymethyl- und Vinylgruppe an C (10).



Schema 1: Synthese von 1-Hydroxymethyl-1-vinyl-3,5-dioxocyclohexan

Ausgehend von **3** sind folgende, im Prinzip lösbar scheinende Probleme zu bewältigen:

- Einführung der Dreikohlenstoff-Kette in C (7), formal durch Kondensation von **3** mit Brenztraubensäure.
- Asymmetrisch induzierte Lactonisierung unter Bildung des am C (13) geschützten Lactonrings C.
- Stereospezifische Reduktion der verbleibenden Carbonylgruppe an Ring B, wobei das einzuführende H

und die Hydroxymethylgruppe an C (10) cis zu stehen haben.

- Einführung der Dreikohlenstoff-Kette in C (5), vorgesehen als intramolekulare Kondensation eines Esters der OH-Gruppe an C (14) mit einer geeignet funktionalisierten Propionsäure.

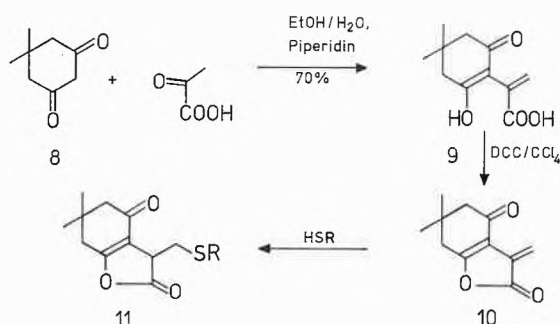
Die Synthese des strategischen Zwischenprodukts, 1-Hydroxymethyl-1-vinyl-3,5-dioxocyclohexan **3** geht aus von der billig käuflichen 3,5-Dimethoxybenzoesäure **4** (vgl. Schema 1). In Analogie zu bestehenden Vorschriften [17] wurde **4** nach Birch zur 1,4-Dihydroxybenzoesäure **5** (Smp. 103°C) reduziert (80%). Zur Einführung der Vinylgruppe am C (1) wurde der aus **5** mit Diazomethan hergestellte Methylester (Smp. 36°C) bei –78°C mit Lithium-diisopropylamid in THF-HMPA deprotoniert [18] und mit 1,2-Dibromäthan in das β -Bromäthyl-Derivat **6** (Smp. 58°C) übergeführt (60%). Da die Elimination von HBr nach mehreren bekannten Verfahren Schwierigkeiten bereitete, wurde der Weg über die Cope-Elimination des Aminoxids beschritten. Dazu wurde **6** vorerst mit Dimethylamin in Methanol während 6 Tagen bei Raumtemperatur stehen gelassen, das so gewonnene tertiäre Amin mit H₂O₂ oxydiert und das Aminoxid nach Zersetzung des Überschusses von H₂O₂ mit Platinmohr im Vakuum destilliert, wobei das Olefin **7** (Smp. 62°C) in 70% (bezogen auf **6**) erhalten wurde. Die Reduktion mit LiAlH₄ in THF mit anschließender saurer Hydrolyse der Vinyläthergruppierung lieferte **3** (Smp. 180°C d.) in 35% Gesamtausbeute, bezogen auf **4**.

¹ Kürzlich wurde in zwei Vorträgen von Grieco [13] die Synthese von 8-Desoxy-vernolepin behandelt. In einem weiteren Referat wurde von Danishefsky [14] der «Diels-Alder-Approach» zur Synthese von Vernolepin-Vorläufern vorgestellt.

Orientierende Studien zur Einführung der Dreikohlenstoff-Kette in ein 1,3-Diketon wurden an Dimedon **8** durchgeführt (siehe Schema 2). Obwohl Kondensationen von Dimedon **8** mit Aldehyden gut untersucht wurden [19], ist über entsprechende Reaktionen mit Ketonen sehr wenig bekannt. Wir fanden, dass weder nach Umsetzung von **8** mit Brenztraubensäure unter üblichen Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation [19] noch in 80%iger Phosphorsäure [20] die erwünschte α -Methylencarbonsäure **9** isoliert werden konnte. Wurde die Kondensation jedoch in Wasser-Äthanol bei 80°C und allenfalls in Gegenwart von sehr wenig Piperidin durchgeführt, so bildete sich in über 70% das angestrebte Acrylsäure-Derivat (Smp. 140°C

d.) der Konstitution **9**. Diese Säure lactonisiert mit DCC rasch und quantitativ zum thermisch instabilen α -Methylen- γ -lacton **10**.

Thiole lassen sich basenkatalysiert glatt an **10** addieren. Dies steht im Einklang mit entsprechenden Erfahrungen an Vernolepin [21]. Da die Thiolgruppierung nach mehreren Verfahren leicht eliminierbar ist und zudem Träger chiraler Information sein kann, stellt sie eine ideale Schutzgruppe dar. Die durch Triäthylamin katalysierte Addition von Thiophenol an die Säure **9** liefert in hoher Ausbeute erst die entsprechende Mercaptosäure (Smp. 199°C), welche anschliessend mit DCC quantitativ das Mercaptolacton **11** ($R = C_6H_5$) vom Smp. 69 bis 71°C liefert.



Schema 2: Einführung der Dreikohlenstoff-Kette in Dimedon **8**

Das an der Modells substanz **8** studierte Verfahren lässt sich, wie wir kürzlich berichteten [22], mit Erfolg auf die Einführung der Dreikohlenstoff-Kette in den Vernolepin-Vorläufer **3** übertragen.

Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt 2.0410.73, unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 S. M. Kupchan, R. J. Hemingway, D. Werner, A. Karim, A. T. Mc-Phail und G. A. Sim: J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 3596.
- 2 S. M. Kupchan, R. J. Hemingway, D. Werner und A. Karim: J. Org. Chem. 34 (1969) 3903.
- 3 A. T. Mc-Phail und G. A. Sim: J. Chem. Soc. (B) 198 (1971).
- 4 L. Sequeira, R. Hemingway und S. M. Kupchan: Science 161 (1968) 789.
- 5 S. M. Kupchan, D. C. Fessler, M. A. Eakin und T. J. Giacobbe: Science 168 (1970) 376.
- 6 R. L. Hanson, H. A. Lardy und S. M. Kupchan: Science 168 (1970) 378.
- 7 C. H. Smith, J. Larner, A. M. Thomas und S. M. Kupchan: Biochim. Biophys. Acta 276 (1972) 94.
- 8 S. M. Kupchan, M. E. Eakin und A. M. Thomas: J. Med. Chem. 14 (1971) 1147.
- 9 P. A. Grieco und K. Hiroi: Tetrahedron Letters 1973, 1831; P. A. Grieco, J. J. Reap und J. A. Noquez: Synthetic Comm. 5 (1975) 155.
- 10 J. A. Marshall, C. T. Buse und D. E. Seitz: Synthetic Comm. 3 (1973) 85; J. A. Marshall und D. E. Seitz: ibid. 4 (1974) 395; J. A. Marshall und D. E. Seitz: J. Org. Chem. 40 (1975) 534.
- 11 R. D. Clark und C. H. Heathcock: Tetrahedron Letters 1974, 1713; C. G. Chavdarian und C. H. Heathcock: J. Org. Chem. 40 (1975) 2970.
- 12 S. Danishefsky: Vortrag am 9th International Symposium on the Chemistry of Natural Products, Ottawa, Canada, June 24–28 (1974).
- 13 P. A. Grieco: Vortrag an der Herbstversammlung der Amer. Chem. Soc. Chicago (1975); P. A. Grieco, J. A. Noquez und Y. Masaki: Total Synthesis of Deoxyvernolepin, Vortrag am Chemical Congress of North American Continent, 30. 11. bis 5. 12. 1975.
- 14 S. Danishefsky, S. Etheredge, T. Kitahara und P. Schuda: A Diels Alder Approach to Vernolepin, Vortrag am Chemical Congress of the North American Continent, 30. 11. bis 5. 12. 1975.
- 15 P. A. Grieco und I. Hiroi: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972, 1317; P. A. Grieco und M. Miyashita, J. Org. Chem. 39 (1974) 120; P. A. Grieco, C. S. Pogonowski und S. Burke: ibid. 40 (1975) 543.
- 16 M. Petrzik, D. Felix und A. Eschenmoser: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 2950; B. M. Trost und N. Salzmann: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 6840; P. F. Hudrlik, L. R. Rudnick und S. H. Korzeniowski: ibid. 95 (1973) 6848. Vgl. auch die in diesen Arbeiten zitierte umfangreiche Literatur.
- 17 M. E. Kuehne und B. F. Lambert: J. Amer. Chem. Soc. 81 (1958) 4278.
- 18 O. L. Chapman und P. Fitton: J. Amer. Chem. Soc. 85 (1963) 41; R. J. Cregge, J. L. Herrmann, C. S. Lee, J. E. Richmann und R. H. Schlessinger: Tetrahedron Letters 1973, 2425.
- 19 G. Jones: Org. Reactions 15 (1967) 204.
- 20 R. Scheffold und P. Dubs: Helv. Chim. Acta 50 (1967) 798.
- 21 S. M. Kupchan, T. J. Giacobbe und J. S. Krull: Tetrahedron Letters 1970, 2859.
- 22 J. Aebersold, L. Révész und R. Scheffold: Vortrag an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Aarau, 4. Oktober 1975.

Über 1-Aza-bicyclo-heptane *

A. Marxer **

CIBA-GEIGY AG, Basel, und Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

A simple way to synthesize 7-phenyl-1-aza-bicyclo[2,2,1]heptanes out of 4-benzoyl-pyridines is described. The corresponding 3-benzoyl-pyridines did not yield the expected 7-phenyl-1-aza-bicyclo[3,1,1]heptanes.

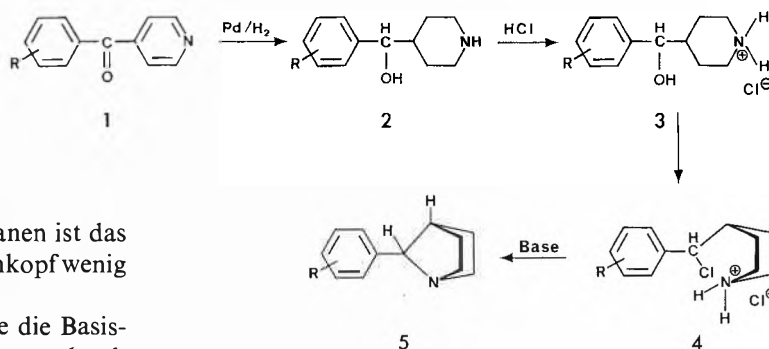
Zusammenfassung

Es wird ein einfacher Weg angegeben, um aus 4-Benzoyl-pyridinen 7-Phenyl-1-aza-bicyclo[2,2,1]heptane herzustellen. Eine Übertragung der Methode auf 3-Benzoyl-pyridin, die 7-Phenyl-1-aza-bicyclo[3,1,1]-heptane geben sollten, ist nicht gelungen.

triumhydrid in Toluol erfolgte nur ein geringer Umsatz wegen der Unlöslichkeit der Reaktanden; Natriumalkoholat in Alkohol lieferte einen Äther durch Substitution des Chlors durch den Äthoxyrest.

Gute bis sehr gute Ergebnisse erhielten wir hingegen bei der Verwendung von Natrium- oder Kalium-tert. Butylat in tert. Butanol als Kondensationsmittel. Die Chloride wurden hierbei nicht gereinigt, sondern konnten roh für den Ringschluss eingesetzt werden.

Die erhaltenen 7-Aryl-1-aza-bicyclo[2,2,1]heptane 5 unterscheiden sich von den isomeren 4-Benzyliden-piperidinen vor allem im NMR-Spektrum. Dieses zeigt



1. 7-Phenyl-1-aza-bicyclo[2,2,1]heptane

Im Gegensatz zu 2- oder 3-Azabicycloheptanen ist das Azaanaloge mit einem Stickstoff als Brückenkopf wenig bearbeitet worden.

Prelog und Cerkovnikov [1] haben als erste die Basisverbindung, das 1-Aza-bicyclo[2,2,1]heptan, durch einen Ringschluss von 1,5-Dibrom-3-brommethylpentan mit methanolischem Ammoniak bei 130°C herstellen können. Seither sind auch verschiedene Alkylderivate des Grundgerüsts bekanntgeworden [2].

Phenylderivate des 1-Aza-bicyclo[2,2,1]heptans scheinen nicht untersucht zu sein. Wir besaßen in den 4-Benzoyl-pyridinen, die wir für mannigfaltige Synthesen verwendet hatten [3, 4], ein Ausgangsmaterial, das auf dem im Schema 1 gezeigten Weg zu den gesuchten Bicycloheptanen führen sollte.

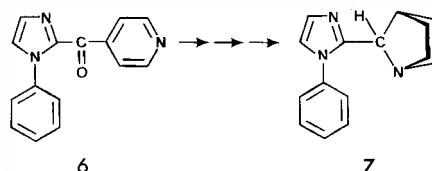
Dazu wurden 4-Aroyl-pyridine 1 (teils im Handel erhältlich, teils aus Arylmagnesiumbromid und 4-Cyanpyridin hergestellt) durch katalytische Hydrierung zu den α -Aryl-4-piperidinmethanolen 2 reduziert, diese in das Hydrochlorid 3 übergeführt und mit Thionylchlorid in das entsprechende Chlorid 4 umgewandelt. Der Ringschluss zum 7-Aryl-1-aza-bicyclo[2,2,1]heptan 5 wurde unter Verwendung verschiedener Basen untersucht: Triäthylamin in Dimethylformamid oder Acetonitril oder Hünig-Base (Äthyl-diisopropylamin) in Acetonitril ergaben Gemische von 5 und dem aus 4 durch Salzsäure-Abspaltung entstandenen 4-Benzyliden-piperidin, die schwer trennbar waren. Mit Na-

eine sehr starke Strukturierung der Signale für die aliphatischen Protonen, wie dies für gespannte, bicyklische Systeme charakteristisch ist. Es tritt kein Signal eines Vinylprotons auf, dafür ist ein scharfes Singulett zwischen 3,7 und 3,8 ppm zu erkennen, welches dem Benzylproton an C7 in 5 entspricht. Eine Aufspaltung mit dem benachbarten Proton an C4 ist nicht zu erwarten, denn der diedrische Winkel zwischen den beiden CH-Bindungen liegt, wie am Molekelmodell zu erkennen ist, nahe bei 90°. In der Tabelle 1 sind physikalische Daten von drei der hergestellten Bicycloheptane zusammengestellt.

2. 7-Imidazolyl-1-aza-bicyclo[2,2,1]heptane

Auf die oben beschriebene Weise liessen sich auch heterozyklisch substituierte Piperidinmethanole in Aza-bicycloheptane umwandeln.

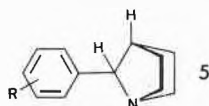
Als Beispiel beschreiben wir die Überführung von 2-Isonicotinoyl-1-phenyl-imidazol 6 in 7-(1-Phenyl-imidazolyl-2)-1-aza-bicyclo-[2,2,1]heptan 7.



* Eingegangen am 1. Dezember 1975

** Prof. A. Marxer, Experte, Departement Forschung, Division Pharma, CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel

Tabelle 1: 1-Aza-bicyclo[2,2,1]heptane

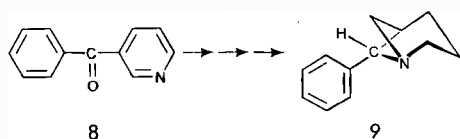


Nr.	R	Kp °C/Torr Base	Smp. °C Hydrochlorid	Mol.-Gew. MS	NMR H 7 in ppm
5a *		165 bis 167/10	153 bis 154	215	3,77 s
5b *	4-Cl	104 bis 106/0,01	214 bis 216	207	3,70 s
5c *	4-OCH ₃	115/0,01	(165) bis 171	203	3,75 s
7 *	statt 	Zersetzung	202 bis 204	239	4,78 s

Der Syntheseweg entspricht dem unter den Formeln 1 bis 5 gezeigten. Das Produkt 7 liess sich nicht unzersetzt destillieren, lieferte jedoch ein kristallines Dihydrochlorid. Das Proton an C7 gab im NMR-Spektrum bei 4,8 ppm das charakteristische, scharfe Singulett.

3. Versuche zur Darstellung von 7-phenyl-1-aza-bicyclo[3,1,1]heptan

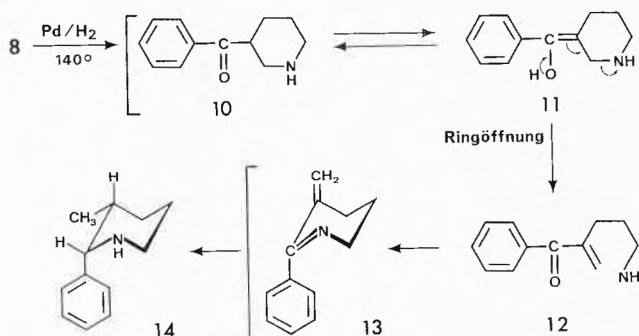
Unterwirft man 3-Benzoylpyridin 8 einer gleichen Reaktionsfolge, wie sie unter 1 bis 5 beschrieben wurde, so sollte ein 7-Phenyl-1-aza-bicyclo[3,1,1]heptan 9 entstehen.



Wir haben das Ziel 9 vorerhand nicht erreicht, möchten jedoch kurz über den unerwarteten Ausgang der katalytischen Hydrierung von 8 berichten. Im Gegensatz zu 1 zeigte 8 mit Pd unter Druck bei 70°C keine Wasserstoffaufnahme. Bei 100°C entstanden Gemische aus dem gesuchten α -Phenyl-3-piperidin-methanol, neben Di- und Tetrahydropyridinen und einer Sauerstofffreien Verbindung der Zusammensetzung C₁₀H₁₇N. Diese bildete sich bei 140°C als alleiniges Produkt. Die Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig gab Gemische aus dem gesuchten α -Phenyl-3-piperidin-methanol und dem durch vollständige Hydrierung entstandenen α -Cyclohexyl-3-piperidin-methanol. Dieses wurde beim Aushydrieren als einziges Reaktionsprodukt erhalten. Von Interesse war das Endprodukt der Pd-Hydrierung, bei welchem es sich nicht, wie erwartet, um 3-Benzylpiperidin, sondern um 3-Methyl-2-phenyl-piperidin 14 handelte. (Im NMR zeigte 14 nur ein Benzylproton bei

3,85 ppm [Doublett] und eine Methylgruppe als scharfes Doublett bei 0,75 ppm. Nach dem Massenspektrum beträgt das Molgewicht 175.) Eine Erklärung für die unerwartete, zu 14 führende Gerüstumlagerung wird in den Formeln 9 bis 14 dargestellt. Sie beruht auf einer Ringöffnung des als Zwischenprodukt formulierten Aminoketons 10 $\rightarrow$ 12. Dieser Deutung wurde der Vorzug gegeben gegenüber der Annahme, das Piperidin-methanol spalte schon während der Hydrierung Wasser ab zum gesuchten Bicyclus 9, welcher unter hydrogenolytischer Spaltung der Bindung zwischen 1 und 6 Ringöffnung zum Phenyl-methyl-piperidin 14 erleiden könnte. Wir haben schliesslich das α -Phenyl-3-piperidin-methanol* auf folgendem Umweg in guter Ausbeute hergestellt: Schutz der Ketogruppe in 8 als Äthylenketal, Reduktion, Spaltung des Ketals, Reduktion der Ketogruppe mit Lithium-Aluminiumhydrid. Das aus dem Phenyl-3-piperidin-methanol gebildete Chlorid wurde mit K-tert. Butylat in tert. Butylalkohol behandelt, lieferte aber neben unverändertem Chlorid nur Phenyl-piperidinmethanol und undestillierbare Polymerisate.

Der Unterschied des Ringschlussvermögens von α -Phenyl-3-piperidinylmethylchlorid und den unter 1. gebrauchten α -Aryl-4-piperidinylmethylchloriden 4 ist also enorm gross.



Für Diskussionen der theoretischen Aspekte danke ich Prof. A. Eschenmoser, für experimentelle Mitarbeit den Herren J. Lampert und B. Müller. Die NMR- und Massenspektren wurden in den physikalischen Laboratorien der CIBA-GEIGY AG aufgenommen. Ich danke den Herren Dr. H. Fuhrer, Dr. G. Rist und Dr. R. Zürcher für Aufnahmen und Diskussionen. Die Elementaranalysen verdanke ich Herrn Dr. W. Padowetz, mikroanalytische Laboratorien der CIBA-GEIGY AG.

Experimenteller Teil

1.1. Hydrierung von Benzoylpyridinen: z.B. 4-(4-Methoxy-benzoyl)-pyridin **1c** zum α -(4-Methoxy-phenyl)-4-piperidin-methanol **2c**

Hydrierung von 4-(4-Methoxy-benzoyl)-pyridin in 10- bis 12-facher Menge Äthanol mit 5% Pd-C-Katalysator, 100 bar Druck, 100°C, 12 Std. Der kristalline Alkohol-Rückstand wird aus Essigester umgelöst, *F* 130 bis 132°C; Hydrochlorid **3c**; *F* 200 bis 201°C.

α -(4-Chlorphenyl)-4-piperidin-methanol **2b** und **3b** in Eisessig mit PtO_2 vgl. [5]*

1.2. α -Aryl-4-piperidinyl-methylchloride **4a** bis **4c**

0,1 Mol α -Aryl-4-piperidinmethanol-Hydrochlorid, gelöst in Chloroform wird mit 0,2 Mol SOCl_2 in Chloroform versetzt und 6 bis 12 Std. unter Rückfluss gekocht, unter Vakuum verdampft, mit CHCl_3 und Benzol nochmals verdampft und getrocknet. Das Chlorid wird roh weiterverwendet.

1.3. 7-Aryl-1-aza-bicyclo[2,2,1]heptane **5a** bis **5c**

0,1 Mol des rohen Chlorides **4** werden in 150 ml tert. Butanol vorgelegt und mit 0,4 Mol K-tert. Butylat bei 20°C versetzt und 4 Std. bei 80°C gerührt. Man versetzt mit 100 ml Wasser, extrahiert mit Äther, zieht das Äther-tert. Butanol-Gemisch mit 2N Salzsäure aus und gewinnt aus der Salzsäure mit Natronlauge und Extraktion mit Äther die Verbindungen **5a** bis **5c**.

(Siedepunkte der Basen, Schmelzpunkte der Hydrochloride, MS, NMR vgl. Tabelle 1.)* Ausbeuten 50 bis 84%.

2.1. 2-Isonicotinoyl-1-phenyl-imidazol **6**

Zu 0,6 Mol einer Äthylmagnesiumbromid-Lösung in 140 ml Tetrahydrofuran gibt man 0,6 Mol (86,5 g) 1-Phenyl-imidazol in 250 ml Tetrahydrofuran und erwärmt 2 Std. unter Rückfluss. Man tropft bei Zimmertemperatur 0,5 Mol 4-Cyanpyridin in 150 ml Tetrahydrofuran zu, kocht unter Rückfluss weitere 4 Stunden, giesst auf Ammonchloridlösung, nimmt das Öl in Äther auf, extrahiert mit 600 ml 2N Salzsäure und gewinnt daraus mit Lauge und Äther die Verbindung **6**, die aus Aceton umkristallisiert wird. *F* 96 bis 97°C*.

2.2. α -[1-Phenyl-imidazolyl-2]-4-piperidinmethanol

Hydrierung nach 1.1. Rohbase: ein langsam kristallisierendes Harz*. Dihydrochlorid: *F* 226°C Zersetzung*.

2.3. α -(1-Phenyl-imidazolyl-2)-4-piperidinyl-methylchlorid nach 1.2.

2.4. 7-(1-Phenyl-imidazolyl-2)-1-aza-bicyclo[2,2,1]heptan* nach 1.3.

Ausbeute 25%.

Literaturverzeichnis

- 1 V. Prelog und E. Cerkovnikov: Ann. Chim. 525 (1936) 292.
- 2 z.B. P.G. Gassmann et al.: Tetrahedron Letters 1972, 875, 3773;
P.G. Gassmann et al.: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 5899, 95 (1973) 449.
- 3 A. Marxer: Helv. Chim. Acta 52 (1969) 262.
- 4 A. Marxer: International Congress of Heterocyclic Chemistry, Ljubljana 1975, im Druck.
- 5 G. Cavallini et al.: Farmaco Ed. Sci. 12 (1958) 853.

* Die aufgeführten Verbindungen ergaben korrekte, mikroanalytische Daten.

Ein einfacher Lichtabsorptionsdetektor für die Durchlauf-Dünnschichtchromatographie*

H. U. Schmid, Y. Cramer und H. Arm**

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

Description is given of a photometric detector for continuous-flow thin-layer chromatography. The detection takes place directly on the thin-layer foil during the separation of sample components. The detector has a maximum of sensitivity at 550 nm. The detection limit is about 10^{-9} grams.

Die Auswahl optimaler Fliessmittel für Trennungen, welche mit Hilfe der Hochdruck-Säulenchromatographie ausgeführt werden sollen, kann in Vorversuchen erfolgen. Dazu eignet sich besonders die Durchlauf-Dünnschichtchromatographie, bei welcher das Fliessmittel kontinuierlich auf die Dünnschicht aufgebracht und nach einer bestimmten Laufstrecke von ihr abge-

dampft wird; dadurch wird eine konstante Fließgeschwindigkeit auf der Schicht gewährleistet, was die Korrelation der Retentionsdaten der Dünnschicht- und Säulenchromatographie vereinfacht. Um eine visuelle Kontrolle der Trennung der Probenkomponenten zu umgehen, wurde ein einfacher Detektor entwickelt, mit welchem sichtbares Licht absorbierende Stoffe während ihrer Wanderung auf der Dünnschicht nachgewiesen werden können.

Durchlaufkammer

Die Durchlaufkammer ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Dünnschichtfolie *f* (es eignen sich nur Folien mit durchsichtigen Kunststoffträgern) ist mit der Schicht nach oben waagrecht eingespannt. Ihre vordere Querkante ist nach unten in den Fliessmitteltrog *t* gebogen. Der Abstand zwischen Folie und Deck-

* Eingegangen am 1. Dezember 1975

** Prof. H. Arm, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Erlachstrasse 9a, CH-3012 Bern

platte d beträgt 2 mm. Zwei Bohrungen b in der Deckplatte ermöglichen die Probenaufgabe mit Hilfe von Mikropipetten. Die Fliessmittelzufuhr erfolgt mit einer Schlauchquetschpumpe über das Rohr z in die Vorkammer k, welche ein Ablaufrohr a enthält. Vorkammer und Fliessmitteltrog kommunizieren durch das Verbindungsrohr r. Die Fliessmittelzufuhr wird so eingestellt, dass beständig ein kleiner Überschuss durch das Ablaufrohr wegfliessen. Dadurch wird eine konstante

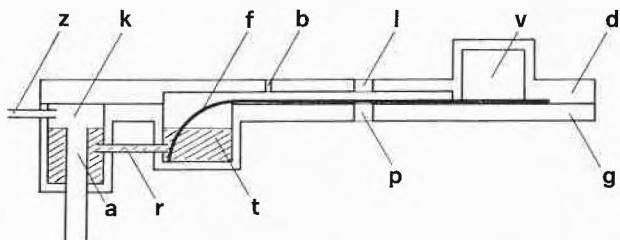


Abb. 1: Durchlaufkammer; Erklärungen im Text

Höhe des Fliessmittelhorizontes im Fliessmitteltrog und damit eine konstante Eintauchtiefe der Dünnschichtfolie in das Fliessmittel erreicht. Über dem Folienende befindet sich der Verdampfungsraum v, in welchem mit einer Saugpumpe Unterdruck so eingestellt wird, dass das Fliessmittel genau beim Eintritt in den Verdampfungsraum von der Schicht weg verdunstet. Die Bestimmung der Fliessgeschwindigkeit auf der Dünnschicht wurde in einer früheren Mitteilung [1] beschrieben.

Die Durchlaufkammer befindet sich in einem lichtdichten Luftthermostat, welcher auch die Elektronik des Detektors enthält.

Detektor

Der Nachweis der Probenkomponenten beruht auf ihrer Lichtabsorption im sichtbaren Wellenbereich. Dabei wird Licht von bestimmter Wellenlänge auf die Dünnschicht gestrahlt und der durchtretende Anteil mit einem Photowiderstand gemessen. Es gelangt ein differentielles Verfahren zur Anwendung, indem die Absorption des Probenflecks (Messpunkt) mit derjenigen einer «leeren» Stelle der Dünnschicht (Referenzpunkt) verglichen wird.

Als Lichtquelle wird eine Halogenlampe verwendet, welche in einer optischen Bank auf das gemeinsame Ende eines Lichtfaserleiterpaares fokussiert wird, dessen beide andern Enden in die Bohrungen 1 am Mess- und Referenzpunkt münden. Zwischen Halogenlampe und Lichtleiter befindet sich ein Grünfilter (Bandfilter Agfa-Gevaert U 535) mit einem Transparenzmaximum bei 535 nm.

In den beiden Bohrungen p der Grundplatte g befinden sich zwei Photowiderstände (Clairex Typ 5 CdS) mit einem Empfindlichkeitsmaximum bei 550 nm. Aus der Transparenzkurve des Grünfilters und der Empfind-

lichkeitskurve der Photowiderstände ergibt sich die Empfindlichkeitskurve des gesamten Detektorsystems in Abhängigkeit von der Wellenlänge; sie erstreckt sich von 500 bis 590 nm und hat ein Maximum bei 550 nm. Die beiden Photowiderstände sind Glieder einer symmetrischen Wheatstone-Brücke, deren Spannungsänderung auf einem Potentiometerschreiber registriert wird.

Trennbeispiel

Folgende rote Azofarbstoffe wurden getrennt: 1-[(o-methoxyphenyl)azo]-2-Naphthol (im folgenden mit «o» bezeichnet), 1-[(m-methoxyphenyl)azo]-2-Naphthol («m»), 1-[(p-methoxyphenyl)azo]-2-Naphthol («p»), 1-[(p-n-butylphenyl)azo]-2-Naphthol («b») und N-äthyl-1-[(p-phenylazo)phenyl]azo]-2-Naphthylamin («pp»). 1 µl einer Mischung von je 0,025 mg·ml⁻¹ der Farbstoffe in Oktan wurde in der beschriebenen Durchlaufkammer mit den Fliessmitteln Toluol allein und Toluol mit Zusätzen von 1, 2 bzw. 5% Äthanol auf einer Dünnschichtfolie Polygram Sil G (Macherey-Nagel) mit einer Silicagel-Schichtdicke von 0,25 mm aufgetrennt.

Der Abstand Fliessmittelauftragungsort – Fliessmittel-front betrug etwa 7,5 cm. Die Detektoren waren 4 cm vom Probenauftragungsort entfernt angebracht.

Abb. 2 zeigt ein typisches Chromatogramm. Die negative Bande, welche 9,5 min nach dem Zeitpunkt der Probenauftragung erscheint, wird durch das Lösungsmittel Oktan verursacht. Es kann angenommen werden,

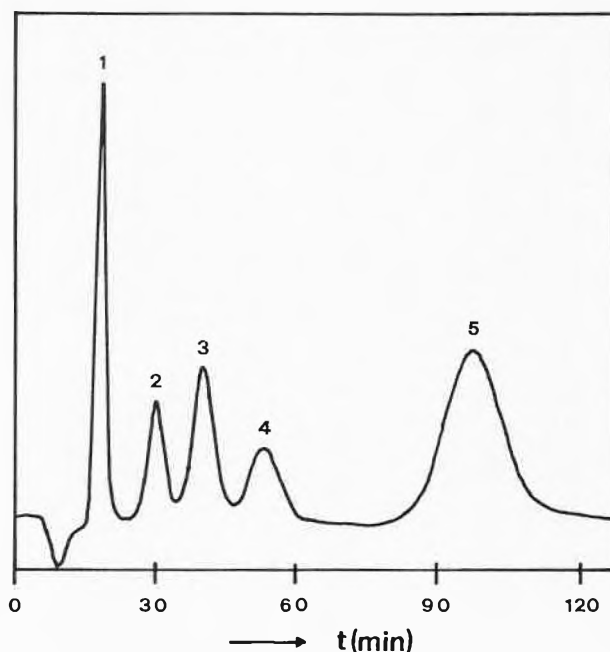


Abb. 2: Trennung eines Gemisches von Azofarbstoffen. Fliessmittel: Toluol + 2% Äthanol. t: Retentionszeit. 1: n-Äthyl-1-[(p-phenylazo)phenyl]azo]-2-Naphthylamin, 2: 1-[(p-n-butylphenyl)azo]-2-Naphthol, 3: 1-[(p-methoxyphenyl)azo]-2-Naphthol, 4: 1-[(m-methoxyphenyl)azo]-2-Naphthol, 5: 1-[(o-methoxyphenyl)azo]-2-Naphthol

dass Oktan ungefähr mit der Fließmittelgeschwindigkeit u auf der Dünnschicht wandert: $u = 4/9,5 = 0,42 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Die unterschiedlichen Bandenhöhen sind auf Unterschiede in der Lichtabsorption der Komponenten bei 550 nm zurückzuführen. Die Basisbreiten der Banden nehmen direkt proportional mit den Retentionszeiten zu; bei quantitativen Bestimmungen müssen die Bandenflächen entsprechend korrigiert werden.

In Tabelle 1 sind die Retentionszeiten der Farbstoffe in Abhängigkeit von der Fließmittelzusammensetzung aufgeführt.

Tabelle 1: Retentionszeiten

Äthanolzusatz [%]	Retentionszeiten der Farbstoffe [min]				
	pp	b	p	m	o
0	17,5	39	61	90	162
1	18,5	35	51	71	131
2	18,0	31	42	55	100
5	16,5	23	28	34	58

Die Zahl der theoretischen Trennstufen N wird wie folgt berechnet:

$$N = 16 \left(\frac{a}{b'} \right)^2 \quad (1)$$

(a : Distanz Probenauftragungsort–Detektor in [cm], b' : Probenfleckdurchmesser in Fließrichtung in [cm]). Da der Detektor den durchwandernden Probenfleck anzuzeigen beginnt, wenn die vordere Peripherie (in Fließrichtung) des Flecks die hintere Peripherie des Detektors erreicht, und die Anzeige endet, wenn die hintere Peripherie des Flecks die vordere Peripherie des Detektors verlässt, wird der Durchmesser des Flecks um den Betrag d (= Detektordurchmesser) zu gross angezeigt; die Beziehung (1) muss entsprechend korrigiert werden:

$$N = 16 \left(\frac{a}{b-d} \right)^2 \quad (2)$$

(b : scheinbarer Probenfleckdurchmesser in Fließrichtung in [cm]).

Durch Einsetzen von

$$a = t_c \cdot v$$

$$b = b_c \cdot v$$

$$d = d_c \cdot v$$

(v : Wanderungsgeschwindigkeit des Probenflecks auf der Dünnschicht, t_c : Retentionszeit auf dem Chromatogramm in [min], b_c : Basisbreite der Bande auf dem Chromatogramm in [min], d_c : auf die Dimensionen des Chromatogramms umgerechneter Detektor«durchmesser» in [min]) in Gl. (2) folgt:

$$N = 16 \left(\frac{t_c}{b_c - t_c(d/a)} \right)^2 \quad (3)$$

Tabelle 2 enthält die nach Gl. (3) berechneten Werte von N und die Werte von b' der Farbstoffe bei der Trennung mit reinem Toluol als Fließmittel; $a = 4 \text{ cm}$, $d = 0,4 \text{ cm}$.

Tabelle 2: Berechnete Werte N und b'

Farbstoff	t_c [min]	b_c [min]	N	b' [cm]
pp	17,5	4,5	648	0,63
b	39	10	654	0,63
p	61	17	501	0,71
m	90	25	506	0,71
o	162	41	683	0,61

Die Zahl theoretischer Trennstufen pro cm Dünnschicht beträgt im Mittel 150. Die unterste Nachweisgrenze des Detektors liegt ungefähr bei 10^{-9} Gramm, kann aber mit relativ einfachen Mitteln gesteigert werden. Die beschriebene Apparatur weist folgende Vorteile auf: relativ einfache Handhabung; es können viele Trennungen nacheinander auf derselben Dünnschichtfolie durchgeführt werden; die Trennung kann direkt auf der Schicht verfolgt werden, eine zusätzliche visuelle oder densitometrische Kontrolle nach der Trennung ist unnötig. Der Fließmittelwechsel ist etwas umständlich, kann aber durch Verwendung mehrerer Durchlaufkammern mit verschiedenen Fließmitteln umgangen werden. Es ist vorgesehen, die Detektion auf den gesamten sichtbaren und den UV-Bereich auszuweiten und die Methode auch für quantitative Analysen und für Gradientelution auszubauen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Kredit Nr. 252671) ermöglicht.

Literatur

- 1 M. Schweingruber, Y. Cramer und H. Arm: *Chimia* 29 (1975) 301.

Zur mathematischen Behandlung der Wasserdampfsorptionsisothermen quellbarer Stoffe*

S. Gál, I. Tomka und R. Signer**

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

The sorption of water vapour by solids, built of chain shaped molecules, bearing atomic groups, capable of forming hydrogen bonds with water, and being partially arranged in an irregular, amorphous state, is treated theoretical. The theory is applied to the sorption isotherm of Casein and is in fair agreement with the experiment.

Unter den vielen Stoffen [1], die Wasser je nach der Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre in verschiedenen Mengen sorbieren, kommt den quellbaren organischen Stoffen wie Cellulosen, Stärken, Proteinen und Kunstharzen mit wasseraffinen Atomgruppen, teils aus biochemischen, teils aus technologischen Gründen, eine besondere Bedeutung zu.

Ihr Sorptionsverhalten zeigt folgende drei Eigenschaften:

1. Bis zu hohen Wasseraktivitäten gegen 0,8 ist die aufgenommene Wassermenge von dem Verteilungsstand und damit von der Oberfläche weitgehend unabhängig.
2. Das Volumen des Stoffes nimmt mit der Wasseraufnahme im ganzen Wasseraktivitätsbereich zu (Quellung).
3. Die Sorptionsisotherme ist vom Typus II der Brunauer-Emmett-Teller [2].

Andere wichtige Typen sorbierender Stoffe wie Silica-gele mit Porensystemen in einem starren Gerüst oder feinst verteilte porenfreie Materialien zeigen in der einen oder andern der drei Eigenschaften deutliche Abweichungen von den quellbaren Stoffen.

Die mathematische Auswertung der Sorptionsisothermen quellbarer Stoffe erfolgt auch heute noch häufig nach der Über-Schichten-Adsorptionstheorie von Brunauer-Emmett-Teller [3], die von Bull [4] zuerst auf quellbare Systeme angewendet wurde.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine Theorie der Wasserdampfsorption quellbarer Stoffe aufzustellen, die den heutigen Einsichten in die Struktur dieser makromolekularen Verbindungen möglichst gerecht wird. Zuerst wird über die Vorstellungen berichtet, die der Theorie zugrunde liegen. Dann folgt die Angabe der Sorptionsgleichung. Hierauf wird eine durch viele Punkte genau bestimmte Sorptionsisotherme des Caseins mitgeteilt und endlich die neue Theorie hierauf angewendet.

Vorstellungen über den Aufbau quellbarer Stoffe und die Aufnahme der Wassermoleküle

1. Die chemischen Bausteine sind kettenförmige oder verzweigte Makromoleküle mit zahlreichen Atomgruppen, die mit Wasser zur Wasserstoffbrückenbildung befähigt sind.
2. Die Lagerung der Makromoleküle im Festkörper weicht mindestens stellenweise von der dreidimensionalen Gitterordnung ab [5].
3. In den ungeordneten Bezirken gibt es zwischen den Ketten Hohlräume verschiedener Grösse und Gestalt mit Dimensionen, die mit denen der Wassermoleküle vergleichbar sind. Die Lockerstellen unterscheiden sich auch in der Zahl und Anordnung der nach innen gerichteten Atomgruppen der Makromoleküle.
4. Im Kontakt eines derartigen Stoffes mit einer Atmosphäre niedriger Wasseraktivität zeigt er ein breites Energiespektrum der Stellen, welche die Wassermoleküle binden. Sehr stark wird das Wasser gebunden in Hohlräumen, in die ein Molekül hereinpasst und die zur Absättigung der Wasserstoffbrücken vier entsprechende Atomgruppen der umgebenden Makromoleküle in richtiger Lage zur Verfügung stellen. Geringer ist die Bindefestigkeit, wenn weniger solche Atomgruppen zur Verfügung stehen oder die Hohlräume kleiner sind, so dass die Makromoleküle durch das eintretende Wasser mehr oder weniger auseinandergedrängt werden müssen [6]. Die bei sehr niederen Wasseraktivitäten der umgebenden Atmosphäre stark gebundenen Wassermoleküle stellen den einen Extremfall, die immobilisierten oder rotationsfreien Moleküle, dar.
5. Mit steigender Wasseraktivität werden die Polymerkettensegmente weiter auseinandergedrängt. Es treten auch Wasserstoffbindungen zwischen Wassermolekülen auf. Mit der Zunahme der sorbierten Wassermenge wird die Bindefestigkeit der einzelnen Wassermoleküle kleiner. Man nähert sich dem andern Extremfall der rotierenden, beweglichen Moleküle [7].
6. Mit steigender Wasseraktivität der umgebenden Atmosphäre und zunehmender Menge des sorbierten Wassers werden laufend Haftpunkte zwischen den Polymerketten gelöst und damit die Längen der solvatisierten Kettensegmente vergrössert.
7. Je nach dem Haftpunktenergiespektrum werden gegen höhere Wasseraktivitäten alle Polymerketten durch Solvation voneinander gelöst, wobei das gequollene System in eine kolloide Lösung übergeht, oder es existieren sehr feste Haftpunkte in genügender Anzahl. In diesem Fall ist die Quellung auch bei der Wasser-

* Eingegangen am 1. Dezember 1975

** Prof. R. Signer, Bellevuestrasse 20, CH-3073 Gümliigen

aktivität 1 begrenzt, und der Gelzustand bleibt erhalten. Der maximale Quellungsgrad ist um so geringer, je grösser die Zahl der nicht löslichen Haftpunkte in der Volumeinheit ist.

8. Im Wasseraktivitätsgebiet über 0,8 tritt zu den bisher besprochenen Wasserbindungsarten (rotationsfreie Wassermoleküle nach Punkt 4 und bewegliche Wassermoleküle nach Punkt 5 noch das Wasser in mikroskopischen Hohlräumen, etwa zwischen den Partikeln feiner Pulver oder in Zellsystemen mit Poren (Holz, natürliche Fasern, usw.) [8]. Seine Menge ist nicht mehr von der Konstitution der Kettenmoleküle und ihrer submikroskopischen Lagerung abhängig, sondern vom Verteilungszustand oder von biologischen Strukturen. Dieses in Hohlräumen bei hohen Wasseraktivitäten kondensierte Wasser wird in der vorliegenden Theorie nicht berücksichtigt.

Die mathematische Formulierung der Wasserdampfsorption [9]

Die starke Bindung der Wassermoleküle bei niederen Wasseraktivitäten wird in Anlehnung an Hill [10] und Sips [11] als lokalisierte, monomolekulare Adsorption an einer heterogenen Oberfläche behandelt. Zu ihrer Beschreibung werden drei dimensionslose Parameter j_a , c und B_0 verwendet. Der erste ist die Verteilungsfunktion der drei internen Freiheitsgrade und der drei Vibrationsfreiheitsgrade des Schwerpunktes des sorbierten Wassermoleküls. c ist eine Konstante in der Funktion, welche die Verteilung der Bindungsenergien der fest gebundenen Wassermoleküle beschreibt und somit ein Mass für die Heterogenität der Oberfläche darstellt. B_0 ist die Anzahl bindungsfähiger Stellen an der genannten heterogenen Oberfläche und somit ein Mass für die Menge des fest gebundenen Wassers bei der Sättigung.

Für die bei hohen Wasseraktivitäten vorwiegende lockere Bindung des Wassers wird auf Vorstellungen zurückgegriffen, wie sie J.P. Flory [12] und W. Kuhn [13] bei der Behandlung von Lösungen polymerer Stoffe entwickelten. Es werden vier Parameter χ , M_S , M_L und q_m verwendet. Der erste ist der von Flory [14] eingeführte Wechselwirkungsparameter zwischen gelöstem Polymeren und Lösungsmittel. M_L ist die Anzahl der im Laufe der Quellung löslichen, M_S die Anzahl der auch am Ende der Quellung unlöslichen Haftpunkte. q_m ist die Differenz des Potentials der gebundenen und gelösten Haftpunkte.

Die Gleichung der Sorptionsisotherme lautet:

$$\ln a_s = \frac{\theta_1 + 1}{\theta + 1} \left(1 + \chi \frac{1}{\theta + 1} \right) + \ln \left(\frac{\theta - \theta_1}{\theta + 1} \right) + \left[\left(\frac{1}{\theta + 1} \right)^{1/3} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\theta + 1} \right] \cdot \frac{\nu}{z \nu \beta}, \quad (1)$$

wobei die folgenden beiden Gleichungen als Nebenbedingungen erfüllt sein müssen:

$$- \left(\chi \frac{1}{\theta + 1} + 1 \right) + \ln \left[\frac{\theta_1^{1/c}}{B^{1/c} - \theta_1^{1/c}} \cdot \frac{1}{j_a(T)} \right] = \ln \frac{\theta - \theta_1}{\theta + 1}, \quad (2)$$

$$\nu = 2 M_S + 2 M_L \left[1 + \frac{1}{\theta + 1} \exp \left\{ - \frac{q_N}{kT} + 3(\theta + 1)^{2/3} - 3 \right\} \right]^{-1} \quad (3)$$

Die in den Gleichungen weiter vorkommenden Grössen sind:

ν = Anzahl der Polymerketten

z = Anzahl der eine Polymerkette aufbauenden Segmente

β = Volumverhältnis der Polymersegmente zu den Sorbatmolekülen

θ = Volumverhältnis des am Sorptionsvorgang beteiligten gesamten Wassers zum Polymeren

θ_1 = Volumverhältnis des fest gebundenen Wassers zum Polymeren

a_s = Wasseraktivität

Die Wasserdampfsorption eines Caseins

Von einem bestimmten Casein [15] wurde eine Sorptionsisotherme bei 25°C im Wasseraktivitätsbereich 0,0002 bis 0,9258 mit verschiedenen Methoden durch viele Messpunkte festgelegt [16]. Im tiefen Wasseraktivitätsbereich wurde die Quarzfederwaagenmethode [17] verwendet, im mittleren und hohen je eine Exsikkatormethode. Die Messergebnisse sind in der folgenden Tabelle als Wassergehalte in Prozenten des Caseintrockengewichtes enthalten.

Tabelle: Wassergehalt des Caseins bei steigender Wasseraktivität

Methode	Wasseraktivität	Wassergehalt
Quarzfederwaage	0,00022	0,214
	0,00043	0,250
	0,00089	0,303
	0,00173	0,392
	0,00362	0,553
	0,00656	0,758
	0,0128	1,130
	0,0256	1,710
	0,0507	2,608
	0,0776	3,289
Exsikkator-Methode I	0,0520	2,61
	0,0776	3,29
	0,1173	4,14
	0,1495	4,79
	0,1988	5,63
	0,2646	6,76
	0,2978	7,26
	0,3467	8,00
	0,4055	8,92
	0,4543	9,67
	0,4981	10,34
	0,5560	11,40
	0,5990	11,89
	0,6503	13,00
	0,7047	14,30
	0,7482	15,52
	0,7733	16,19
	0,7987	17,04
Exsikkator-Methode II	0,8242	17,67
	0,8495	18,63
	0,7975	16,94
	0,8237	17,80
	0,8495	18,69
	0,8704	19,80
	0,8998	21,29
	0,9285	23,71

In Abb. 1 sind die Messpunkte der Tabelle mit θ (ml Wasser pro ml trockenes Casein) als Mass für die Wasseraufnahme eingetragen. (Über die ausgezogene Kurve vergleiche den folgenden Abschnitt.)

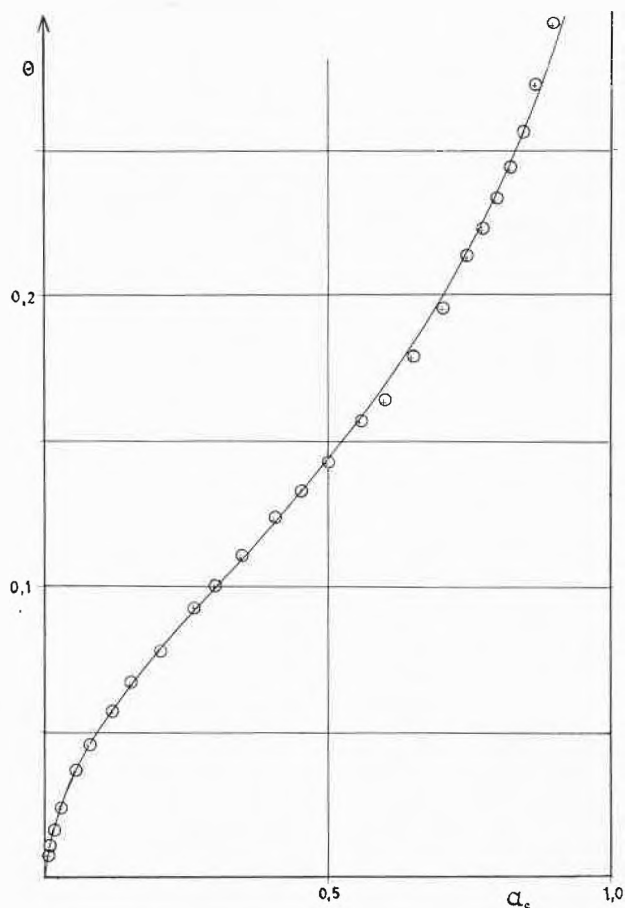


Abb. 1: Kreise: Wassergehalt θ bei steigender Wasseraktivität. Ausgezogene Kurve: nach der hier entwickelten Theorie berechneter Wassergehalt

Die mathematische Auswertung der Caseinsorptionsisotherme

Aus der genau ermittelten Isotherme kann, wie im folgenden nur ganz kurz angedeutet wird, mit Hilfe der obigen Gleichung und ihrer zwei Nebenbedingungen, der Satz der sieben Parameter bestimmt werden [18]. Zunächst lassen sich aus den Messpunkten im Aktivitätsbereich unter 0,1 mit Hilfe von Näherungsformeln Startwerte von c_0 , B_0 und $j_{a,0}$ bestimmen. Mit diesen Werten und der ganzen Reihe der Messpunkte ergeben sich Schätzwerte von M_S , M_L und q_m . Mit einer nichtlinearen Anpassung nach Gauss werden die sieben Parameter χ , B , c , j_a , $2M_S/z\nu\beta$, $2M_L/z\nu\beta$ und q_m mittels eines Algorithmus von Marquardt [19] durch 12 Iterationsschritte mit dem IBM Computer 360 in 12 Minuten Rechenzeit ermittelt. Die mit den Parametern nach den obigen Gleichungen berechnete Sorptionsisotherme zeigt die ausgezogene Kurve der Abb. 1. Angesichts der kompli-

zierten Vorgänge der Sorption kann die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment als befriedigend bezeichnet werden.

Die Abb. 2 zeigt, wie sich die bei jeder Wasseraktivität sorbierte Menge in fest und locker gebundenes Wasser aufteilt.

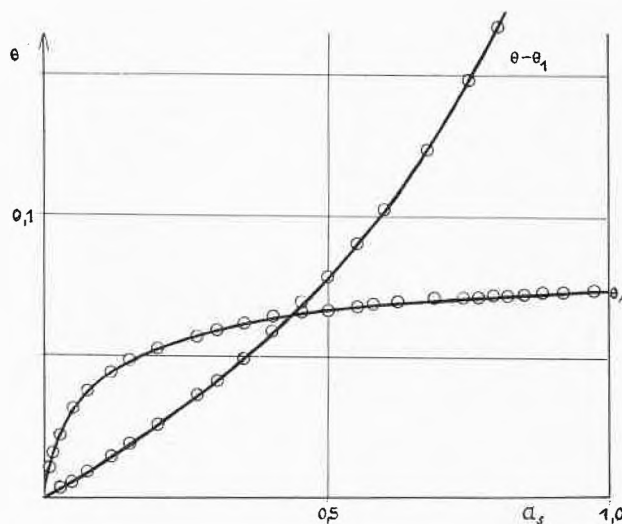


Abb. 2: Die Anteile des fest und locker gebundenen Wassers in Abhängigkeit der Wasseraktivität. θ_1 fest gebundenes und $\theta - \theta_1$ locker gebundenes Wasser

Aus den Parametern ergibt sich weiter, dass sich auf 1000 Segmente der Polymerkette etwa 110 lösliche und 7 bis 8 unlösliche Haftstellen finden und die Potentialdifferenz bei der Haftstellenauflösung etwa 1400 cal pro Mol ausmacht. Die mittlere Bindungsenergie der fest gebundenen Wassermoleküle am Sorbens ist 4500 cal/Mol und der Wechselwirkungsparameter χ zwischen Polymer und Lösungsmittel ist 1,3. Diese Größen stehen mit den an andern Proteinen mit verschiedenen Methoden gemessenen in guter Übereinstimmung. Auch daraus darf geschlossen werden, dass der beschriebene Weg zur Aufstellung einer Sorptionsgleichung sinnvoll ist.

Anmerkungen und Literatur

- 1 Eine Übersicht über diese Stoffe findet sich bei S. Gál: Die Wasserdampfsorptionsisothermen fester Sorbentien, *Chimia* 22 (1968) 409.
- 2 The Adsorption of Gases and Vapors, Princeton University Press (1943). Vgl. auch S. Gál: *Chimia* 22 (1968) Abb. 1, S. 409, und Abb. 1 dieser Arbeit.
- 3 S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller: *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- 4 H. B. Bull: *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1499.
- 5 Die Stoffe können in dieser Hinsicht ausserordentlich mannigfaltig gebaut sein, je nach den Volumanteilen der geordneten und ungeordneten Bezirke, ihrer mittleren Grösse, und Grössenverteilung, dem Grad der Ordnung bzw. Unordnung im einzelnen Bezirk, usw. Gewisse Aufschlüsse hierüber vermitteln die Röntgenstrahlstreuung unter kleinen und grösseren Winkeln, andere optische Methoden, Dichtemessungen, usw.

- 6 Eine starke Stütze dieser Auffassung von Hohlräumen verschiedener Grösse ergeben die Messungen der Volumänderungen quellender Stoffe. Vgl. z. B. *J. R. Katz*: Kolloidchem. Beihefte 9 (1917) 1; *E. Filty* und *O. Mass*: Can. J. Res. 7 (1932) 162; *P. H. Hermans*: Physics and Chemistry of Cellulose Fibers, Elseviers Publ. Co., New York/Amsterdam 1949. Auch die Messungen der Sorptionswärmen bei verschiedenen kleinen sorbierten Wassermengen zeigen das breite Spektrum der Bindungsenergien. Vgl. z. B. *M. Dole* und *A. D. McLaren*: J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 651.
- 7 Die unter den Punkten 4 und 5 besprochenen verschiedenen Bindungstypen lassen sich in den NMR-Spektren erkennen. Vgl. z. B. die Untersuchungen an Textilfasern von *T. M. Shaw* et al.: J. Textile Inst. 51 (1960) 562, und die Arbeit von *A. Odijama* et al.: J. Chem. Physics 31 (1959) 276. Zur gleichen Auffassung führen Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften. Messungen an Wollfasern durch *J. J. Windle*: J. Polymer. Sci. 21 (1956) 103; Messungen an Stärke durch *A. Guilbot* et al.: Stärke 11 (1960) 327; Messungen an Holz durch *W. Trapp* et al.: Holzforschung 10 (1956) 144; Messungen an Proteinen durch *D. Rosen*: Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 2178.
- 8 Vgl. z. B. *J. B. Speakman*: Trans. Faraday Soc. 40 (1944) 6.
- 9 Die Ableitung der Sorptionsformel mit dem Gedankengut der statistischen Thermodynamik wird hier nur kurz angedeutet. Einzelheiten finden sich in der Dissertation von *I. Tomka*: Untersuchungen über die Wasserdampfsorption quellbarer Stoffe, Bern 1973.
- 10 *T. L. Hill*: J. Chem. Physics 17 (1949) 762.
- 11 *R. J. Sips*: J. Chem. Physics 18 (1950) 1024.
- 12 *J. P. Flory*: J. Chem. Physics 10 (1942) 51.
- 13 *W. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 30 (1947) 1705.
- 14 *J. P. Flory*: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, S. 508.
- 15 Casein nach Hammarsten der Firma Merck. Über die Behandlung vor der Sorptionsmessung vgl. Diss. *I. Tomka*.
- 16 Die Zahl der Messpunkte wurde auf etwa das Vierfache der Zahl der Parameter in der Formel festgelegt. Einzelheiten der Sorptionsmessungen finden sich in der Diss. *I. Tomka*.
- 17 *S. Gál, H. Arm* und *R. Signer*: Helv. Chim. Acta 45 (1962) 748.
- 18 Einzelheiten sind in der Diss. *I. Tomka* einzusehen (Abschnitt V: Nichtlineare Anpassung der Messresultate an die Sorptionsisotherme).
- 19 *D. W. Marquardt*: J. Soc. Indust. Appl. Mathem. 11 (1962) 431.

Untersuchungen über die Vorgänge beim Dämpfen von Kaffeebohnen *,**

S. Gál, P. Windemann und E. Baumgartner ***

Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern

Summary

The reactions occurring during steam treatment of green coffee have been investigated. In the condensate as well as in the treated beans 3-methoxy-4-hydroxystyrene (3,4-MHS) could be detected. In the condensed steam also benzaldehyde, phenylacetaldehyde, isovaleric acid, furfural and coffeine were identified. The 3,4-MHS is formed from the feruloylquinic acid present in the raw coffee. A method for the quantitative determination of 3,4-MHS has been developed.

Zusammenfassung

Die Vorgänge beim Dämpfen von rohen Kaffeebohnen wurden untersucht. Sowohl im gedämpften Kaffee wie auch im Wasserdampfkondensat wurde 3-Methoxy-4-hydroxystyrol (3,4-MHS) isoliert. Im Kondensat wurden ferner Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd, Isovaleriansäure, Furfurol und Coffein identifiziert. Das 3,4-MHS entsteht aus der im Rohkaffee vorhandenen Feruloylchinasäure. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von 3,4-MHS wurde ausgearbeitet.

Einleitung

Der Genuss von Bohnenkaffee löst bei einigen Menschen Unverträglichkeitserscheinungen aus. Seit längerer Zeit versucht deshalb die kaffeeverarbeitende Industrie diese unerwünschten Nebenwirkungen durch geeignete Veredelungsverfahren zu eliminieren [2]. Zu diesen Verfahren zählt auch die Behandlung der grünen Kaffeebohnen in einem rotierenden Druckbehälter mit Wasserdampf, das sogenannte Lendrich-Verfahren [3]. Die Erfinder postulierten die Hydrolyse der Chlorogensäure zu Kaffee- und Chinasäure und betrachteten diese Spaltung als Ursache der Geschmacksverbesserung des behandelten Kaffees. Wenig später wurde dem gedämpften Kaffee auch eine bessere «Bekömmlichkeit» zugesprochen.

Seit der Erfindung des Patentess vor etwa fünfzig Jahren blieb dieses Verfahren in bezug auf seinen chemischen Effekt und seine physiologische Wirksamkeit umstritten. Richtung und Ausmass der Veränderungen wurden verschiedentlich untersucht, wobei sich die Versuchsergebnisse oft widersprachen [2]. Namentlich konnte bis heute keine Möglichkeit gefunden werden, die dampfbehandelten Bohnen von den unbehandelten mittels chemischer Analysenmethoden zu unterscheiden. Eine solche Unterscheidung wäre lebensmittelrechtlich von grosser Bedeutung.

Die Resultate verschiedener Untersuchungen deuten darauf hin, dass beim Dämpfen der Kaffeebohnen unter der kombinierten Einwirkung von Wärme und Feuch-

* Eingegangen am 4. Dezember 1975

** Die vorliegende Arbeit ist eine gekürzte Fassung der Dissertation von P. Windemann [1]. Der Firma Haco AG, Gümliigen, wird bestens dafür gedankt, dass sie diese Dissertation ermöglicht hat.

*** Prof. E. Baumgartner, Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern, Muesmattstrasse 19, CH-3012 Bern

tigkeit durch hydrolytische Spaltung, Decarboxylierung oder Zyklisierung von Kaffeeinhaltsstoffen neue Verbindungen entstehen. Im Bestreben, den Prozess des Dämpfens analytisch nachweisen zu können, wurde von mehreren Autoren zunächst versucht, die Gehaltsdifferenzen von spezifischen Inhaltsstoffen vor und nach dem Dämpfen zu erfassen. Die Ergebnisse dieser Methoden sind jedoch mit einer relativ grossen Unsicherheit behaftet, da oft nur kleine Gehaltsdifferenzen festgestellt werden konnten, welche sich zu wenig von den natürlichen Gehaltsschwankungen abhoben.

Der vorliegenden Arbeit liegt der Gedanke zugrunde, dass man nach Substanzen sucht, welche erst beim Dämpfen entstehen. Da solche Substanzen mit den heutigen analytischen Methoden schon in kleinen Mengen erfasst werden können, kommt ihnen als Leitsubstanzen für den Nachweis einer Dämpfung erste Bedeutung zu.

Experimentelles

1. Untersuchung der Kaffeebohnen und des Wasserdampfcondensates

Bei der Tryptamidbestimmung nach Harms und Wurziger [5] wurde auf den Zirkularchromatogrammen mancher Extrakte aus dem gedämpften Kaffee nach der Sichtbarmachung eine Zone gefunden, welche beim Rohkaffee fehlte.

Eine bessere Abtrennung dieser Zone von den übrigen Substanzen wurde mit Hilfe der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie erreicht¹. Methanolextrakte aus gemahlenen, gedämpften Kaffeebohnen wurden auf eine Dünnschichtplatte in die Ecke aufgetragen. Als Sorptionsmittel diente eine mit Na_2CO_3 -Lösung imprägnierte Kieselgel-G-Schicht. Es wurde zuerst mit einem Gemisch Chloroform/Äthanol = 9:1 und senkrecht zur ersten Laufrichtung mit Benzol/Essigsäure-äthylester = 4:3 aufgetrennt. Die Substanzen wurden mit 2,6-Dichlorchinon-4-chlorimid sichtbar gemacht, wobei die oben erwähnte Zone als violetter Fleck erschien.

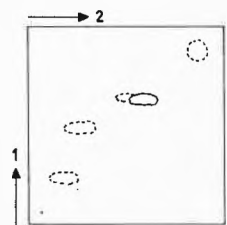


Abb. 1: Zweidimensionale Dünnschichtchromatographie eines Rohkaffees

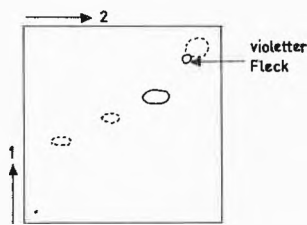


Abb. 2: Zweidimensionale Dünnschichtchromatographie eines gedämpften Kaffees

Es zeigte sich, dass bei allen zweidimensionalen Chromatogrammen aus dem gedämpften Kaffee dieser violette Fleck sichtbar wurde. Im Rohkaffee konnte er nie nachgewiesen werden.

¹ Für Einzelheiten muss auf die Dissertation von P. Windemann [1] verwiesen werden.

Die Dämpfung der Kaffeebohnen wurde mit einem eigens hierfür konstruierten Laborautoklaven durchgeführt. Nach der Dämpfung wurde der beim Öffnen des Autoklaven entweichende Wasserdampf in einem Kühler kondensiert, das Kondensat mit Methylenchlorid extrahiert und wie die direkten Extrakte der Kaffeebohnen dünn-schichtchromatographisch untersucht. Auf dem Chromatogramm wurde neben anderen Flecken die im gedämpften Kaffee vorhandene, violett anfärbende Substanz ebenfalls sichtbar.

2. Isolierung und Identifizierung der neuen Substanz (3,4-MHS)

Da sich diese Substanz aus dem Wasserdampfcondensat besser anreichern liess als aus den gedämpften Kaffeebohnen, wurde für deren Isolierung und Identifizierung eine grössere Menge des Wasserdampfcondensates aus einer halbindustriellen Pilot-Anlage beschafft. Das Wasserdampfcondensat wurde zuerst mit Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt konzentriert und im Kühlschrank abgekühlt, wobei sich eine gelbliche Substanz ausschied, die sich später als Coffein erwies. Das Gemisch wurde filtriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer bei Zimmertemperatur fast zur Trockene eingengt und der Rückstand zwischen 70 bis 100°C bei 1,5 bis 2,0 Torr destilliert. Die Isolierung der neuen Substanz wurde mittels Säulenchromatographie vorgenommen.

Mangels eines UV-Detektors für die Identifizierung der aus der Säule austretenden Fraktionen wurde ein Sorptionsmittel mit Fluoreszenzindikator verwendet. Das Destillat aus dem Wasserdampfcondensat-Extrakt wurde in einem Quarzrohr auf eine Füllung von Kieselgel GF 254 für die Dünnschichtchromatographie aufgetragen. Als Elutionsmittel diente ein Petroläther/Chloroform-Gemisch wechselnder Zusammensetzung. Die Säule wurde unter Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm mit einem leichten Überdruck eluiert. Die getrennten Substanzen wurden als dunkle Zonen durch Löschung der Fluoreszenz sichtbar. So konnte die Trennung des Gemisches direkt beobachtet und zur Optimierung der Trennung die Zusammensetzung des Elutionsgemisches verändert werden. Die getrennten Zonen wurden am Ausgang der Säule einzeln aufgefangen.

Die Strukturaufklärungen der isolierten Substanzen wurde mit Hilfe von NMR-, IR- und Massenspektroskopie durchgeführt². Die Substanz konnte als 3-Methoxy-4-Hydroxystyrol identifiziert werden.

Es wurden gleichzeitig noch vier weitere, bei der Säulenchromatographie rein anfallende Substanzen aus dem

² Herrn Prof. Dr. M. Neuenschwander und seiner Gruppe und Herrn PD Dr. U. Schlunegger sei an dieser Stelle herzlich für die Hilfe und die vielen wertvollen Hinweise und freundliche Unterstützung gedankt.

³ Für die Wasserdampfdestillation wurde eine vom Laboratorium der IKS Bern modifizierte Apparatur nach British Pharmacop. 68 (1968) 1273 benutzt.

Extrakt des Wasserdampfkondensates in ihrer Struktur aufgeklärt. Es handelte sich dabei um Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd, Furfurol und Isovaleriansäure.

3. Quantitative Bestimmung des 3,4-MHS im gedämpften Kaffee

Für die genaue Beschreibung der Methode muss auf die Dissertation [1] verwiesen werden. Die untersuchten Kaffeebohnen wurden gemahlen und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wurde mit Hilfe von Celite gereinigt, im Rotationsverdampfer zu einem öligen Rückstand eingedampft und anschliessend mit Wasserdampf destilliert³. Das Destillat konnte im selben Gerät kontinuierlich mit Äther extrahiert werden. Der Ätherextrakt wurde bei 20°C auf etwa 1 ml eingengt und über eine kurze Aluminiumoxidsäule in die Mitte einer Dünnschichtplatte mit Sorptionsschicht Kieselgel GF 254 aufgetragen. Die Entwicklung der Platte erfolgte zirkular mit Chloroform unter die im UV-Licht (254 nm) sichtbaren Zonen. Die entsprechende im UV-Licht (254 nm) erkennbare Zone wurde abgekratzt, mit Methanol eluiert und der 3,4-MHS-Gehalt UV-spektroskopisch nach dem Vergleich mit einer Eichkurve bestimmt. Die relative Standardabweichung der Methode beträgt rund 7% im Bereich von unter 20 ppm. Die untere Erfassbarkeitsgrenze liegt im Rohkaffee bei 2 ppm.

4. Herkunft des 3,4-MHS in gedämpften Kaffeebohnen

Das 3,4-MHS entsteht leicht durch die Decarboxylierung der Ferulasäure. Die Ferulasäure ist in den Kaffeebohnen als Feruloylchinasäure enthalten. Es liegt nahe, dass auch durch die Decarboxylierung und Spaltung der Feruloylchinasäure beim Dämpfen das 3,4-MHS entsteht. Die Feruloylchinasäure wurde mit den Chlorogensäuren aus dem Kaffee isoliert und als schwer aufzutrennendes Gemisch im Laborautoklaven gedämpft. Im Dämpfungsprodukt konnte mittels Dünnschichtchromatographie das 3,4-MHS nachgewiesen werden.

Es konnte dünn-schichtchromatographisch gezeigt werden, dass der violette Fleck beim Dämpfen der zwei Isomeren der Chlorogensäure, der 3-Coffeoylchinasäure und 3,5-Dicoffeoylchinasäure, nicht entsteht.

Dagegen ist es gelungen, durch Dämpfen von reiner 3-Feruloylchinasäure das 3,4-MHS zu erhalten⁴.

5. Dämpfen der Kaffeebohnen im Laborautoklaven

Die Dämpfung der Kaffeebohnen wurde in einem doppelwandigen Autoklaven durchgeführt. Die mit einer bestimmten Wassermenge vorgequollenen Kaffeebohnen wurden im Autoklaven in einem thermostatisierten Ölbad bei verschiedenen Temperaturen verschieden lange gedämpft. Mit Hilfe der unter 3 beschriebenen Methode wurde festgestellt, dass sich der 3,4-MHS-Gehalt der Kaffeebohnen je nach Dämpfungsbedingungen ändert; es wurden Gehalte zwischen 7 und 20 ppm gefunden. Bei 110°C nahm der Gehalt in Abhängigkeit

von der Zeit des Dämpfens und der zugesetzten Wassermenge zu. Bei 130°C hatte die Wassermenge einen grösseren Einfluss auf die Zunahme des 3,4-MHS-Gehaltes als die Dämpfungsdauer.

Diskussion

Das 3,4-MHS entsteht aus der in den Kaffeebohnen enthaltenen Feruloylchinasäure wahrscheinlich durch hydrolytische Spaltung und Decarboxylierung. Nach Pictet und Brandenberger [6] enthält 1 kg Rohkaffee etwa 12 g Gesamt-Feruloylchinasäuren. Der durchschnittlich festgestellte Gehalt von 10 ppm 3,4-MHS in gedämpftem Kaffee würde somit einem Abbau von 0,1% entsprechen. Die Abbaurate ist offenbar nur sehr klein. Allerdings sind mögliche Abbaustufen der Feruloylchinasäuren vor und nach der 3,4-MHS-Bildung nicht bekannt, so dass das Ausmass des Gesamtabbaus der Feruloylchinasäure nicht ohne weiteres abzuschätzen ist.

Die neue Methode für die Bestimmung des 3,4-MHS-Gehaltes im gedämpften Kaffee erlaubt, auch ohne Vorhandensein des Ausgangsmaterials die Dampfbehandlung an ungeröstetem Kaffee nachzuweisen und darüber hinaus gewisse Anhaltspunkte über die Dämpfungsbedingungen zu erhalten. Die Methode ist aber nur für ungerösteten Kaffee anwendbar, weil das 3,4-MHS auch beim Rösten, mit anderen Worten bei der Einwirkung von trockener Hitze auf Kaffeebohnen, entsteht [4].

Auch die vier anderen aus dem Wasserdampfkondensat isolierten Substanzen (mit Ausnahme des Coffeins) entstehen beim Rösten der Kaffeebohnen. Es sind allgemeine Abbauprodukte der Kaffeeinhaltsstoffe bei Wärme- und Wassereinwirkung. Es ist also anzunehmen, dass die Vorgänge, welche sich beim Dämpfen und beim Rösten der Kaffeebohnen abspielen, in der gleichen Richtung verlaufen. Insofern kann man die Dämpfung als eine Art Vorröstung interpretieren.

Schliesslich muss darauf hingewiesen werden, dass die absoluten Mengen der als Abbauprodukte isolierten Substanzen zu klein sind, um darauf schliessen zu können, dass die chemische Zusammensetzung der Kaffeebohnen durch das Dämpfen wesentlich verändert wird. Die festgestellten Veränderungen der Kaffeebestandteile werden zudem durch das anschliessende Rösten praktisch vollständig überdeckt. Die vorliegenden Resultate erlauben es deshalb nicht, irgendwelche Aussagen über die bessere Verträglichkeit des gedämpften Kaffees und deren Ursachen zu machen.

⁴ Herrn Dr. J. Corse (US Department of Agriculture, Berkeley, Cal.) sei an dieser Stelle herzlich für die freundliche Zustellung der reinen 3-Feruloylchinasäure gedankt.

Literaturverzeichnis

- 1 P. Windemann: Über die Vorgänge beim Dämpfen der Kaffeebohnen, Dissertation, Universität Bern, 1974.
- 2 S. Gál: Die Chemie und Technologie der Kaffee-Veredelung, Lebensmitt. Ernähr. 27 (1974) 218–220 und 27 (1974) 235–237.

- 3 P. Lendrich, E. Wemmering und O. Lendrich: Dtsch. Pat. 576515 (1927).
 4 M. Winter, F. Gautschi, I. Flament, B. Willhalm und M. Stoll: Die flüchtigen Aromastoffe des Kaffees, in «Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln», Fortbildungskurs für

- Agrotechnologen und Ingenieur-Agronomen, ETH Zürich, 1967, S. 8.1. bis 8.12.
 5 U. Harms und J. Wurziger: KTM (Kaffee- u. Tee-Markt) 19 (1969) 9.
 6 G. Pictet und H. Brandenberger: J. Chromatogr. 4 (1960) 396.

Chlorierte Carotinoide bei der CHCl_3/HCl -Reaktion *, **

H. Pfander *** und U. Leuenberger

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

The chlorinated carotenoids I to IV have been isolated from the reaction of isozeaxanthin, zeaxanthin and lutein with CHCl_3/HCl 0,01 n.

1. Einleitung

Die Reaktion von Hydroxycarotinoiden mit CHCl_3/HCl wurde erstmals von Karrer [1] beschrieben. Es konnte dabei gezeigt werden, dass primäre, sekundäre und tertiäre allylische Hydroxylgruppen unter Abspaltung von Wasser eliminiert werden. Die Abspaltung ist oft von einer Allylumlagerung begleitet, wobei die Ausbildung von Retrostrukturen bevorzugt erscheint [2] (Abb. 1).

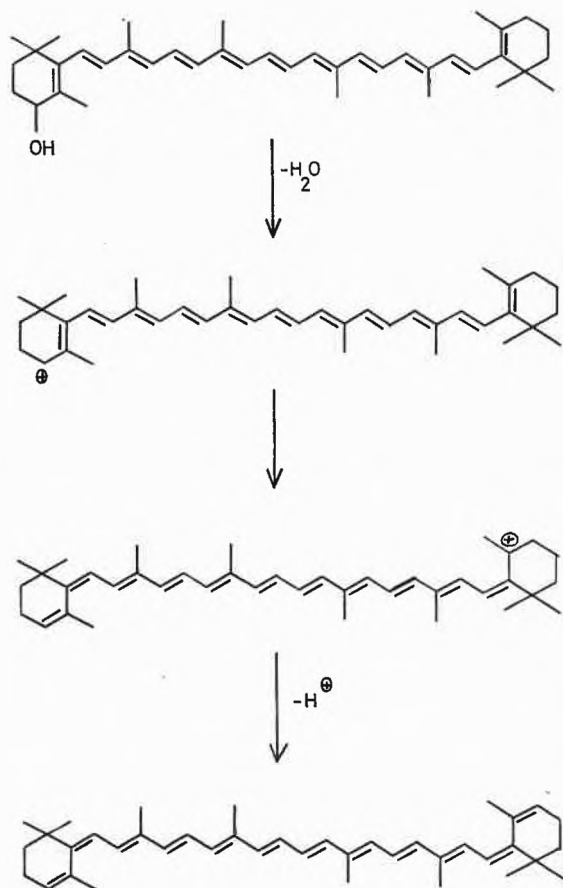


Abb. 1

Später konnte u. a. am Beispiel des Zeaxanthins (β, β -Carotin-3,3'-diol) gezeigt werden, dass mit CHCl_3/HCl 0,01 n bei einer Reaktionszeit von einer Stunde auch nicht-allylische Hydroxylgruppen eliminiert werden [3-6].

Da die Reaktion von Hydroxycarotinoiden mit CHCl_3/HCl nicht nur routinemässig bei der Strukturklärung von unbekannten Carotinoiden, sondern auch für Partialsynthesen angewandt wird, haben wir die Untersuchungen auf diesem Gebiet wiederaufgenommen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Isozeaxanthin (β, β -Carotin-4,4'-diol), Zeaxanthin (β, β -Carotin-3,3'-diol) und Lutein (β, ϵ -Carotin-3,3'-diol) auf ihr Verhalten in CHCl_3/HCl 0,01 n untersucht.

2. Ergebnisse

Die erwähnten Carotinoide wurden während einer Stunde in CHCl_3/HCl 0,01 n zur Reaktion gebracht, die Reaktionsprodukte anschliessend chromatographisch getrennt und kristallisiert.

2.1. Isozeaxanthin

Neben den bereits früher [4, 7] beschriebenen Carotininen, wie beispielsweise Anhydroeschscholtzanthin (2,3,2',3',4',5'-Hexadehydro-4,5'-retro- β, β -carotin) und 3,4-Didehydro- β, β -carotin und Oxidationsprodukten, die nicht näher charakterisiert wurden, konnten drei weitere Carotinoide (I bis III) isoliert werden.

Das Elektronenspektrum der Verbindung I ist mit demjenigen der Ausgangssubstanz Isozeaxanthin identisch (448, 473 nm in Hexan), was darauf hinweist, dass das chromophore System unverändert ist. Das Massenspektrum zeigt ein Molekül-Ion bei m/e 570, wobei das Isotopenverhältnis ($M : M+1 : M+2 = 100 : 42 : 42$) auf die Anwesenheit eines Chloratoms im Molekül hinweist. Neben den für Carotinoide charakteristischen

* Eingegangen am 24. Dezember 1975

** Teil der Dissertation von U. Leuenberger, Universität Bern, 1973

*** Dr. H. Pfander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Länggassstrasse 7, CH-3012 Bern

Peaks wie M-92 und M-106 treten deutliche Fragmente bei m/e 36 und 38 (HCl) auf. Somit dürfte der Verbindung die Struktur des 4-Chlor- β,β -carotin (I) (Abb. 2) zukommen.

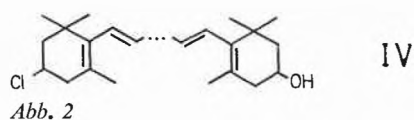
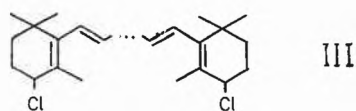
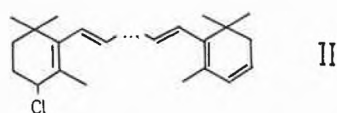
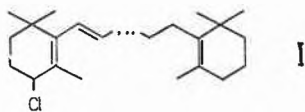


Abb. 2

Das Elektronenspektrum der Verbindung II zeigt keine Feinstruktur, weist ein Maximum von 458 nm (Hexan) auf und ist somit identisch mit demjenigen von 3,4-Didehydro- β,β -carotin. Im Massenspektrum tritt das Molekel-Ion bei m/e 568 auf, wobei das Isotopenverhältnis ebenfalls auf die Anwesenheit eines Chloratoms hinweist. Im übrigen sind analoge Fragmentierungen wie bei I zu beobachten, so dass für die Verbindung die Struktur des 4-Chlor-3',4'- β,β -carotin (II) (Abb. 2) postuliert werden kann.

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung III ist mit demjenigen des Isozeaxanthins identisch, was auf das unveränderte chromophore System hinweist. Das Isotopenverhältnis des Molekel-Ions bei m/e 604 ($M : M + 1 : M + 2 : M + 3 = 100 : 47 : 75 : 32$) weist auf die Anwesenheit von zwei Chloratomen im Molekül hin. Die für Ca-

rotinoide charakteristische Fragmentierung, wie die Abspaltung von Xylol und Toluol sowie das mit Isozeaxanthin praktisch identische PMR-Spektrum ($1,1,1',1'$ -CH₃: 1,04 ppm; $5,5'$ -CH₃: 1,83 ppm) weisen auf die Struktur des 4,4-Dichlor- β,β -carotin (III) (Abb. 2) hin.

2.2. Zeaxanthin

Bei der chromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte von Zeaxanthin konnten drei Fraktionen isoliert werden. Die polarste Zone konnte als nicht umgesetztes Zeaxanthin identifiziert werden, während sich die polaritätsmässig im Bereich der Carotine auftretende Fraktion als komplexes und schwierig zu trennendes Gemisch erwies, weshalb auf die Identifizierung der einzelnen Verbindungen verzichtet wurde. Immerhin zeigten massenspektrometrische Untersuchungen, dass auch in diesem Fall chlorierte Carotinoide auftreten.

Die im Bereich der Mono-ole auftretende Verbindung IV erwies sich als einheitliches Produkt. Das Elektronenspektrum ist identisch mit demjenigen von Zeaxanthin. Das Molekel-Ion bei m/e 586,3951 (berechnet: 586,3940 für C₄₀H₅₅OCl) mit einem entsprechenden Isotopenpeak und die charakteristischen Fragmente bei m/e 568 ($M - H_2O$); 550,4193 ($M - HCl$; berechnet 550,4174 für C₄₀H₅₄O); 494,3308 ($M - Toluol$; berechnet 494,3315 für C₃₃H₄₇OCl) weisen auf eine Verbindung mit je einer Hydroxylgruppe und einem Chloratom hin. Das PMR-Spektrum von IV ist mit demjenigen von Zeaxanthin praktisch identisch, so dass dem Produkt die Struktur des 3-Chlor- β,β -carotin-3'-ol (IV) (Abb. 2) zukommt.

2.3. Lutein

Im Gegensatz zu Zeaxanthin und Isozeaxanthin ist die Reaktion von Lutein in CHCl₃/HCl bisher nicht eingehend untersucht worden. Lediglich Zechmeister [8] berichtete über Eliminierungsreaktionen von Lutein in einer Naphthalin-Borsäure-Schmelze und postulierte die in Abb. 3 dargestellten Reaktionsprodukte.

Kürzlich berichtete auch Buchecker über Eliminierungen [9, 10], wobei je nach Reaktionsbedingungen verschiedene kristalline Produkte isoliert werden konnten. Bei der von uns untersuchten Reaktion von Lutein in CHCl₃/HCl 0,01 n konnten neben Retrodehydrocarotin (4',5'-Didehydro-4,5'-retro- β,β -carotin), Retrobisdehydrocarotin (2,3,4',5'-Tetradhydro-4,5'-retro- β,β -carotin) und Anhydroescholtzanthin und dem auch von Buchecker [9] auf anderem Weg gefundenen 3,4,3',4',5',18'-Hexadehydro-5',6'-dihydro- β,β -carotin auch zwei chlorierte Produkte kristallin isoliert werden.

Bei der Verbindung V entsprechen Habitus und Lage der Maxima im Elektronenspektrum denjenigen von Lutein. Im Massenspektrum tritt das Molekel-Ion bei m/e 568 auf; das Isotopenverhältnis zeigt die Anwesenheit eines Chloratoms. Im weiteren ist im Vergleich zum Lutein eine weitere Doppelbindung eingeführt worden, welche jedoch auf Grund des UV/Vis-Spektrums nicht

in Konjugation mit dem Chromophorsystem steht. Die vermutete 3-Chlor- β -carotin-Endgruppe wird im PMR-Spektrum erhärtet, indem die für in 3-Stellung substituierten β -Endgruppen charakteristischen Signale auftreten ($1,1\text{-CH}_3$: 1,08 ppm; 5-CH_3 : 1,72 ppm). Das PMR-Spektrum zeigt aber auch, dass es sich beim isolierten Produkt um ein Gemisch handelt, in dem im ϵ -Ring die Doppelbindungen sowohl in $2',3'$; $5',6'$ als auch in $3',4'$; $5',18'$ auftreten können. Eine Trennung des Gemisches konnte weder durch Umkristallisation noch durch chromatographische Methoden erreicht werden.

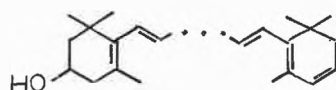
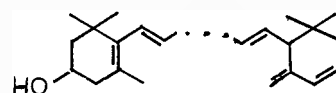
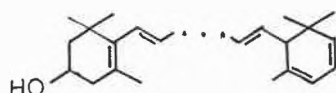


Abb. 3



Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Verbindung VI, wo das Massenspektrum mit einem Molekel-Ion von m/e 604 auf eine Dichlorverbindung hinweist. Andererseits lassen aber das Elektronen- und PMR-Spektrum den Schluss zu, dass es sich um ein Gemisch handelt, dessen Trennung jedoch nicht gelang.

3. Diskussion

Kürzlich haben auch Jensen und Mitarbeiter [11–13] über halogenierte Carotinoide berichtet. So wurde bei der Umsetzung von Allencarotinoiden mit der Endgruppe VII in CHCl_3/HCl neben Acetylderivaten auch Verbindungen mit der chlorierten Endgruppe VIII beobachtet (Abb. 4).

Zusätzlich konnte bei der Reaktion von Peridinin in $\text{POCl}_3/\text{Pyridin}$ eine Substitution der Hydroxylgruppe in 3-Stellung durch Chlor beobachtet werden.

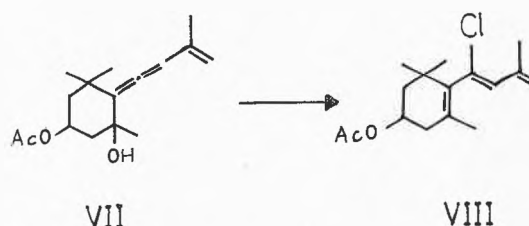


Abb. 4

Wie wir nun an den Beispielen von Isozeaxanthin, Zeaxanthin und Lutein zeigen konnten, findet auch bei der oft angewendeten CHCl_3/HCl -Reaktion eine Substitution von allylischen und nicht-allylischen Hydroxylgruppen in 3- und 4-Stellung durch Chlor statt. Die erstaunlich stabilen chlorierten Carotinoide sind chromatographisch den entsprechenden Carotinoiden sehr ähnlich, so dass die Trennung oft sehr schwierig ist. Somit ist bei der Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte der CHCl_3/HCl -Reaktion auch bei nicht-allenischen Carotinoiden das Auftreten von Halogenderivaten zu beachten, welche sich in erster Linie massenspektrometrisch nachweisen lassen.

4. Literaturverzeichnis

- 1 P. Karrer und E. Leumann: *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 445.
- 2 S. Liaaen-Jensen, in «Carotenoids», ed. by O. Isler, Birkhäuser Verlag, Basel 1971, S. 79.
- 3 E. C. Grob und R. P. Flugshaupt: *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1592.
- 4 H. Pfander: Dissertation, Universität Bern, 1968.
- 5 B. Brunner: Dissertation, Universität Bern, 1968.
- 6 E. C. Grob, B. Brunner und H. Pfander: *Chimia* 22 (1968) 244.
- 7 H. Pfander, B. Brunner und E. C. Grob: *Chimia* 22 (1968) 496.
- 8 L. Zechmeister: *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4493.
- 9 R. Buchecker: Dissertation, Universität Zürich, 1972.
- 10 R. Buchecker, P. Hamm und C. H. Eugster: *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 631.
- 11 J. E. Johansen und S. Liaaen-Jensen: *Acta Chem. Scand. B* 28 (1974) 949.
- 12 R. Buchecker und S. Liaaen-Jensen: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 89.
- 13 J. E. Johansen und S. Liaaen-Jensen: *Acta Chem. Scand. B* 29 (1975) 315.

Diese Arbeit wurde durch die Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, unterstützt. Besonderer Dank gilt den Herren Dres. L. Chopard, G. Englert und W. Vetter sowie Herrn W. Meister für die Aufnahme der Spektren und Herrn Dr. H. Thommen für die interessanten Diskussionen.

Autoradiographie, eine ideale Methode zur Bestimmung des thyreoidalen Jodumsatzes *

H. Kohler **, A. Häberli, H. Engler und H. Studer
Medizinische Klinik Inselspital, Bern

Summary

Autoradiography of rat thyroid glands labeled in vivo with ^{125}I is an ideal method for the evaluation of thyroidal iodine turnover. Intra- and interfollicular heterogeneity is demonstrated shortly after injection of the tracer. Due to the fact that different follicles equilibrate at different rates, homogeneous distribution of the label is only obtained after feeding the rats for a long period with ^{125}I . Omitting the tracer from the diet has resulted in a ^{125}I thyroidal release curve which could best be explained with a three compartment model. The radioactivity remaining in the gland after a prolonged wash-out was found predominantly over the follicular cells and in "dense bodies" within the follicular lumen, suggesting that in addition to heterogeneous equilibration of different follicles a slow turnover iodoprotein could be responsible for the sluggish equilibration and release rate.

Neue Methoden öffnen den Weg zu neuen Ergebnissen in der wissenschaftlichen Forschung. Im Jahre 1934 wurde erstmals radioaktives Jod im Cyclotron hergestellt. Diese Tracer-Substanz hat heute in der Schilddrüsenforschung und in der Therapie von Schilddrüsenerkrankungen einen zentralen Platz. Jod, ein natürlicher Bestandteil der Schilddrüsenhormone, kommt in der Erdkruste nur in sehr geringen Mengen vor (etwa $6,7 \times 10^{-4}\%$). Um die in den peripheren Geweben umgesetzte Menge Schilddrüsenhormone zu ersetzen, muss der Mensch täglich ungefähr 100 μg Jod mit der Nahrung aufnehmen. Im Nüchternplasma finden sich normalerweise etwa 0,1 μg Jodid pro 100 ml, das von der Schilddrüse durch einen aktiven Prozess aufgenommen und mit den Hormonen wieder an die Peripherie abgegeben wird. In diesem Artikel möchten wir auf einige Arbeiten verweisen, die sich mit diesem Jodstoffwechsel befassen.

Schon ein ganz einfaches Experiment zeigt, dass man aus dem Verhalten einer Tracer-Dosis von ^{125}I nicht unbedingt Rückschlüsse auf den gesamten Jodhaushalt der Schilddrüse ziehen darf [1].

Abb. 1 zeigt eine Autoradiographie einer Rattenschilddrüse 4 Std. nach Verabreichung von ^{125}I . Die heterogene Verteilung des Isotops ist ein Hinweis auf die unterschiedliche Geschwindigkeit, mit der ein Jod-Tracer sich mit dem in der Schilddrüse vorhandenen Jod-Pool vermischt.

In der Bestrebung, eine für das gesamte Schilddrüsenjod gültige Kinetik zu berechnen, haben wir eine Anzahl Ratten während 90 Tagen mit ^{125}I im Trinkwasser radioaktiv äquilibriert. Abb. 2 zeigt eine homogene Schwärzung, was auf eine gleichmässige Verteilung des radioaktiven Jods hinweist. Nach Absetzen der Markierung wurde in Abständen von 10 Tagen über eine

Zeitspanne von 120 Tagen die Abnahme der Radioaktivität über der Schilddrüse gemessen. Die Resultate konnten mit einem SAAM-Computer-Programm simuliert werden, das am besten einem 3-Kompartiment-Model entsprach. Während die tägliche Sekretion des Jods in Form der Schilddrüsenhormone durch einen relativ kleinen Pool reguliert wird, ist die Hauptmenge des intrathyreoidalen Jods in einem Pool, der sich bedeutend langsamer umsetzt und gewissermassen stabilisierend wirkt. Ein kleiner, aber nicht unbedeutender Teil des Jods befindet sich schliesslich in einem Pool mit einer Halbwertszeit von über 100 Tagen [2].

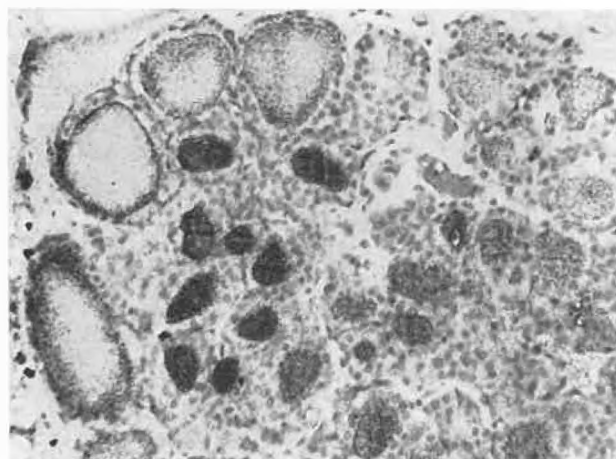


Abb. 1: Autoradiographie einer normalen, mit ^{125}I markierten Rattenschilddrüse. Die Abbildung zeigt die verschiedenen Aspekte inhomogener Radiojodverteilung

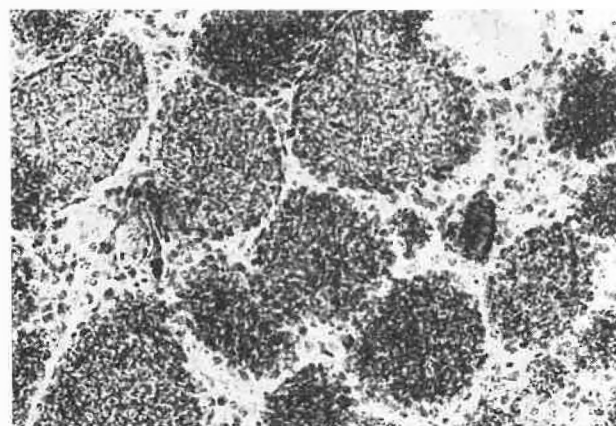


Abb. 2: Autoradiographie einer mit ^{125}I homogen markierten Rattenschilddrüse im Äquilibrium

Die 120 Tage nach Absetzen des Markers in der Schilddrüse verbliebene Restaktivität konnte autoradiographisch nachgewiesen werden [3] (Abb. 3). Auffallend und eher unerwartet war die relativ hohe ^{125}I -Konzen-

* Eingegangen am 28. November 1975

** Dr. H. Kohler, Endokrinologische Abteilung, Medizinische Klinik Inselspital, CH-3010 Bern

tration über den Zellen. Das Material konnte mittels Sephadex-G-200-Fraktionierung und Sucrosegradienten-Zentrifugation isoliert und teilweise charakterisiert werden. Es handelt sich dabei um ein niedermolekulares jodiertes Glykopeptid ($MG \sim 10000$), das gegen die proteolytischen Enzyme Pankreatin und Pronase resistent ist und wegen seines Verbleibens am Auftragungsort (Origin) bei der Papierchromatographie als Origin-Material bezeichnet wurde [4]. Auffallend ist,

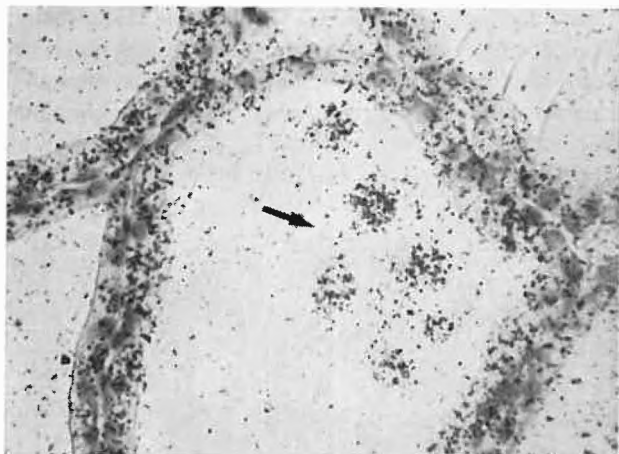


Abb. 3: Autoradiographie einer Rattenschilddrüse 120 Tage nach Absetzen des Markers. Die Restaktivität befindet sich vor allem über den Zellen und in den im Follikellumen sichtbaren «dense bodies» (→)

dass bei der enzymatischen In-vivo-Hydrolyse des wichtigsten Schilddrüsenproteins, Thyreoglobulin, neben freien Aminosäuren ein Material zurückbleibt, das sehr ähnliche Eigenschaften aufweist wie das Origin-Material. Diese Verwandtschaft führte zu der Vermutung, dass letztere Substanz ein metabolisches Abbau-produkt des Thyreoglobulins darstellt, das möglicherweise auf eine einstweilen noch unbekannte Weise als «eiserne» Jodreserve der Schilddrüse zur Verfügung steht.

Ebenso typisch und nicht weniger auffällig als die zelluläre Radioaktivität sind die im Follikellumen sichtbaren Agglomerate des Markers, die als «dense bodies» bezeichnet werden (Abb.3). Auf Grund der autoradiographischen Eigenschaften darf man annehmen, dass dabei eine jodierte Substanz mit langer Halbwertszeit und hoher Dichte dargestellt wird.

Wir haben deshalb versucht, durch differenzierte Zentrifugation, Dichtegradienten-Analyse und Sephadex-G-200-Fraktionierung die einzelnen jodhaltigen Substanzen zu verschiedenen Zeitpunkten nach Absetzen der Markierung auf ihre spezifische Aktivität ($^{125}I/^{127}I$) zu überprüfen. Dabei stellte sich heraus, dass die ursprünglich gehegte Vermutung, es könnte sich um ein 27-S-Protein, das Dimere des Thyreoglobulins (19 S), handeln, wegen seiner relativ raschen Abnahme der spezifischen Aktivität als nicht sehr wahrscheinlich erschien. Eine ähnlich schnelle Abnahme der spezifischen Aktivität wie die 27-S-Fraktion zeigten auch die übrigen Jodproteine mit Ausnahme des schon beschriebenen Origin-Materials. Wie durch die fraktionierte Zentrifugation gezeigt werden konnte, ist dieses jodhaltige Glykopeptid mit einer Halbwertszeit von über 100 Tagen sowohl im $900 \times g$ -Sediment als auch im $100000 \times g$ -Überstand enthalten [5]. Im Augenblick spricht recht viel dafür, dass dieses Material auf irgendeine Art mit den «dense bodies» in Beziehung steht. Weitere Bestrebungen sind im Gang, eine Bestätigung oder allenfalls eine Ablehnung dieser Vermutung zu bekommen.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Kohler, H. Studer, A. Jung und H. Bürgi: Bull. Schweiz. Akad. Med. Wiss. 27 (1971) 335.
- 2 H. Kohler, H. Studer, A. Jung und H. Bürgi: in Further Advances in Thyroid Research, Verlag der Wiener Medizinischen Akademie, Vol. 1 (1971) 225.
- 3 A. Häberli, H. Studer, H. Kohler, H. Bürgi und H. Engler: Endocrinology 97 (1975) 950.
- 4 H. Kohler, A. Häberli, Ch. Binswanger, C. von Grünigen und H. Studer: Acta Endocrinol. 67 (1971) 216.
- 5 H. Engler: Dissertation, in Vorbereitung.

Sterine in *Chlamydomonas reinhardi* (Grünalgen)*

W. Eichenberger**

Institut für Biochemie der Universität Bern

Summary

Sterols of the green alga *Chlamydomonas reinhardi* (wildtype and 2 streptomycin-resistant mutants) have been analyzed by DC, GC and MS. Major sterols were found to be ergosterol and 7-dehydroporiferasterol. Minor components were composed of $\Delta^{7,22}$ -ergostadienol, Δ^7 -ergostenol, chondrillasterol, Δ^7 -chondrillasterol and traces of cholesterol. Sterols, about 10% of which are found in the esterified form, account for about 1% of the total lipids of the cells.

Wildtyp (ss) und streptomycinresistente Mutanten (sr_3 und sr_{35}) von *Chlamydomonas reinhardi* dienen zur Untersuchung der Membranbildung in Chloroplasten [1]. Im Rahmen einer Bestandesaufnahme der von

* Eingegangen am 17. Dezember 1975

** Dr. W. Eichenberger, Institut für Biochemie, Länggassstrasse 7, CH-3012 Bern

diesen Organismen gebildeten Lipide [2] wurden auch die Sterine näher untersucht. Diese Verbindungen sind in der Pflanzenzelle am Aufbau der Membranen des endoplasmatischen Retikulums wesentlich beteiligt [3] und kommen möglicherweise auch in den Chloroplasten vor [4]. In Algen treten Sterine als freie Alkohole und als Ester [5], in vereinzelt Fällen auch in wasserlöslicher Form [6] auf. Bei den Grünalgen ist die Art der gebildeten Sterine sehr unterschiedlich, und deren Kenntnis ist daher auch taxonomisch von Bedeutung [7–10]. Wir berichten über die Zusammensetzung der Sterine und deren Anteil am Gesamtlipid.

Der Anteil der Sterine im ätherlöslichen Lipid mixotropher Kulturen von *Chlamydomonas* beträgt im Mittel 1%. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Stämmen (ss 0,9%, sr₃ 1,1%, sr₃₅ 0,8%) dürfen mit Rücksicht auf die beobachteten Streuungen nicht als signifikant angesehen werden. Etwa 10% der Gesamtsterine sind verestert, wobei als Fettsäurereste alle in diesen Algen vorkommenden, gesättigten und ungesättigten (Mono- bis Tetraen-) Säuren der C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-Reihe vertreten sind [2]. Die gesättigten Fettsäuren sind in den Sterinestern allerdings relativ etwas stärker vertreten als im Gesamtlipid.

Zur Charakterisierung der einzelnen Sterinkomponenten wurde das Gemisch der freien Sterine zunächst auf AgNO₃-imprägnierten Kieselgel-G-Platten aufgetrennt, wobei zwei Zonen erhalten wurden. Fraktion 1 wies den R_f-Wert von Ergosterin (0,14), Fraktion 2 denjenigen von Sitosterin (0,34) auf. Beide Fraktionen wurden gaschromatografisch (als TMS-Derivate) aufgetrennt.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, enthält das Gesamtgemisch zwei Hauptkomponenten H₁ und H₂, welche in Fraktion 1 angereichert sind, sowie vier quantitativ wichtige Nebekomponenten N₁ bis N₄, welche in Fraktion 2 enthalten sind. Die durch präparative GC gewonnenen Einzelkomponenten wurden massenspektrometrisch untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Massenspektrometrische und gaschromatografische Daten der Sterine aus *Chlamydomonas reinhardtii*

	Ergosterin	Hauptkomponenten		Nebekomponenten			
		H ₁	H ₂	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄
Massen-Peaks							
M ⁺	396	396	410	398	400	412	414
M—Me	381	381	395	383	383	397	399
M—Me—H ₂ O	363	363	377	365	367	379	381
M-Seitenkette	271	271	271	273	273	273	273
M-Seitenkette-2H [11]	269	269	269	271	271	271	271
Seitenkette *	125	125	139	125	127	139	141
M-Seitenkette-H ₂ O	253	253	253	255	255	255	255
Retentionszeit **, relativ zu Cholesterin	1,24	1,24	1,57	1,27	1,47	1,62	1,86

* Berechnet aus M-[M-Seitenkette]

** Bedingungen siehe methodischer Teil

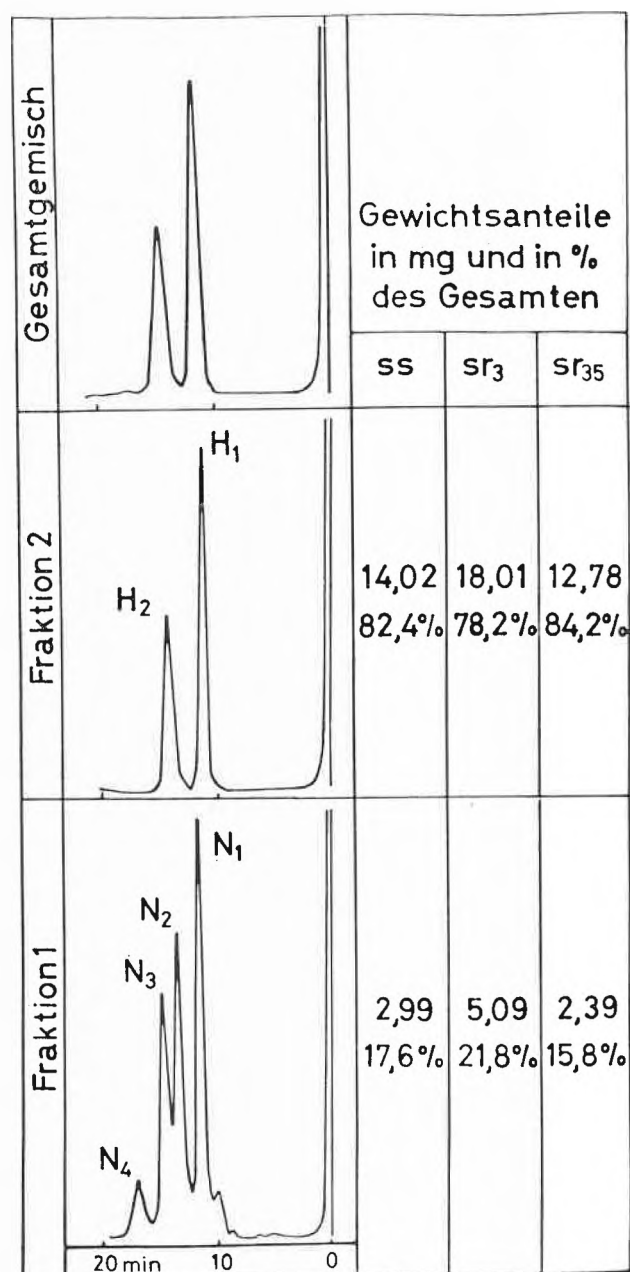


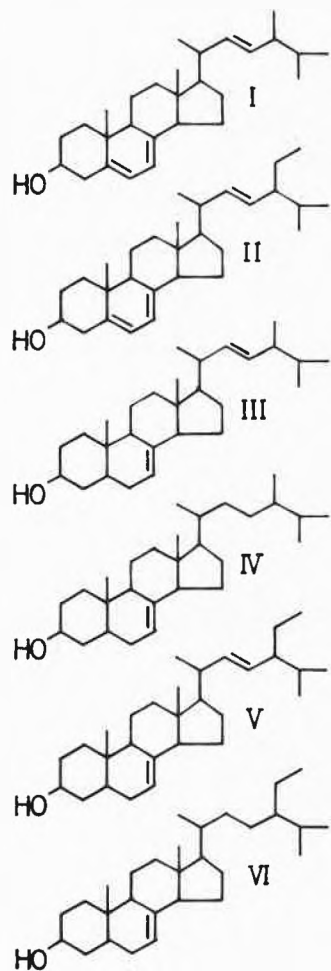
Abb. 1: Freie Sterine aus *Chlamydomonas reinhardtii* (ss, sr₃ und sr₃₅). Gaschromatogramme und Gewichtsanteile von Fraktion 1 (Hauptkomponenten) und Fraktion 2 (Nebekomponenten) nach Trennung auf AgNO₃/Kieselgel. Bedingungen siehe methodischer Teil

Komponente H₁ liefert dieselben Massen-Peaks wie Ergosterin (I). Da die Verbindung auch auf DC-Platten mit und ohne AgNO₃-Zusatz sowie im GC mit Ergosterin co-chromatografiert, muss sie mit diesem identisch sein.

Komponente H₂ ist aufgrund ihres Molgewichtes eine C₂₉-Verbindung.

Die nach Abspaltung der Seitenkette erhaltenen Fragmente sind identisch mit denen aus I, was darauf hinweist, dass das Ringgerüst zweifach ungesättigt ist. Die Tatsache, dass die Verbindung auf AgNO₃-imprägnierten Platten denselben R_f-Wert besitzt wie I, deutet

auf ein $\Delta^{5,7}$ -Dien hin. Aus diesen Befunden ist zu schliessen, dass H_2 dasselbe Ringgerüst besitzt wie I. Die Seitenkette ist aufgrund ihres Molgewichts von 139 einfach ungesättigt und enthält eine Extra-Äthylgruppe. Wird ferner berücksichtigt, dass in Algen bis dahin nur Sterinseitenketten mit 24β -Konfiguration gefunden wurden [9, 10, 13], so kommt für H_2 nur die Struktur des 7-Dehydroporiferasterins (II) in Frage, wie die gute Übereinstimmung von gemessener Retentionszeit mit dem Referenzwert [12] bestätigt.



Was die Nebenkompenten betrifft, geht aus den Molgewichten in Tabelle 1 hervor, dass N_1 und N_2 C_{28} -Sterine, N_3 und N_4 dagegen C_{29} -Sterine sind. Ferner lässt die Fragmentierung erkennen, dass N_1 und N_2 je eine Seitenkette mit Extra-Methylgruppe, N_3 und N_4 dagegen je eine solche mit Extra-Äthylgruppe enthalten. Zudem sind die Seitenketten von N_1 und N_3 ungesättigt, diejenigen von N_2 und N_4 gesättigt. Durch Abspaltung der Seitenkette ergeben alle vier Nebenkompenten Fragmente (M-Seitenkette und M-Seitenkette- H_2O), welche um zwei Masseneinheiten grösser sind als die entsprechenden Fragmente von I und II. Daraus ist zu schliessen, dass alle vier Verbindungen einfach ungesättigte Ringsysteme besitzen.

Eine weitere Zuordnung wurde vorgenommen, indem die gemessenen Retentionszeiten der *Chlamydomonas*-Sterine mit denen von Verbindungen verglichen wurden [12], deren Struktur alle obigen Voraussetzungen erfüllt und deren Vorkommen in Pflanzen gesichert ist. Aufgrund dieser Vergleiche kann der Komponente N_1 nur die Struktur von $\Delta^{7,22}$ -Ergostadienol (III) und der Komponente N_2 diejenige von Δ^7 -Ergosterin (IV) zugeordnet werden. Der Komponente N_3 entspricht die Struktur von Chondrillasterin (V) und N_4 diejenige von Δ^7 -Chondrillasterin (VI). V und VI sind damit C_{29} -Analoge von III und IV. Für die Δ^7 -Ringstruktur spricht ferner die Tatsache, dass alle vier Verbindungen mit Liebermann-Burchard-Reagens bei $0^\circ C$ eine sofortige Blaufärbung ergeben [14].

Aus den Gewichtsanteilen von Fraktionen 1 und 2 und den Peak-Flächen der entsprechenden Chromatogramme (Abb. 1) wurde die relative Zusammensetzung der freien Sterine für alle drei Stämme berechnet. Die Werte sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Relative Zusammensetzung der freien Sterine in *Chlamydomonas reinhardtii* (ss, sr₃ und sr₃₅)

	% der Gesamtsterine		
	ss	sr ₃	sr ₃₅
Ergosterin (I)	50,3	46,7	50,6
7-Dehydroporiferasterin (II)	32,1	31,2	34,0
$\Delta^{7,22}$ -Ergostadienol (III)	4,5	5,9	4,1
Δ^7 -Ergosterin (IV)	5,8	10,1	7,0
Chondrillasterin (V)	3,7	3,4	2,4
Δ^7 -Chondrillasterin (VI)	2,1	1,5	1,1

Daraus geht hervor, dass die Sterinmuster der drei Stämme im gesamten sehr ähnlich sind. Auf die Hauptkomponenten entfallen 78 bis 84 % des Gesamtgemisches, wobei I und II ein Verhältnis von 1,48 bis 1,57 bilden. Der Anteil der Nebenkompenten beträgt entsprechend 22 bis 16 %.

I und II wurden als Hauptkomponenten auch in *Chlamydomonas reinhardtii* Dangaard gefunden, wobei II am stärksten vertreten war [10]. Die Nebensterine jenes Stammes wurden jedoch nicht beschrieben. IV, V und VI kommen in einer Reihe von Chlorella-Arten sogar als Hauptkomponenten vor [9], während III in *Euglena* [6] und *Saccharomyces* [15] gefunden wurde. Damit gehören die bisher untersuchten *Chlamydomonas*-Stämme zu denjenigen Grünalgen, welche überwiegend $\Delta^{5,7}$ -Sterine bilden, im Gegensatz zu den beiden anderen Gruppen, welche vorwiegend Δ^5 - bzw. Δ^7 -Sterine enthalten [10]. Die in *Chlamydomonas* vorhandenen Δ^7 -Sterine (III bis VI) sind nach den heutigen Vorstellungen über die Sterinbiosynthese [13] als Vorstufen der $\Delta^{5,7}$ -Diene zu betrachten. Da einerseits $\Delta^{5,7}$ -Dienole aus Δ^7 -Enolen entstehen [16] und andererseits die Einführung der Δ^{22} -Doppelbindung durch Dehydrierung der gesättigten Seitenkette erfolgt [17], ist die Reaktionsfolge in der C_{28} -Reihe wahrscheinlich $IV \rightarrow III \rightarrow I$ und entsprechend in der C_{29} -Reihe

VI $\rightarrow$ V $\rightarrow$ II. Dies bedeutet, dass die Desaturierung der Seitenkette vor der Einführung der Δ^5 -Doppelbindung im B-Ring erfolgt.

Im weiteren wurde geprüft, inwiefern sich die Sterinzusammensetzung der Sterinester von derjenigen der freien Sterine unterscheidet. Dazu wurden die veresterten Sterine vorgängig von den freien abgetrennt und ihre Zusammensetzung gaschromatografisch untersucht.

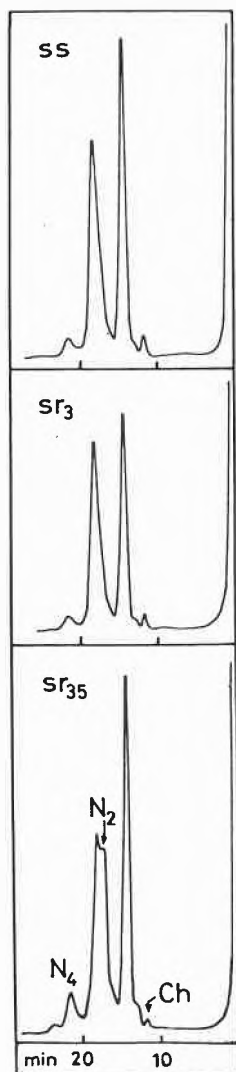


Abb. 2: Sterine aus Sterinestern von *Chlamydomonas reinhardtii* (ss, sr₃ und sr₃₅). Gaschromatogramme der Gesamtgemische. Bedingungen siehe methodischer Teil

Aus Abb. 2 geht hervor, dass in den Sterinestern die gleichen Komponenten enthalten sind wie in den freien Sterinen, dass hingegen die Nebenkompenten in den Estern mengenmässig allgemein stärker vertreten sind als in den freien Sterinen (vgl. Abb. 1). Dies gilt auch für Cholesterin (Ch), welches allerdings stets nur in Spuren vorkommt. Besonders auffallend ist der hohe Anteil von IV in den Sterinestern von Stamm sr₃₅. Ob diese Eigenheit, welche in verschiedenen Ansätzen gefunden wurde und für diese Mutante typisch ist, mit der Mutation selber zusammenhängt, ist Gegenstand weiterer Versuche. Wir sind ferner daran, zu prüfen,

inwiefern das Sterinmuster des Stammes sr₃ während der Streptomycin-induzierten Vergilbung und der nachfolgenden Ergrünung [1] ändert.

Material und Methoden

Die Kultivierung von *Chlamydomonas reinhardtii* und die Extraktion der Lipide wurden früher beschrieben [1,2]. Sterine und Sterinester wurden zunächst an der 10fachen Menge Kieselsäure «Mallinckrodt» mit drei Säulenvolumen (SV) CHCl₃ von den polaren Lipiden abgetrennt. Zur Trennung von Sterinestern und freien Sterinen wurde der Rückstand an der 10fachen Menge Al₂O₃ «Merck» (Akt. grad III) mit Petroläther (PA)-Et₂O-Gemischen chromatografiert. Die Sterinester wurden mit 2 SV PA-Et₂O 9:1 (v/v) und 3 SV PA-Et₂O 8:2 und darauf die freien Sterine mit 3 SV PA-Et₂O 1:1 und 2 SV PA-Et₂O 4:6 eluiert. Die endgültige Reinigung der Fraktionen erfolgte auf Kieselgel G mit PA-Et₂O 100:2 für die Sterinester und mit CHCl₃-EtOH 100:2 für die freien Sterine. Umesterung und Auftrennung der Fettsäuren durch GC wurden früher beschrieben [2]. Die freien Sterine wurden auf Kieselgel G mit 5% (g/g) AgNO₃ mit Benzol-Essigester 5:1 (v/v) fraktioniert. Nach Silylierung [3] wurden die Gemische auf OV-101 2% (auf Chromosorb W, 1/8 in. ID (Glas), 6 ft., 220°C, 50 ml N₂/min, FID) getrennt. Die Massenspektren wurden auf einem Massenspektrographen Varian MAT CH 5/DF aufgenommen.

Die Arbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. PD Dr. U. Schlunegger, Institut für organische Chemie, danken wir für die Durchführung der massenspektrometrischen Analysen. Fräulein E. Gerber danken wir für ihre technische Hilfe.

Literaturverzeichnis

- 1 W. Eichenberger und A. Boschetti: FEBS Letters 55 (1975) 117.
- 2 W. Eichenberger: Phytochem., im Druck.
- 3 W. Eichenberger: Chimia 29 (1975) 132.
- 4 B. A. Knights: Lipids 6 (1971) 215.
- 5 B. W. Nichols, in: Phytochemical Phylogeny (J. B. Harborne ed.), p. 105, Academic Press, New York 1970.
- 6 R. D. Brandt, R. J. Pryce, C. Anding und G. Ourisson: Eur. J. Biochem. 17 (1970) 344.
- 7 G. W. Patterson und R. W. Krauss: Plant Cell Physiol. 6 (1965) 211.
- 8 G. W. Patterson: Plant Physiol. 42 (1967) 1457.
- 9 G. W. Patterson: Lipids 6 (1971) 120.
- 10 G. W. Patterson: Comp. Biochem. Physiol. 47B (1974) 453.
- 11 H. Ripperger und H. Budzikiewicz: Phytochem. 14 (1975) 2297.
- 12 G. W. Patterson: Anal. Chem. 43 (1971) 1165.
- 13 L. J. Goad und T. W. Goodwin, in: Progress in Phytochemistry (L. Reinhold und Y. Liwischitz eds.), Vol. 3, p. 113, Interscience, London 1972.
- 14 L. Fieser und M. Fieser: Steroide, Verlag Chemie, Weinheim 1961.
- 15 R. K. Callow: Biochem. J. 25 (1931) 87.
- 16 M. Akhtar, M. A. Parvez und P. F. Hunt: Biochem. J. 113 (1964) 727.
- 17 R. D. Bennett und E. Heftmann: Steroids 14 (1969) 403.

Bildung der Thylakoidproteine während der Ergrünung einer vergilbten Mutante von *Chlamydomonas reinhardtii* *

A. Boschetti **, J. C. Schaffner und S. Leuenberger
Biochemisches Institut der Universität Bern

Summary

The thylakoid proteins of green, of bleached, and of regreening cells from the chromosomal, streptomycin-resistant mutant *sr₃* of *Chlamydomonas reinhardtii* have been analyzed by SDS-polyacrylamidegel electrophoresis. The prominent protein band I of thylakoids from green cells (m.w. approx. 67000) is characteristic for photosystem I-particles, whereas the major bands IIa, IIb and IIc (m.w. approx. 32000, 28000, 23000, respectively) are accumulated in photosystem II preparations. Even after purification by flotation in sucrose, several minor bands of glycoproteins can be detected in green thylakoids. In streptomycin-bleached cells the characteristic pattern of thylakoid proteins as well as the ribulose-1,5-diphosphate carboxylase are absent. During light-induced greening of such cells under conditions of suppressed cell division, the protein bands I and IIa, as well as chlorophyll and ribulose-1,5-diphosphate carboxylase became detectable after a lag of 24 h. The synthesis of the protein bands IIb and IIc, which are reported to be related to thylakoid stacking, starts even later, but continues longer.

Das Studium der Thylakoidbildung ist nicht nur für das Verständnis der Chloroplastenbiogenese, sondern allgemein als Modellfall für die Synthese energie-konservierender Membranen bedeutsam. Während die Lipide dieser, im Chloroplasten vorkommenden, grünen, photosynthetisierenden Thylakoidmembranen ziemlich bekannt sind [1,2,3], kennt man weder Art noch Anzahl der Proteinkomponenten genau. Noch weniger bekannt ist die Reihenfolge, in welcher die verschiedenen Proteine und Lipide in die Membran eingefügt werden.

Die Veränderung der Membranzusammensetzung im Verlaufe der Thylakoidsynthese kann experimentell während der Ergrünung vergilbter Zellen studiert werden. Bei der Belichtung etiolierter, höherer Pflanzen wandelt sich der Etioplast innerhalb 48 h [4] in den Chloroplasten um, wobei die ersten Thylakoide aus den im Prolamellarkörper vorhandenen, präformierten Proteinen und Lipiden neu entstehen [5]. Von der einzelligen Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* kennt man zwei Klassen von Mutanten, die unter bestimmten Kulturbedingungen ebenfalls gelbe Zellen bilden, deren Plastiden aber keinen Prolamellarkörper mit präformiertem Membranmaterial besitzen. Bei der Ergrünung dieser Zellen muss also Membranmaterial neu synthetisiert werden. Hauptvertreter dieser Mutantenklassen sind einerseits die Mutante *y-1* [6], welche im Dunkeln vergilbt, andererseits die chromosomale streptomycin-resistente Mutante *sr₃* [7], die im Dunkeln in Gegenwart subletaler Dosen Streptomycin weder Chlorophyll noch Thylakoide bildet.

In dieser Arbeit haben wir während der Ergrünung von vergilbten *sr₃*-Zellen mittels SDS-Gelelektrophorese die Veränderung der Proteinzusammensetzung in den Thylakoiden verfolgt. Als Vergleich mussten zuvor Anzahl und Molekulargewichte der elektrophoretisch auftrennbaren Thylakoidproteine grüner Zellen bestimmt werden.

Experimentelles

Der Stamm *Chlamydomonas reinhardtii sr₃* sowie dessen Kultivierung, Vergilbung und Wiederergrünung wurden früher beschrieben [7,8,9].

Zur Isolierung der Thylakoide wurden die Zellen im Homogenisierungspuffer (25 mM Tris/HCl pH 7,6; 25 mM KCl; 25 mM Mg-Acetat; 1,25 mM K-EDTA; 5 mM β -Mercaptoäthanol) gewaschen, bei einer Zelldichte von 3×10^8 Z/ml und bei 10000 psi in der Ribipresse (Sorvall) aufgeschlossen und die Rohthylakoide während 20 min bei 38000 g und bei 4°C abzentrifugiert. Für die Reinigung der Rohthylakoide durch Flotieren wurde das Sediment in obigem Puffer, der zusätzlich 2,6 M Saccharose enthielt, aufgenommen und in SW 27 Röhrchen (Beckman Ultrazentrifuge) mit je 10 ml dieses Puffers überschichtet, enthaltend 2,2 M, 1,87 M und 0 M Saccharose. Nach 90 min Zentrifugation bei 26000 rpm und 4°C wurden die grünen Zonen mit der Spritze abgesogen und nach Verdünnen sedimentiert.

Die Isolierung von Photosystem-I- und Photosystem-II-Partikel geschah im wesentlichen nach Picaud [10]. Zur Solubilisierung der Membranproteine wurden die Thylakoidpräparate über Nacht dialysiert (20 mM Tris/HCl pH 7,6; 14 mM β -Mercaptoäthanol), lyophilisiert, mit 90% Aceton 2- bis 3 mal entfettet und dann in 20 mM Tris/HCl pH 7,6, 14 mM β -Mercaptoäthanol und 1% SDS gelöst.

Die Proteine wurden zum Teil nach Hooper [11], zum Teil nach der viel rascheren, hier beschriebenen Methode elektrophoretisch aufgetrennt: Die Polyacrylamidgelen von 12 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser enthielten 8% Acrylamid; 0,21% N,N'-Methylen-Bisacrylamid; 0,05 M Tris; 0,05 M Bicin; 0,2% SDS; 0,85 μ l/ml Tetramethyl-Äthyldiamin und 0,5 mg/ml Ammoniumpersulfat (pH der Lösung: 8,3). Aufgetragen wurden etwa 120 μ g Protein in höchstens 100 μ l Volumen zusammen mit Bromphenolblau als Frontmarker. Der Elektrophoresepuffer bestand aus 0,05 M Tris, 0,05 M Bicin und 0,1% SDS. Die Stromstärke betrug 5 mA/Gel. Die Coomassie-Brilliant-Blue-Färbung und die PAS-Färbung der Gele erfolgten gemäss Maurer [12]. Die Molekulargewichtsskalen der Figu-

* Eingegangen am 23. Dezember 1975

** Dr. A. Boschetti, Institut für Biochemie der Universität Bern, Länggassstrasse 7, CH-3012 Bern

ren wurden durch Vergleich mit coelektrophoretisierten Markerproteinen berechnet (Lysozym, Myoglobin, Chymotrypsinogen A, Ovalbumin, Rinderserumalbumin).

Ergebnisse und Diskussion

a) Thylakoidproteine aus grünen Zellen

Aus *Chlamydomonas reinhardtii* kann man bis heute die Chloroplasten nicht rein und intakt isolieren. Will man Thylakoidmembranen gewinnen, muss man daher aus dem gesamten Zellhomogenat die an Chlorophyll angereicherten Membranfraktionen isolieren. Durch fraktionierte Zentrifugation erhält man in einem ersten Reinigungsschritt die Rohthylakoide, deren Proteine nach SDS-Elektrophorese und Anfärbung der Proteine mit Coomassie-Blau das in Abb. 1 wiedergegebene Densitogramm ergeben. Bei Anwendung der für Glykoverbindungen spezifischen PAS-Färbung zeigt sich, dass besonders im oberen Teil des Gels 8 bis 9 Glykoproteinbanden auftreten. Für diese gilt die Molekulargewichtsskala nicht, da Glykoproteine mit SDS anders komplexieren als reine Proteine. Im unteren Teil des Geles, bei Molekulargewichten von weniger als 20000, sind die drei Proteinbanden mittlerer Intensität je nach Aufarbeitung oft durch Glyko- und auch Lipo-Proteinkomponenten maskiert, welche wahrscheinlich Abbauprodukte darstellen.

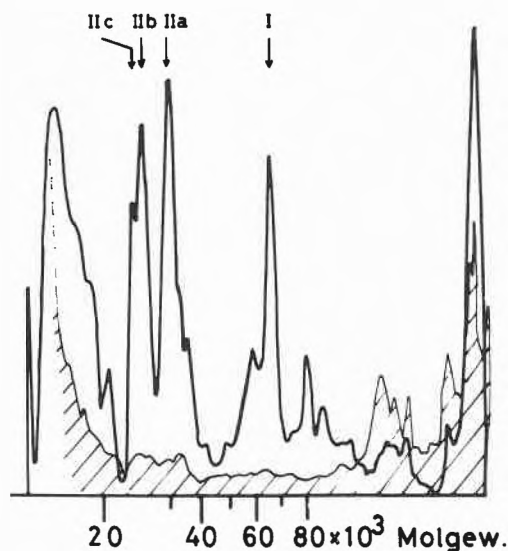


Abb. 1: Elektropherogramm der Proteine aus Rohthylakoiden von phototroph kultivierten, grünen Zellen von *Chlamydomonas reinhardtii* sr₃. Elektrophoresebedingungen in SDS-Gele nach Hooper [11]. Nicht schraffiert: Färbung mit Coomassie Brilliant Blue; schraffiert: PAS-Färbung der Glykoproteine

Die weitere Reinigung der Rohthylakoide durch Flotation in Saccharoselösungen führt zur Entfernung einer ganzen Reihe schwacher Proteinbanden im oberen Gelteil sowie zur mengenmässigen Verminderung der Glykoproteine (Abb. 2, unten).

Durch Tritonbehandlung können aus den flotierten Thylakoidmembranen oder auch aus den Rohthylakoiden Fraktionen gewonnen werden, die an Photosystem-I- bzw. Photosystem-II-Partikeln angereichert sind. Gleich wie Steinback und Goodenough [13] finden wir in unseren Präparaten aus *Chlamydomonas reinhardtii* für das Photosystem I ein Chlorophyll-a/b-Verhältnis von 1,85 bis 2,35, während bei Spinat ein solches von mehr als 4 beschrieben wird. Das Chlorophyll-a/b-Verhältnis des Photosystems II hingegen ist mit 1,5 bis 1,7 demjenigen aus Spinat ähnlich. Intakte Zellen von *Chlamydomonas reinhardtii* weisen ein Verhältnis von etwa 2 auf.

Die Proteinanalyse unserer Photosystem-I- und Photosystem-II-Fractionen bestätigen die Befunde von Anderson und Levine (14): Im Photosystem I sind die Proteine der dominanten Bandengruppe I (Molekulargewicht 58000 bis 64000) angereichert, während im Photosystem II die charakteristischen Banden II a bis c (Molekulargewicht 23000 bis 34000) auftreten (Abb. 2: bei der Elektrophorese in Tris/Bicin werden die Banden IIb und IIc densitometrisch nicht mehr aufgelöst).

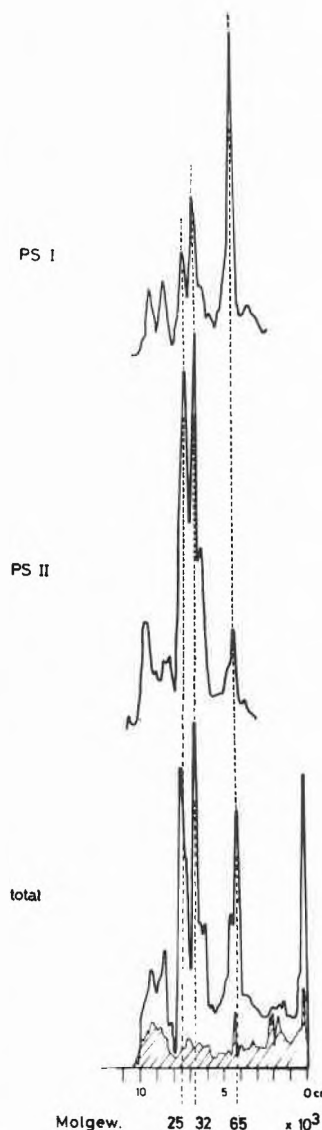


Abb. 2: Elektropherogramme der Proteine von flotierten Thylakoiden (total) sowie von daraus durch Triton-X-100-Behandlung isolierten Photosystem-I- und Photosystem-II-Fractionen. Die Thylakoide stammen aus phototroph kultivierten, grünen Zellen von *Chlamydomonas reinhardtii* sr₃. SDS-Gelelektrophorese in Tris/Bicin-Puffer. Nicht schraffiert: Coomassie-Brilliant-Blau-Färbung; schraffiert: PAS-Färbung der Glykoproteine

Auch in Photosystem-I- und Photosystem-II-Fraktionen, welche aus florierten Thylakoiden isoliert worden sind, findet man u. a. im Bereich der Hauptbanden noch geringe Mengen von Glykoproteinen.

Über Synthese und Funktion dieser Proteine ist recht wenig bekannt. Mindestens ein Protein der Bandengruppe I wird im Chloroplasten synthetisiert, während IIb und IIc im Cytoplasma gebildet werden [11,15]. Die Gruppe von Levine [14,16,17] zeigte zudem, dass die Banden IIb und IIc nicht an der Photosyntheseaktivität, sondern an der Stapelung der Thylakoide zu Grana beteiligt sind. Leitbündelscheiden-Zellen von Mais oder mutierte Zellen verschiedener Organismen, deren Chloroplasten keine Grana, wohl aber Photosystem-II-Aktivität aufweisen, enthalten keine Banden IIb und IIc.

b) Entstehung der Thylakoidproteine während der Ergrünung von Streptomycin-vergilbten *sr₃*-Zellen

Streptomycin-vergilbte Zellen von *Chlamydomonas reinhardtii sr₃* enthalten praktisch keine Thylakoide, wohl aber die Plastidenhüllmembran und Stärke [8]. Bei der Wiederergrünung solcher Kulturen setzt nach einer lag-Phase von 24 h eine rasche Chlorophyllbildung ein (Abb.3). Die Carotinoidsynthese verläuft langsamer, während die Zellenzahl über mindestens 72 h konstant bleibt. Dies bedeutet, dass in unserem Ergrünungsmedium, das Stickstoff und Phosphor in limitierenden Mengen enthält, die Thylakoidstrukturen und das Chlorophyll unabhängig von der Zellteilung synthetisiert werden. Auch der Gehalt an Ribulose-1,5-Diphosphat-Carboxylase, einem löslichen, durch Strep-

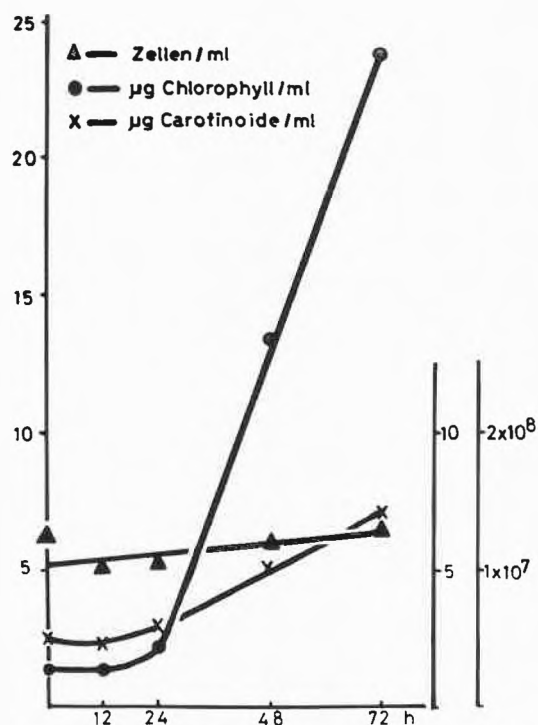


Abb. 3: Ergrünung Streptomycin-vergilbter Zellen von *Chlamydomonas reinhardtii sr₃*. Chlorophyll- und Carotinoid-Gehalt sind auf das Volumen der Zellsuspension bezogen

tomycin hemmbaren Chloroplastenenzym, nimmt bei der Ergrünung zu, wie die Messung der Enzymaktivität [18] und die Elektrophorese der löslichen Proteine (unveröffentlicht) zeigten.

Um die Bildung der Thylakoidproteine zu verfolgen, wurden nach 0, 12, 24, 48 und 72 h Ergrünung die Rohthylakoide isoliert und deren Proteinzusammensetzung elektrophoretisch analysiert (Abb.4). Wie für die Chlorophyllsynthese findet man auch für die Bildung der typischen Thylakoidproteine eine lag-Phase von 24 h. Offenbar ist die Chlorophyllakkumulation von der Existenz gewisser Membranproteine abhängig. Bemerkenswerterweise entstehen aber nicht alle Thylakoid-Hauptproteine zur gleichen Zeit. Während die Banden I und IIa als erste auftauchen, treten die Banden IIb und IIc erst bei 48 h auf, überwachsen jedoch nach 72 h die zuerst aufgetretenen Banden.

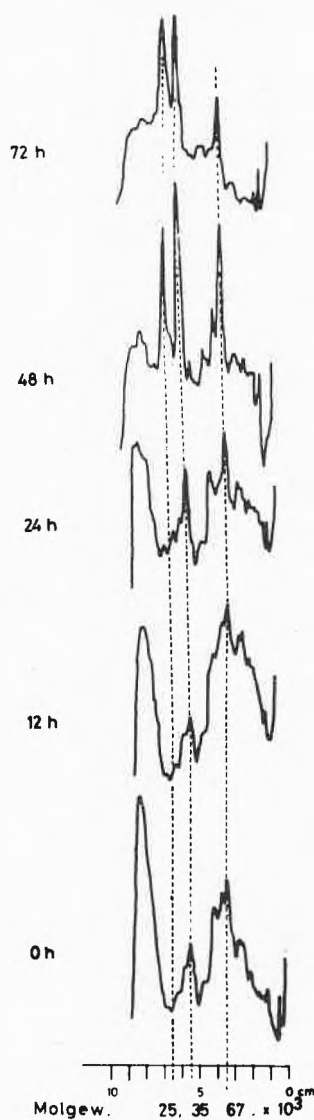


Abb. 4: Elektropherogramme der Proteine aus den Rohthylakoiden ergrünender Zellen von *Chlamydomonas reinhardtii sr₃*. Die Thylakoide wurden zu den angegebenen Zeiten nach Einsetzen der Belichtung isoliert. SDS-Gelelektrophorese in Tris/Bicin-Puffer

Das bedeutet, dass die Thylakoidmembranen während der Biosynthese ihre Proteinzusammensetzung kontinuierlich ändern. Sie reifen sozusagen in einem mehrstufigen Vorgang bis zu ihrer Zusammensetzung in voll

ergrüntem Zustand. Dass dabei die für die Stapelung der Thylakoide verantwortlichen Proteine I Ib und I Ic später eingefügt werden, leuchtet ein, wirft aber gleichzeitig die Frage nach der Regulation dieser cytoplasmatisch synthetisierten Proteine auf. Die gleiche Sequenz der Bildung der Thylakoidmembranproteine haben Beck und Levine [19] ebenfalls bei *Chlamydomonas* mit einer ganz anderen Versuchsanordnung festgestellt: in Synchronkulturen von Wildtypzellen werden während der Lichtperiode zuerst die Proteine I und IIa gebildet. In der zweiten Hälfte der Lichtperiode überwiegt dann die Synthese von I Ib und I Ic.

Vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften unterstützt. Frau E. Sauton danken wir bestens für die gewissenhafte Durchführung der Elektrophoresen.

Literaturverzeichnis

- 1 H. K. Lichtenthaler und R. B. Park: *Nature* 198 (1963) 1070–1072.
- 2 T. W. Goodwin: *Biochemistry of Chloroplasts*, Vol. I, Academic Press, London 1966, S. 91 ff.
- 3 W. Eichenberger: *Phytochemistry* 1975, im Druck.
- 4 P. Gregory und J. W. Bradbeer: *Biochem. J.* 148 (1975) 433–438.
- 5 K. W. Henning und J. E. Boynton: *J. Cell Sci.* 15 (1974) 31–55.
- 6 R. Sager und G. E. Palade: *Exper. Cell Res.* 7 (1954) 584.
- 7 A. Boschetti, E. C. Grob und C. Strasser: *Proceedings of the 2nd International Congress on Photosynthesis* (G. Forti, M. K. Avron und A. Melandri, eds.), W. Junk Publ., 1972, S. 2633–2642.
- 8 A. Boschetti und A. Walz: *Arch. Mikrobiol.* 89 (1973) 1–14.
- 9 W. Eichenberger und A. Boschetti: *FEBS Letters* 55 (1975) 117–119.
- 10 A. Picaud: *Biochem. Biophys. Acta* 275 (1972) 414–426.
- 11 J. K. Hooper: *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 4327–4334.
- 12 H. R. Maurer: *Disc electrophoresis and related techniques of polyacrylamide gel electrophoresis*, 2nd edition, de Gruyter, Berlin 1971, S. 72–78.
- 13 K. E. Steinback und U. W. Goodenough: *Plant Physiol.* 55 (1975) 864–869.
- 14 J. M. Anderson und R. P. Levine: *Biochem. Biophys. Acta* 333 (1974) 378–387.
- 15 R. C. Jennings und G. Eytan: *Arch. Biochem. Biophys.* 159 (1973) 813–820.
- 16 R. P. Levine, W. G. Burton und H. A. Duram: *Nature New Biol.* 273 (1972) 176–177.
- 17 R. P. Levine und H. A. Duram: *Biochem. Biophys. Acta* 325 (1973) 565–572.
- 18 A. Boschetti, V. Niggli, U. Otz und T. Wiedmer: *Physiol. Plant.* 31 (1974) 169–174.
- 19 D. P. Beck und R. P. Levine: *J. Cell Biol.* 63 (1974) 759–772.

Plasminogen Activator from Porcine Heart Tissue *, ** Isolation and Partial Characterization

P. Cuendet *** and E. E. Rickli ****

Institut für Biochemie der Universität Bern

Summary

By ion exchange chromatography, precipitation with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and gel filtration highly enriched tissue activator of plasminogen is prepared from pig heart tissue. Further purification can be achieved by isoelectric focusing. With the same technique five different forms of the activator were observed with isoelectric points between pH 7.2 and 8.9. The existence of multiple forms was also confirmed by disc polyacrylamide gel electrophoresis at pH 3.8. From gel filtration parameters a molecular weight of 58000 was obtained for the tissue activator.

Introduction

Tissue activator undoubtedly plays an important role in the physiological activation of plasminogen. Despite its significance tissue activator has received only moderate interest and the molecular parameters are only poorly characterized. This is, at least to a certain extent, due to the difficulties which are encountered during the

isolation and purification of this substance. It is associated with certain structural elements of the cell [1], thus requiring special conditions for its solubilization. Moreover, since it is a potent activating substance, even minute quantities of it in the tissues are sufficient to guarantee an adequate activating potential in vivo.

Tissue activator is present in most organs (except liver) [2,3]. The richest sources are highly vascularized organs, such as uterus, prostate and heart tissue. The first step in an isolation procedure of tissue activator is its solubilization. For this purpose several methods have been proposed over the past years, such as extraction with 2M potassium isothiocyanate [4], extraction under nearly physiological conditions [5] or at an elevated temperature (for the isolation of activator from the vascular bed) [6] and solubilization in the presence of urea [7].

In previous work [8] some of these methods were investigated and compared with each other. We came to the conclusion that—at least for our purpose—solubilization with urea was most suitable, since it gave a reasonable yield of activator activity and the amount of spontaneous protease activity concomitantly extracted was lower than in the other methods.

* Received December 24, 1975

** This work is a part of the Ph.D. thesis of P. Cuendet

*** Present Address: Institut für Molekularbiologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8049 Zürich

**** Dr. Egon E. Rickli, Theodor-Kocher-Institut, Freiestrasse 1, CH-3012 Bern

Material and Methods

Tissue homogenization

The ground tissue was suspended in ice-cold 5M urea solution [7] (2 liters per kg tissue) and the mixture was first treated in an ordinary household mixer. The pH of the resulting suspension was brought to 5 and 0.02 M acetate buffer, containing 0.05 M NaCl, pH 5.0 was added (to a total volume of 8.8 liters). Homogenization was then carried out in a Manton-Gaulin press (manufactured by Manton-Gaulin, Hilversum, Holland). In this apparatus the pre-mixed tissue suspension is forced through an adjustable nozzle at a working pressure between 600 and 650 atmospheres. Microscopic examination revealed that the treatment with the mixer alone caused the rupture of only less than half of the cells, whereas after two or three consecutive treatments with the Manton-Gaulin press virtually no intact cells were detectable. With this combined homogenization technique the yield of solubilized activator was increased by a factor of about 3 as compared to homogenization in the ordinary mixer.

Activity measurements

Activator activity was measured quantitatively using human fibrinogen which had been labeled with dansyl-chloride (5-dimethylamino-1-naphthalene sulfonyl chloride) by the method of Rinderknecht [10]. The assay mixture contained 0.5 ml 0.5% fibrinogen solution, 0.3 ml activator solution, 0.1 ml 0.06% plasminogen solution (plasminogen was isolated by affinity chromatography [11]) and 0.1 ml 0.1% thrombin solution (Thrombin «Roche», 60 to 70 NIH U/mg). After incubation for 6 min at 37°C the samples were put into an ice-bath and 5 ml of cold saline were added. The residual clot was broken up and then removed by centrifugation. The fluorescence in the supernatant was measured in an Eppendorf photometer with an attachment for fluorescence measurements, using a 313 to 366 nm primary filter, a 500 to 3000 nm secondary filter and calibrated with fluorescence standard Nr. 6637. Activator activity was expressed in CTA units using a calibration curve obtained with a standard urokinase preparation¹ in the range of 5 to 40 CTA units.

For serial measurements the fibrin plate method [12,13] was applied using both unheated and heated fibrin plates to test for unspecific protease activity. This was necessary only in the first two steps of the isolation procedure.

Protein determination

Protein was usually determined by the method of Warburg and Christian [14]. Occasionally the Lowry-method [15] was also applied.

¹ We are indebted to Drs. R. Strässle and R. Studer of F. Hoffmann-La Roche, Basel, for the generous gift of urokinase.

Gel electrophoresis

Disc polyacrylamide gel electrophoresis was performed with 7.5% polyacrylamide gels at pH 3.8 according to Maurer [16].

Chemicals

Chemicals and reagents were of the «pro analysi» grade, obtained from Merck, Darmstadt.

Results

Isolation procedure

1. Crude extract

Fresh pig hearts, cleaned by removing fat and larger blood vessels, were first put through a meat grinder and the meat was frozen at -60°C. Homogenization was carried out as described under «Materials and Methods». Care was taken to provide adequate cooling during the treatment in the Manton-Gaulin press. The homogenate was centrifuged at 5000 × g for 1 hr at 4°C. The sediment was discarded.

2. Adsorption on CM-Sephadex C-50

Adsorption on CM-Sephadex C-50 was chosen to recover the tissue activator from the large volume of homogenate. This was done in the batch-procedure by adding 3 g of equilibrated CM-Sephadex per liter of crude extract. After 2 to 3 hrs the ion exchanger was separated on a Buchner funnel and washed with 0.02 M acetate buffer, containing 0.26 M NaCl, pH 5.0. Activator activity was eluted by increasing the NaCl concentration in the buffer to 0.6 M.

3. Precipitation with (NH₄)₂SO₄

The slightly reddish eluate was subjected to a precipitation with (NH₄)₂SO₄ at 30% saturation. The sediment of precipitated activator was then extracted with 0.02 M acetate buffer, pH 5.0, containing 0.18 M (NH₄)₂SO₄. Two or three such extractions yielded «concentrate I».

4. Gel filtration on Sephadex G-200

Gel filtration was carried out on Sephadex G-200 in 0.02 M acetate buffer, pH 5.0, containing 0.33 M (NH₄)₂SO₄ in a column 7 × 90 cm. Activator activity was eluted in a small peak after the appearance of a large peak containing essentially inert protein (see Fig. 1).

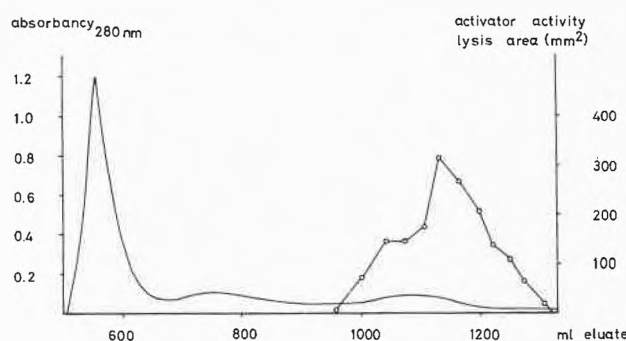


Fig. 1: Gel filtration of concentrate I on Sephadex G-200
— absorbance at 280 nm, —○— activator activity

Table 1: Yields and purities of tissue activator observed at the individual steps of the purification. Starting material was 1 kg of porcine heart tissue

	Protein content, grams	Specific activity CTA units/mg	Total activity	Purification factor
Crude extract	ca. 19	7	135000	
CM-Sephadex eluate	1.63	76	124000	11
Concentrate I	0.52	164	85000	23
Gel filtrate	0.02	2800	56000	400
Electrofocusing (peak fractions)	0.001	15000	15000	2150

In Table 1 yields and purities after each step of the procedure are summarized. The data were obtained from a typical experiment using 1 kg of heart tissue as the starting material.

One of the most important steps in the fractionation method is the adsorption of the tissue activator on CM-Sephadex. This allows an efficient recovery of the desired substance from the homogenate and enables the removal of a significant amount of contaminating protein by washing the adsorbent at a moderately increased ionic strength. At the same time this washing procedure ensures a practically quantitative elimination of unspecific protease activity. Tissue activator preparations which were carried through the CM-Sephadex adsorption step are free of any measurable protease activity, which means that the activator activity can be determined with unheated fibrin substrate. The most efficient purification is achieved in the gel filtration step. The separation is greatly affected by the ionic strength of the medium. At low ionic strength we observed a considerable overlapping between the two peaks. The separation was improved by an increase in ionic strength which apparently counteracts associative tendencies between tissue activator and other components of the mixture. Satisfactory separation was obtained at an ionic strength of 1. High ionic strength of the medium had a similar influence on the nucleic acid content of the preparation. According to the 260/280 nm absorbance ratio nucleic acid material is, in variable amounts, a companion of the tissue activator. By working in the presence of relatively high salt concentrations the content of nucleic acid material in the active fractions at this stage was lowered to less than 1%.

Estimation of the molecular weight

The molecular weight of the tissue activator was determined from gel filtration parameters obtained with a column (5 × 80 cm) of Sephadex G-200 in 0.02M acetate buffer, pH 5.0, containing 0.33M (NH₄)₂SO₄. As reference proteins human transferrin, bovine serum albumin, porcine pepsin and bovine β -lactoglobulin (proteins obtained from Sigma Chemicals Co., Saint Louis, USA) were used, and from their elution parameters a calibration curve was obtained in the form of

a straight line. With the aid of this curve a molecular weight of 58000 was determined for the tissue activator.

Isoelectric focusing

For the estimation of the isoelectric point highly purified tissue activator was subjected to isoelectric focusing in a LKB-8101 column. The pH and density gradients were formed according to the instructions of the manual supplied by LKB, using pH 3 to 10 Ampholine solution and saccharose. In order to prevent the protein from precipitating in the sharpening zones urea (re-crystallized in the cold) had to be incorporated in the medium at a concentration of 3.5M. Isoelectric focusing was carried out at 2°C for about 20 hrs with an initial voltage of 500 V. The column content was then collected in 2 ml fractions, the pH in the fractions was measured and the protein was finally dialyzed against 0.05M phosphate buffer, pH 7.4, containing 0.15M NaCl. The determination of activator activity gave at least five maxima within the pH range between 7.2 and 8.9 with individual isoelectric points at pH 7.2, 7.65, 8.0, 8.4 and 8.9. On re-electrofocusing of the individual peak fractions under identical conditions the activity maxima again appeared in their corresponding isoelectric points. These individual forms did not differ markedly in their specific activities which, on the average, reached a level of 15000 CTA units/mg protein.

Isoelectric focusing can be considered as an additional step of the purification procedure, as indicated in Table 1.

The existence of individual activator forms was confirmed by polyacrylamide gel electrophoresis at pH 3.8. By this technique the pooled peak fractions which were dialyzed and concentrated by ultrafiltration showed 5 to 6 bands closely following each other.

Discussion

The described procedure allows the preparation of highly enriched tissue activator. The modified homogenization technique has the advantage of solubilizing about three times as much activator activity from a given amount of tissue as compared to the previously used method [9]. The yield of activator after the gel filtration step is 40 to 45% which is an agreement with the original method. After gel filtration, however, the specific activity is only 50 to 60% of the value reported earlier [9]. It is possible that the more efficient homogenization produces a different spectrum of contaminating protein with components which are only incompletely removed by the applied purification steps. The molecular weight value of 58000 agrees well with reports from other laboratories. Bachmann [17], and also Kok and Astrup [18] obtained from gel filtration parameters values between 56000 and 60000. Isoelectric focusing indicated the presence of tissue activator forms which differ in their isoelectric points. This may indicate the occurrence of isoforms. At present, howe-

ver, we do not have sufficient information to decide whether tissue activator really exists in multiple active forms in the cells. It is also feasible that the observed multiplicity may represent an artifact introduced, for instance, by a partial proteolytic degradation under the action of cell proteases in the first stage of the purification procedure.

Acknowledgement

This work was supported by grant Nr. 3.525.71 of the Swiss National Science Foundation.

References

- 1 H.J. Tagnon and G.E. Pallade: *J. Clin. Invest.* 29 (1950) 317.
- 2 O.K. Albrechtsen: *Brit. J. Haematol.* 3 (1957) 284.
- 3 O.K. Albrechtsen: *Acta Physiol. Scand.* 39 (1957) 284.
- 4 T. Astrup and A. Stage: *Nature* 170 (1952) 929.
- 5 E.E. Rickli, I. Baunok, H. Zaugg and Hs. Nitschmann: *Chimia* 21 (1967) 462.
- 6 N. Aoki and K.N. Kaulla: *Amer. J. Clin. Pathol.* 55 (1971) 171.
- 7 D.C. McCall and D.L. Kline: *Thrombos. Diathes. Haemorrh.* 14 (1965) 116.
- 8 H. Zaugg: Ph. D. thesis, University of Berne, 1969.
- 9 E.E. Rickli and H. Zaugg: *Thrombos. Diathes. Haemorrh.* 23 (1970) 64.
- 10 H. Rinderknecht: *Experientia* 16 (1960) 430.
- 11 E.E. Rickli and P.A. Cuendet: *Biochim. Biophys. Acta* 250 (1971) 447.
- 12 T. Astrup and S. Müllertz: *Arch. Biochem.* 40 (1952) 346.
- 13 M. Lassen: *Acta Physiol. Scand.* 27 (1953) 371.
- 14 O. Warburg and W. Christian: *Biochem. Z.* 310 (1942) 384.
- 15 O.H. Lowry, N.J. Rosebrough, A.L. Farr and R.J. Randall: *J. Biol. Chem.* 193 (1951) 265.
- 16 H.R. Maurer: *Disc Electrophoresis*, W. de Gruyter, Berlin/New York 1971.
- 17 F. Bachmann, A.P. Fletcher, N. Alkjaersig and S. Sherry: *Biochemistry* 3 (1964) 1578.
- 18 P. Kok and T. Astrup: *Biochemistry* 8 (1969) 79.

Model Membrane Formations: Interaction of Sialoglycoprotein from Human Red Cell Membranes with Lipid monolayers *

P. Zahler **, Ch. Rothen and R. Flückiger

Institut für Biochemie der Universität Bern

Summary

By penetration of enriched sialoglycoprotein preparations from human red cell membranes into a monolayer of red cell membrane lipids it is possible to form planar lipoprotein complexes. By deposition of two such monolayers on mica a bilayer is formed which, after freeze-fracturing and etching, closely resembles fractured red cell membranes with respect to the size and distribution of intramembrane particles. A clear correlation is seen between the particle number per unit area and the increase of surface pressure by the penetration of the protein into the lipid film. The amount of penetrated protein strongly depends on the initial film pressure of the lipid. Above 30 dynes/cm progressively less protein can penetrate the film. The results strongly support the hypothesis that the sialoglycoprotein fractions represent the particles seen in the native membrane.

The understanding of the detailed architecture of biological membranes depends largely on the progress of studies of protein-lipid interactions. Those proteins, which span the lipid bilayer (e.g. the sialoglycoproteins and band III of the red cell membrane) are of interest because of their prospective role in membrane functions such as ion-transport or transmittance of signals from the extracellular compartment to the cell interior.

Penetration of isolated lipid free membrane proteins from the aqueous subphase into lipid monolayers at water/air surface has recently been shown to be a

valuable technique in the study of protein lipid interaction [1,2,3]. The visualization of protein-lipid bilayer complexes by freeze-etching electron microscopy has revealed the appearance of particles in the fracture face similar to those observed in native membrane [4]. This indicates that monolayer penetration by membrane apoproteins may be considered as one of the most useful techniques for membrane reconstitution. Indeed Rothfield [5] obtained a functional reconstitution of the galactosyl transferase complex from *E. coli* after penetration of the respective inactive membrane components into a lipid monolayer.

In our previous work red cell membrane proteins have been added to the subphase as a solution of the apoproteins in 2-chloroethanol. This technique was previously shown in bulk recombination systems to ensure retention of the lipid-binding capacity of the proteins [6,7]. It was also shown that recombination of proteins and lipids was best achieved at pH values below 3, where an increased amount of glycoproteins was incorporated into the complex and where the number of particles in the fractured hydrophobic faces was highest [8]. We have now further investigated some membrane protein fractions of human red cells by a modified monolayer penetration technique and in the following will report experiments with the partly purified sialoglycoprotein fraction (PAS-bands I, II and III according to Steck [9]).

* Received January 7, 1976

** Prof. P. Zahler, Institut für Biochemie der Universität Bern, Freiestrasse 1, CH-3012 Bern

Materials and Methods

All chemicals if not otherwise indicated have been obtained as analytical grade from Merck. Water was deionized and distilled before use.

Purification and characterization of the sialoglycoprotein fraction and isolation of human red cell membrane lipid

Human red cell membranes were isolated according to Doge et al. [10] and the sialoglycoprotein fraction was prepared according to Hamaguchi et al. [11]. The final aqueous solution of the sialoglycoprotein was freed of aggregates by a prolonged centrifugation at 100.000 g (4 h) before transfer to a 10 mM citrate buffer at pH 2 by dialysis (0.05% NaN₃ was included in the buffer as a bactericide). This solution was stored at 4°C under nitrogen at a protein concentration of 2.5 mg/ml (protein assay according to Folin [12]). SDS-acrylamide gel electrophoresis was prepared according to Neville et al. [13]. The gel concentration was 5.81%. The gels of 3 mm diameter and 6 cm in length were stained with either Coomassie Brilliant Blue or periodic acid Schiff reagent (PAS) according to Fairbanks et al. [14]. The phosphorus-assay was performed by the method of Lowry et al. [15]. Total lipid extracts of the red cell membranes were obtained by the method of Folch [16]. The solution in chloroform was stored at -20°C at a concentration of 2 mg total lipid/ml under nitrogen.

Surface pressure measurements (see Fig. 1)

A two compartment Teflon trough was used, each measuring 100 × 100 × 10 mm. The surface pressure of the film was measured by a platinum plate of 39.6 mm perimeter coated with platinum gray according to Wilhelmy [17]. The plate was suspended from a Satham Universal Transducing Cell, Model UC-2. The transducer was fitted with a micro-scale accessory. The amplified signal was recorded by a Phillips recorder.

Preparation of the lipid monolayer and penetration of protein

The monolayer trough (see Fig. 1) was placed in a thermostated cabinet at 20 ± 0.1°C and the surface of the buffer (10 mM Na-citrate, 0.05% NaN₃ pH 2.0) was cleaned. The lipid solution in chloroform was added in µl portions by a Hamilton-micropipett on to the surface of the buffer until the desired surface pressure was reached (π_c). The protein solution was added through a hole in the movable barrier to the subphase to a final concentration of 10 µg protein/ml. During the whole process the subphase was stirred by a magnetic stirrer (12 mm long and 5 mm large) at 100 rpm. After equilibration of the surface pressure the film was transferred to the second trough containing 2M NaCl in order to eliminate adsorbed but not penetrated protein from the film. After 30 min the film was then washed 4 times with water. Surface pressure during the whole washing phase was held constant.

Preparation of the lipoprotein bilayer and freeze-etching

The washed film (see Fig. 1) was then deposited on a freshly split and wetted mica, which was dipped into the subphase with a micromanipulator. No change in surface pressure was observed during this procedure. The mica was then slowly drawn up through the monolayer. This deposited the first layer with the lipid polar groups oriented toward the mica. The plate was air-dried for several minutes and then dipped back through the monolayer, whereby the second layer was deposited resulting in a bilayer model membrane.

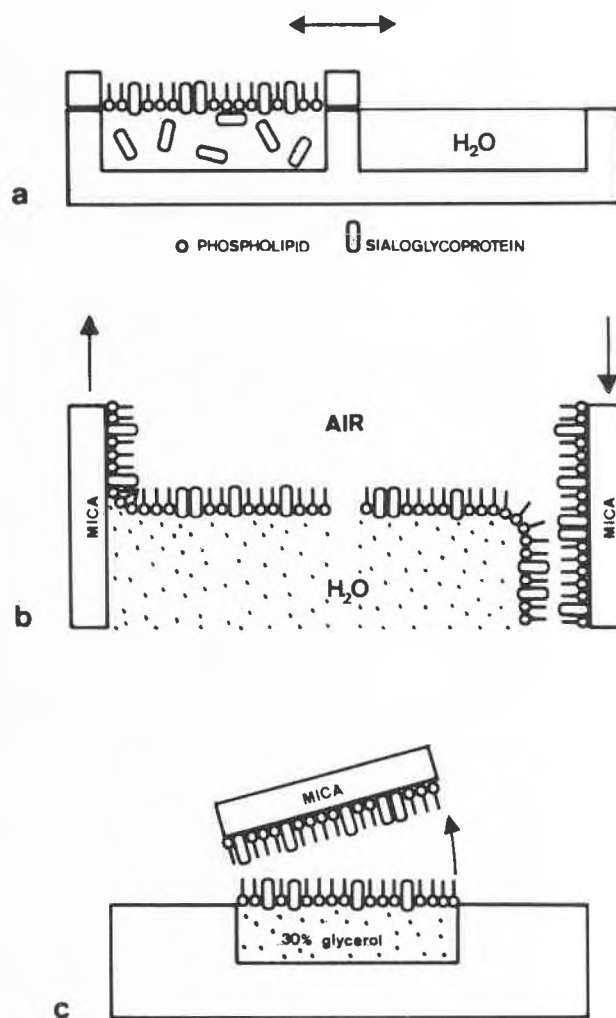


Fig. 1: a) Langmuir-trough (Teflon) composed of two compartments 100 × 100 × 10 mm separated by a removable barrier: The monolayer can be transferred from one compartment to the other by the disposable barrier

b) Dipping technique with the hydrophilic mica using a micromanipulator

c) Fracturing of the bilayer by tearing off the mica from the U-shaped brass holder. The second monolayer remains on the frozen 30% glycerol

The mica plates were then transferred in water to a large container where they were attached to a U-shaped brass holder. The holder with the mica was rinsed with 30% glycerol, rapidly frozen in Freon 22 and then

placed on the pre-cooled (-150°C) stage of a Balzers BA 360 freeze-etch apparatus. Under vacuum (10^{-6} torr), the mica plate was broken away from the ice with the knife assembly (see Fig. 1). The exposed surface was etched briefly (60 sec at -100°C), and shadowed with platinum and carbon.

Electron microscopy

The carbon replica corresponding to the hydrophobic fracture face of the second monolayer deposited on the mica was placed on a 200 mesh copper net and used for electron microscopy in a Phillips EM 200 at 60 kV. All micrographs were obtained at a scale of $26,900\times$ with subsequent photographic enlargement of $2.4\times$ giving a final magnification of $64,560\times$.

Results

1. Characterization of the sialoglycoprotein fraction

Gel electrophoresis of the purified sialoglycoprotein-fraction revealed the typical bands (PAS-I, II, III and IV) by carbohydrate staining (see Fig. 2). However by protein staining a considerable amount of spectrin (band I and II) was observed in fresh extracts. During storage of the preparation in the cold most of it disappeared from the gels indicating progressive breakdown (see Fig. 2).

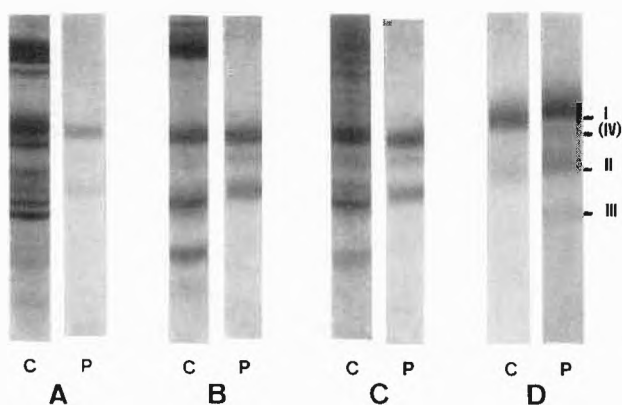


Fig. 2: SDS-polyacrylamide gel electrophoresis of:
A human stroma (C = Coomassie-blue, P = PAS-stain)
B fresh sialoglycoprotein extract
C sialoglycoprotein extract after 6 days storage in the cold
D delipidized sialoglycoprotein extract after 6 days storage in the cold

The purified sialoglycoprotein fractions showed a content of 0.4 to 1 % of phosphorus indicating various amounts of bound phospholipids. In order to remove most of the lipid before penetration experiments the fractions were chromatographed in 90% 2-chloroethanol on Sephadex LH-20 (ref. 6). Three preparations have been used for the experiments with the lipid monolayer; they contained 0.12 %, 0.48 % and 0.8 % phosphorus corresponding to lipid contents of 3 %, 12 % and 20 % respectively (see Fig. 3).

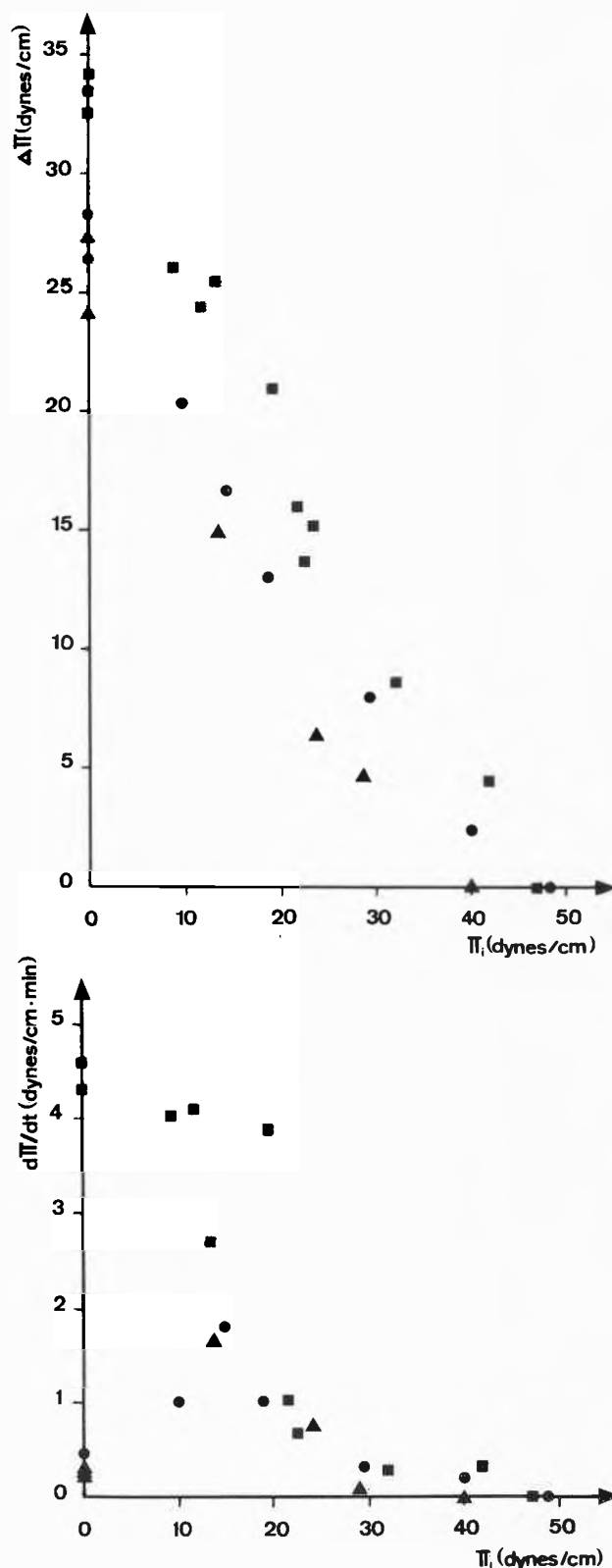


Fig. 3: Data on surface pressure increase ($\Delta\pi$) by penetration of the sialoglycoprotein fraction into a lipid monolayer of a given initial surface pressure (π_i) (see also methods)

a) dependence of $\Delta\pi$ on π_i
b) dependence of the rate of penetration ($d\pi/dt$) on π_i

■ protein preparation containing 20% lipid
● protein preparation containing 12% lipid
▲ protein preparation containing 3% lipid

2. Penetration experiments

The penetration of the three preparations with varying lipid-content was studied as a function of the initial lipid surface pressure (π_i). From Fig. 3 it can be seen that the change in surface pressure ($\Delta\pi$) due to penetration of protein decreases with the increase of π_i . Near the collapse pressure of the lipid film (at 45 to 50 dynes/cm) no penetration of protein is observed. At low pressure ($\pi_i < 10$ dynes/cm where the film is no longer homogeneous the values measured for $\Delta\pi$ become inconsistent. In the absence of lipid ($\pi_i = 0$) one measures the surface activity of the protein alone which varies between 25 and 35 dynes/cm depending on the lipid content of the preparation. High lipid content leads to the highest values for $\Delta\pi$ over the full range of π_i . The velocity of penetration $d\pi/dt$ also depends on the lipid content. With 2% and 12% lipid the protein penetrates only slowly into the lipid free surface ($\pi_i = 0$). In the presence of a lipid monolayer the rate of penetration into the surface is considerably increased with a maximum around $\pi_i = 15$ dynes/cm decreasing again at higher film pressures.

Sialoglycoprotein preparations with a high lipid content show high penetration rates also when no lipid monolayer is present.

3. Electron microscopy

In Fig. 4 (a to d) a number of control experiments are shown. Native red cell membranes reveal the well known pattern of particles on the outer fracture face (OFF) and of the dense, scattered particles in the inner fracture face (IFF) (Fig. 4a). 30% glycerol is recognized as a smooth surface, building blocks during fracturing (Fig. 4b). Water shows the irregular surface with water crystals (Fig. 4c) and in Fig. 4d the protein free lipid layer has a highly smooth and even surface consistent with other observations [4, 18].

Particle size of the native red cell membrane in the fracture face (Fig. 4a) is comparable with the particles seen in Fig. 5 a to c from penetrated films. The diameter in both is 80 to 100 Å. The density of the particles in the recombined model membranes is dependent on the

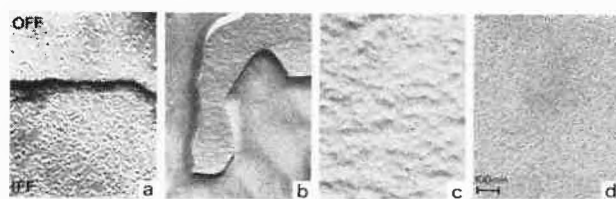


Fig. 4: Electron micrographs of four control experiments

- freeze-etch view of isolated human red cell membrane
upper part: outer fracture face (OFF)
lower part: inner fracture face (IFF)
- 30% glycerol after freeze-etching
- water after freeze-etching
- lipid of human red cell membranes spread as a monolayer and prepared as a bilayer according to methods after freeze-fracturing and -etching ($\pi_i = 30$ dynes/cm)

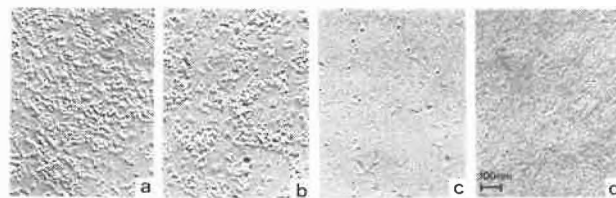


Fig. 5: Electron micrographs of the fracture face of synthetic model membranes prepared by penetration of sialoglycoprotein fractions into a lipid monolayer of varying initial surface pressure. Preparation of the bilayer and freeze-etching according to methods

- $\pi_i = 13$ dynes/cm
- $\pi_i = 20$ dynes/cm
- $\pi_i = 30$ dynes/cm
- $\pi_i = 48$ dynes/cm

initial film pressure π_i . The more protein penetrating the film (high $\Delta\pi$) the more particles can be seen in a given area. However in comparison to the native membrane the particles in the model membrane are more aggregated. Very few particles can be seen at a initial film pressure of 30 dynes/cm and no particles are visible when penetration is tried near the collapse pressure of the film.

Discussion

We have calculated the lipid content of the three sialoglycoprotein fractions on the basis of their phosphorus content. One has, however, to consider that part of the phosphorus may be non-lipid-phosphorus (e.g. phosphorylated protein). From unpublished data we estimate this amount to be roughly 0.08%, which would reduce our calculated value for the lipid content by about 2%. Due to the presence of spectrin which is known to contain ATP ase activity [19] the degree of phosphorylation may be even larger.

It is not surprising that the penetration rate is highest with the preparation showing the high lipid content (Fig. 3b). Even with no initial lipid layer being present ($\pi_i = 0$) the lipid-rich preparation shows a high surface activity. It is interesting to note that for the two other preparations the rate of penetration into the surface is increased by the presence of a lipid monolayer if compared to the surface activity of the protein alone ($\pi_i = 0$). This may be interpreted as a specific affinity of these preparations for lipid surfaces.

It is difficult from our results to assess the effect of the contaminating spectrins on the penetration characteristics. From other studies we know that isolated spectrins show high penetration rates into lipid films.

Although our sialoglycoprotein preparation with the low lipid content (3%) was practically devoid of spectrin we cannot exclude that the lowering of $\Delta\pi$ and $d\pi/dt$ is not also influenced by the above effect.

On the other hand we may interpret the clustering of the particles (as seen in Fig. 5) as an indication that spectrins interact only poorly with the penetrated sialoglycoproteins [21, 22]. In any case, the amount of contaminating spectrin is very low. and it could be shown that breakdown (as also described by Toekes and Chambres [20]) further decreases this amount.

The fact that penetration stops at about 35 dynes/cm further supports the hypothesis that native membranes show surface pressures of about 33 dynes/cm [23]. At lower initial film pressures we find a good correlation between $\Delta\pi$ (indicating the amount of penetration) and particle number. The great resemblance of the particles with those of the original membrane support the idea that the sialoglycoprotein fractions may represent (at least to a large extent) the particles seen in the fractured native red cell membrane.

Acknowledgment

This work was supported by Swiss National Found Nr. 3.341.74 and by the Central Laboratory of Swiss blood transfusion service.

References

- 1 R. A. Demel, Y. London, W. S. M. Geurts van Kessel, F. G. A. Vossenbergh and L. L. M. van Deenen: *Biochim. Biophys. Acta* 311 (1973) 520.
- 2 Y. London, R. A. Demel, W. S. M. Geurts van Kessel, P. Zahler and L. L. M. van Deenen: *Biochem. Biophys. Acta* 332 (1974) 69.
- 3 P. D. Morse II: *J. Supramol. Struct.* 2 (1974) 60.
- 4 E. Wehrli and P. D. Morse II: *J. Supramol. Struct.* 2 (1974) 71.
- 5 L. Rothfield and D. Romeo: *Structure and function of biol. membranes* (I. Rothfield ed.), Academic Press, New York 1971, S. 251.
- 6 E. R. Weibel and P. Zahler: *Biochim. Biophys. Acta* 219 (1970) 320.
- 7 R. Kramer, Ch. Schlatter and P. Zahler: *Biochim. Biophys. Acta* 282 (1972) 146.
- 8 E. Wehrli and P. Zahler: *Biochim. Biophys. Acta*, in Press.
- 9 T. L. Steck, G. Fairbanks and D. F. H. Wallach: *Biochemistry* 10 (1971) 2617.
- 10 J. T. Dodge, C. Mitchell and D. J. Hanahan: *Arch. Biochem. Biophys.* 100 (1963) 119.
- 11 H. Hamaguchi and H. Cleve: *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 47 (2) (1972) 459.
- 12 O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr and R. J. Randall: *J. Biol. Chem.* 193 (1951) 265.
- 13 D. M. Neville jr.: *Biochim. Biophys. Acta* 133 (1967) 168.
- 14 G. Fairbanks, T. L. Steck and D. F. H. Wallach: *Biochemistry* 10 (1971) 2606.
- 15 O. H. Lowry, N. R. Roberts, K. J. Leiner, M. L. Wu and L. Farr: *J. Biol. Chem.* 207 (1954) 12.
- 16 J. Folch, M. Lees and G. H. Sloan-Stanley: *J. Biol. Chem.* 225 (1957) 497.
- 17 L. Wilhelmy: *Ann. Physik. Chem.* 114 (1863) 177.
- 18 L. A. Staehelin and W. S. Bertrand: *J. Ultrastruct. Res.* 37 (1971) 146.
- 19 A. S. Rosenthal, F. M. Kregenov and H. L. Moses: *Biochim. Biophys. Acta* 196 (1970) 254.
- 20 Z. A. Toekes and S. M. Chambres: *Biochim. Biophys. Acta* 389 (1975) 325.
- 21 P. da Silva: *J. Cell. Biol.* 53 (1972) 777.
- 22 A. Elgsaeter and D. Branton: *J. Cell. Biol.* 63 (1974) 1018.
- 23 R. A. Demel, W. S. M. Geurts van Kessel, R. F. A. Zwaal, B. Roelofsen and L. L. M. van Deenen: *Biochim. Biophys. Acta* 406 (1975) 97.

Charakterisierung von Immunsereen durch Bindung von monovalentem Penicilloylhaptens *, **

U. Otz, C. H. Schneider *** und A. L. de Weck
Institut für klinische Immunologie, Inselspital, Bern

Summary

The preparation of tritium-labeled N β -benzylpenicilloylalanine and its use as a monovalent hapten in binding studies is described. The binding of 10^{-8} M hapten to antisera of various species is readily performed but insufficient test sensitivity hampers some potential applications. N-Benzylpenicilloyl-tyramine-J¹²⁵ is another BPO-hapten of ready availability. Its binding capacity could however not be established thus far.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Manipulation der Immunantwort mit hapten-spezifischen Tolerogenen benötigen wir einfache Methoden zur Erfassung benzylpenicilloyl-spezifischer Antikörper¹ unabhängig von der Immunglobulinklasse. Eine besonders

¹ Benzylpenicilloyl-(BPO-) wird zur Kennzeichnung von Derivaten der α -isomeren Benzylpenicilloinsäure mit umgewandelter α -Carboxylfunktion verwendet.

* Eingegangen am 8. Januar 1976

** Die experimentellen Daten sind im wesentlichen der laufenden Dissertation von U. Otz entnommen.

*** Dr. C. H. Schneider, Institut für klinische Immunologie, Inselspital, CH-3010 Bern

übersichtliche Messung wird durch Bindung markierten, monovalenten Haptens an Immunsereen ermöglicht. Verwendet man grosse Überschüsse an Hapten hoher spezifischer Radioaktivität, so können nach Proteinfällung des Serums Nanogrammquantitäten spezifischer Immunglobuline im Präzipitat gemessen werden. Allerdings sind die technischen Probleme, wie Osler [1] gezeigt hat, nicht gering, und unspezifische Adsorptionseffekte wirken so störend, dass der Wert der Methode beeinträchtigt scheint. Verwendet man dagegen kleine Haptenkonzentrationen zwischen etwa 10^{-6} und 10^{-9} M und misst nach der Proteinfällung das ungebundene, nicht präzipitierte Hapten im Überstand, so fallen technische Schwierigkeiten weniger ins Gewicht, doch ist die Messempfindlichkeit kleiner. Beide Varianten sind mit Dinitrophenylhaptens bereits verschiedentlich benutzt worden [1, 2].

Penicilloylhaptens müssen durch Penicilloylierung geeignet zu markierender Trägermolekeln dargestellt werden, da markiertes Penicillin hinreichender Radioaktivität nicht ohne weiteres erhältlich ist. Wir haben

in ersten Versuchen N-BPO-tyramin dargestellt und nach Markierung mit J^{125} zu Bindungsstudien im Haptenüberschuss verwendet. Die Resultate zeigten neben unspezifischer keine mit Sicherheit nachweisbare spezifische Bindung von Anti-BPO-Antikörpern in hochtitrigen Tierseren. Ein zweites Penicilloylhapten wurde durch Benzylpenicilloylierung von β -Alanin- H^3 im Mikromassstab gewonnen. Das durch Papierchromatographie gereinigte Präparat war frei von Benzylpenicilloinsäure, dagegen liess sich unumgesetztes β -Alanin- H^3 in neutralen oder basischen Fließmitteln nur schwer von N^{β} -BPO-Ala- H^3 abtrennen. In sauren Fließmitteln entstanden wahrscheinlich durch Isomerisierungsreaktionen an der BPO-Gruppe Nebenprodukte. Auch dünnschichtchromatographische Trennungen erwiesen sich in Vorversuchen als wenig befriedigend. Das β -Alanin- H^3 wurde daher im Präparat belassen und sein Gehalt (einige Prozente) durch Kristallsuspensionsanalyse mit kristallinem β -Alanin in alkoholischer Lösung ermittelt [3] und in Rechnung gestellt.

Für die Antikörperbindung von monovalentem Hapten kann die Scatchardsche Beziehung in der Form

$$H_b/H_f = nKA - H_bK \quad (1)$$

geschrieben werden, wobei H_b gebundene, H_f freie Haptenkonzentration, A Antikörperkonzentration, n Antikörpervalenz und K die Affinitätskonstante bezeichnen. Für sehr kleine Haptenkonzentrationen ist $H_b \ll nA$ und (1) nimmt die vereinfachte Form an:

$$H_b/H_f = nKA. \quad (2)$$

Trägt man H_b/H_f gegen A in doppelt logarithmischer Darstellung auf, so müssen im Falle homoaffiner Antikörper die Resultate eines Bindungstestes in Form einer Geraden mit skalenabhängiger Neigung darstellbar sein.

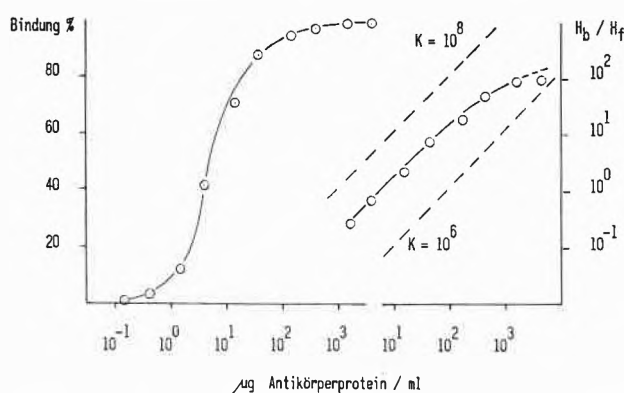


Abb. 1: Bindung von 10^{-8} M N^{β} -BPO-Ala- H^3 an Serum CT-4 «Bindung %» der Kurve links ist eine Abkürzung für den Ausdruck $100 \cdot 100 H_b / H_f + H_b$. Zur Ermittlung der theoretischen Kurven ist mit dem Immunglobulinmolekulargewicht 160000 gerechnet worden

Abb. 1 zeigt die Bindung von N^{β} -BPO-Ala- H^3 an das hochtitrige Anti-BPO-Antiserum CT-4 vom Kaninchen, und zwar links als mehr oder weniger S-förmige Kurve in konventioneller Darstellung und rechts in der

doppelt logarithmischen Darstellung zwischen den theoretischen Geraden $K = 10^8$ und $K = 10^6$ und jeweils $n = 2$. CT-4 erweist sich in der zweiten Darstellungsart wie erwartet als heterogen. Es zeigt zwar vorwiegend und recht uniform Affinitäten von $> 10^7$, doch bei höherer Antikörperkonzentration werden auch Antikörper der Affinitäten $< 10^7$ merklich gebunden.

Das Antiserum CT-4 wurde weiter charakterisiert durch Inhibition der N^{β} -BPO-Ala- H^3 -Bindung mit im Überschuss zugesetzter N^{ϵ} -BPO-aminocaprinsäure, unmarkiertem N^{β} -BPO-Ala, N-BPO-tyramin sowie jodiertem N-BPO-tyramin. Die Bindungsverdrängungskurven der Abb. 2 zeigen, dass die verschiedenen Haptene durch das Antiserum mit weitgehend übereinstimmender Affinität gebunden werden können.

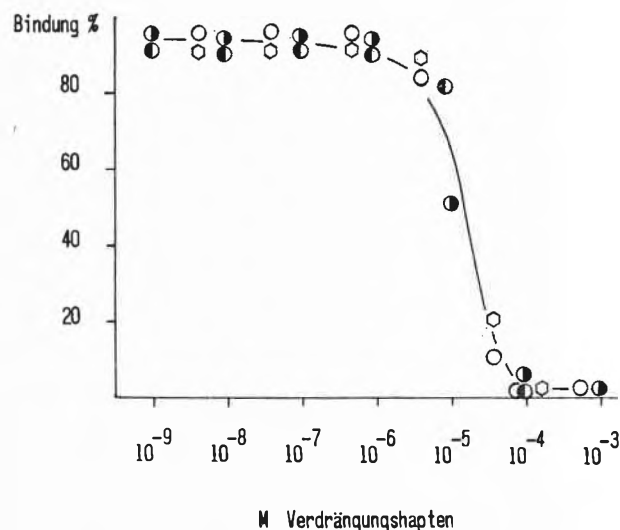


Abb. 2. Inhibition der Bindung von 10^{-8} M N^{β} -BPO-Ala- H^3 an Serum CT-4 mit verschiedenen BPO-Haptenen ○ N^{ϵ} -BPO-aminocaprinsäure, ◐ N^{β} -BPO-alanin, ◑ N-BPO-tyramin, ● N-BPO-jodotyramin. Die verwendete CT-4-Verdünnung enthielt 0,60 mg Antikörperprotein/ml

Erstaunlicherweise konnten befriedigende direkte Bindungen von J^{125} -markiertem N-BPO-tyramin an CT-4 bisher weder mit der Konzentration 10^{-8} M noch mit 10^{-6} M erhalten werden. Dagegen gelingt es ohne wesentliche Änderung der Methodik, N^{β} -BPO-Ala- H^3 an Anti-BPO-Antiseren verschiedener Spezies zu binden. Erfolgreiche Bindungsteste wurden u.a. mit Mäuse-, Meerschweinchen- und Pferdeseren durchgeführt. Auch Seren von Patienten mit nachgewiesener Penicillinallergie zeigen zum Teil messbare Haptenbindungen. Allerdings scheinen nach Tabelle 1 nur stark reagierende Seren in geringer Verdünnung erfassbar. Für die Charakterisierung klinischer Seren müssen daher eher multivalente BPO-Konjugate verwendet werden, damit man sich auf eine verbesserte Messempfindlichkeit stützen kann.

Tabelle 1: Bindung von N^{β} -BPO-Alanin- H^3 an Seren von Penicillin-allergikern

Patientenserum	Charakterisierung	Bindung von 10^{-8} M Hapten	
E. Sch.	BPO-RAST ^a : +++ BPO-Phagen ^b : 1/1800	unverdünnt	26 %
		1 : 3	7 %
		1 : 9	0 %
K. Sch.	BPO-RAST ^a : * BPO-Phagen ^b : 1/1000	unverdünnt	34 %
		1 : 3	3 %
		1 : 9	0 %
M. F.	BPO-RAST ^a : ** BPO-Phagen ^b : 0	unverdünnt	6 %
		1 : 3	6 %
		1 : 9	0 %

^a BPO-spezifischer Radioallergosorbenttest, vgl. [4].

^b BPO-spezifischer Bakteriophagentest, vgl. [5]. Angegeben ist die grösste Serumverdünnung mit deutlicher Wirkung.

Experimenteller Teil

Bindung von N^{β} -BPO-Alanin- H^3 an Antiserum: Das Antiserum kann mit Normalserum oder besser mit Caseinlösung (10 mg Casein nach Hammarsten/ml 0,01 M Phosphatpuffer pH 7,4 – 0,9 % NaCl) reihenmässig verdünnt werden. Portionen von 0,1 ml Antiserumverdünnung werden mit je 0,1 ml 2×10^{-8} M N^{β} -BPO-Ala- H^3 1 Std. bei 4°C inkubiert, worauf Proteinfällung durch Zusatz von 0,4 ml Ammoniumsulfatlösung erfolgt. Nachdem die Proben geschüttelt und noch 30 min bei 4°C belassen worden sind, werden die Niederschläge abzentrifugiert und 0,3-ml-Aliquote der Überstände im Flüssigszintillationszähler gezählt. Unspezifische Bindung wird durch Mitnahme von Ansätzen mit Normalserum bzw. Caseinverdünnungen von Normalserum ermittelt; sie beträgt um 30 % bei Kaninchennormalserum und meist < 5 % bei Caseinverdünnungen.

Darstellung von N^{β} -BPO-Ala- H^3 : Eine Lösung von 9 Nanomol β -Ala- H^3 in 300 μ l 0,01 N HCl der spezifischen Aktivität 37,5 Ci/mMol (New England Nuclear Corp., Boston) wurde mit N_2 zur Entfernung der HCl überblasen. Nacheinander wurden 300 μ l H_2O , 400 μ l 0,05 M Na-carbonat pH 10,5 und schliesslich 36 nMol β -Alanin in 10 μ l H_2O zur Senkung der spezifischen Aktivität auf 7,5 Ci/mMol zugegeben, wobei nach jedem Zusatz mit N_2 bis zur völligen Trockne überblasen wurde. Zur Reaktion wurde Benzylpenicillin-Kaliumsalz (10 mg, 27 μ Mol in 10 μ l 0,05 M Na-carbonat pH 10,5) zugesetzt, und die Lösung bei Raumtemperatur 26 Std. belassen. Sie wurde mit 40 μ l H_2O verdünnt

und in zwei gleichen Portionen auf mit 0,1 M Phosphatpuffer pH 7,4 gepuffertes Filterpapier (Schleicher & Schuell Nr. 2043 B mgl) aufgetragen und mit n-Butanol- H_2O (1:1) chromatographiert. Nach 12 Std. Laufzeit wurde die Startzone, welche das gewünschte Produkt neben β -Ala- H^3 enthält, mit 10 ml 0,01 M Phosphatpuffer pH 7,4 – 0,9 % NaCl eluiert.

BPO-Derivate von β -Alanin, ϵ -Aminocapronsäure und Tyramin: Sie wurden durch alkalische Penicilloxylierung der Aminoverbindungen nach publizierten Verfahren dargestellt und als Benzylammoniumsalze kristallisiert [6]. Zur weiteren Verwendung wurden die Benzylammonium- gegen Na-Jonen ausgetauscht. Die Jodierung von N-BPO-tyramin mit nichtaktivem Jod und mit J^{125} geschah nach McFarlane [7], weil die konventionelle Chloramin-T-Methode [8] die BPO-Struktur zerstört.

Antiserum CT-4: Immunisierung von Kaninchen geschah mit alkalisch penicilloyliertem bovinem Gammaglobulin (29 BPO-/Proteinmolekel). Die Tiere erhielten je 10 mg Immunogen in 0,8 ml 0,01 M Phosphatpuffer pH 7,4 – 0,9 % NaCl emulgiert mit dem gleichen Volumen kompletten Freundschens Adjuvans in die Pfoten injiziert. Nach 2, 3 und 6 Wochen wurden 0,25 mg Immunogen in 0,5 ml gepufferter Kochsalzlösung intravenös verabreicht. Das Antiserum wurde nach 7 Wochen entnommen und enthielt 5,5 mg Antikörperprotein/ml gemäss Präzipitationsanalyse mit BPO-poly-L-lysin.

Diese Arbeit erhielt teilweise Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds. U. Otz dankt dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Literatur

- 1 R. Revoltella, L. T. Adler und A. G. Osler: J. Immunol. 106 (1971) 1507.
- 2 I. Green, B. Benacerraf und S. H. Stone: J. Immunol. 103 (1969) 403.
- 3 C. H. Schneider: Helv. Chim. Acta 47 (1964) 849.
- 4 B. Cramer-Kleinert: Diss. phil. nat. Fakultät, Bern 1974.
- 5 S. Lazary, H. H. Spengler, C. H. Schneider und A. L. de Weck: Path. Microbiol. 38 (1972) 6.
- 6 C. H. Schneider und A. L. de Weck: Helv. Chim. Acta 49 (1966) 1695.
- 7 A. S. McFarlane: Biochem. J. 62 (1956) 135.
- 8 F. C. Greenwood, W. M. Hunter und J. S. Glover: Biochem. J. 89 (1963) 114.

Verschiedene Formen der Enzym-Heterogenität *, **

H. Aebi ***

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern

Summary

The main forms of enzyme heterogeneity are of genetic nature: Iso(en)zymes and enzyme polymorphisms (allelic forms). Epigenetic (secondary) enzyme modifications («Metazymes») form a group of growing chemical and biological importance. They include substitutions and conformational alterations, which are involved in activity regulation, enzyme ageing and in preparatory artefacts. For each type typical examples are given.

Die analytische Methodik zur Erfassung feinsten Unterschiede hinsichtlich Struktur und Funktion von Enzymen hat in den letzten Jahren eine zunehmende Ver-

besserung erfahren. Dabei ist immer deutlicher geworden, dass bei dieser Stoffklasse ein Ausmass an Variation anzutreffen ist, das man früher nicht für möglich gehalten hätte. Das Leitbild von der Einheitlichkeit des artspezifischen Bauplanes wurde schrittweise durch das-

* Eingegangen am 9. Januar 1976

** Meinem verehrten Kollegen und lieben Freund, Professor Hans Nitschmann, anlässlich seiner Emeritierung als Dank für 30jährige Zusammenarbeit zugeeignet.

*** Prof. H. Aebi, Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern, Bülhlstrasse 28, CH-3012 Bern

jenige der extremen Wandelbarkeit und Variabilität – selbst innerhalb ein und derselben Spezies – ersetzt. Das Studium dieser Heterogenitäten ist im Bereich der Enzymforschung zu einem besonderen Spezialgebiet geworden [1,2].

Multiple molekulare Formen sind nach heutiger Auffassung entweder Ausdruck einer extremen Spezialisierung, d.h. sie sind das in ein und demselben Organismus biochemisch fassbare Korrelat der Organdifferenzierung und der Organspezifität; oder sie sind die Folge von Mutationseignissen. Die Vielfalt der Enzym-Modifikationen, wie sie beim Vergleich verschiedener Organismen beobachtet werden kann, hat zum Konzept der biochemischen Individualität geführt.

Zu wenig Beachtung haben andererseits bisher diejenigen Vorgänge gefunden, die gleichfalls zur Heterogenität beitragen, aber nicht genetisch determiniert sind. Bei diesen sekundären Veränderungen der Enzymstruktur (epigenetische Modifikationen) handelt es sich entweder um physiologische Prozesse, die man als Alterung betrachten darf, oder um eigentliche präparative Artefakte, wie sie im Verlauf der Aufarbeitung und Isolierung selbst bei noch so schonendem Vorgehen auftreten können. Diese drei Arten der Enzym-Heterogenität seien anhand typischer Beispiele näher erläutert.

1. Isoenzyme

Als Isoenzyme («Isozyme») wurden ursprünglich nur diejenigen genetisch festgelegten multiplen Formen eines Enzyms bezeichnet, die in verschiedenen Organen, Zellen oder Organellen desselben Individuums vorkommen¹. Die bereits 1950 von A. Meister beobachtete Uneinheitlichkeit gereinigter Enzympräparate (LDH) stiess zunächst auf Unglauben und Skepsis, weil dieser Befund nicht mit dem damals gültigen Axiom von der Uniformität des Bauplanes und der Homogenität «reiner» Enzyme vereinbar schien. Ein Meinungsumschwung erfolgte erst, als es Markert 1959 gelang, diese Heterogenität mittels einfacher Trenn- und Färbemethoden auf dem Objektträger (Stärkegel-Elektrophorese kombiniert mit der in der Histochemie üblichen Formazanfärbung) im Falle der Esterase und der

Lactatdehydrogenase zu demonstrieren. Isoenzyme dieser Art sind heute in grosser Zahl (über 100) bekannt. Entweder handelt es sich um genetisch unabhängig voneinander kodifizierte und verschieden lokalisierte Enzyme mit ähnlicher Substratspezifität (Untergruppe 1), wie z.B. die mitochondriale und die im Cytosol vorkommenden Formen der Malat-Dehydrogenase oder der Aldehyd-Reduktase [3]; oder es sind Oligomer-Enzyme, deren heteropolymere Formen aus zwei (oder mehr) Arten von Monomer-Untereinheiten (= subunits) aufgebaut sind. Klassisches Beispiel hierfür ist nach wie vor die Lactat-Dehydrogenase, ein Tetramer-Enzym, an dessen Aufbau zwei Untereinheitentypen H (H = Herz) und M (M = Muskel), die durch zwei nicht-allele Gene kodifiziert werden, in wechselnder Proportion beteiligt sind (Tabelle 1). Die in vivo erfolgende Kombination von inaktiven Monomer-Untereinheiten zum aktiven Enzym-Tetramer lässt sich auch in vitro realisieren. Dies gelingt relativ leicht nach vorgängiger Zerlegung des Enzyms (z.B. in 8 M Urea) in die verschiedenen Untereinheitentypen. Durch geeignetes Kombinieren lassen sich auf diese Weise nicht nur die bekannten Heteropolymere, sondern auch Hybride im Sinne von «molekularen Kreuzungen» herstellen, z.B. LDH-Moleküle, die teils aus Untereinheiten vom Pferd, teils aus jenen vom Rind bestehen.

In früheren Arbeiten aus diesem Institut ist gezeigt worden, dass der Verteilung der LDH-Isoenzyme diagnostische Bedeutung zukommt [4]. Dabei lässt sich die Beobachtung ausnützen, dass zahlreiche Organe ein typisches Isoenzym-Muster aufweisen, welches beim Entweichen von Enzym in das Blutserum im wesentlichen erhalten bleibt. Beispielsweise sind Ergüsse, die in Zusammenhang mit malignen Tumoren entstehen, besonders reich an der kaum wandernden LDH-5. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass im Verlauf der Ontogenese bei Hühnchen und Maus drastische Verschiebungen des Isoenzymmusters auftreten können, z.B. bei der Kreatinphosphokinase [5,6].

2. Enzymvarianten

Enzymvarianten («Allozyme») sind Formen, die sich vom normalerweise vorkommenden Enzym bezüglich Struktur und Funktion (z.B. spezifischer Aktivität, Stabilität oder Substratspezifität) unterscheiden. Diese Varianten bilden die Untergruppe 3 des IUB-Nomenklaturvorschlages. Das Vorkommen von verschiedenen

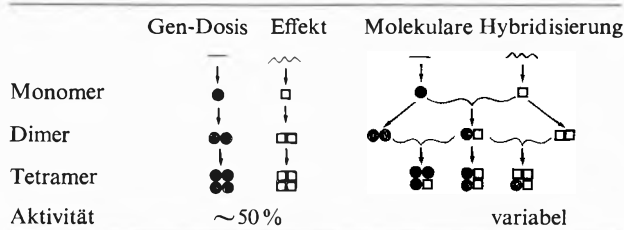
¹ Die in der Empfehlung der zuständigen Nomenklaturkommission der IUB gegebene Definition ist weiter gefasst; es werden hierbei 7 Untergruppen unterschieden. Der engen Auslegung dieses Begriffs entsprechen indessen nur die Untergruppen 1 und 2 des IUB-Vorschlages von 1972.

Tabelle 1: Isoenzyme der Lactat-Dehydrogenase (LDH)

Bezeichnung	LDH-1	LDH-2	LDH-3	LDH-4	LDH-5
Zusammensetzung	HHHH (H ₄)	HHHM (H ₃ M)	HHMM (H ₂ M ₂)	HMMM (HM ₃)	MMMM (M ₄)
Isoelektrischer Punkt	4,5	5,8	6,8	8,0	9,4
Elektrophoretische Mobilität (pH 8,5)	- 4,9	- 4,0	- 2,1	- 1,3	+ 0,6
Vorkommen	besonders Herz (= H)			besonders Muskel (= M)	

Weitere Einblicke in die Variabilität der Enzymstruktur konnten durch das Studium von Enzymen heterozygoter Träger eines Enzymdefektes erhalten werden. Während Zellen heterozygoter Träger von Monomer-Enzymdefekten das normale Enzym infolge eines Gen-Dosis-Effektes in halber Konzentration enthalten (z. B. Uridyl-Gal-1-Ph-Transferase bei der Galactosämie), kann es bei heterozygoten Trägern eines Oligomer-Enzym-Defektes zur Bildung molekularer Hybride kommen (vgl. Abb. 3). Solche Zwischenformen können jedenfalls dann entstehen, wenn normale und mutierte Untereinheiten gleichzeitig synthetisiert und erst in einer zweiten Phase, nach den Gesetzen des Zufalles, zum Oligomer zusammengefügt werden. Anhaltspunkte, dass dies auch für die heterozygoten Träger der Schweizer Akatalasämiefälle zutrifft, konnten kürzlich erhalten werden [11]. Auch dieser Hybridisierungsvorgang lässt sich im Reagensglas imitieren.

Abb. 3: Molekulare Hybridisierung von Oligomer-Enzymen bei heterozygoten Trägern von Enzymdefekten



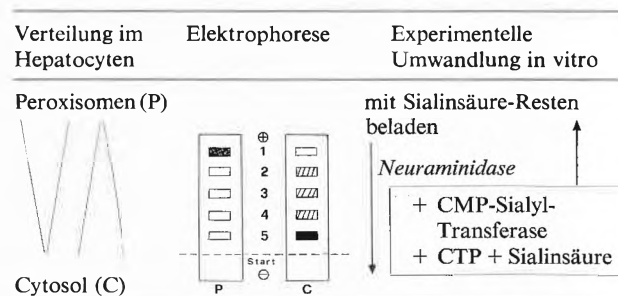
3. Sekundäre Enzym-Modifikationen

Diese Sammelgruppe, die eine Vielzahl von Veränderungsmöglichkeiten umfasst, ist heterogen und schlecht definierbar. Zu ihrer Umschreibung werden vage Begriffe gebraucht, wie z. B. «Metazyme» (als Gegenstück zu Proenzymen), Pseudo-Isoenzyme, post-translationale multiple (oder alternative) Enzymformen. Schränkt man diese Betrachtung auf epigenetisch entstandene Enzym-Modifikationen mit erhaltener katalytischer Aktivität ein, stehen Konformationsänderungen bzw. Substitutionen im Vordergrund. Diese Veränderungen beschränken sich – soweit bekannt – auf gezielt erfolgende Umsetzungen an einzelnen reaktiven Resten. Sie haben indessen oft eine mehr oder weniger starke Änderung der kinetischen Eigenschaften zur Folge. Stehen Konformationsänderungen im Vordergrund, werden diese multiplen Formen der Untergruppe 7 des IUB-Vorschlages (allosterische Modifikationen; Konformere) zugeordnet. Sind diese auf reversible oder irreversible Umsetzungen mit niedermolekularen Partnern zurückzuführen, passen diese eher in die Untergruppe 4 des IUB-Vorschlages (mit anderen Gruppen konjugierte Proteine). Damit wird auch deutlich, dass zwischen Enzymen, die durch reversible Konjugierungsvorgänge reguliert werden (z. B. Phosphorylierung und b: Phosphorylierung bzw. Dephosphorylierung) und den im folgenden beschriebenen Sekundärveränderungen kein prinzipieller Unterschied besteht.

Sekundärveränderungen von Enzymen können auch durch folgende Reaktionen zustande kommen: (a) Selektive Desaminierung, z. B. von Säureamidresten, (b) Abspaltung von Sialinsäure von der Kohlenhydratkomponente des Enzyms; (c) Oxidation von SH-Gruppen (eventuell unter Bildung gemischter Disulfide), (d) limitierte, selektive Proteolyse. Wie am Beispiel der Aldolase A von Kaninchenmuskel gezeigt werden konnte, genügt bei diesem vorerst einheitlichen Tetramer-Enzym der Übergang von Asn 258 in Asp, um im Pherogramm fünf Banden auftreten zu lassen. Die Geschwindigkeit dieses in vitro und in vivo zu beobachtenden «molekularen Alterungsvorganges» ($t_{1/2} \sim 8$ Tage) hängt – wie Modellversuche an Peptiden ergeben haben – vor allem von der Sequenz der benachbarten Aminosäurereste ab. Demgegenüber ist die Heterogenität der Fructose-biphosphatase aus Kaninchenmuskel auf die Abspaltung eines Peptids am NH_2 -Ende zurückzuführen, wobei diese Kürzung der Haupt-Peptidkette zwar keine Aktivitätsabnahme, jedoch eine Änderung des pH-Profiles mit sich bringt (Modifikation A $\rightarrow$ B). Das Mengenverhältnis zwischen den beiden Enzym-Modifikationen A und B verschiebt sich bei längerem Hungern von A nach B; dasselbe lässt sich in vitro durch Inkubieren der Enzymform A mit Papain erreichen.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Katalase verschiedener Herkunft. Die Heterogenität der Leberkatalase, wie sie bei Ratte und Maus, nicht aber bei anderen Spezies auftritt, kommt durch den unterschiedlichen Sialinsäuregehalt zustande [12]. Während das in den Peroxisomen vorhandene Enzym mit sauren Resten voll beladen ist und daher in der Elektrophorese einheitlich und rasch wandert, lässt sich die im Cytosol vorhandene Katalase elektrophoretisch in vier bis fünf Banden auftrennen (vgl. Abb. 4). Tracer-Versuche haben gezeigt, dass die peroxisomale Katalase vorwiegend aus frisch synthetisierten Enzymmolekülen besteht, wogegen im Cytosol vor allem die «älteren Jahrgänge» zu finden sind. Diese Sialinsäureabspaltung, in der man so etwas wie den Beginn eines Abbaues erblicken könnte, lässt sich in vitro durch Inkubieren mit Neuraminidase imitieren; in Gegenwart von CMP-Sialyl-Transferase und CTP verläuft der Vorgang im umgekehrten Sinne. Formal analoge Verhältnisse liegen bei der Serum-Cholinesterase vor.

Abb. 4: Pseudo-Isoenzyme der Leber-Katalase (Maus)



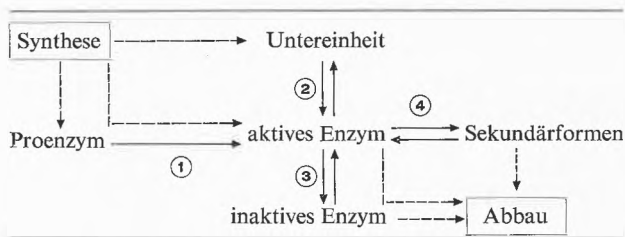
Im Gegensatz zur Leberkatalase ist die Heterogenität der Erythrocytenkatalase im wesentlichen auf eine schrittweise Oxidation von SH-Gruppen zurückzuführen. Jedenfalls können bei durchgehender Anwendung nicht-oxidativer Versuchsbedingungen (N_2 , EDTA, Thiole) Präparate erhalten werden, die bei Titration mit PCMB den theoretischen Wert von 16 freien SH-Gruppen pro Molekül ergeben. Demgegenüber weisen unter oxidativen Bedingungen hergestellte Proben von Katalase nur noch etwa 6 SH-Gruppen pro Molekül auf. Gleichzeitig verschiebt sich der IEP (z. B. bei Erythrocytenkatalase vom Menschen von 6,5 nach 5,2); Elutionsbedingungen und elektrophoretische Mobilität ändern sinngemäss; die spezifische Aktivität bleibt dagegen unverändert. Ein ähnliches Verhalten ist bei der Phosphoglucose-Isomerase aus Kaninchenmuskel zu beobachten. Auch hier besteht eine Interkonvertierbarkeit zweier Enzym-Formen von gleicher Aminosäurezusammensetzung, aber verschiedenem Oxidationszustand der SH-Gruppen. Nichtgenetisch bedingte multiple molekulare Formen können aber auch noch auf andere Weise zustande kommen; so z. B. durch Polymerbildung eines Monomer-Enzyms im Falle der Glutamat-Dehydrogenase (entsprechend der für die Untergruppe 6 des IUB-Vorschlages gegebenen Definition).

Diese wenigen willkürlich herausgegriffenen Beispiele zeigen, dass zwischen den im Organismus normalerweise ablaufenden Umwandlungen und den Enzym-Modifikationen, wie sie bei der Präparation als Artefakt auftreten können, ein offenbar fließender Übergang besteht und somit eine scharfe Trennung beider Erscheinungen in der Praxis oft kaum möglich ist. Dies dürfte vor allem für Enzyme zutreffen, welche auf Grund ihres relativ hohen Gehaltes an freien SH-Gruppen leicht oxidabel sind und die sich im Organismus in einem reduzierenden Milieu befinden (z. B. im Erythrocyten).

Die Existenz von Isoenzymen wurde vor bald zwanzig Jahren nach anfänglichem Zögern zur Kenntnis genommen. Erforderte diese Form der Heterogenität vorerst ein gewisses Umdenken, hat sie in der Folge ein neues, lohnendes Arbeitsfeld eröffnet. Dieses hat sich für die biochemische Genetik (Studium der Enzymvarianten und Polymorphismen), für die Enzym-Biochemie (Analyse von Struktur-Funktions-Beziehungen) und für das Verständnis von Regulationsmechanismen (Variation von Synthese und Abbau bzw. reversible Aktivierung und Inaktivierung von Enzymen) als überaus nützlich und ergiebig erwiesen. Die erhaltenen Befunde haben zur Einsicht geführt, dass Enzyme nicht nur höchst aktive, sondern auch überaus wandelbare Gebilde sind, und dass es auch bei den Enzymen so etwas wie einen molekularen «Lebenszyklus» gibt (Abb. 5). Wesen und Leistungsfähigkeit biologischer Anpassungsvorgänge beruhen nicht zuletzt darauf, dass Synthese- und Abbaugeschwindigkeit von Enzymen völlig unabhängig voneinander und in einem relativ

breiten Bereich variiert werden können. Für die praktische Arbeit ergibt sich die Forderung, dass Sekundärveränderungen mit Sicherheit ausgeschlossen werden müssen, bevor eine beobachtete Heterogenität als genetisch determiniert angesehen werden darf. Dabei muss man sich im klaren sein, dass zahlreiche Mutationseignisse sich dem Nachweis mit üblichen Methoden entziehen, weil die betreffenden Aminosäuresubstitutionen auf die elektrophoretische Beweglichkeit keinen Einfluss haben. Je nach Geschwindigkeit und Reversibilität der sich in vivo (oder in vitro) abspielenden Sekundärveränderungen imponieren diese als Regulationsmechanismus, Alterungsvorgang, erste Stufe der Enzyminaktivierung oder als eigentlicher Artefakt.

Abb. 5: Modifikationsmöglichkeiten bei Enzymen



- ① Bildung des aktiven Enzyms durch Proteolyse (z. B. Pepsinogen → Pepsin)
- ② Bildung durch Monomer-Kombination (z. B. Katalase, LDH, ADH)
- ③ Regulation durch reversible Inaktivierung (z. B. Phosphorylase, Glykogensynthetase)
- ④ Gleichgewicht zwischen mehreren aktiven Formen (z. B. Glucosephosphat-Isomerase)

Auch die heutige Enzymforschung ist – gleich wie die Biologie als Ganzes – geprägt durch einen Dualismus in der Zielsetzung: Einerseits ist sie auf der Suche nach dem Gemeinsamen und Allgemeingültigen bestrebt, die Gesetzmässigkeiten und Prinzipien der Enzym-Wirkung noch besser zu erkennen und zu verstehen. Andererseits hat gerade die Suche nach Ausnahmen und das Studium von Abweichungen neue wesentliche Einblicke in die Wandelbarkeit der Enzymproteine gegeben. Die Entdeckung von Enzymvarianten in zunehmender Zahl hat zum besseren Verständnis der biochemischen Individualität und der Evolutionsvorgänge auf molekularer Ebene geführt. Das Konzept der Isoenzyme – einst Ausnahme, heute nahezu die Regel – hat ein Höchstmass an Spezialisierung und ein fortlaufendes Anpassen an veränderte Bedingungen eigentlich erst möglich gemacht.

Die in diesem Beitrag erwähnten Arbeiten über die Erythrocyten-Katalase wurden mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ausgeführt (Projekte Nr. 3.846-72 bzw. 3.384-74). Für wertvolle Mithilfe bei der Abfassung des Manuskriptes sei Fräulein Sonja R. Wyss herzlich gedankt.

Literaturverzeichnis

- 1 Isozymes, Band I: Molecular Structure, herausgegeben von C.I. Markert, Academic Press, New York 1975.
- 2 C.J. Masters und R.S. Holmes: Adv. in Comp. Physiol. & Biochem. 5 (1974) 109.
- 3 M.M. Ris, R.A. Deitrich und J.-P. von Wartburg: Biochem. Pharmacol. 24 (1975) 1865.
- 4 H. Aebi und R. Richterich: Helv. Med. Acta 30 (1963) 353.
- 5 A. Burger, R. Richterich und H. Aebi: Biochem. Z. 339 (1964) 305.
- 6 H. M. Eppenberger, M. Eberhardt, R. Richterich und H. Aebi: Developmental Biol. 10 (1964) 1.
- 7 J.-P. von Wartburg, J. Papenberg und H. Aebi: Can. J. Biochem. 43 (1965) 889.
- 8 D. Berger, M. Berger und J.-P. von Wartburg: Eur. J. Biochem. 50 (1974) 215.
- 9 H. Aebi und H. Suter: Acatalasemia, in Adv. in Human Genetics 2 (1971) 143.
- 10 H. Aebi, S.R. Wyss, B. Scherz und F. Skvaril: Eur. J. Biochem. 48 (1974) 109.
- 11 S.R. Wyss und H. Aebi: Enzyme 20 (1975) 257.
- 12 G.L. Jones und C.J. Masters: Arch. Biochem. & Biophys. 169 (1975) 7.

Subcellular Localization of a Glycoprotein Released from Human Platelets upon Stimulation by Thrombin *

R. Käser-Glanzmann, M. Jakábová and E. F. Lüscher **
Theodor-Kocher-Institut, Universität Bern

Summary

The treatment of washed, intact human blood platelets with 1 U/ml of thrombin for 5 min at 37°C is linked to the disappearance from the particulate fraction of the homogenized cells of a protein band discernible in the SDS-polyacrylamide gel electrophoresis pattern of untreated platelets. Accordingly, this material was termed thrombin sensitive protein (TSP) by its discoverers, who also presented evidence that TSP is a glycoprotein of a molecular weight of 190,000.

The present work describes the localization of TSP in human platelets. TSP is not a membrane constituent, but associated with organelle fractions in the region of higher densities. It therefore is not, as originally suggested, a direct substrate for thrombin on the platelet surface, but takes part in the platelet release reaction upon a variety of external stimuli. An apparent molecular weight of 150,000 was found for TSP; this value coincides with the one reported for so-called glycoprotein I, which, different from TSP, is a membrane constituent.

Introduction

Baenziger, Brodie and Majerus [1] were the first to describe a glycoprotein, which is no longer detectable in the particulate fraction of platelets after thrombin-treatment of the intact cells. They concluded from these first studies that they were dealing with a protein which was sensitive to the proteolytic action of thrombin; hence the authors proposed the name «thrombin-sensitive protein» (TSP) for this material. Concomitant with the disappearance of TSP, a decrease in the activity of adenylyl cyclase is observed in thrombin-treated platelets [2]. This enzyme is membrane-associated, possibly an integral membrane-protein, and it appeared highly suggestive that it might be linked to a thrombin substrate on the platelet membrane. The assumption that TSP was a membrane constituent, was furthermore supported by the finding that it is a

glycoprotein of the relatively high molecular weight of 190,000 [3]. Such large-sized glycoproteins are in fact membrane constituents [4].

There was, however, also some evidence which quite clearly was not compatible with the hypothesis that TSP was a membrane constituent vulnerable to attack by thrombin. Thus, platelet membranes isolated by glycerol-osmotic lysis were found to be devoid of TSP [3]; furthermore, the TSP is removed by thrombin only from intact, but not from homogenized platelets [3]. Lastly, it was found by Majerus and Brodie [5] that non-proteolytic agents, such as phytohemagglutinins, will also affect TSP. These observations suggested that TSP was in fact not a membrane-bound thrombin substrate, but rather a member of the wide spectrum of substances which are released from platelets upon stimulation with a wide variety of external agents [6]. This prompted us to investigate further this material, particularly with respect to its possible localization in the platelets. Since the completion of this investigation, Hagen [7] has reported in some detail on the properties of TSP; furthermore Phillips and Agin [8] have shown that most likely another glycoprotein is the membrane-bound substrate for thrombin. This may explain why part of the findings reported here is confirmatory.

Material and methods

Blood platelets were isolated as described earlier [9] from blood collected for the Central Laboratory of the Swiss Red Cross Blood Transfusion Service. They were washed twice with the buffer proposed by Baenziger et al. [3], containing 0.102 M NaCl, 3.9 mM K₂HPO₄, 3.9 mM Na₂HPO₄, 22 mM NaH₂PO₄, and 5.5 mM glucose, pH 6.5. They were suspended in a Tris-buffered solution, pH 7.4, containing 0.14 M NaCl, 15 mM Tris/HCl, 1 mM MgCl₂, 4 mM KCl, and 5.5 mM glucose to a concentration of 10¹⁰ platelets/ml.

* Received January 13, 1976

** Prof. E. F. Lüscher, Theodor-Kocher-Institut, Universität Bern, CH-3012 Bern

Preparation of released material: Th this suspension were added either 1 U thrombin (Hoffmann-La Roche, Basel) per ml, or the corresponding volume of 0.15 M NaCl. The mixtures were incubated under mild stirring for 5 min at 37°C; one unit of hirudin (Sigma) per ml was added and the suspension was centrifuged for 10 min at 6000 g. The supernatants were brought for 10 min to 56°C and then again centrifuged for 30 min at 48,000 g. The clear solutions were dialyzed in bags subjected to a cold air stream, whereby their concentration was increased to about 0.2% protein. These concentrates were directly used for polyacrylamide gel disk electrophoresis (PAGE) in the presence of sodium-dodecylsulfate (SDS).

Sediments of treated platelets were resuspended in the original Tris-buffer and homogenized in the cold for 8 min at 14,000 rpm in a blender-type MSE-homogenizer. In order to remove larger particles and undisrupted cells, the suspension was centrifuged for 5 min at 700 g. The turbid supernatants were applied directly on a density gradient for organelle-separation. For SDS-PAGE, the suspension was first sedimented at 48,000 g (30 min) and the pellets were taken up in SDS.

Preparation of a fraction rich in platelet plasma membranes

Platelets homogenized with the blender-technique described above were centrifuged for 30 min at 33,000 g. The sediment was discarded. It consisted mainly of different types of organelles. The supernatant was submitted to high-speed centrifugation (60 min, 100,000 g). The sediment was composed to a large extent of membranes; it was taken up in a small volume of buffer pH 7.4 and applied to a density gradient.

Density gradients were prepared from 25 to 50% (w/w) sucrose, as described by Siegel et al. [10].

Density gradient separations were carried out in a Spinco L2 centrifuge at 2°C; a SW 50L "swing-out" rotor was used. The loaded gradients were spun for 90 min at 45,000 rpm (165,268 g). The obtained zones were carefully removed with a fine syringe and immediately diluted to isoosmolarity with distilled water and sedimented at 78,000 g for 30 min. The obtained pellets were resuspended in small amounts of 0.1 M phosphate buffer, pH 7.4, and, within one series of experiments adjusted to the same protein concentration before being used for SDS-PAGE.

Protein determinations were done according to the Biuret-method [11].

SDS-solubilization and PAGE were performed according to the method described by Baenziger et al. [3]. The following test substances were used: human IgG (Swiss Red Cross), α -amylase (Sigma), phosphorylase (Sigma), crystallized bovine serum albumin (Armour, Chicago), trypsin (1 $\times$ cryst., Calbiochem) and myoglobin (Koch-Light, Colnbrook, England).

Results

1. Identification of the "thrombin-sensitive protein"

The comparison of the SDS-disk electrophoretic patterns of the solubilized sediments of thrombin-treated and control platelets revealed in the latter a well developed band at a distance, under our standard conditions, of 31 ± 2 mm from the origin, which is missing after thrombin-treatment (Fig. 1). The cor-

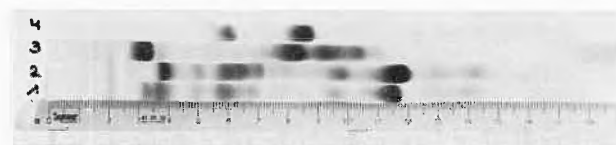


Fig. 1: SDS-PAGE-patterns of: 1. Particulate fraction of control platelets. 2. Particulate fraction of thrombin-treated platelets. 3. Supernatant of thrombin-treated platelets. 4. Standard-proteins phosphorylase and serum albumin. TSP is located at about 32 mm

responding material was found in the electrophoretic pattern of the concentrated supernatants of thrombin-treated platelets. As judged from its position among the bands of proteins of known size, an apparent molecular weight of 150,000 can be estimated (Fig. 2). This value

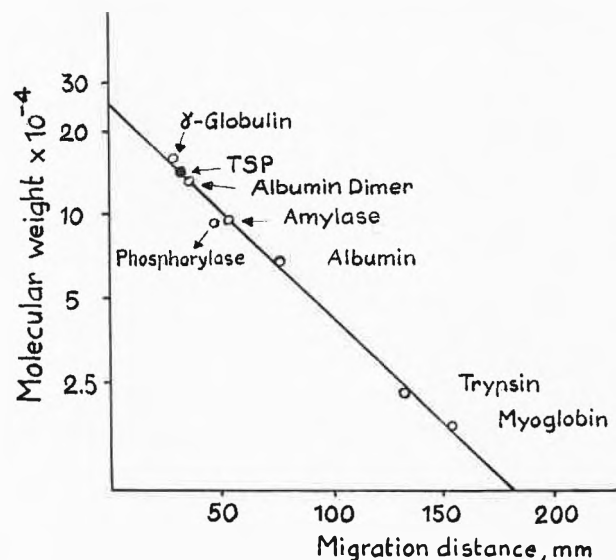


Fig. 2: Standard plot for estimation of molecular weight

is lower than the one given originally by Baenziger et al. [1] and the question of the identity of the two proteins arises. The patterns of our gels are quite similar to those reported by these authors; however, on closer examination, their standard curve is steeper than ours in the region of high molecular weights and this may explain the discrepancy. Since TSP in our experiments is always found in very close vicinity of the dimer of serum albumin, we see no reason to revise the value of 150,000 given above.

2. Subcellular localization of the TSP

a) **Density-gradient centrifugation of the total platelet homogenate:** Fig. 3 gives a schematical representa-

tion of 2 typical separations of homogenates of platelets with and without thrombin treatment. The gradient used was continuous, beginning with a density of about 1.11. Several distinct layers were discernible which were designated, from top to bottom, with numbers from 1 to 5. In the thrombin-treated samples, the layers 4 and 5 consistently showed a flocculant appearance, whereas the controls appeared finely dispersed throughout.

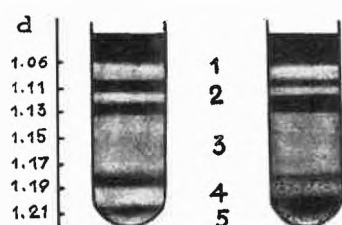


Fig. 3: Schematic representation of organelle-fractionation of untreated (left) and thrombin-treated platelets (right) on a sucrose density gradient

The SDS-disk-electrophoretic pattern of the different bands of such a density gradient separation of an untreated sample is shown in fig. 4. The TSP-band, localised at 31 mm from the top, is discernible in all fractions; however, there are significant quantitative differences: In fraction 1 to 3 it is only weakly represented, whereas it appears in fraction 4 in a concentration which corresponds roughly to the one in a non-separated sediment. In fraction 5 it even appears to be present in enriched form.

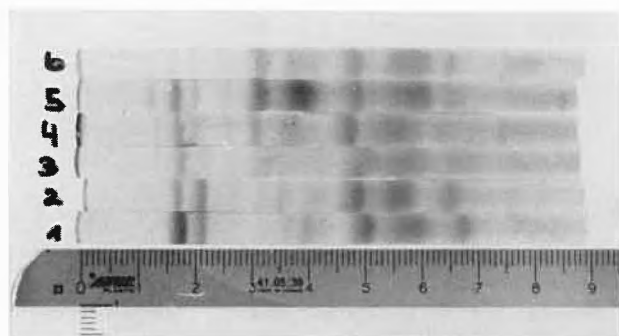


Fig. 4: SDS-PAGE-patterns of the different bands obtained by density-gradient centrifugation from untreated platelets. The numbers 1 to 5 correspond to the numbers of the bands as given in fig. 3. Nr. 6: Particulate fraction of whole, untreated platelets. TSP appears at 31 mm. Note that only upper half of gel columns is shown

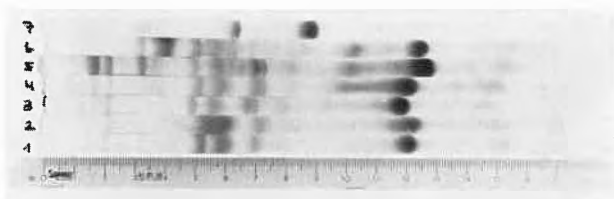


Fig. 5: SDS-PAGE-patterns of the different bands obtained by density-gradient centrifugation of thrombin-pretreated platelets. Nrs 1 to 6 correspond to those explained in fig. 4. Nr. 7: Phosphorylase and albumin. TSP appears at 31 mm

In fig. 5 are shown the patterns of the corresponding fractionation of the organelles of thrombin-treated platelets. Again, the TSP is discernible, however, the bands are much weaker; in fact, in the fractions nr. 2 and 3 it is barely visible, in fraction 4 it is represented by a very weak band, and in nr. 5, although easily discernible, it is present in greatly reduced amount as compared to the control.

These results are suggestive for the major localization of TSP in the denser granular fractions. They do not definitely answer, whether the membranes are also involved.

b) Density-gradient centrifugation of membrane fractions

With these experiments, an attempt at clarifying the localization of TSP in the membranes was made.

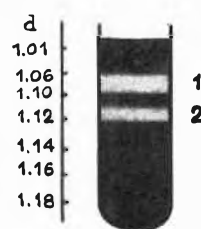


Fig. 6: Schematic representation of density-gradient separation of a fraction enriched in plasma membranes

In fig. 6 is shown the result of the density-gradient centrifugation of a 100,000 g sediment, which is enriched in membranes. Only two bands have formed with apparent densities of 1.06 to 1.10, and from 1.11 to 1.12, respectively. Both showed high Mg^{2+} -stimulated ATPase activities, which are partly inhibited by Ouabain, thus making it likely that both contain plasma membranes.

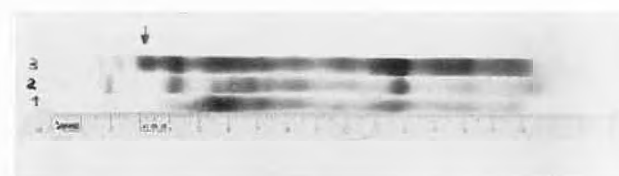


Fig. 7: SDS-PAGE-patterns of the two bands obtained after density-gradient centrifugation of a membrane-preparation. Nrs 1 and 2 correspond to bands shown in fig. 6. Nr. 3: Particulate fraction of untreated platelets, where TSP appears at 31 mm (arrow)

In fig. 7 are shown the disk-electrophoretic patterns of both these membrane-fractions. The TSP is discernible in neither of the two bands. Together with the other presented evidence, this finding makes it most unlikely that the TSP is a membrane-bound thrombin substrate.

Discussion

When working with complex biological systems involving intact cells, one of the major difficulties quite often consists in the dissociation of primary and sec-

ondary effects. The history of the TSP is an excellent illustration of this statement, since the fact that it disappears from the particulate fraction of thrombin-treated platelets synchronous with the decrease of adenylyl cyclase activity led the discoverers of this effect to the assumption that TSP most likely was a direct thrombin substrate, localized in the membrane in close association with adenylyl cyclase. It is well established now that TSP is in fact one of the components which are released from platelets under the influence, not only of thrombin, but most likely of any other inducer of second phase platelet aggregation and the release reaction. Our experiments clearly demonstrate the absence of TSP from the membrane preparation and its presence in the organelle fractions of higher densities. Together with da Prada and Pletscher we have recently presented evidence for the presence in platelets of a second type of secretory organelle, which contains and releases a heparin-neutralizing factor as well as fibrinogen [12]. The question whether the TSP is contained in this organelle, or in the "dense bodies", known to contain serotonin and adenine nucleotides, can as yet not be answered.

Hagen [7] in her study on TSP has found a molecular weight of $145,000 \pm 1000$ for the released material and of $147,000 \pm 1000$ for the organelle-bound material. These values are in good agreement with ours and much lower than the one reported by Baenziger et al. [3]. It is of considerable interest that the TSP obviously has a molecular weight which almost coincides with the one of membrane glycoprotein I, as revealed by surface labelling of intact platelets or by carbohydrate-staining of PAGE-separated SDS-solubi-

lized membranes [13,14]. This means that data obtained by protein- or carbohydrate-staining of SDS-gels of whole platelet homogenates must be interpreted with the knowledge that there exists, under certain experimental conditions the possibility of a superposition of the TSP and this particular membrane glycoprotein.

Work supported by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

References

- 1 N.L. Baenziger, G.N. Brodie and P.W. Majerus: Proc. Nat. Acad. Sci. 68 (1971) 240.
- 2 G.N. Brodie, N.L. Baenziger, L.R. Chase and P.W. Majerus: J. Clin. Invest. 51 (1972) 81.
- 3 N.L. Baenziger, G.N. Brodie and P.W. Majerus: J. Biol. Chem. 247 (1972) 2723.
- 4 R.L. Nachman and B. Ferris: J. Biol. Chem. 247 (1972) 4468.
- 5 P.W. Majerus and G.N. Brodie: J. Biol. Chem. 247 (1972) 4253.
- 6 H. Holmsen, H.J. Day and H. Stormorken: Scand. J. Haematol. Suppl. 8 (1969).
- 7 I. Hagen: Biochim. Biophys. Acta 392 (1975) 242.
- 8 D.R. Phillips and P. Poh Agin: Biochim. Biophys. Acta 352 (1974) 218.
- 9 M. Bettex-Galland and E.F. Lüscher: Thrombos. Diathes. Haemorrh. 4 (1960) 178.
- 10 A. Siegel, P.H. Burri, E.R. Weibel, M. Bettex-Galland and E.F. Lüscher: Thrombos. Diathes. Haemorrh. 25 (1971) 252.
- 11 R. Richterich: Klinische Chemie, Theorie und Praxis, S. 305, Karger, Basel 1971.
- 12 M. da Prada, A. Pletscher, J.M. Richards, R. Käser-Glanzmänn, M. Jakábová and E.F. Lüscher: J. Physiol. London, in press.
- 13 D.R. Phillips: Biochem. 11 (1972) 4582.
- 14 R.L. Nachman, A. Hubbard and B. Ferris: J. Biol. Chem. 248 (1973) 2928.

Prussian Blue—A Perpetual Challenge to Inorganic Chemists *

H. J. Buser and A. Ludi **

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

Summary

Single-crystal X-ray studies of Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ show that the structure contains three different coordination units: $[\text{Fe}(\text{II})\text{C}_6]$ and two distinguishable $[\text{Fe}(\text{III})\text{N}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ octahedra. The overall structure can be approximately described as cubic face-centred. The correct unit cell, however is cubic primitive.

1. Introduction

For more than 250 years the iron cyanide called Prussian Blue or Berlin Blue has attracted the scientific curiosity of inorganic and physical chemists. This

attraction and fascination is certainly due to the intense blue colour of this compound which was precipitated by combining the two virtually colourless solutions of $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Equally blue products can be obtained when the oxidation states are interchanged, i.e. by mixing solutions of $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Accordingly a confusing multitude of names appeared in the chemical literature: soluble and insoluble Prussian Blue, Turnbull's Blue, Williamson's Violet, Parisian Blue [1]. The rather recent application of Mössbauer spectroscopy [2] and ESCA [3] finally showed all these blue iron cyanides to be identical as far as the combination of oxidation states is concerned. Low-spin iron(II) is coordinated by six carbon atoms whereas the nitrogen ends of the cyano groups form

* Received: November 24, 1975

** Prof. A. Ludi, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, CH-3012 Bern

the coordination octahedron of high-spin iron(III), the basic structural element thus being Fe(II)—C—N—Fe(III).

Despite the numerous investigations carried out with Prussian Blue its crystal structure and even its stoichiometry remained partially unresolved for a long time. Reliable analytical characterizations were impeded by the fact that Prussian Blue could only be prepared as a powder with an extremely small particle size showing a very broad range of hydration. Various ions present in the mother liquor, in particular potassium, are easily adsorbed leading thus to erroneous results for the bulk composition [4].

The foundation of all the structural work was laid down forty years ago by Keggins and Miles [5] by showing that the X-ray powder patterns of Prussian Blue correspond to a cubic face-centred cell with a lattice constant of about 10 Å. This first structural hypothesis postulated a tight three-dimensional cubic network of Fe—C—N—Fe units. Electroneutrality of the crystal was maintained by the assumption of uncoordinated metal ions randomly distributed in interstitial sites. Due to the lack of suitable crystalline samples this structural hypothesis was not tested by measurements of the density nor by appropriate crystallographic calculations.

The structure model derived by Keggin and Miles has been applied to the entire class of cubic polynuclear cyanides [6]. Our studies of transition metal cyanides lead to a modification of the Keggin-Miles structure. The modified structure does not contain interstitial transition metal ions and provides defined lattice positions for the water molecules in agreement with the analytically determined degree of hydration [7].

2. Recent Development. Crystal Growth and Crystal Structure Analysis

Prussian Blue can be dissolved in concentrated hydrochloric acid and reprecipitated by dilution with water [8]. A systematic variation of this procedure finally yielded single crystals suitable for X-ray work [9]. In a typical experiment 90 m moles of FeCl_3 and 67 m moles of $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ were dissolved in 1500 ml 10M HCl. Slow diffusion of water vapour into this solution produced crystals with edges up to 0.12 mm within about 10 weeks. Chemical analyses of several samples agree with the formula $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ with small amounts (1 to 2%) of K^+ and Cl^- as impurities. The crystal data are as follows [9]:

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ cubic, $a = 10.166(2) \text{ \AA}$
 $d_{\text{exp}} = 1.75$ to 1.81 gcm^{-3}
 (5 samples)
 $d_{\text{cal}} = 1.78 \text{ gcm}^{-3}$ for one
 formula unit per cell

Careful measurements of the intensities for four crystals revealed the occurrence of weak reflections not obeying

the extinction rule for face-centred symmetry (Table 1). The dominating reflections with either even or odd indices do not vary in their intensities from crystal to crystal. The additional «primitive» reflections, however, show considerable variations from one crystal to the other. We may therefore consider the face-centred structure only as a first approximation to the overall structure.

Table 1: Distribution of Intensities of Prussian Blue

Crystal	Number of Observed Reflections	
	a)	b)
1	60	105
2	133	13
3	73	—
4	47	1

a) h, k, l all even or all odd (face-centred)

b) h, k, l with mixed parity (primitive)

Since the unit cell contains one formula unit of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ the positions of Fe(III) and Fe(II) do not have the same occupancies. The positions of Fe(II), C, and N are occupied to only 75 % by these atoms, the empty nitrogen sites being filled by water molecules. Due to the face-centred symmetry of this model the corresponding vacant lattice sites are assumed to be distributed completely at random (Fig. 1). Consequently only the average composition $[\text{FeN}_{4.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]$ can be given for the coordination unit of Fe(III). Fe(II) on the other hand sits in a regular $[\text{FeC}_6]$ octahedron. Crystallographic calculations show that the face-centred model gives a good general description of the structure of Prussian Blue [10]. Finer details, however, are only obtained if a proper primitive unit cell is chosen.

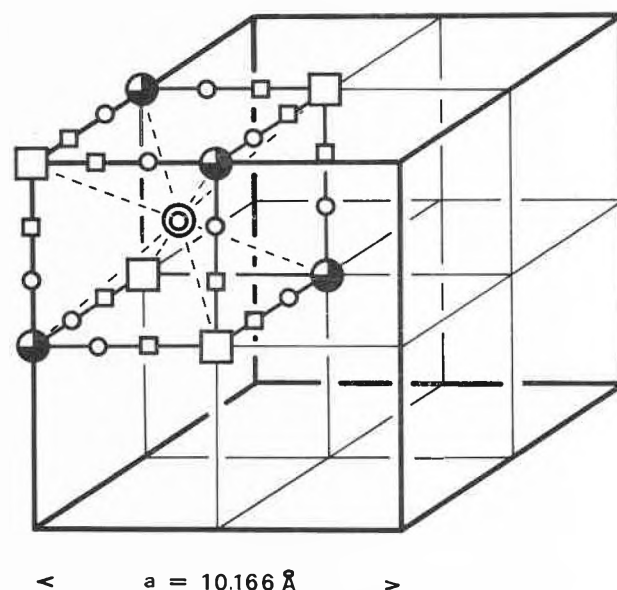


Fig. 1: The Unit Cell of Prussian Blue, Face-Centred Approximation

☐: Fe(III); : 0,75 Fe(II); ☐: 0,75 C;
☐: 0,75 N + 0,25 O; : Zeolitic Water

When the structure is described in terms of the appropriate primitive space group $O_h^1\text{-Pm}3m$ the atoms of each kind are distributed in several structurally inequivalent positions [11]. This is particularly important for Fe(II), C, N where various distributions are possible. These arrangements are described by two new parameters which also define the composition of the two non-equivalent $[\text{Fe(III)}\text{N}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]$ octahedra [10]. The values of these parameters have to be determined in the course of the crystallographic calculations. It can be shown that variations of these parameters do not affect the face-centred intensities but only the primitive ones. For crystal 1, the one with the highest number of primitive reflections, complete crystallographic calculations have been carried out. The best results ($R = 6.3\%$) were obtained for a completely ordered structure: The three Fe(II) fully occupy the threefold position, the coordination polyhedra of Fe(III) are represented by 3 $[\text{FeN}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ and 1 $[\text{FeN}_6]$ (Fig. 2). An additional eight zeolitic water molecules are located at interstitial sites. The following interatomic distances have been determined: Fe—C: 1.93(3) Å, Fe—N: 2.00(2) Å, Fe—O: 2.14(3) Å, C—N: 1.15(3) Å [10]. The primitive structure certainly represents a significant improvement compared to the face-centred overall approximation, but it would be premature to say that this ordered structure is the correct general structure of Prussian Blue. Our results so far represent the best structural description of crystal 1. Slightly different compositions of the two coordination units of Fe(III) will result from solution of the structure of other crystals.

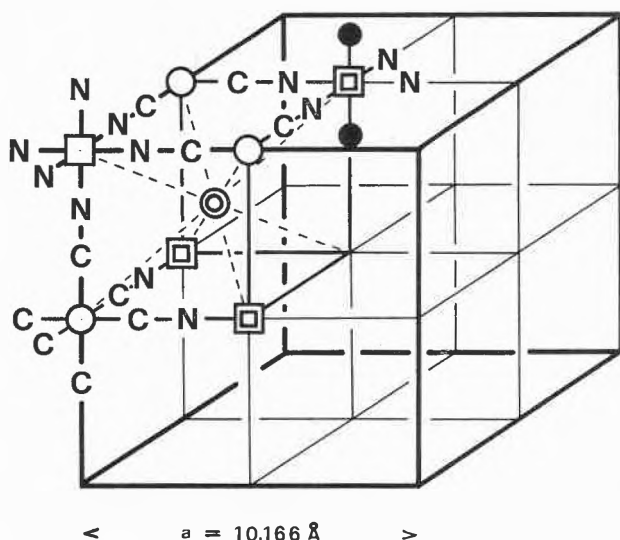


Fig. 2: The Primitive Unit Cell of Prussian Blue

□, □ : Fe(III); ○ : Fe(II);

● : Coordinated Water; ⊙ : Zeolitic Water

3. Unresolved Problems; Outlook to Future Studies

Whereas the general features of the crystal structure of Prussian Blue could be elucidated from single crystal X-ray studies there are still some questions which have

to be answered. It has not yet been possible to locate precisely the water molecules and to get a clear picture of the hydrogen bonding between zeolitic and coordinated water. Also, more crystallographic data should provide better information concerning the two different coordination octahedra of Fe(III). X-ray investigations clearly have to be combined with other experimental techniques in order to solve these problems. Preliminary Mössbauer studies and neutron diffraction experiments are in good agreement with our X-ray results [12]. Moreover these investigations gave new insights into the electronic properties of Prussian Blue demonstrating its ferromagnetic behaviour at temperatures below 5.5 K [12, 13]. The most imminent challenge, however, is faced by the preparative inorganic chemist. Single crystals without contamination have to be grown and the crystal growth has to be improved hopefully to produce crystals in the order of 1 mm. Neutron scattering, Mössbauer spectroscopy, optical studies, and the investigation of semiconducting properties could then be carried out with single crystals. The combined results of these techniques should eventually lead to a deeper understanding of the various properties of our old compound. Prussian Blue is not only an interesting compound on its own. This coordination polymer represents the prototype of mixed valence compounds which have attracted widespread interest during the last years owing to their often remarkable optical, electrical and magnetic properties.

Financial support by the Schweizerischer Nationalfonds is gratefully acknowledged.

References

- 1 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Eisen B, 1932, p. 670.
- 2 E. Fluck, W. Kerler and W. Neuwirth: *Angew. Chem.* 75 (1963) 461.
- 3 G. K. Wertheim and A. Rosencwaig: *J. Chem. Physics* 54 (1971) 3235.
- 4 R. E. Wilde, S. N. Ghosh and B. J. Marshall: *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2512.
- 5 J. F. Keggin and F. D. Miles: *Nature* 137 (1936) 577.
- 6 B. M. Chadwick and A. G. Sharpe: *Advances Inorg. Chem. Radiochem.* 8 (1966) 83.
- 7 A. Ludi and H. U. Güdel: *Structure & Bonding* 14 (1973) 1.
- 8 H. B. Weiser, W. O. Milligan and J. B. Bates: *J. Physic. Chem.* 46 (1942) 99.
- 9 H. J. Buser: Ph. D. thesis, Universität Bern, 1975; H. J. Buser, A. Ludi, W. Petter and D. Schwarzenbach: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1299.
- 10 H. J. Buser, P. Fischer, A. Ludi, W. Petter and D. Schwarzenbach: to be published in *J. Amer. Chem. Soc.*
- 11 «International Tables for X-Ray Crystallography», Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham 1952.
- 12 H. J. Buser, A. Ludi, P. Fischer, T. Studach and B. W. Dale: *Z. phys. Chem. (NF)* 92 (1974) 354.
- 13 A. Ito, M. Suenaga and K. Ono: *J. Chem. Physics* 48 (1968) 3597.

Vom Hexaquo-Mangan zum Mangan-Sediment* Reaktionssequenzen feinteiliger fester Manganoxidhydroxide

R. Giovanoli**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

Summary

The $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion reacts upon oxidation to finely divided solids. Various possible reaction sequences occur, depending on the particular conditions and presence or absence of other ions. These reactions are often directed by the lattice of the initial solid phase, which can be understood in terms of crystal chemistry. The texture and structure, and the morphology, of a given Mn compound may thus help to reconstruct its history.

1. Einleitung

Das Element Mangan liegt im Primärgestein meist als Mn^{2+} -Ion vor. In den Verwitterungsprozessen wird es gelöst und je nach Redoxpotential in Lösung weitertransportiert oder zu einem unlöslichen Produkt oxydiert. Dieses kann feinteilig ausfallen oder aber kolloidal gelöst bleiben. Die Verbindungen des Mangans aus solchen Prozessen werden daher erst wieder augenfällig, wenn sie z. B. als schwarze Überzüge auf Gestein, oder als schwarze Grenzlinie eines ehemaligen Grundwasserspiegels in Schottergruben, oder als grössere Anhäufung in Manganknollen in Seen oder im Meer, sowie als Manganerzlager in Erscheinung treten.

2. Oxydation von Mn^{2+} mit $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in heissem, stark saurem Milieu

Diese Reaktion wurde zuerst von Glemser untersucht [1] und führt zu $\gamma\text{-MnO}_2$ (Mineral: Nsutit) mit fehlgeordneter Diasporit-Struktur. Die allerersten, noch kolloidal gelösten, durch Ultrazentrifuge isolierbaren Partikel haben die in Abb. 1 gezeigte charakteristische Form und wachsen zu Kristalldrusen aus [2].

3. Oxydation mit O_2 in stark alkalischem Milieu bei ZT

führt dagegen zu einer gänzlich anderen Kristallart. Das zunächst ausfallende, hexagonale Plättchen des C6-Typs aufweisende $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (Mineral: Pyrochroit) wird unter Schwarzfärbung zu einer plättchenförmigen Verbindung oxydiert [3], die wir Buserit¹ nennen [4]. Beim Isolieren entstehen hieraus – wenn nicht besondere Vorsichtsmassnahmen getroffen werden – unter Wasserabgabe die Kristallart Birnessit. Diese, ebenfalls plättchenförmig, gleicht im Röntgendiagramm und der Plättchenzone der Elektronenbeugung so sehr einem

Tonmineral, dass wir sowohl für den Birnessit als auch den wasserreicheren, aber sonst nahe verwandten Buserit eine pseudo-hexagonale Schichtstruktur der Beschreibung zugrunde legen können (Abb. 2).

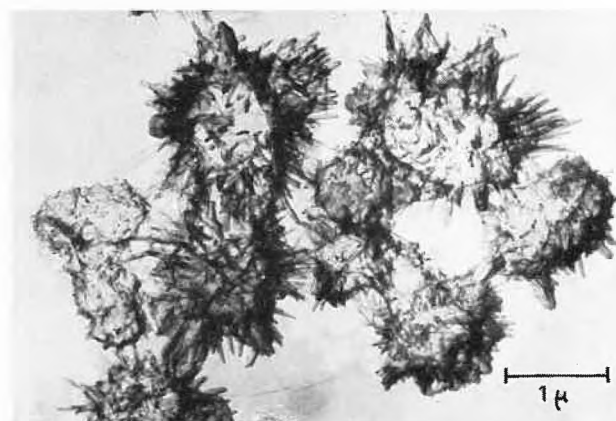


Abb. 1: Erstes fassbares Produkt bei der Oxydation von Mn^{2+} in heisser, saurer Lösung mit $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: $\gamma\text{-MnO}_2$ -Keime. Kohlehüllabdruck, chrombeschattet, 20000fach. Aufnahme: Lizentiatsarbeit P. Georges

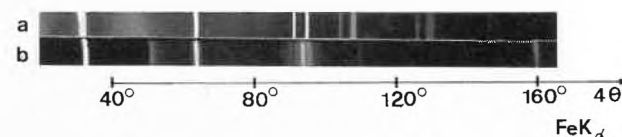


Abb. 2: Guinier-Röntgendiagramm von $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Natrium-Birnessit) (oben) und Serpentin $\text{Mg}_6(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ von Portsoy, Banffshire (Schottland). De Wolff-Nonius-Kamera Typ I, FeK_α Strahlung, 3 Stunden. Beide Gitter stimmen im Hinblick auf die Schichtabstände und die durch das $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedernetz bzw. die C6-Typ-artige Anordnung der $[\text{Me}(\text{O}, \text{OH})_6]$ -Oktaederschicht dem Gittertyp aufgezogene Metrik überein

4. Milde Reduktion der Schichtstruktur-Manganate

führt in einer strukturgelenkten Reaktion zu $\gamma\text{-MnOOH}$ (Manganit), oder, bei etwas höherer Temperatur, zu Mn_3O_4 (Hausmannit), oder zu einem Gemenge der beiden [6]. Es existieren in der Tat Erzvorkommen, die zu einem erheblichen Anteil aus solchem, höchst feinteiligem $\gamma\text{-MnOOH}$ bestehen. Hier entzieht sich das $\gamma\text{-MnOOH}$ einer röntgenographischen Routineuntersuchung sehr leicht [7].

Bei nachträglicher Oxydation wandeln sich diese perfekt orientierten $\gamma\text{-MnOOH}$ -Nadeln zu ebenfalls hochorientierten $\beta\text{-MnO}_2$ -Aggregationen um (Mineralname: Pyrolusit) [8]. Der Manganit-Typ kann als deformierte, durch H-Brücken stabilisierte Abart des Rutil-Typs des $\beta\text{-MnO}_2$ betrachtet werden.

¹ Im Gedenken an Prof. W. Buser (1917–1959), der diese Verbindung als erster in Meeres-Manganknollen identifiziert hat [5].

* Eingegangen am 26. November 1976

** Dr. R. Giovanoli, Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, CH-3012 Bern

5. Langsame Oxydation von Mn^{2+} in neutralem Medium

Isoliert man $Mn(OH)_2$ unter Luftausschluss und lässt es bei etwa 85% relativer Feuchte an Luft stehen, so läuft in der Wasserhaut der Kristalle eine Reaktion ab, die zunächst zu einem Gemenge des noch mit dem C6-Typ nahe verwandten β - $MnOOH$ (Feitknechtit) und Mn_3O_4 (Hausmannit) führt; sowohl β - $MnOOH$ als auch Mn_3O_4 gehen schliesslich in γ - $MnOOH$ über [9], welches dann viele Jahre unverändert bleibt. Da wir in systematischen Reihenversuchen mit simulierten Seewässern als erstes fassbares Produkt stets γ - $MnOOH$ (zum Teil mit Mn_3O_4 -Resten) auffanden [10], haben wir Grund zur Vermutung, dass unter den Bedingungen unserer Gewässer ebenfalls diese Sequenz durchlaufen wird. Die Oxydation des Mn_3O_4 ist nicht mehr strukturgeleitet.

6. Reaktionen mit Me^{2+} -Ionen

Übergangsmetall-Kationen stabilisieren die Schichtgitter-Manganate erheblich [4]. Umgekehrt sind diese zwei Verbindungsgruppen (Buserit und Birnessit) im Gegensatz zu den oben erwähnten γ - MnO_2 und β - MnO_2 sowie γ - $MnOOH$ und Mn_3O_4 (die ersten drei mit vergleichsweise dicht gepackten Kettengittern, das letzte mit einer dichtgepackten Abart des Spinelltyps) in der Lage, aus der Lösungsphase in selektiver Weise Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} u. a. m. anzureichern und in ihr Gitter einzubauen.

Die Anwesenheit von K^+ , NH_4^+ oder Ba^{2+} in einer Lösung führt dagegen zur bevorzugten Keimbildung eines sonst nur noch beim β - $FeOOH$ (Akaganëit) angeordneten Strukturtyps, der die genannten Kationen ebenfalls selektiv ins Gitter einbaut.

7. Reaktionen von Buserit und Birnessit mit H^+

Schichtgitter-Manganate bleiben in wässriger Suspension bei pH 7 viele Jahre unverändert. Schon wenig unter pH 7 werden jedoch die eingebauten Me^+ bzw. Me^{2+} mit einer für das jeweilige Ion charakteristischen Geschwindigkeitsrate und Gleichgewichtskonstanten gegen H^+ ausgetauscht. Im Falle von Ca-Buserit tritt Keimbildung einer Hausmannit-Typ-Phase auf; in den meisten andern Fällen ändert der Schichtabstand von 10 auf 7 Å, und im Grenzfall (nach Herauslösen aller Me -Ionen) bleibt die Verbindung $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ (Mangan-Birnessit) übrig. Bei genügend tiefem pH setzt Keimbildung von γ - MnO_2 ein.

Auch suspendiertes Mn_3O_4 geht bei tiefem pH via Lösung vollständig in γ - MnO_2 über. Hinreichend langes Stehen von γ - MnO_2 -Suspensionen in Säure führt aber nach Monaten stets zur Keimbildung von β - MnO_2 und zum Wachstum flacher Prismen dieser Kristallart.

8. Zusammenfassung

Die geschilderten Reaktionsabläufe können in Abb. 3 schematisch zusammengefasst werden.

Sie lassen sich, soweit sie strukturtreu verlaufen, aus den beteiligten Gittertypen verstehen. Aus ihnen geht hervor, dass ein und dieselbe Kristallart (Phase im thermodynamischen Sinn) auf verschiedenen Wegen gebildet werden kann und dass unter solchen Umständen die Textur, Struktur und Morphologie ein Hilfsmittel ist, um die Entstehungsgeschichte rekonstruieren zu können. Besonders instruktiv ist hierzu die Verbindung γ - $MnOOH$.

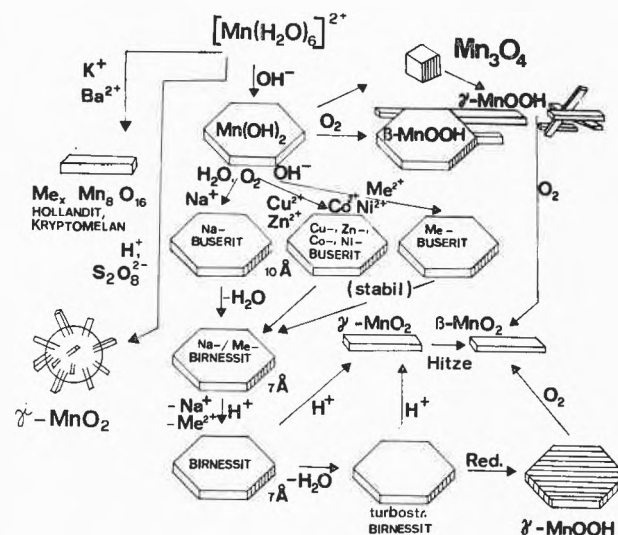


Abb. 3: Schematische Darstellung der Reaktionswege vom Hexaquo-Mangan-Ion zum Mangansediment

Abschliessend sei vermerkt, dass aus Raumgründen nur ein Teil aller Reaktionen fester Manganverbindungen und nur eine Auswahl der bekannten Phasen berücksichtigt werden konnten.

Verdankung

Der Autor ist Herrn H.J. Fletcher, Robert Gordon's College of Technology, Aberdeen, für die Überlassung des Serpentin von Portsoy (Abb. 2b), sowie Fräulein E. Ettinger für photographische und elektronenmikroskopische Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- 1 O. Glemser: Ber. dtsch. Chem. Ges. 72 (1939) 1879.
- 2 R. Giovanoli, R. Maurer und W. Feitknecht: Helv. Chim. Acta 50 (1967) 1072.
- 3 W. Feitknecht und W. Marti: Helv. Chim. Acta 28 (1945) 129 und 149.
- 4 R. Giovanoli, P. Bürki, M. Giuffredi und W. Stumm: Chimia 29 (1975) 517.
- 5 W. Buser und A. Grütter: Schweiz. Mineralog. Petrogr. Mitt. 36 (1956), 49; A. Grütter und W. Buser: Chimia 11 (1952) 32.
- 6 R. Giovanoli, W. Feitknecht und F. Fischer: Helv. Chim. Acta 54 (1971) 1112.
- 7 R. Giovanoli und P. Bürki: Chimia 29 (1975) 266.
- 8 R. Giovanoli und U. Leuenberger: Helv. Chim. Acta 52 (1969) 2333.
- 9 W. Feitknecht, P. Brunner und H. R. Oswald: Z. anorg. allg. Chem. 316 (1962) 154.
- 10 R. Giovanoli und W. Stumm: unveröffentlichte Resultate (in Vorbereitung).

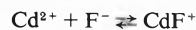
Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung im System $\text{Cd}^{2+}-\text{F}^{-}-\text{H}_2\text{O}^*$

P. Beutler, K. Christen und H. Gamsjäger **

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

Summary

The complex formation in the systems $\text{Cd}^{2+}-\text{F}^{-}-\text{H}_2\text{O}$ has been investigated by means of a fluoride ion-sensitive membrane electrode. The experimental data can be explained by assuming the equilibrium



with

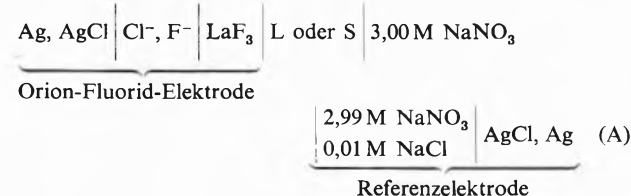
$$\log K_1 = 0,46 \pm 0,03 \quad [25^\circ\text{C}, 3 \text{ M (Na)NO}_3]$$

No evidence of polynuclear cadmium fluoride complexes was found.

Zur potentiometrischen Untersuchung der Zusammensetzung und Stabilität von Fluorokomplexen benötigt man Elektroden, die auf Fluoridionen reversibel ansprechen. Vor einigen Jahren entwickelten Frant und Ross [1] eine fluoridspezifische Membranelektrode, die es möglich macht, bei Temperaturen von -5 bis 100°C in einem pH-Bereich zwischen 1 und 8,5 Fluoridkonzentrationen bis zu 10^{-6}M zu bestimmen [2]. In einer früheren Untersuchung [3] wurde gezeigt, dass die mit der Fluorid-Membran-Elektrode (Orion research model 94-04) erzielbare Genauigkeit ausreicht, um die relativ schwachen Komplexe im System $\text{Mg}^{2+}-\text{F}^{-}-\text{H}_2\text{O}$ quantitativ zu erfassen.

Das System $\text{Cd}^{2+}-\text{F}^{-}-\text{H}_2\text{O}$ bildet ebenfalls nur schwache Fluorokomplexe. Über die vorherrschenden Spezies findet man einander widersprechende Angaben. So wurde in einer klassischen Arbeit [4] festgestellt, dass neben dem mononuklearen 1:1-Komplex auch ein dinuklearer Komplex Cd_2F^{3+} gebildet wird. Dies wäre eine interessante Analogie zu den Cd(II) -hydroxokomplexen, bei denen polynukleare Spezies $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$ und $\text{Cd}_4(\text{OH})_4^{4+}$ gefunden wurden [5]. Bond und O'Donnell [6] konnten bei $[\text{Cd}^{2+}] \leq 10^{-2}\text{M}$ und $I = 0,5\text{M}$ NaNO_3 nur den Monofluorokomplex nachweisen.

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir das System $\text{Cd}^{2+}-\text{F}^{-}-\text{H}_2\text{O}$ bei möglichst hohen Cd^{2+} -Konzentrationen. Dazu wurde die EMK der Kette



bei 25°C mit einem Digitalvoltmeter (IL 305 der Firma Instrumentation Laboratory) gemessen. Die Lösungen L bzw. S hatten folgende Zusammensetzung:

$$\text{L: } [\text{F}^{-}] = a\text{M}, [\text{NO}_3^{-}] = (3,00-a)\text{M}, [\text{Na}^{+}] = 3,00\text{M}$$

$$\text{S: } [\text{F}^{-}]_{\text{tot}} = \text{AM}, [\text{NO}_3^{-}] = (3,00-A)\text{M} \\ [\text{Cd}^{2+}]_{\text{tot}} = \text{BM}, [\text{Na}^{+}] = (3,00-2\text{B})\text{M}$$

Die praktisch konstante Nitrat-Konzentration gewährleistet eine angenäherte Konstanz der Aktivitätskoeffizienten, und die Nernstsche Gleichung für Kette (A) erhält die einfache Form (mV, 25°C):

$$E = E_0 - 59,16 \log [\text{F}^{-}] + E_j. \quad (1)$$

In einer ersten Versuchsreihe wurden Lösungen L untersucht. Die Potentiale stellten sich rasch ein, und nach 15 Minuten wurde ein konstanter E_0 -Wert beobachtet. Der berechnete E_0 -Wert war im untersuchten Bereich ($10^{-1}\text{M} < a < 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) von der F^{-} -Konzentration unabhängig. Daraus schliessen wir, dass das Diffusionspotential E_j zwischen L und der Salzbrücke vernachlässigbar ist. In der zweiten Versuchsreihe wurden Lösungen S gemessen; mit bekanntem E_0 lässt sich aus den gemessenen E -Werten die Konzentration a der freien F^{-} -Ionen ermitteln.

Aus den experimentellen Parametern (A , a und B) erhält man die Bildungsgrösse Z .

$$Z = \frac{A - a}{B} = \frac{\sum \sum q [\text{Cd}_p \text{F}_q]^{(2p-q)+}}{[\text{Cd}^{2+}] + \sum \sum p [\text{Cd}_p \text{F}_q]^{(2p-q)+}} \quad (2)$$

Wegen der schwachen Komplexbildung ist der Messbereich mit $Z \leq 4 \cdot 10^{-2}$ beschränkt. In Abb. 1 ist Z als Funktion von $\log [\text{F}^{-}]$ dargestellt. Wie man sieht, ist Z unabhängig von B , dies beweist die Abwesenheit von polynuklearen Cd(II) -Fluoro-Komplexen. Sämtliche experimentellen Daten sind innerhalb der Fehlergrenzen

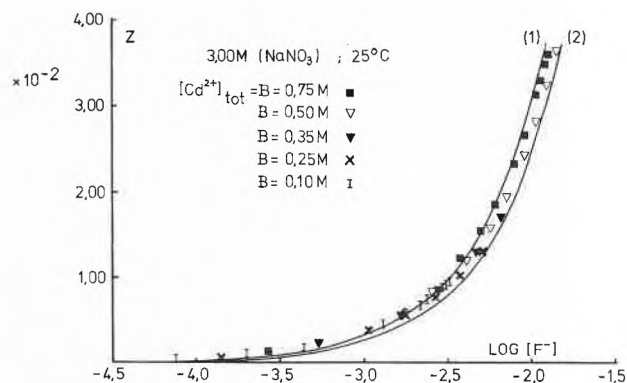


Abb. 1: Z , mittlere Anzahl von Fluorid-Liganden, gebunden an Cd^{2+} als Zentralion, in Abhängigkeit von $\log [\text{F}^{-}]$. Kurve (1) wurde mit $\log K_1 = \log [\text{CdF}^{+}] [\text{Cd}^{2+}]^{-1} [\text{F}^{-}]^{-1} = 0,49$ und Kurve (2) mit $\log K_1 = 0,43$ berechnet

* Eingegangen am 28. November 1975

** Prof. H. Gamsjäger, Institut für physikalische Chemie, Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben

zen konsistent mit der Annahme, dass nur der 1:1-Komplex, CdF^+ , gebildet wird. Gl. (2) vereinfacht sich dann zu

$$Z = \frac{[\text{CdF}^+]}{[\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdF}^+]} = \frac{K_1 [\text{F}^-]}{1 + K_1 [\text{F}^-]}, \quad (3)$$

wo

$$K_1 = [\text{CdF}^+] [\text{Cd}^{2+}]^{-1} [\text{F}^-]^{-1}.$$

Zur Ermittlung der Stabilitätskonstante K_1 wurde die Modellfunktion $a \cdot (1 + a)^{-1}$ gegen $\log a = \log K_1 [\text{F}^-]$ aufgetragen und mit den gemessenen Werten Z , $\log [\text{F}^-]$ zur Deckung gebracht [7]. Zusätzlich wurde eine Regressionsanalyse durchgeführt.

Man erhält

$$\begin{aligned} \log K_1 &= [\text{CdF}^+] [\text{Cd}^{2+}]^{-1} [\text{F}^-]^{-1} \\ &= 0,46 \pm 0,03 \quad [25^\circ\text{C}, 3 \text{ M (Na)NO}_3]. \end{aligned}$$

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für die finanzielle Unterstützung gedankt (Projekt Nr. 2.770.72).

Literaturverzeichnis

- 1 M.S. Frant und J.W. Ross: *Science* 154 (1966) 1553.
- 2 J.J. Lingane: *Anal. Chem.* 39 (1967) 881.
- 3 H. Gamsjäger, P. Schindler und B. Kleinert: *Chimia* 23 (1969) 229.
- 4 I. Leden: *Svensk Kem. Tid.* 58 (1946) 129;
L.G. Sillén, P.W. Lange und C.O. Gabrielson: *Problems in Physical Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952, S. 184 und 340.
- 5 C.F. Baes jr. und R.E. Mesmer: *The Hydrolysis of Cations*, ORNL-NSF-EATC-3, Part III, 1974, S. 29–35.
- 6 A.M. Bond und T.A. O'Donnell: *J. Electroanal. Chem.* 26 (1970), 137.
- 7 L.G. Sillén: *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 186.

Bestimmung von Polypeptiden und Aminosäuren durch Omegaphorese *, **

E. Schumacher *** und P. Ryser

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

Summary

Omegaphoresis is an electrophoretic method based on Kohlrausch's ω -function. Detection and estimation of aminoacids and polypeptides in mixtures at the nano- to picomol-level is described. Duration of analysis is less than 5 min.

Vor Jahren zeigte der eine von uns theoretisch [1] und experimentell mit T. Studer [2], dass Kohlrauschs beharrliche Funktion ω [3] in einem System von $n+2$ verschiedenen Protolyten (und anderen «schwachen» Elektrolyten) im elektrischen Feld zur Ausbildung von $n+1$ gleich schnell und gleichsinnig wandernden Phasengrenzen mit dazwischen liegenden getrennten Zonen von n Probenkomponenten führt (Omegaphorese). Die Länge jeder Zone ist der Molmenge je einer Komponente proportional, und die Reihenfolge der Zonen wird durch qualitative Merkmale der Komponenten (pK^H -Wert, Beweglichkeit) bestimmt. Unsere Experimente auf Papierstreifen mit chemischer Detektion ergaben eine gute Reproduzierbarkeit der quantitativen ($\pm 3\%$) und qualitativen Analyse von Säure- und Basengemischen von bis zu 10 Komponenten im Nano- bis Picomolbereich bei Trennzeiten von wenigen Minuten. Dasselbe Prinzip wurde unabhängig von B.P. Konstantinov und O.V. Oshurkova [4] verwendet, u.a. für die Analyse von Kationen als Chlorokomplexe. Hierbei diente eine Kapillare als Trennsystem und der

Brechungsindex zur Detektion der Zonen. Schliesslich machten später A.J.P. Martin [5], F.M. Everaerts [6] und viele andere [7] diese Methode unter dem Namen Isotachophorese bekannt. Neben den von [4] vorgeschlagenen Zonnennachweisen wurde noch die UV-Absorptionszelle eingeführt. F.M. Everaerts und Nachfolger benützten Puffersysteme als Verdrängungs- und Leitelektrolyte, während unsere Anordnung pufferfrei arbeitete, womit höhere elektrische Felder, kürzere Trennzeiten, schärfere Phasengrenzen und ein besseres Auflösungsvermögen verwirklicht werden können. Die inzwischen erfolgte Entwicklung von Komponenten für die Flüssig-flüssig-Chromatographie legte es nahe, die früheren Versuche in neuer apparativer Form wiederaufzunehmen. Dazu kam als weitere Motivation die Einsicht, dass eine rasche, quantitative Spurenanalyse von Anionen und Kationen in komplexen Gemischen durch die geläufigen Analysemethoden nicht abgedeckt wird. Schliesslich vermag das pK^H - (oder pK^L -) Auflösungsvermögen der Methode von der Ordnung $\Delta pK^H = 10^{-3}$ neue wissenschaftliche Fragestellungen zu beantworten.

Abb. 1 zeigt das Schema der Apparatur. Die Legende benennt die Bestandteile. Zwischen dem neuartigen Scheibenhahn ES und dem Detektor De befindet sich eine 15 cm lange gekühlte Teflonkapillare. Mit den Quetschpumpen P wird die Apparatur mit Elektrodenlösungen gespült. Bei S wird die Probe eingespritzt. Die Motorspritze M ermöglicht, das Trennmuster dem Detektor schneller zuzuführen oder zur Verlängerung der Trennzeit einen Gegenstrom zu erzeugen. De ist ein Elektrodenpaar, Abstand 10 bis 30 μm , an dem der Spannungsabfall hochohmig abgegriffen wird. Die Verwendung einer füllkörper- und quer-

* Eingegangen am 28. November 1975

** Aus der geplanten Dissertation von P. Ryser

*** Prof. E. Schumacher, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

konvektionsfreien Lösung erlaubt, den Trennvorgang in den wesentlichen Aspekten quantitativ zu beschreiben. Die eingehenden Parameter sind (bei $c_{\text{tot}} < 10^{-3} \text{ M}$) lineare Funktionen der Zonenkonzentrationen. Die Trennbedingungen können zum voraus ohne mühsame empirische Optimierung bestimmt werden [8].

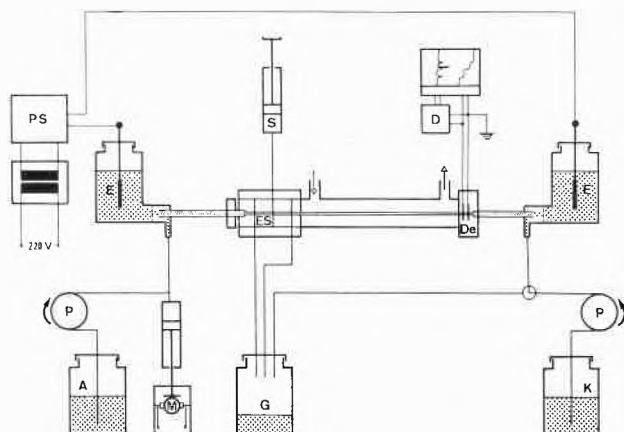


Abb. 1: Schema der Omegaphorese-Apparatur: PS Netzteil stromstabilisiert; E Elektroden; ES Einlasssystem; S Probenspritze; A, K, G Gefäße für Lösungsvorräte und Spüllösungen; De Detektor; M Motorspritze; P Quetschpumpe; D Differenziator. Zwischen ES und De 15 cm lange Teflonkapillare in Liebigkühler

Im folgenden beschreiben wir die Lösung einer Aufgabe [9], die sich bei der Kontrolle von Peptidsyntheseschritten stellt: In möglichst kurzer Zeit soll die quantitative Bestimmung eines Polypeptids neben Vorstufen und Aminosäuren ausgeführt werden, wobei der Substanzbedarf ~ 10 bis $20 \mu\text{g}$ nicht übersteigen darf. Basische (und neutrale) Peptide werden als Kationen bestimmt: Die Läufer Elektrolytlösung hat ein $\text{pH} < \text{pI}_{\text{max}}$ des Gemischs (pI = Isoelektrischer pH -Wert), vom Anoden- zum Kathodenraum steigt das pH . Saure (und neutrale) Peptide analysiert man als Anionen: vom Kathoden- (Verdränger) zum Anodenraum (Läufer $\text{pH} > \text{pI}_{\text{max}}$) sinkt das pH .

Wir hatten ein Peptid A ($M \sim 1900$, 6 bas. AS), ein Peptid B ($M \sim 3300$, 8 bas. AS), allfällige Verunreinigungen, arg und his nebeneinander zu bestimmen. Der Läufer Elektrolyt ist eine $0,0025\text{-M-K-acetat}$ ($\text{pH} 8$), der Verdrängerelektrolyt eine $0,05\text{-M-Hala}^\circ\text{-Cl}^\circ$ -Lösung ($\text{pH} 1,82$).

Abb. 2 zeigt vier Analysen. Die Legende beschreibt die Pherogramme. Die beiden Polypeptide erscheinen bei 2b als Zonen (2,3) (A) und (3,4) (B) vor arg (4,5) und his (5,6). Der auch in 2c sichtbare Doppel-Peak (1,2) des differenzierten Signals erweist sich als Verunreinigung von $0,006 \mu\text{g Na}^+$ im Gemisch von insgesamt $12 \mu\text{g}$ Peptiden. Die im Original besser erkenntliche Schulterhöhe und der Vergleich von 2c/2d mit Wiederholung der Analyse (ohne arg und his), jedoch unter Zugabe von $0,05 \mu\text{g Na}^+$ bei 2d belegen diesen Befund (Elimination des Doppel-Peaks). Zonen (2,3) in 2c/2d zeigen ein durch Hydrolyse entstandenes kleineres Peptid, das noch stärker basisch als A, B ist.

Die Analysendauer beträgt 3 bis 5 min. Zonenlängen sind auf ± 1 bis 3% reproduzierbar; die Signalstärke

und das S/N-Verhältnis erlauben noch 100 mal kleinere Probenmengen zu analysieren.

Eine analoge Bestimmung saurer (und neutraler) Peptide erfolgt mit Cl^- als Läufer (NH_4Cl $\text{pH} \sim 7$) und $\text{K}^+\text{leu}^\circ$ als Verdränger (z. B. asp, glu, cyt-SS-cyt).

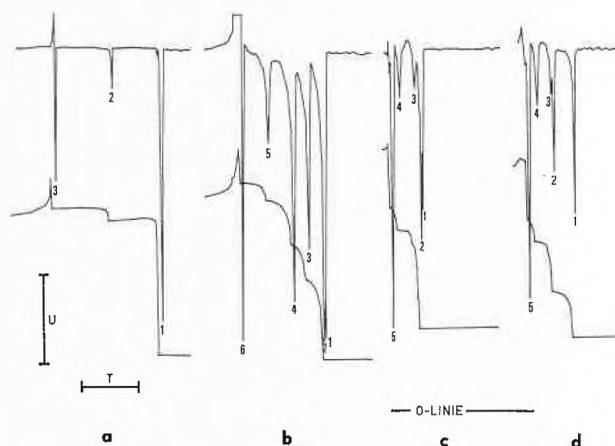


Abb. 2: Vier Pherogramme (mit Digitizer ab Originalkurven auf Schreiber übertragen); untere Kurven: direkte Aufzeichnung der Detektorspannung als Funktion der Zeit; obere Kurve: elektronisch differenziertes Signal. Läufer Elektrolyt (Anode) rechts, Verdränger links. Dauer vor Beginn der Trennsignale: etwa 2 min. Probenmenge $5 \mu\text{l}$. Verschiebungsgeschwindigkeit (mit M, Abb. 1) $0,5 \text{ cm/min}$. Signaleichmarke: $U = 1 \text{ Volt}$

- $0,003 \text{ M arg}$ (1,2), $0,00303 \text{ M his}$ (2,3); Strom: $125 \mu\text{A}$; $T = 1 \text{ min}$
- $0,0004 \text{ M Peptid A}$ ($M \sim 1900$) (2,3), $0,0005 \text{ M Peptid B}$ ($M \sim 3300$) (3,4), $0,00071 \text{ M arg}$ (4,5), $0,000735 \text{ M his}$ (5,6); Strom $140 \mu\text{A}$; $T = 30 \text{ sec}$
- $0,0004 \text{ M Peptid A}$ (3,4), $0,0002 \text{ M Peptid B}$ (4,5); Hydrolyseprodukt (nicht identifiziert) (2,3); (1,2) entspricht 6 ng Na^+ ; Strom $160 \mu\text{A}$; $T = 30 \text{ sec}$
- $0,0004 \text{ M Peptid A}$ (3,4); $0,0002 \text{ M Peptid B}$ (4,5); $0,0005 \text{ M NaCl}$ (1,2); (2,3) Hydrolyseprodukt; Strom $150 \mu\text{A}$; $T = 30 \text{ sec}$

Im Sinne früherer Überlegungen [1] stellt das omega-phoretische Muster von $n+1$ Phasengrenzen ein optimales Trennsystem für die Ionenfokussierung von einander ähnlichen Ionen dar [10]. Jede Zonengrenze enthält einen einstellbaren wandernden pH - oder pL -«Sprung», der selbstschärfend ist und an dem sich bei genügend feiner Abstufung höchstens ein Teilchen mit Hilfe einer Komplexbildungsreaktion fokussieren lässt.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von CIBA-GEIGY AG unterstützt. Herrn E. Jutzi danken wir für apparative Ideen, ihm und M. Gyax, P. Gosteli und K. Schindler für den Aufbau der Apparaturen.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- E. Schumacher: Theory of Focusing Electrophoresis, UCRL-70624 (1963) 208.
- E. Schumacher und T. Studer: Helv. Chim. Acta 47 (1964) 957; Chimia 18 (1964) 188.
- F. Kohlrausch: Ann. Physik 62 (1897) 209; diese Funktion wird später in der elektrochemischen Literatur mit ω bezeichnet, z. B. V. P. Dole: J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 1119.

- 4 B. P. Konstantinov und O. V. Oshurkova: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 148 (1963) 1110; thermometrische Detektion: Zh. Tek. Fiziki 37 (1967) 1745.
- 5 H. Martin: Proc. Roy. Soc. London A316 (1970) 493; Anal. Chim. Acta 38 (1967) 233 (keine Hinweise auf Vorpublikationen [2], [4] derselben Methode).
- 6 z. B. F. M. Everaerts: Displacement Electrophoresis in Narrow Tubes, Diss. Eindhoven, 1968. Diese Arbeit zeichnet sich dadurch aus, dass die frühere Literatur, z. B. [2], [4], nicht zitiert wird.
- 7 u. a. P. Boček, M. Deml und J. Janak: J. Chromatogr. 106 (1975) 283, und viele weitere Arbeiten anderer Autoren, vor allem im J. Chromatogr. 1968 ff.
- 8 Wir kommen a. a. O. auf diesen bemerkenswerten Unterschied zurück, der einen wesentlichen Vorteil gegenüber allen chromatographischen Methoden mit heterogenen Austauschgleichgewichten darstellt.
- 9 Andere untersuchte Systeme sind bereits kurz beschrieben worden: P. Ryser: Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie, 5. September 1975 in Bulle, vgl. Mitt. Lebensmittelchemie, im Druck.
- 10 Siehe [1], ferner Diss. T. Studer: Universität Zürich, 1965.

The Role of Surface Hydroxyl Groups in the Surface Chemistry of Metal Oxides *

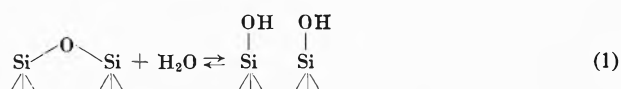
P. W. Schindler **, E. Wälti and B. Fürst

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

Summary

Hydroxylated oxides are polyelectrolytes whose properties are determined by the characteristics of the surface hydroxyl groups. Recent investigations on hydration numbers, protolytic behaviour and ligand properties of surface hydroxyl groups are summarized.

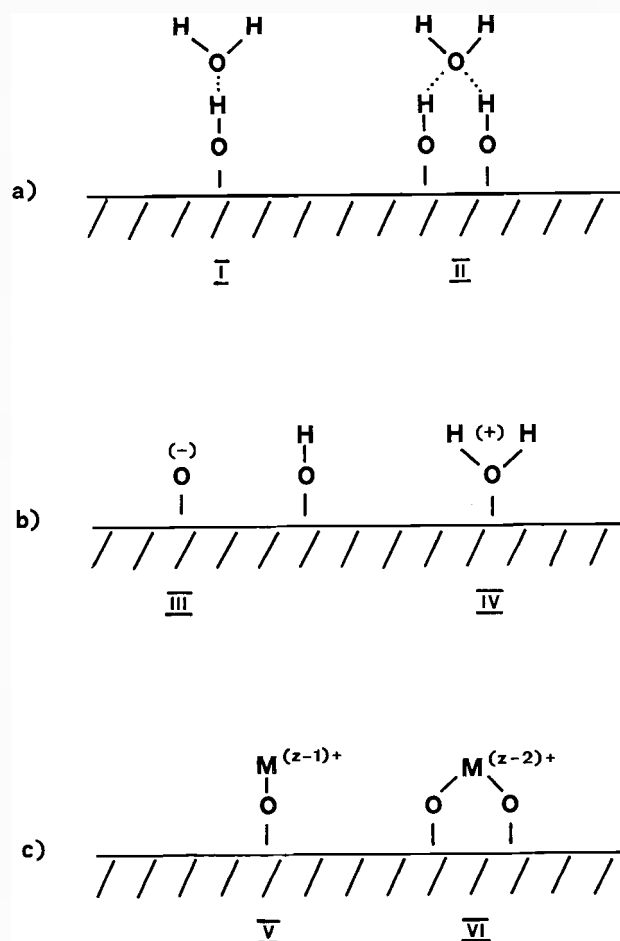
Oxide surfaces that are exposed to aqueous environments or humid air are generally covered with hydroxyl groups. Surface hydroxyl groups originate from chemical reactions between chemisorbed water and the oxide surfaces. In the case of silica this reaction is simply the hydrolysis of surface siloxane bridges as indicated by the scheme:



The hydroxylation of oxide surfaces is reversible. Outgassing at elevated temperature reduces the surface concentration of hydroxyl groups. Eq. (1) shows the formation of "free" hydroxyl groups. IR spectra indicate, however, the possibility of hydrogen coupling between favourably oriented groups [1]. Moreover, the formation of geminal groups attached to one silicon atom has been suggested [2]. In the case of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ five different types of hydroxyl groups were observed [3]. The observed differences in the frequencies of the valence vibrations are attributed to differences in the numbers of adjacent oxygen ions [4]. There is ample evidence that specific adsorption of molecules such as NH_3 , amines, aliphatic and aromatic hydrocarbons is determined by surface hydroxyl groups [5].

The present article summarizes some recent work which shows that surface hydroxyl groups are equally responsible for the physisorption of water and the adsorption

of hydrogen (hydroxide) ions and metal ions from aqueous solution at oxide water interfaces. The pertinent surface species are shown in the Figure.



Reactivity of surface hydroxyl groups. a) Hydration. b) Protolytic behaviour. c) Ligand properties

* Received: December 5, 1975

** Prof. P. W. Schindler, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

1. The hydration of surface hydroxyl groups

The physisorption of water on hydroxylated oxide surfaces is equivalent to a hydration of surface hydroxyl groups. The first monolayer of physisorbed water thus forms the inner hydration sphere whereas the subsequent layers are attributed to the outer sphere. Hydration numbers are available from stoichiometric and thermodynamic informations related to the formation of the first monolayer. Recent figures derived from a study on the adsorption of water vapour on hydroxylated nonporous ZrO_2 (Baddeleyite) [6] are summarized in Table 1.

Table 1: Adsorption of water vapour on ZrO_2

Chemisorbed water:	0.249 cm ³ /g (STP)
First (statistical) monolayer:	0.515 cm ³ /g (STP)
Isosteric heat of adsorption:	25 kJ/mole (25°)
(Heat of liquefaction of water:	44.01 kJ/mole [25°])

Eq. (1) shows that chemisorption of one molecule of H_2O results in the formation of two hydroxyl groups. Hence the stoichiometric observations suggest hydration number 1. The arrangement (I) is further supported by an unusually low value for the isosteric heat of adsorption which suggests that each H_2O molecule exhibits but one hydrogen bond. Hydration number 1 is also observed for hydroxyl groups on ZnO [7] and $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8] whereas hydration number 0.5 (II) was found on TiO_2 (Rutile) [9], $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [10] and ThO_2 [11]. So far it is not known whether the preference for a given hydration number is an inherent property of the particular hydroxyl groups or a consequence of their density and geometric arrangement on the particular surface.

2. The protolytic behaviour of surface hydroxyl groups

Oxide surfaces adsorb H^+ and OH^- ions what in turn leads to positive or negative surface charges. This behaviour is a consequence of the ampholytic properties of the surface hydroxyl groups. Adsorption of OH^- leads to deprotonated groups (III), adsorption of H^+ to protonated groups (IV). Applying the law of mass action two acidity constants may be defined:

$$K_{a1}^s = \frac{\{R-OH\} [H^+]}{\{R-OH_2^+\}};$$

$$K_{a2}^s = \frac{\{R-O^-\} [H^+]}{\{R-OH\}}$$

[] : Moles/dm³ of the aqueous phase

{ } : Moles/kg of the solid oxide

These constants exhibit a charge dependence that shows a striking similarity to the well known examples in the field of natural and synthetic organic polyelectrolytes. Extrapolating K_a values to zero charge conditions leads to the intrinsic microscopic acidity constants of the surface hydroxyl groups $K_{a1}^{s(int)}$ and $K_{a2}^{s(int)}$ (Table 2).

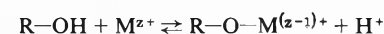
Table 2: Intrinsic microscopic acidity constants of surface hydroxyl groups (25°C)

Reactive group	Solid phase	Electrolyte solution	$pK_{a1}^{s(int)}$	$pK_{a2}^{s(int)}$	Ref.
Si-OH	Silicagel	0.1 M NaClO_4	(-3)	6.8	[11]
	Silicagel	1.0 M NaClO_4	(-3)	6.71	[12]
Ti-OH	Anatase	3.0 M NaClO_4	4.98	7.80	[13]
	Rutile	1.0 M NaClO_4	4.46	7.75	[14]
Th-OH	ThO_2	1.0 M NaClO_4	5.15	7.90	[6]
Al-OH	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.1 M NaNO_3	6.51	8.43	[15]
	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	3.0 M NaClO_4	6.9	9.5	[12]

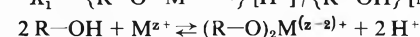
The data suggest a correlation between the protolytic behaviour of metal ions in homogeneous medium and the surface properties of the corresponding oxides. The acidity of the metal ions increases in the order $\text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Si}^{4+}$. The same order is observed for the acidity of the surface hydroxyl groups.

3. Ligand properties of surface hydroxyl groups

From Table 2 it is further seen that deprotonated surface hydroxyl groups are Brönsted-bases of considerable strength. They may therefore behave as Lewis-bases in reactions with metal ions. Recent work [16,17,18] has actually proved that adsorption of metal ions from aqueous solution at oxide-water interfaces is based on the formation of surface complexes (V, VI):



$$*K_1^s = \frac{\{R-O-M^{(z-1)+}\} [H^+]}{\{R-OH\} [M^{z+}]}$$



$$*\beta_2^s = \frac{\{R-O\}_2M^{(z-2)+} [H^+]^2}{\{R-OH\}^2 [M^{z+}]}$$

The so far obtained values of $*K_1^s$ and $*\beta_2^s$ (Table 3) are but little dependent on the surface charge.

Table 3: Selected stability constants of surface complexes (25°C)

Solid phase	M^{z+}	Electrolyte solution	$\log *K_1^s$	$\log *\beta_2^s$	Ref.
$\text{SiO}_{2(am)}$	Fe^{3+}	3.0 M NaClO_4	-1.77	-4.22	[17]
	Cu^{2+}	1.0 M NaClO_4	-5.52	-11.19	[17]
	Cd^{2+}	1.0 M NaClO_4	-6.09	-14.20	[17]
	Pb^{2+}	1.0 M NaClO_4	-5.09	-10.68	[17]
TiO_2 (Rutile)	Cu^{2+}	1.0 M NaClO_4	-1.52	-4.96	[14]
	Cd^{2+}	1.0 M NaClO_4	-3.17	-10.48	[14]
	Pb^{2+}	1.0 M NaClO_4	-0.15	-1.96	[14]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pb^{2+}	0.1 M NaClO_4	-2.2	-8.1	[18]

There is no obvious correlation between Lewis- and Brönsted-basicity of deprotonated hydroxyl groups. With $\text{SiO}_{2(am)}$ there is, however, for various metal ions an excellent correlation between the stability constants of hydroxo complexes and surface complexes [17].

4. "So what?"

So far this article is concerned with some aspects of—as it seems to be—a rather narrow field of limited relevance. We would therefore like to present to our readers three arguments that demonstrate that the surface chemistry of metal oxides is closely related with some fields of general importance:

- The overwhelming part of the crust of our planet consists of simple or complex solid oxides. It is the surface of these oxides that is exposed to the atmosphere and the hydrosphere. Geochemical interactions such as weathering, soil formation and sedimentation are governed by the surface chemistry of these metal oxides. Surface reactions make an important contribution to hydrogeochemical transport processes. The concentrations of trace elements in aquatic systems are preponderantly controlled by adsorption-desorption equilibria [19].
- Metal oxides are powerful catalysts in many processes of technological importance. The catalytic activity is a consequence of an enhanced reactivity of adsorbed species. We presume that a systematic study of adsorbed species and the nature of adsorbent-adsorbate interaction may contribute to a deeper understanding of the fascinating field of heterogeneous catalysis.
- Hydroxylated metal oxides are polyelectrolytes. They differ from the more familiar organic polyelectrolytes inasmuch as they have but one kind of functional groups and that they do not suffer from conformational changes. They thus permit model studies of phenomena such as hydration, effects of charge and potentials, binding of cations and anions that might be of some interest for those working in the field of

biopolymers. It is this latter aspect that relates our present activities to the scientific work of Professor Hans Nitschmann.

Acknowledgement

The work was financially supported by the Swiss National Foundation (Project Nr. 2.0460.73).

Literature

- 1 A. V. Kiselev and V. I. Lysin: *Kolloidn. Zh.* 21 (1959) 581.
- 2 J. B. Peri: *J. Physic. Chem.* 70 (1966) 2937.
- 3 J. B. Peri: *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 211.
- 4 J. B. Peri: *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 220.
- 5 A. V. Kiselev and V. I. Lysin: *Infrared Spectra of Surface Compounds*, Keter Publishing House Ltd., Jerusalem 1975.
- 6 E. Wälti: *Untersuchungen über die Grenzfläche Oxid-Wasser*, Dissertation, Bern 1974.
- 7 M. Nagao: *J. Physic. Chem.* 75 (1971) 3822.
- 8 H. P. Boehm and R. Sappok: *Disc. Faraday Soc.* 52 (1971) 257.
- 9 E. McCafferty and A. C. Zettlemoyer: *Disc. Faraday Soc.* 52 (1971) 239.
- 10 C. M. Hollabaugh and J. J. Chessick: *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2597; T. Morimoto, M. Nagao and F. Tokuda: *ibid.* 73 (1965) 243.
- 11 P. Schindler and H. R. Kamber: *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1781.
- 12 P. Schindler et al.: unpublished results.
- 13 P. Schindler and H. Gamsjäger: *Kolloid-Z.* 250 (1972) 759.
- 14 B. Fürst: unpublished results.
- 15 W. Stumm, C. P. Huang and S. R. Jenkins: *Croat. Chim. Acta* 42 (1970) 223.
- 16 C. P. Huang and W. Stumm: *J. Coll. Interface Sci.* 43 (1973) 409.
- 17 P. Schindler, B. Fürst, R. Dick and P. Wolf: *J. Coll. Interface Sci.* (in press).
- 18 H. Hohl and W. Stumm: *J. Coll. Interface Sci.* (in press).
- 19 P. Schindler: *Great Lakes J.* (in press).

Redaktionelle Bemerkung

Der erweiterte wissenschaftliche Teil dieses Heftes enthält ausschliesslich Herrn Professor Hans Nitschmann gewidmete Arbeiten. Die Redaktionskommission ad hoc dankt den folgenden Donatoren für ihre grosszügigen finanziellen Beiträge: Schweizerischer Chemiker-Verband; Blutspendedienst des Schweizerischen Roten Kreuzes, Bern; Emserwerke AG, Domat-Ems; Galactina AG, Belp; Haco AG, Gümmligen; Nestlé Alimentana S.A., Vevey, und Firma Wander AG, Bern.

Vortragsreferate

Berner Chemische Gesellschaft

30. September 1975

R. Timpl (Max-Planck-Institut für Biochemie, D-8033 Martinsried/München, BRD)

Struktur und Immunologie von Prokollagen

Kollagen besteht aus drei Polypeptidketten (α -Ketten, Molekulargewicht 95000), die zu einer tripelhelikalen Struktur verdreht sind. Es wird von den Bindegewebszellen in Form des Vorläufers Prokollagen synthetisiert. Prokollagen besitzt zusätzliche Peptidsequenzen, die an beiden Enden der α -Ketten lokalisiert sind. Die drei Ketten des Prokollagens sind ausserdem im carboxyterminalen Bereich durch Disulfidbindungen vernetzt. Die für Prokollagen charakteristischen Strukturen sind vermutlich für die Regulation der Tripelhelixbildung und Fibrillenbildung notwendig. Sie werden vor oder nach Ablagerung der Moleküle im extrazellulären Raum durch spezifische Prokollagenpeptidasen abgespalten.

Aus Organ- oder Zellkulturen lassen sich allgemein nur geringe Mengen an Prokollagen gewinnen. Bei der rezessiv vererbten Erkrankung Dermatosparaxis kommt es jedoch zu einer Akkumulation von Prokollagen im Gewebe. Durch Extraktion von dermatosparaktischer Schaffhaut wird ein Prokollagen (Typ I) erhalten, das noch die aminoterminalen, nicht aber die carboxyterminalen Prokollagenstrukturen besitzt. Es besteht aus zwei $\alpha 1(I)$ - und einer $\alpha 2$ -Kette, die chromatographisch separiert und gereinigt werden können. Die aminoterminalen Region der $\alpha 1(I)$ -Kette lässt sich nach Bromcianspaltung als ein einzelnes Fragment isolieren. Dieses Peptid hat ein Molekulargewicht von 17000 und besteht aus drei, strukturell distinkten Regionen. Am aminoterminalen Ende besitzt es eine globuläre Einheit (etwa 105 Aminosäuren), dessen Konformation durch fünf Disulfidbrücken stabilisiert ist. Die zentrale Region besteht aus einer kollagenähnlichen Sequenz (etwa 40 Aminosäuren), die durch bakterielle Kollagenase gespalten werden kann. Das carboxyterminale Ende besteht aus einem kurzen, nicht-helikalen Abschnitt und enthält die Sequenz Ala-Gln (D. Hörlein und P. P. Fietzek, Martinsried), die die Spaltstelle der Prokollagenpeptidase darstellt.

Die aminoterminalen Verlängerung der $\alpha 2$ -Kette hat ein Molekulargewicht von etwa 7000, enthält nur eine Disulfidbrücke und besteht hauptsächlich aus einer kollagenähnlichen Sequenz. Physikalische Untersuchungen (J. Engel und P. Bruckner, Basel) zeigen, dass die kollagenähnlichen Sequenzen eine tripelhelikale Konformation ausbilden können. Die hohe Schmelztemperatur dieser Helix ist durch die Häufigkeit der helixstabilisierenden Tripletsequenz Gly-Pro-Hyp bedingt. Es wird vermutet, dass diese Region bei der Initiation der helikalen Faltung des gesamten Kollagenmoleküls eine entscheidende Rolle spielt. Der globuläre Teil weist zum Teil β -Konformation auf und kann nur nach Reduktion der Disulfidbindungen denaturiert werden.

Aus fötaler Kalbshaut lässt sich ein weiteres Prokollagen (Typ III) isolieren, das aus drei $\alpha 1(III)$ -Ketten besteht. Dieses Prokollagen weist ebenfalls nur eine aminoterminalen Verlängerung auf. Nach Abbau mit Kollagenase wird ein charakteristisches aminoterminalen Fragment erhalten, das aus einem globulären und kollagenähnlichen Anteil besteht. Eine spezielle Faltung der globulären Region verhindert vermutlich die proteolytische Zerstörung der Kollagenregion. Die $\alpha 1(III)$ -Ketten sind im Gegensatz zu den Ketten des Typs I Prokollagen in ihrer aminoterminalen Region durch Disulfidbrücken quervernetzt. Immunologische und chemische Ergebnisse weisen darauf hin, dass die aminoterminalen Region in Prokollagen (Typ III) eine permanente strukturelle Funktion, z.B. in den Retikulinfibrillen, ausübt.

Prokollagen ist ein bedeutend stärkeres Immunogen als Kollagen. Die wichtigsten antigenen Determinanten sind in der globulären

Region der $\alpha 1(I)$ -Kette lokalisiert und werden durch Reduktion der Disulfidbindungen zerstört. Daneben gibt es noch eine schwächere Immunantwort gegen reduktionsstabile antigene Determinanten, die auf auseinandergefaltete Bereiche innerhalb der globulären Region hinweisen. Antikörper gegen Prokollagen können zur Untersuchung von Bindegewebe mittels Immunfluoreszenz (G. Wick, Innsbruck) und Elektronenmikroskopie (B. R. Olsen, Piscataway) eingesetzt werden. So konnte z.B. Prokollagen in den Kollagenfibrillen dermatosparaktischer Haut nachgewiesen werden und bedingt wahrscheinlich die dünne und irreguläre Form der Fibrillen. Prokollagen lässt sich auch in normalem Gewebe nachweisen. Es zeigt bei verschiedenen pathologischen Zuständen (Keloid, Psoriasis) eine Änderung im Verteilungsmuster.

Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit U. Becker, H. Nowack und H. Rohde durchgeführt und durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Projekt Ti 95/2, unterstützt.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

19. November 1975

D. Patterson (Department of Colour Chemistry der University of Leeds, Leeds LS2 9JT, England)

The particle size of pigments in printing inks and their flow properties

The purpose of pigments in printing inks is to apply coloured symbols to a substrate and by this means to obliterate the surface colour of the substrate to a desired extent. This very general statement includes the recent developments in printing inks, where inks are applied for decorative purposes to plastic and metal foils which are widely used in modern packaging methods. The requirements in the more traditional use of coloured printing inks for the high quality reproduction of illustrations in books, are in some respects more exacting, but the quality of the printing on many throw-away wrappings produced for the food industry, is often of a high order.

A consideration of the optics of pigment particles in an ink film shows that they act by a combination of the processes of absorption, reflection and scattering of visible light and do this most efficiently when their size range is from 0.05 to 0.5 μm . The problems of measuring particle size distributions in this range are many. It is below the size where sieves are available, beyond the resolving power of optical microscopes, sedimentation and elutriation methods are difficult because of the low density of organic pigments and the lower limit of the Coulter counter is around 0.5 μm . This leaves three available methods, permeability, centrifugation and electron microscopy.

The advantage of permeability methods is that the pigment powders do not have to be subjected to a dispersion process before the surface area can be measured. The surface areas so measured are not absolute values and the method is mainly useful for routine comparative and control purposes, where different batches of the same pigment are examined. Both centrifugal and electron microscope methods require that the pigment should be dispersed before measurement can be carried out. Small three-roll mills and automatic mullers which simulate the dispersion methods used in printing ink manufacture have been successfully used. The Joyce-Loebl disc centrifuge using a sampling probe is the best technique for carrying out a complete particle size analysis. When equipped with an optical densitometer, fairly rapid pass/fail comparative examinations can be made. The sizes obtained are equivalent spherical diameters and it is additionally necessary to examine directly the size and shape of the particles. This is best done with a relatively simple scanning

electron microscope such as the Cambridge Stereoscan 600 after the pigment particles have given a light sputtering with gold. Coatings below 200 Å are adequate and the operation of such microscopes does not require the high degree of skill usually associated with transmission electron microscopy. It is possible though tedious to carry out a complete particle size analysis from the photographs obtained from such an S.E.M. An increasing number of organic pigments are being found to exist in a number of crystallographic forms, and a check should be made using X-ray diffraction methods that this is not an additional cause of differing colouristic properties.

The other important property of a printing ink, controlled mainly by the particle size distribution of the pigments dispersed in it, is its rheology. The required flow properties of the ink are very specific to the printing process and the design of the individual printing in which it is used. Some inks are very fluid, others may contain up to 50% by weight of pigment particles. Newtonian viscosity relationships are rarely found. Plastic, pseudo-plastic and thixotropic behaviour are much more common. The problems are thus two-fold, first of relating the technological properties of the ink in the press to the physical concepts of rheological theory, and second to relate these concepts to the measured size, shape and concentration of the pigment in the ink medium. At the moment we are a long way from the solution of these problems and much research is needed.

Summarized by the author

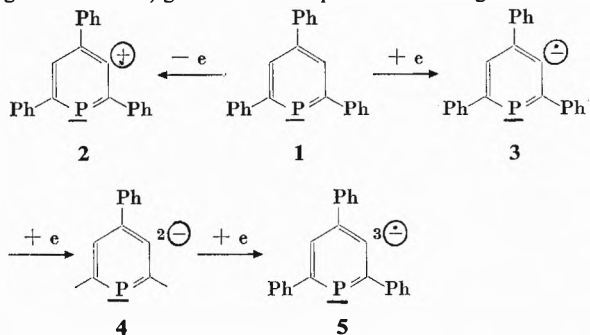
Basler Chemische Gesellschaft

11. Dezember 1975

Prof. Dr. K. Dimroth (Philipps-Universität, Fachbereich Chemie, Lahnberge, D-355 Marburg/Lahn, BRD)

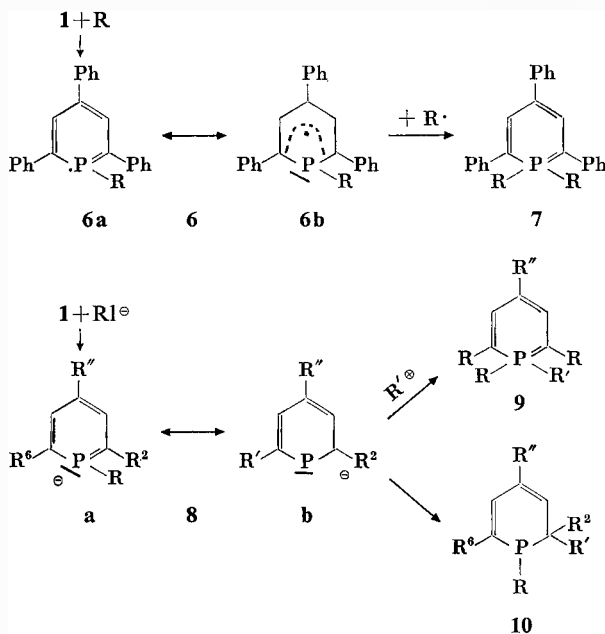
Zur Chemie der Phosphorine

Nach einer Einführung über die erste Synthese 2,4,6-substituierter λ^3 -Phosphorine **1** durch G. Märkl 1966 [1] aus 2,4,6-substituierten Pyryliumsalzen und des im Kern nicht substituierten λ^3 -Phosphorins durch A. Ashe 1971 werden deren physikalischen und chemischen Eigenschaften kurz besprochen. Es wird gezeigt, dass sich λ^3 -Phosphorine **1** grundlegend anders als die ihnen isologen Pyridine verhalten. Alle bisher bekannten Reaktionen, auch die 1,4-Addition mit elektronenarmen Alkinen oder Singulett-Sauerstoff, greifen am Phosphor an. Im Gegensatz zu den

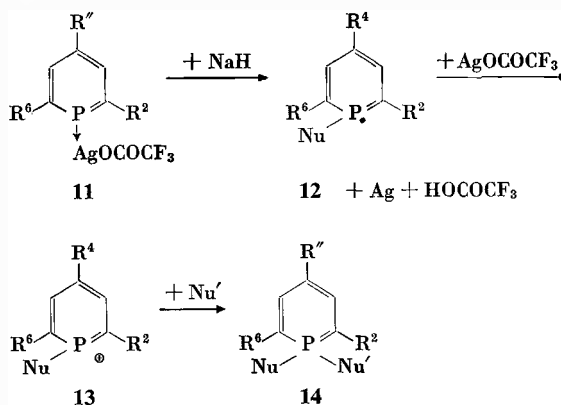


Pyridin-Derivaten werden λ^3 -Phosphorine weder durch starke Säuren protoniert noch durch starke Alkylierungsmittel alkyliert. Sie verhalten sich im Gegensatz zu den Pyridinen wie elektronenreiche 6 π -Sechsringheterozyklen. Mit Oxidationsmitteln werden sie leicht zu Radikalkationen **2**, mit Reduktionsmitteln in drei deutlich verschiedenen Stufen zu Radikalanionen **3**, Dianionen **4** und Radikaltrianionen **5** reduziert. Radikale addieren sich an den Phosphor zu λ^4 -Phosphorin-Radikalen **6a**, die man auch als R-P-Cyclohexadienylradikale **6b** auffassen kann [2] und die mit einem Überschuss an R- λ^5 -Phosphorine **7** liefern.

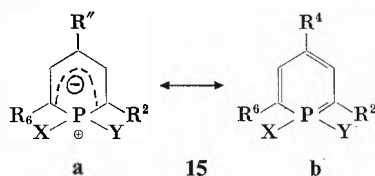
Carbanionen addieren sich zu ambidenten, tiefroten Anionen **8a, b**, die mit Alkylationen entweder am P-Atom zu λ^5 -Phosphorinen **9** oder zu R-P-2,4-Cyclohexadienyl-Derivaten **10** alkyliert werden können.



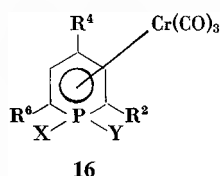
Eine besonders interessante Reaktion von λ^3 -Phosphorinen findet mit Übergangsmetallsalzen statt, mit denen sowohl σ - als auch π -Komplexe gebildet werden können [1]. Chemisch von grosser Bedeutung sind die Übergangsmetall- σ -komplexe mit Silber- bzw. Quecksilber-II-trifluoracetat **11** [3]. In diesen ist der Phosphor so positiviert, dass er jetzt auch mit Nukleophilen **12** reagiert. Durch Reduktion des Übergangsmetall- σ -komplexes entsteht dann ein P-substituiertes λ^4 -Phosphorin-Radikal **13**, das im Gegensatz zu den Pyridiniumkationen äusserst reaktionsfähig ist und sehr leicht ein zweites Nukleophil zu einem λ^5 -Phosphorin **14** addiert. In diesen heterosubstituierten λ^5 -Phosphorinen können die Nukleophile am P-Atom durch geeignete andere Nukleophile ausgetauscht werden, wobei eine mit 5 Resten gebundene Phosphorverbindung als Zwischenverbindung (oder Übergangszustand) angenommen werden muss:



Der Hauptteil des Referates befasst sich mit λ^5 -Phosphorinen **15**, bei denen Nu und Nu' entweder selbst Heteroatome wie F, Cl, Br sind oder über Heteroatome gebundene Reste OR, NR₂, SR u. a. bedeuten. Diesen Verbindungstyp kann man als Phosphoniumylid **15a** oder als einen neuen Sechsringheterozyklus mit 6 π -Delokalisierung unter Beteiligung von d-Elektronen des Phosphors **15b** auffassen. Es wird anhand einer Reihe von chemischen und physikalischen Daten gezeigt, dass die Struktur **15b**, besonders bei stark elektronegativen Substituenten X und Y, manche Reaktionen dieser neuen elektronenreichen Heterozyklen mit 6 π -Delokalisierung besser verstehen lässt als **15a**.



Auch theoretische Überlegungen, gestützt durch die Photoelektronenspektren einiger Derivate von **15**, sprechen für diese Mesomerie [4]. Als besonders interessante Verbindung wird ein Chromtricarbonyl- π -Komplex **16** erwähnt, dessen physikalischen Daten und Röntgenstruktur [5] dieses Konzept einer 6π -Delokalisierung unter d-Elektronen-Beteiligung des Phosphors als erstes Beispiel einer Erweiterung der Hückel-Regel auch auf ein Element der 2. Periode stützen:



Zusammenfassend zeigt sich, dass die Phosphorine, von denen bisher allein 14 Typen mit verschiedenen Wertigkeitsstufen des Phosphors bekannt sind, in ihrer Chemie wesentlich variabler als die Pyridine sind, was sowohl mit der geringeren Elektro-negativität des P- gegenüber dem N-Atom als auch durch die tiefliegenden d-Orbitale des Phosphors verständlich wird.

Literaturverzeichnis

- 1 Zusammenfassungen:
 - a) K. Dimroth: Fortschritte Chemischer Forschung (Topics in Current Chemistry), Band 38 (1973);
 - b) K. Dimroth: Chemie in Labor und Betrieb 26 (1975) 235, 271.
- 2 D. Griller, K. Dimroth, T. M. Fyles und K. U. Ingold: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 5526.

- 3 H. Kanter und K. Dimroth: Tetrahedron Letters 1975, 541.
- 4 A. Schweig, W. Schäfer, K. Dimroth und H. Kanter: J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- 5 M. Lückhoff und K. Dimroth: unveröffentlicht.

Autoreferat

Förster Memorial Lecture

Sir George Porter, F.R.S. (The Royal Institution, 21, Albemarle Street, London, W1X 4BS, England)

Reflections on the Work of Theodor Förster

Theodor Förster contributed perhaps more than any other single person to the rapid development of the science of the excited state of organic molecules which has taken place over the last thirty years.

He will be remembered most for three developments which were particularly his own:

- (a) Proton transfer reactions and acidity constants in electronically excited states.
- (b) Excimers; complexes formed between an electronically excited molecule and one in the ground state even when ground state dimers are unstable.
- (c) Electronic energy transfer between organic molecules by the process of dipole-dipole inductive resonance («Förster type») transfer.

As an example of how the work of Förster is indispensable to a modern discussion of any photophysical or photochemical process, one example was discussed in some detail. This was one which interested Förster himself and was a stimulus to much of his work; the processes of energy transfer in the green leaf by which the light energy is harvested and transferred to the chemical trap. Attempts to reproduce this process in vitro run into the difficulty of concentration quenching and the various mechanisms of this type of quenching in vitro were enumerated. It was shown that concentration quenching in chlorophyll in polar solvents probably involves Förster type transfers by random walk and trapping at a pair of chlorophyll molecules in the random statistical distribution which are fortuitously close together (within 10 Å). The implications of this to light harvesting in the chloroplast were also mentioned. Summarized by the author



MEMMERT
HEINICKE
WENKING
CATALIN
HARTNER
KREMP

Brutschränke
Wärmeschränke
Laborglaswaschmaschinen
Potentiostaten
Gittermodelle
Laborwaagen
Mikroskope

Armin Lüdi, Apparate Generalvertretung
3028 Spiegel-Bern, Bellevuestr. 112, Tel. (031) 538353

Praxis, Technik

Kernenergie-Streiflichter

A. C. Mey *

Atomwirtschaft

Im Jahre 1971 konnte von der amerikanischen General Atomic der kommerzielle Durchbruch des gasgekühlten Hochtemperaturreaktors (HTGR) bekanntgegeben werden, was damals eine der grossen Neuigkeiten der Genfer Atomkonferenz bedeutete. Die Philadelphia Electric hatte bei GA zwei Kernkraftwerke von je 1160 MW mit gasgekühltem Hochtemperaturreaktor bestellt, denen bis 1974 weitere Aufträge durch die amerikanische Elektrizitätswirtschaft folgten. Heute hat die ehemals günstige Entwicklung des für die zukünftige Energieversorgung bedeutsamen Reaktorkonzepts arge Rückschläge erlitten, um die weitere Zukunft des HTGR stehen zumindest vorderhand etwelche Fragezeichen. Schon die Inbetriebnahme des HTGR-Demonstrationskraftwerkes von Fort St. Vrain, die ursprünglich für den Herbst 1972 vorgesehen war, hat sich als Folge einer Reihe technischer Probleme verzögert. Im Verlaufe der Zeit haben u. a. die dauernden Änderungen und Verschärfungen der amerikanischen Sicherheitsvorschriften sowie die explosionsartige Teuerung die Kosten des HTGR dermassen erhöht, dass es zur Auflösung aller bestehender Kaufverträge gekommen ist. Da nun auch Verhandlungen zwischen der GA und der Energy Research and Development Administration (ERDA) bezüglich gewisser Unterstützungsmassnahmen zugunsten der weiteren HTGR-Entwicklung scheiterten, dürfte der HTGR zumindest vorläufig aus der Reihe kommerzieller Reaktorsysteme ausgeschieden sein. Nachdem inzwischen auch sämtliche Anstrengungen zur Rettung des europäischen Hochtemperatur-Reaktor-Projektes Dragon erfolglos blieben, fehlt inskünftig ein weiterer wichtiger Baustein auf dem Wege zum kommerziellen HTGR.

Wenn auch der gasgekühlte Hochtemperaturreaktor nicht mehr als Alternative zu den Leichtwasserreaktoren angesehen werden kann, so ist er doch aus der Zukunft der Energiewirtschaft kaum wegzudenken. Er bietet sich im übrigen als Alternative oder Ergänzung zu den natriumgeköhlten Brütern an. Neben dem Uran-Plutoniumzyklus sollte mit dem HTGR der Thorium-Brennstoffzyklus realisiert werden können, um damit unermessliche Brennstoffreserven fruchtbar zu machen.

Atompolitik

Anlässlich ihres letzten Jahreskongresses in San Francisco haben die grössten amerikanischen Gewerkschaften eine Resolution verabschiedet, welche Kongress und Regierung auffordert, die noch offenen Fragen der Nuklearindustrie möglichst rasch zu klären. Die Resolution forderte u. a. verbesserte Bewilligungsverfahren, damit kostspielige Verzögerungen beim Bau von Kernkraftwerken vermieden werden können. Der Exekutivrat der Gewerkschaften hatte in seinem Bericht zu Händen der Jahrestagung erklärt, die Nation müsse jede Anstrengung unternehmen, um die Entwicklung der Kernenergie zu fördern. Obwohl die Investitionskosten gross seien, liefere die Kernenergie in den meisten Fällen den billigsten Strom. Bezüglich Sicherheit wurde ausgeführt, bei Anwendung sicherster Methoden in der Kernenergie werde die Sicherheitsbilanz in Zukunft ebenso gut sein, wie sie dies in der Vergangenheit schon war. Im übrigen war dies nicht das erste Mal, dass sich Gewerkschaften in den USA zugunsten der Kernenergie aussprachen. Sie hatten bereits früher erklärt, der vermehrte Bau von Kernkraftwerken sei für die USA eine unbedingte Notwendigkeit.

Mitte November 1975 hatten sich in Washington rund 1100 amerikanische Atomgegner zur «Critical Mass 75», eine Veranstaltung, die 1974 auf Initiative von Ralph Nader erstmals durchgeführt worden war, getroffen. Im Gegensatz zum Vorjahr warteten die Gegner diesmal nicht mit neuen spektakulären Anti-Atom-Aktionen auf; soweit dies aus der Berichterstattung ersichtlich ist, scheint die Kernenergie für gewisse Gruppen sogar etwas an «Attraktivität» verloren zu haben. So kündigte z. B. die Union of Concerned Scientists (UCS), welche bis anhin zusammen mit R. Nader an vorderster Front gekämpft hatte, an, sie werde sich nächstes Jahr aus der Nuklearkontroverse zurückziehen. Schon in diesem Jahr hatte Daniel Ford, der Direktor der UCS, im Zusammenhang mit einem Einspracheverfahren erklärt, er nehme an den Hearings nicht mehr teil, da er «Gescheiteres zu tun habe».

Reaktoren und Kernkraftwerke

Seit der Betriebsaufnahme des bisher einzigen kommerziellen Kernkraftwerks Hollands (Juni 1973) herrschte bezüglich der weiteren Nuklearenergiepläne des Landes während längerer Zeit etwelche Unklarheit. Kürzlich konnten nun in den Niederlanden drei

* Andreas C. Mey, Sandstrasse 22, CH-3302 Moosseedorf

Studien abgeschlossen und publiziert werden, deren Ergebnissen entscheidenden Einfluss auf die Realisierung von drei weiteren 1000-MW-Kraftwerken bis 1985 zukommt. Im Rahmen dieser Studien gelangten drei Kommissionen unabhängig voneinander zu den Schlüssen, dass die Kernenergie Risiken akzeptabel seien und keine Einwände gegen drei weitere nukleare Einheiten von je 1000 MW elektrischer Leistung vorzubringen wären. Besondere Beachtung in den Niederlanden fand das Dokument des Gesundheitsrates. Seine Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. J. Blok erstellt, einem Wissenschaftler, der sich bislang gegen die Kernenergie ausgesprochen hatte. Mit diesen befürwortenden Expertenberichten ist das niederländische Nuklearenergieprogramm seiner Realisierung um einen bedeutenden Schritt näher gekommen. Nach dem gegenwärtigen Planungsstand dürfte die Inbetriebnahme der ersten 1000-MW-Einheit Hollands bis 1983 möglich sein, währenddem die zwei weiteren Einheiten ihren Betrieb noch vor 1985 aufnehmen sollen.

Mexikos erstes Kernkraftwerk steht gegenwärtig in Laguna Verde nahe der Stadt Vera Cruz in Bau und umfasst zwei Siedewasserreaktor-Blöcke von General Electric mit je 660 MW Leistung, die 1979, bzw. 1980 in Betrieb gehen sollen. Kürzlich wurde nun in Mexiko City das zukünftige mexikanische Nuklearenergieprogramm bekanntgegeben. Nach den vorliegenden Plänen will das Land im Verlaufe der nächsten 15 Jahre 15 weitere nukleare Einheiten bauen, um damit seine nukleare Kapazität um insgesamt 15000 MW zu erhöhen. Ein erster Block von 1000 MW soll 1983 in Betrieb gehen, ein weiterer 1984, jeweils zwei weitere jährlich von 1985 bis 1989 und die drei letzten 1990. Diese Kapazität sollte es Mexiko ermöglichen, 1990 annähernd 40 % seines Elektrizitätsbedarfes durch Kernenergie zu decken. Um den relativ hohen Anteil des Erdöls an der Elektrizitätserzeugung weiter zu senken, sollen bis 1990 zudem noch kohlebefeuerte Anlagen gebaut werden, die weitere 3000 MW elektrische Leistung erbringen.

Kernbrenn-, Bau- und Betriebsstoffe

Das kanadische Atomic Energy Control Board hat die Ausfuhr von 33 140 short tons Uranoxid nach sieben Ländern bewilligt, wovon fast 70 % nach den USA. Damit sind seit dem Inkrafttreten der verschärften Exportbestimmungen im letzten Herbst nun insgesamt 74000 tons für die Ausfuhr freigegeben worden. Da Kanada einen grossen Teil seiner Reserven für den eigenen Bedarf erhalten will, dürfte es auf absehbare Zeit hinaus keine grösseren Exportbewilligungen mehr geben. In den USA macht sich gleichzeitig nicht nur die Käuferseite Sorge über die Preissteigerung für Urankonzentrate. Nach jahrelang gedrückter Situation auf dem Uranmarkt steigen seit 1973 die Preise immer rascher. Die Nuclear Exchange Corp. meldete z.B. in einem ihrer letzten Marktberichte Uranpreise für Kon-

trakte mit sofortiger Lieferung in der Höhe von \$ 28,50/lb, für Abschlüsse per 1980 seien jedoch \$ 39/lb notiert worden. Diese Entwicklung, die die Möglichkeit überbordender Urankonzentratpreise zumindest in sich schliesst, liegt auch nicht im Interesse der Uranproduzenten. Diese fühlen sich von der Möglichkeit bedroht, ein unkontrollierbarer Höhenflug der U_3O_8 -Preise würde den Reaktorbrennstoff so teuer werden lassen, dass die Betriebskosten von Kernkraftwerken sich denjenigen von Kohlekraftwerken annähern könnten, was bis heute nicht der Fall ist. Einer solchen, hinsichtlich der globalen Energieversorgung unerwünschten Entwicklung wirken jedoch jüngste Nachrichten aus den USA entgegen, wonach in Neu-Mexiko (San Juan Basin) neue Uranvorkommen entdeckt wurden, die von Fachleuten als die bedeutendsten innerhalb des US-Explorationsprogrammes bezeichnet werden. Wie aus gut unterrichteter Quelle zu erfahren war, liessen Versuchsbohrungen auf Vorkommen in der Grössenordnung von 25 Mio Pfund Uranoxid schliessen. Besonders bedeutungsvoll an diesem Uranlager ist die Tatsache, dass es sich in einem Gebiet befindet, in dem bis anhin keine Vorkommen vermutet wurden.

Notizen

Wasserstoff – Energiequelle von morgen?

Stand und Möglichkeiten der Wasserstofftechnologie

Die Vorräte an fossilen Rohstoffen, insbesondere an Erdgas und Erdöl, werden sich in einigen Jahrzehnten soweit erschöpfen, dass zur Deckung des Wärmebedarfs in Haushalt und Industrie und des Energiebedarfs der mobilen Verbraucher neue Energiequellen nutzbar gemacht werden müssen. Wasserstoff ist mit dem heutigen Energieträger Erdgas für den Konsumenten als vergleichbar anzusehen, allerdings sind die Transportkosten bei Benutzung des für Erdgas optimierten Rohrleitungsnetzes wesentlich höher. Abhilfe könnte hier ein speziell den Eigenschaften des Wasserstoffs angepasstes Verteilungssystem schaffen.

Eine Alternative wäre auch der Transport und die Speicherung von flüssigem Wasserstoff, wofür es allerdings erst vorsichtige Kostenschätzungen gibt. Für den Einsatz im Auto müssten spezielle Speicher als Ersatz des herkömmlichen Tanks entwickelt werden. Bestimmte Metallhydride werden dafür vorgeschlagen, sie haben allerdings ein hohes Gewicht, dass das Elektroauto mit Batterie im Vorteil scheint, für welches auch schon Wirkungsgrade, bezogen auf den Primärenergieeinsatz, angegeben werden, die mit dem Benzinauto vergleichbar sind.

Der wesentliche Vorteil einer Wasserstofftechnologie liegt darin, dass keine fossilen Rohstoffe benötigt werden, wenn Kernenergie zur Stromerzeugung für die Elektrolyse eingesetzt wird. Nachteilig ist einstweilen noch der hohe Primärenergieeinsatz, bedingt durch den Wirkungsgrad der Stromerzeugung. Nach der Jahrtausendwende werden wahrscheinlich Verfahren entwickelt sein, die Wasser direkt mit nuklearer Prozesswärme ohne Elektrolyse zerlegen.

GDCh

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Christian Boninsegni, Dr., Höflistrasse 110, 8135 Langnau am Albis

Jochen Delfs, Dr., Sankt-Galler-Strasse 30a, 8500 Frauenfeld

Franzpete Emmenegger, Prof.Dr., Institut de Chimie inorganique et analytique, Université de Fribourg, 1700 Fribourg

Rudolf Giovanoli, Dr., Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für anorganische Chemie der Universität Bern, 3012 Bern

Gut Christoph, dipl. Chem. HTL, Bünzenstrasse 7, 4058 Basel

Markus Jordi, dipl. Chem. HTL, Helvetierstrasse 7, 4125 Riehen

Willy Regenass, Dr., Weinthagstrasse 6, 4132 Muttenz

Hans Rüfenacht, Dr., 12, rue du Pays d'Enhaut, 1630 Bulle

Willy Stadelmann, Dr., Hühnerbühlstrasse 19, 3065 Bolligen

Ernst Züger, Dr., Direktor c/o Schweizerische Teerindustrie AG, 4133 Pratteln

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

Chronik

Geburtstag



Dr. Dr. h. c. Albert Hofmann
70-jährig

Am 11. Januar 1976 feierte Dr. Dr. h. c. *Albert Hofmann* seinen 70. Geburtstag. Der Jubilar, der bei P. Karrer doktoriert hatte, trat 1929 in die Pharmazeutische Abteilung der Sandoz AG ein. Hier entfaltete er eine ausserordentlich fruchtbare Tätigkeit, die ihn bis zu seinem vor vier Jahren erfolgten Rücktritt – er war inzwischen zum stellvertretenden Direktor aufgestiegen – zu einem der bedeutendsten Schweizer Forscher auf dem Gebiete der Chemie pharmakologisch wirksamer Naturstoffe machen sollte. Nach Arbeiten über herzaktive Glykoside der Weissen Meerzwiebel wandte er sich den Mutterkorn-Alkaloiden zu. Hier gelang ihm die Partialsynthese des Ergobasins und die Total-synthese der Ergotamins. Weitere Arbeiten galten den Wirkstoffen der indischen Heilpflanze Rauwolfia. Weltbekannt wurde Albert Hofmann aber vor allem durch die Entdeckung des Lysergsäure-Diäthylamins (LSD) und seiner ausserordentlichen Wirksamkeit auf die menschliche Psyche. LSD hat sich in der Psychotherapie als sehr wertvoll erwiesen. Leider gehört es heute – trotz aller Warnungen des Entdeckers – auch zu den von

Süchtigen missbräuchlich verwendeten Drogen. Grosse Beachtung fanden auch Albert Hofmanns Arbeiten über die Wirkstoffe der geheimnisumwitterten mexikanischen Zauberpilze. Hier gelang ihm die Isolierung, Aufklärung und Synthese des Psilocybins und des Psilocins, die beide ebenfalls stark, und zwar halluzinogen, auf die Psyche wirken. Albert Hofmanns und seiner Mitarbeiter vielfältige Untersuchungen haben nicht nur die Chemie der wirksamen Naturstoffe bereichert, sondern auch zu zahlreichen neuen Pharmaka geführt. Der Jubilar ist Würdenträger der Members of the World Academy of Art and Science und Ehrendoktor des Königlich Pharmazeutischen Instituts von Stockholm sowie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

Ehrungen

Gottlieb-Duttweiler-Preis 1975. Der Stiftungsrat der Stiftung «Im Grüene» hat den Gottlieb-Duttweiler-Preis des Instituts für Ernährungsforschung dem tschechischen Forscher und Wissenschaftler Dr. *Pavel Fabry* verliehen. Seit der Gründung der Stiftung im Jahre 1968 ist er der dritte Preisträger. Dr. Fabry erhielt den mit 20000 Franken dotierten Preis für seine Erkenntnisse auf dem Gebiete der Adaptionsmechanismen im Stoffwechsel von Mensch und Tier.

Ernennungen

Universität Bern. Prof. Dr. *Peter Eberhardt*, vollamtlicher ausserordentlicher Professor für Experimentalphysik, insbesondere Massenspektrometrie, wurde auf den 1. Januar 1976 zum Ordinarius befördert.

Universität Zürich. Prof. Dr. *Eduard Jenny*, bislang Extraordinarius für Pharmakologie und Biochemie, wurde auf Anfang Wintersemester 1975/1976 zum Ordinarius befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. *Ernesto Carafoli*, ausserordentlicher Professor für Biochemie, wurde auf den 1. Januar 1976 zum Ordinarius befördert. – Prof. Dr. *N. Ibl*, Ordinarius für Chemie-Ingenieur-Wesen, wurde im November 1975 zum Vorsitzenden der Kommission für Elektrochemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie gewählt.

Gestorben



Prof. Dr. Othmar Schindler †

Am 6. Januar 1976 starb Dr. *Othmar Schindler*, Honorarprofessor für Chemie organischer Naturstoffe an der Universität Bern. Othmar Schindler wurde am 30. März 1918 in Birsfelden geboren. Er durchlief das Gymnasium in Basel und studierte an-

schliessend an der Basler Universität Pharmazie. Nach dem Staatsexamen führte er bei Prof. Reichstein seine Dissertation aus und erwarb 1944 den Dr. phil II. Nach 4jähriger Tätigkeit in der pharmazeutischen Industrie nahm er eine Stelle als Mitarbeiter bei Prof. Reichstein an der Universität Basel an. Während der folgenden Jahre arbeitete Othmar Schindler vor allem an der Isolierung, an der Konstitutionsaufklärung und zum Teil auch an der Synthese verschiedener Naturstoffe; erwähnt seien herzwirksame Glykoside, Colchicinderivate, Vitamin B₁₂ und Aldosteron. Zahlreiche Publikationen zeugen von dieser fruchtbaren Tätigkeit. 1956 erhielt Othmar Schindler die *Venia docendi* für organische Chemie an der Universität Basel. 1960 wurden seine Arbeiten von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft durch den Werner-Preis mit Medaille ausgezeichnet.

1961 entschloss sich Othmar Schindler, in die Forschungsabteilung der Firma Wander AG in Bern einzutreten. Als erfahrener Naturstoffchemiker hat er sich in kurzer Zeit in das Gebiet der Synthese von Arzneimitteln und deren biologische Testung eingearbeitet. Fünfzehn Jahre, d.h. bis ihn eine schwere Krankheit überwältigte, hat er sein grosses Wissen und seine unermüdliche Schaffenskraft in den Dienst der angewandten Forschung gestellt. Er suchte und fand aber auch in Bern den Kontakt mit der Universität. 1962 habilitierte er sich von Basel nach Bern um, und 1966 wurde er hier zum Honorarprofessor ernannt. Am Berner Institut für Organische Chemie bereicherte er das Lehrangebot durch Vorlesungen über Stereochemie und verschiedene Kapitel aus der Naturstoffchemie. Othmar Schindler war Kollegen und Studenten gegenüber stets von grosser, lebenswürdiger Hilfsbereitschaft, er war streng, aber sachlich in Diskussion und Kritik, doch er scheute auch weder Mühe noch Freizeitopfer, um sich selbst mit den neusten, selbst theoretisch anspruchsvollen Entwicklungen in der organischen Chemie vertraut zu machen. Die Kollegen bei Wander und Sandoz und an der Universität, Mitarbeiter und Studenten haben mit Othmar Schindler einen Menschen ganz besonderer und unvergesslicher Prägung verloren. HN

Am 29. Dezember 1975 verstarb in Riehen Prof. Dr. Charles Gränacher im 81. Lebensjahr. Eine ausführliche Würdigung seiner Persönlichkeit haben wir in der Rubrik «Chronik» der CHIMIA 29 (1975) Nr. 4 gebracht.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 5. Februar 1976: Prof. Dr. Bo G. Malmström (Department of Biochemistry, University of Göteborg, Göteborg), Mechanism of Oxygen Reduction in Cytochrome Oxidase and Related Enzymes. – 26. Februar 1976: Prof. Dr. G. Wilke (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, BRD), Katalytisch verlaufende, asymmetrische Synthesen (jeweils Donnerstag, 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 21. Februar 1976: Prof. Dr. Hs. Nitschmann (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), Abschiedsvorlesung: Rückblick auf 40 Jahre Proteinchemie am Berner organisch-chemischen Institut – und auf anderes (10.15 Uhr, Grosser Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie, Freiestrasse 3).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 24. Februar 1976: Dr. T. Voelker (Lonza S. A., Fribourg), Herstellung von Acryl- und Methacrylmonomeren durch Umwandlung (17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 18. Februar 1976: Prof. Dr. P. Crabbé (Centre d'Etudes et de Recherches sur les Macromolécules Organisées, Paris), Progrès Récents dans le Domaine des Prostaglandines – Aspects Chimiques et Biologiques. –

3. März 1976: Prof. Dr. A. Laurent (Université Claude-Bernard, Lyon), Synthèse et Réactivité d'Aziridines. – 17. März 1976: A. Droz (Office Fédéral de la Protection de l'Environnement, Berne), Protection de l'Environnement (titre préliminaire) (jeweils Mittwoch, 17.30 Uhr im Auditorium B 100 der ETH Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 19. Februar 1976: Prof. Dr. G. Haase (Institut für wissenschaftliche Photographie, Technische Universität München, München), Vergleichende Untersuchungen über den photographischen Elementarprozess und das latente Bild in Einkristallen, dünnen Schichten und Emulsionen von Silberhalogeniden (jeweils Donnerstag, 17.15 Uhr im Hörsaal F 82 des Photographischen Institutes der ETH Zürich).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Antrittsvorlesungen: 18. Februar 1976: PD Dr. Richard Cherry (Laboratorium für Biochemie), Flashphotolyse als Methode zur Untersuchung biochemischer Systeme (um 17.15 Uhr im Auditorium maximum im Hauptgebäude). – 24. Februar 1976: PD Dr. Reinhart Keesee (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), Qualitative Reaktivitätskonzepte in der organischen Chemie (um 17.15 Uhr im Auditorium maximum im Hauptgebäude).

Ausland

4. Internationales Symposium für Chemische Reaktionstechnik

Das 4. Internationale (6. Europäische) Symposium für Chemische Reaktionstechnik, 4. ISCRE, findet vom 5. bis 9. April 1976 in Heidelberg, BRD, statt.

Das soeben erschienene Symposiumsprogramm enthält den endgültigen Zeitplan, das vollständige Vortragsprogramm, die Anmeldeformulare und gibt Auskunft über Werksbesichtigungen, das gesellschaftliche Programm und das Damenprogramm.

Das Vortragsprogramm nennt die Namen der Autoren und die Themen der Vorträge, die am 6., 7. und 8. April vorgetragen werden. An den Vormittagen sind jeweils drei Übersichtsvorträge in Plenarsitzungen zu hören; nachmittags werden in drei Parallelsitzungen 45 Vortragsbeiträge vorgetragen und diskutiert.

Die Symposiumssprache ist Englisch (es gibt keine Übersetzungen). Der Teilnehmerbeitrag beträgt DM 280,- bei Anmeldung bis zum 15.2.76, danach DM 330,-; Vorabdrucke/Symposiumsbericht sind inbegriffen. Der ermässigte Teilnehmerbeitrag für Studenten beträgt DM 50,- bei Zahlung bis zum 15.2.76, danach DM 60,-. Vorabdrucke/Symposiumsbericht sind in der ermässigten Teilnehmergebühr nicht enthalten.

Programme und Auskünfte: DECHEMA – 4th ISCRE, Postfach 970146, D-6 Frankfurt 97. Telefon: (0611) 7564-235, Telex: 412490 dchma d

3. Internationales Kolloquium über die Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten in der chemischen Industrie

«Probleme der sicheren Führung chemischer Reaktionen» – dieses Rahmenthema steht im Mittelpunkt des 3. Internationalen Kolloquiums über die Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten in der chemischen Industrie. Es wird 21. bis 23. Juni 1976, während der nächstenACHEMA, der Ausstellungstagung für das chemische Apparatewesen, in Frankfurt am Main stattfinden. Vorgesehen sind Referate über verschiedene Untersuchungsmethoden, durch die sich gefährliche Betriebszustände voraussagen lassen (reaktionskinetische Untersuchungen, Testmethoden zur Bestimmung der thermischen oder mechanischen Empfindlichkeit zersetzlicher Stoffe, Feststellung katalytischer

Einflüsse auf den Ablauf von Reaktionen sowie theoretische Voraussagen über den Ablauf von Reaktionen). Weiterhin wird über moderne verfahrenstechnische Möglichkeiten zur sicheren Reaktionsführung berichtet (kontinuierliche Verfahrensweise, Vermeidung der Anhäufung gefährlicher Stoffmengen, Einsatz moderner Mess- und Regelungstechnik für die Verfahrenssicherheit und Methoden zum Abstoppen gefährlicher Reaktionsabläufe).

Ein zweites Rahmenthema des Kolloquiums umfasst «Aktuelle Mitteilungen über Unfälle und Berufskrankheiten in der chemischen Industrie». Daneben können sich die Teilnehmer über Filme, Tonbildschauen und Plakate zum Thema Arbeitssicherheit informieren.

Die Kolloquien, an denen die Fachwelt in steigendem Masse ihr Interesse bekundet hat, werden von der Internationalen Sektion der IVSS (Internationale Vereinigung für soziale Sicherheit) für die Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten in der chemischen Industrie veranstaltet. Sie bieten den Teilnehmern aus verschiedenen Ländern Gelegenheit zu einem Meinungs- und Erfahrungsaustausch und tragen somit zu einer Förderung der Unfallverhütungsarbeit auf internationaler Ebene bei.

Auskünfte: Internationale Sektion der IVSS für die Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten in der chemischen Industrie, D-6900 Heidelberg 1, Gaisbergstrasse 11, Tel.: (06221) 5231

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk, Band 19: Borverbindungen, Teil 3, V + 201 Seiten, gebunden DM 343,-. Band 22: Borverbindungen, Teil 4, X + 360 Seiten, gebunden DM 586,-. Band 23: Borverbindungen, Teil 5, XVI + 277 Seiten, gebunden DM 451,-. Band 27: Borverbindungen, Teil 6, XII + 150 Seiten, gebunden DM 339,-. Hauptredaktoren: K. C. Buschbeck und K. Niedenzu. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Die Chemie der Borverbindungen hat in den beiden letzten Jahrzehnten eine stürmische Entwicklung erfahren. Mit dieser Entwicklung konnte der Aufbau einer konsequenten Nomenklatur nicht mithalten, so dass die Herausgeber erhebliche Schwierigkeiten hatten, um die Ergebnisse zahlreicher Forscher, die sich einer Vielzahl von Nomenklaturen bedienen, zusammenzufassen. (In den vorliegenden Bänden wird in der Regel die Adamsche Nomenklatur verwendet.) Zugleich haben die Borverbindungen auch das Gmelin-«System» gesprengt, indem logischerweise auch B—C-Verbindungen, z.B. die Carborane, einbezogen werden mussten. Gerade in Würdigung dieser Schwierigkeiten ist es den Herausgebern, speziell den kompetenten Redaktoren, hoch anzurechnen, dass es ihnen gelungen ist, in rascher Folge vier Bände zu publizieren, die in wichtigen Teilgebieten die Literatur bis 1973 auswerten, dies speziell, da die Standardwerke der Bor-Chemie (*Muetterties, Steinberg und Brotherton*) aus dem letzten Jahrzehnt stammen. Teil 3 enthält die Verbindungen von B mit S, Se, Te, P, As, Sb und Si sowie ein Kapitel über Verbindungen mit B-Metall-Bindung. (Hier ist der Komplex $[(C_6H_5)_2(CH_3)_2B_2N_3]_2Fe$ zu erwähnen, der abgesehen von den Substituenten, isoelektronisch ist mit dem Ferrocen.) Teil 4 behandelt offenkettige und zyklische B—N-Verbindungen mit Ausnahme der B—N—C-Heterozyklen (Teil 1) und B—N—X (X = S, Se, O)-Heterozyklen. Teil 5 schließt an Teil 4 an und enthält Bor-Pyrazol-Verbindungen. Ein spezielles Kapitel ist den 1-Pyrazolylboranen gewidmet. Teil 6 beschäftigt sich in Fortsetzung von Teil 2 mit den Carboranen. Neben den closo-Carboranen werden Carborane mit Gerüst-Heteroatomen sowie Metallcarborane behandelt. Ferner sind die polymeren Carborane, darunter die technisch wichtigen Polycarboransiloxane, dargestellt. Organisation und Ausstattung der einzelnen Teile ist vorzüglich.

P. Schindler

A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry

Fourth Edition. By P. Sykes. XII + 362 pages. Longman Group Limited, Harlow 1975. Paperback.

Auf einer Bestsellerliste chemischer Paperbacks wäre Sykes' Buch seit einiger Zeit zu finden. Hat der interessierte Student nämlich erst einmal die Grundvorlesung in organischer Chemie, in der ihm die Grundlagen der Reaktionsmechanismen dogmatisch beigebracht werden, hinter sich, wird er nach den experimentellen Fakten fragen, aus denen die mechanistischen Modelle entwickelt wurden. So wird er auf das Buch von Sykes stossen, das ihm in dieser vierten, stark überarbeiteten Auflage eine Fülle von experimentellen Tatsachen über chemische Reaktionen bietet. Da von ihm lediglich Grundkenntnisse verlangt werden, hat sich der Student bald eingelesen, auch in das neu aufgenommene Kapitel über symmetrie-kontrollierte Reaktionen.

Obwohl das Buch erklärermassen elementaren Charakter hat, sind einige Vorbehalte angebracht. Die «einfachen» Leitprinzipien, insbesondere diejenigen, die vornehmlich der Interpretation und weniger der Klassifikation dienen, sind unvollständig und werden allzu cursorisch behandelt. Molekülorbitale werden zwar eingeführt, aber, abgesehen vom Kapitel über perizyklische Reaktionen, kaum und dann nicht mit der wünschenswerten Rigorosität angewendet. In einzelnen Kapiteln werden wichtige experimentelle Arbeiten nicht erwähnt.

Trotzdem wäre es um die chemische Bildung gut bestellt, wenn Studenten dieses Buch nicht nur besitzen, sondern die hier zusammengetragenen experimentellen Fakten auch beherrschen würden.

R. Keese

Molecular Association

Vol. 1. By R. Forster. VII + 357 pages. Academic Press Inc. (London) Ltd., London 1975. Bound. Price £ 11.80.

Dieser erste Band einer neuen Buchreihe enthält kritische Review-Arbeiten über experimentelle und theoretische Studien intermolekularer Wechselwirkungen. Nach Angabe des Herausgebers wird sich die neue Buchreihe nicht auf die Beschreibung von Assoziaten definierter Stöchiometrie beschränken. Es sollen auch Molekülcluster behandelt werden, denen keine wohldefinierte Struktur zugeordnet werden kann. Im vorliegenden ersten Band kommen vor allem Charge-Transfer-Komplexe zwischen organischen Donor/Akzeptor-Molekülen zur Sprache. Das erste von Z. G. Soos und D. J. Klein verfasste Kapitel enthält eine theoretische Beschreibung von CT-Komplexen in fester Phase: «Charge-Transfer in Solid-State Complexes» (1–109). Unter anderem werden das eindimensionale Hubbard-Modell eingeführt und magnetische Eigenschaften zusammengefasst. Das folgende Kapitel von N. Kulevsky «Dielectric Properties of Molecular Complexes in Solution» ist sehr knapp gehalten (111–150). In dem von K. M. C. Davis geschriebenen Kapitel «Solvent Effects on Charge-Transfer Complexes» (151–213) wird der Einfluss des Lösungsmittels auf die spektroskopischen und thermodynamischen Eigenschaften von CT-Komplexen diskutiert. Es wird auf Unterschiede der Donor/Akzeptor-Wechselwirkung in Lösung und Gasphase hingewiesen. In dem Kapitel «Photochemical Reactions Involving Charge-Transfer Complexes» (215–334) von R. S. Davidson ist sehr viel Material zu diesem Thema zusammengetragen worden. Es werden z.B. experimentelle Möglichkeiten, CT-Zwischenprodukte nachzuweisen, besprochen. Wertvoll ist die klare Unterscheidung zwischen photochemischen Reaktionen, bei denen ein spektroskopischer Nachweis für das Exiplex-Zwischenprodukt zugänglich ist, und solchen Reaktionen, bei denen dieser spektroskopische Nachweis fehlt.

Die Vielfalt intermolekularer Wechselwirkungen von Molekülen im Grundzustand und in elektronisch angeregten Zuständen interessiert nicht nur die Chemiker. Es ist ein Gebiet, in dem sich die Chemie und die Biologie sehr eng berühren, und das neuerdings auch in der Physik auf zunehmendes Interesse stösst.

G. Calzaferri

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatentechnik

Wasser-Destillierapparat Büchi Fontavapor 250

Der Wasser-Destillierapparat Büchi Fontavapor 250 ist ein automatisch arbeitendes Gerät zur wahlweisen Destillation von normalem oder entsalztem Wasser. Die gesamte Apparatur aus hochwertigem Borosilicatglas ist in einem Gehäuse untergebracht und somit gegen Glasbruch geschützt. Ein grosses Sichtfenster gestattet trotzdem jederzeit ein müheloses Überwachen der Funktion. Sämtliche Bedienungselemente sind übersichtlich auf der Fronttafel angeordnet.



Das Gerät wird mit Hilfe des mitgelieferten Druckschlauches am Wasserhahn angeschlossen, und das Wasser fliesst über ein Magnetventil durch den Kühler und das Niveauröhr in das Verdampfgefäss. Die Heizung wird jedoch automatisch erst dann eingeschaltet, wenn das Wasser die Heizstäbe komplett bedeckt. Durch diese Niveauüberwachung wird auch während der Destillation bei einem eventuellen Wassermangel sofort die Heizung ausgeschaltet, so dass also das Gerät ohne Bedenken unbeaufsichtigt betrieben werden kann. Das Gerät ist mit einer Niveauüberwa-

chung für das Auffanggefäss versehen. Diese Vorrichtung kann auf jedes gebräuchliche Gefäss aus Kunststoff oder Glas aufgesetzt werden und schaltet das Gerät erst bei vollständiger Füllung des Vorratsgefässes ab. Selbstverständlich wird auch hier das Kühlwasser ausgeschaltet.

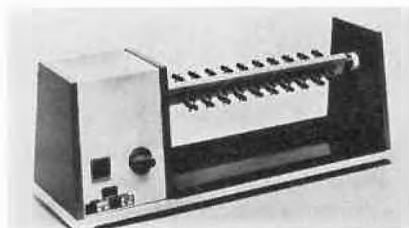
Grosser Wert wurde bei der Konstruktion darauf gelegt, dass das Wasser nicht mit Metall in Berührung kommt. Das anfallende Destillat ist pyrogenfrei und entspricht der Vorschrift der Pharmakopoea Helvetica Sexta.

Leserdienst 14

Cenco-Rotary-Mixer

Der Cenco-Rotary-Mixer eignet sich zum gründlichen Durchmischen von Reagenzien und zur Herstellung von Suspensionen und Lösungen. Der Cenco-Rotary-Mixer automatisiert das bisher umständliche Mischen und Schütteln von Hand.

Der Vorteil dieses Gerätes gegenüber konventionellen Methoden besteht darin, dass eine kontinuierliche und schonende Rotation der ganzen Probemenge gewährleistet wird. Ein stufenloser Drehzahlregler von 4 bis 40 U/min ermöglicht eine genaue Einstellung für die einzelnen Anwendungen.



20 mit Kunststoff überzogene Federklemmen dienen der Aufnahme der Reagenzgläser, Röhrchen, kleinen Kolben u.dgl. mit einem Halsdurch-

messer von 12 bis 18 mm. Eine fortlaufende Numerierung ermöglicht eine genaue Identifizierung der einzelnen Proben. Mit Hilfe eines Schnellverschlusses lässt sich der Rotationsstab (erhältlich für 20, 48 und 56 numerierte Federklemmen) mit einem Handgriff auswechseln. Bei Dauerbetrieb ist die Verwendung mehrerer Klemmstäbe vorteilhaft. Eine Gleitkupplung verhindert eine eventuelle Beschädigung des Motors beim versehentlichen Anhalten oder Blockieren des Rotationsstabes, ohne dass der Motor ausgeschaltet wurde. Der Auffangtrog aus rostfreiem Stahl kann zum Reinigen herausgezogen werden.

Leserdienst 15

Simultan-Eindampfer

Bei vielen Trennmethode, wie Flüssig-Chromatographie, Extraktionen oder Ausschüttelprozessen, fallen stark verdünnte flüssige Proben an. Vor der weiteren Untersuchung ist regelmässig ein Einengen zur Erhöhung der Konzentration erforderlich. Selbst in automatisierten Laboratorien begnügt man sich bisher mit einfachen manuellen Prozeduren wie dem Eindampfen im Wasserbad oder über der offenen Flamme.

Die Desaga-Brinkmann-Simultan-Eindampfer schliessen diese Lücke, die oft zwischen zwei vollautomatisierten Prozessen wie der Flüssigkeitschromatographie und dem Massenspektrometer besteht. In einem elektronisch kontrollierten Metallblock-Thermostat können bis zu 48 Proben unter schonenden und reproduzierbaren Bedingungen eingedampft werden. Dazu wird über den Proben Unterdruck erzeugt und auf die Oberfläche jeder Probe ein Gasstrahl gerichtet. Die Lösungsmitteldämpfe werden abgesaugt und gelangen nicht in die Laboratmosphäre.

Auch ohne Abzug kann auf jedem Arbeitsplatz gefahrlos gearbeitet werden. Ein grosser, vor Beschlägen geschützter Glasdeckel erlaubt eine ständige Kontrolle der Proben.

Eine Vielzahl von Typen steht für unterschiedliche Probenvolumen und -zahlen zur Verfügung. Es können 100-ml-Beschergläser oder Probengefässe für Szintillationszähler eingesetzt werden. Die kürzesten Eindampfzeiten ergeben sich jedoch mit dem zugehörigen Eindampfgefäss. Enge Toleranzen sorgen für einen optimalen Wärmekontakt, während ein konischer Boden nicht nur das leichte Entnehmen des Konzentrates erlaubt, sondern auch dieses Konzentrat zuverlässig vor Überhitzung schützt.

Leserdienst 16

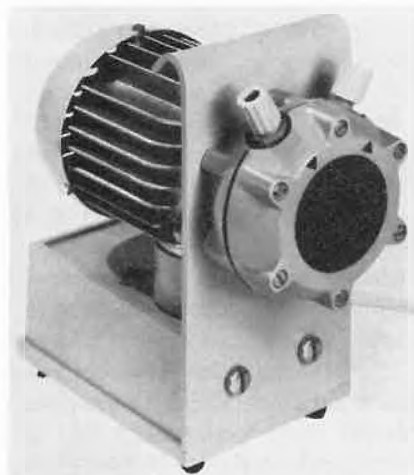
Pumpe für giftige oder korrosive Medien

Das beste Prinzip zur Förderung dieser Medien ist das ohne Ventile und Dichtungen arbeitende peristaltische Wirkungsprinzip.

Die völlig neuartige Konstruktion der Laborpumpe, ohne Schlauch und Rollkolben, garantiert eine lange Lebensdauer.

Die Laborpumpe findet vorteilhaft überall dort Verwendung, wo Gase und Flüssigkeiten in kleinen Mengen gefördert werden sollen.

Der geräuscharme Lauf der Laborpumpe ermöglicht ihren Einsatz auch dort, wo ein sehr niedriger Geräuschpegel gehalten werden muss, wie z. B. in medizinischen Einrichtungen.



Die geförderten Medien können Temperaturen von 5 bis 60°C aufweisen.

Der elektrische Anschluss der Laborpumpe erfolgt über Schuko-Stecker an das Netz (220 V, 50 Hz).

Die Förderleistungen bei Gasen beträgt maximal 250 Liter/h, bei Flüssigkeiten maximal 60 Liter/h.

Leserdienst 17

Ex-sicher mischen im Labor

Der neue Chemcol-Mischer Typ MS O-L mit Druckluftmotor ist ein Labormischer zum Dispergieren, Emulgieren, Homogenisieren, Suspendieren oder nur zum Rühren.



Der Druckluftmotor ist explosions-sicher, stufenlos regelbar und überlastbar bis zum Stillstand. Der maximale Betriebsdruck beträgt 6 bar, wobei unbelastet Drehzahlen von mehr als 18000 UpM erreicht werden. Zum Verarbeiten von dünnflüssigen Medien genügt jedoch bereits ein Betriebsdruck von 2 bis 3 bar.

Wie alle Chemcol-Mischer arbeitet auch dieses Labormodell ohne Lager im Tauchteil, daher keine Betriebsstörungen und schnelle, problemlose Reinigung des Mischkopfes. Der Chemcol-Mischer Typ MS O-L ist einfach zu bedienen und bietet dank der Auswahl an verschiedenen Rührwerkzeugen, wie Rotoren, Statoren, Dissolverscheiben und Propeller, viele Einsatzmöglichkeiten.

Dieser Druckluftmischer überrascht durch einen geräuscharmen Lauf auch bei hohen Drehzahlen, und er ist bei richtiger Druckluftaufbereitung weitgehend wartungsfrei.

Leserdienst 18

RIA-Zentrifugen-Rotoren

Du Pont-Sorvall bietet zur bewährten RC-3-Universal-Kühlzentrifuge eine Reihe neuer Rotoren an für alle gebräuchlichen RIA-Verdünnungssysteme. Die RIA-Röhrchen der diversen Systeme können ohne Umladen in den Originalgestellen direkt zentrifugiert werden.

Die eindrucksvolle Rationalisierungsmöglichkeit wird erhöht durch die enorme Ladekapazität und hohe Beschleunigung (durchschnittlich mehr als $2000 \times G$).

Die Sorvall-RIA-Rotoren sind für nachstehende Systeme und Kapazitäten lieferbar:

System	Original-gestelle	RIA-Röhrchen
Searle (24)	6	144
Searle (36)	4	144
Beckman	12	120
Miles	16	90
Micromedics	12	168
Roche	4	64
Technicon (SMAC)	6	48
Ortho/Damon	8	64
LKB	16	176

Leserdienst 50

Beckman stellt einen Durchflussküvettenzusatz für Spektralfotometer vor

Ein neuer Dichtegradienten-Durchflussküvettenzusatz zu den Spektralfotometern, Modelle 24 und 25, wurde von der Firma Beckman Instruments vorgestellt.

Durch Verwendung dieses Zusatzes können durch Zentrifugation getrennte Fraktionen kontinuierlich gemessen werden. Der Zusatz ermöglicht es, mit dem Spektralfotometer ein Extinktionsprofil der Fraktionen während Durchfluss-, Zonen- und Dichtegradientenzentrifugation aufzuzeichnen.

Dieser neue Zusatz bietet einen bedeutenden Vorteil bei der Analyse von Viren, Zellbestandteilen, Lipo-

proteinen und Ribonukleinsäuren, der darin besteht, dass sich die diskontinuierliche Sammlung von Fraktionen aus einem einzelnen Lauf erübrigt. Das Extintionsprofil liefert ein verlässliches Messprotokoll.

Die Dichtegradienten-Durchflussküvette besteht aus einer Durchgangszelle mit einer Haltevorrichtung, Schlauchanschlüssen und einem speziellen Probenraumdeckel. Dank der Strömungscharakteristik der Küvette gibt es keine Winkel oder Biegungen, welche die Auflösung beeinflussen könnten. Der Küvettenhalter hat eine modifizierte Bodenplatte, wodurch ein langsamer und kontinuierlicher Probendurchfluss bewirkt wird. Das Küvettenvolumen beträgt $60\ \mu\text{l}$; das dem Lichtstrahl ausgesetzte Probenvolumen beträgt $5\ \mu\text{l}$ (Schichttiefe: 2 mm).

Leserdienst 19

Transmissions-Elektronenmikroskop der Hochleistungs-kategorie

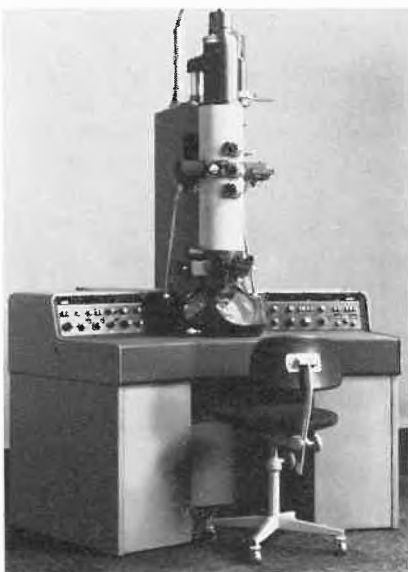
Das vollständig neu entwickelte Philips EM 400 weist einige bahnbrechende Konstruktionsmerkmale auf, so z.B. das sehr reine Hochvakuum, ein mit Mikroprozessor gesteuertes 7-Linsen-System sowie viele Detailverbesserungen, die grösstenteils durch die Verwendung neuer Materialien und Technologien möglich wurden.

Das Hochvakuum mit dem extrem niedrigen Enddruck von 10^{-7} Torr in Präparatnähe schützt dieses weitgehend gegen Kontamination und Erosion. Eine $200\text{-}\mu\text{m}$ -Blende trennt den ölfreien Hochvakuumteil mit der Ionengetter-Pumpe und der Säule vom weniger reinen Vakuum des Betrachtungs- und Kameraraumes. Wo immer möglich wurden nur Indium-Dichtungen und Metallbalgen anstelle der bis anhin üblichen O-Ringe verwendet.

Der erstmalige Einsatz eines rechnergesteuerten 7-Linsen-Systems verschafft dem Mikroskopisten einen ausserordentlich hohen Bedienungs-komfort. Das alles besorgt z.B. der Mikrocomputer: Er korrigiert auf jeder der 39 möglichen Vergrösserungsstufen des Hauptbereiches die Linsen vollautomatisch auf minimale

Verzerrungen und Aberrationen, er lässt mittels Servo-Mechanismus die richtige Blende einschwenken, er wählt den entsprechenden Stigmatorbereich und gibt den Befehl, die ermittelten Aufnahmedaten auf Photoplatten einzublenden. Neben den bewährten Einstellhilfen wie Wobbler und Monoknopf-Fokussierung bietet das EM 400 erstmals die Möglichkeit, Aufnahme-reihen mit von Bild zu Bild gleichmässig änderndem Fokus herzustellen. Dieses automatische Durch-den-Fokus-Fahren garantiert, dass auch Mikrographien von empfindlichen Präparaten, welche auf dem Bildschirm nur sehr schwach und kontrastreich erscheinen, genau fokussiert werden.

Der elektronenoptische Teil der Säule ist gegen Störfelder doppelt abgeschirmt. Die Wahl eines geeigneten Standortes für das Gerät ist also viel weniger kritisch. Stösse und Vibrationen werden durch elastische Aufhängungen absorbiert, welche die Säule komplett vom Bedienungspult trennen. Diesem umfangreichen technischen Aufwand entsprechen die Auflösungen: $1,4\text{-}\text{\AA}$ -Linien- und $3\text{-}\text{\AA}$ -Punkt-Auflösung sind erreichbar.



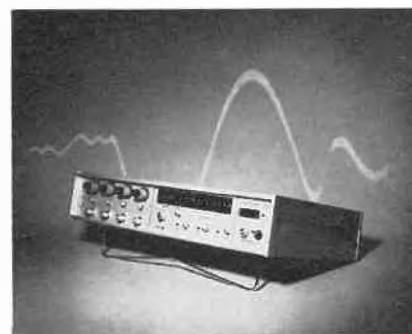
Neben dem Hochauflösungs-Objektiv ist das EM 400 mit zwei verschiedenen, eu-zentrischen Goniometern erhältlich, welche ebenfalls von Grund auf neu konstruiert wurden. Die Präparate werden immer

durch die vorevakuierte Präparatschleuse eingebracht. Die oktagonale Form der Tische mit acht identischen Arbeitsflächen lässt alle Möglichkeiten offen, um das EM 400 mit weiteren Detektoren usw. zur Basis eines zukunftsorientierten und vielseitigen Analysensystemes mit EDAX, STEM, Energie-Analysator usw. zu machen, das für die Elektronenmikroskopie der achtziger Jahre wegweisend sein wird.

Leserdienst 20

Miniatur-Potentiometerschreiber ES

Mit den Abmessungen $96 \times 144\text{ mm}$ ist der Schreiber ES einer der kleinsten Potentiometerschreiber auf dem Markt. Er lässt sich gut in der $19''$ -Einschubtechnik einsetzen.



Die Serie ES umfasst sowohl 1-Linien-Schreiber als auch 1- bis 6-Farben-Punkt-drucker. Das Gerät ist für den Anschluss an Widerstandsthermometer, Widerstandsgeber, Thermoelemente, Gleichstrom oder Gleichspannung erhältlich. Die Registrierung erfolgt auf Faltpapier mit einer Schreibbreite von 60 mm, durch eine leicht auswechselbare Schreibvorrichtung mit Filz-Schreibspitzen. Verschiedene fest zugeordnete Papiervorschübe zwischen 5 bis 500 mm/h sind möglich. Es wird auch eine Ausführung für Batteriebetrieb über einen eingebauten Wechselrichter hergestellt. Ebenso ist der Schreiber mit Minimal- und Maximal-Grenzkontakten ausrüstbar. Weitere Zusatzausrüstungen und Sonderausführungen machen den Schreiber für ein breites Anwendungsgebiet geeignet.

Leserdienst 21

Transientenschreiber Quantalatch 4000

Das bisherige Angebot an Transientenschreibern von Exatron wird durch eine besondere Neuheit bereichert: den Quantalatch Serie 4000. Speicherkapazität: 4096 Worte, beliebig erweiterbar in 4k-Schritten. Auflösung: 8 oder 10 bit

Anzahl Kanäle: 1, 2 oder 4 durch Schalter wählbar

Maximale Tastfrequenz: 1 MHz

Die besonderen Eigenschaften dieses Transientenschreibers sind die eingebaute LED-Anzeige, der Datenschutz bei Netzausfall, die Möglichkeit zur Speichererweiterung sowie die diversen Wiedergabemöglichkeiten analoger und digitaler Art.

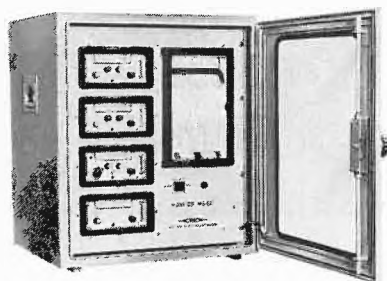
Durch die Vielseitigkeit des Quantalatch 4000 findet dieses Gerät sehr universelle Anwendung in den Gebieten der Elektronik, Mechanik, Physik, Medizin, Materialforschung usw.

Leserdienst 22

Verfahrenstechnik

Monitoren für umfassende Gewässerüberwachung

Monitorsysteme zur Gewässergüteüberwachung bestehen aus zwei Funktionselementen: der eigentlichen Messstation zur Darstellung der interessierenden Parameter und einer Messsondenanordnung.



Die einzelnen Parameter können in beliebiger Zusammensetzung und Anzahl ausgewählt werden. Die Resultate werden registriert, für Warn- und Regelaufgaben verwendet oder über Fernübertragung zur Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen eingesetzt.

Als Messsonden kommen Durchlaufsysteme oder Eintauchsonden in Frage. Die einzelnen Elektroden sind in eine wartungsfreundliche Einheit zusammengefasst oder können als armierte Einzelelektroden eingesetzt werden.

Folgende Parameter werden gemessen:

pH/mV-Werte: pH 0–14/ ± 1400 mV, bzw. Teilbereiche davon

Sauerstoff: 0–5/0–15 mg O₂/l

Elektrolyte: 100–150000 μ S/cm (Leitfähigkeit)

Temperatur: 0–50°C

Trübung: 0–50/0–100/0–250 mg SiO₂/l (oder Formazin)

Solarität: 0–2,0 cal/cm²/min

Die Temperaturkompensation erfolgt, wo notwendig, automatisch. Die Messbereiche können je nach Wunsch den gegebenen Bedingungen angepasst werden.

Leserdienst 23

Neue Luwa-Verdampfer Typen LN, LK und LB

Diese neue Generation von Luwa-Dünnschichtverdampfern verbindet in einer einfachen robusten Konstruktion die langjährigen Erkenntnisse und Erfahrungen von Luwa und SMS in der Konstruktion, in Herstellung und Betrieb von Dünnschichtverdampfern.

Spezielle Merkmale sind:

- verschiedene Rotoren im gleichen Körper, je nach Anwendung.

N-Rotor: Geschlossene Form mit glatter Oberfläche für Normaleinsatz

K-Rotor: Kernrohr mit starren Blättern für höchste Temperaturen, Betriebsbedingungen und Antriebsleistungen

B-Rotor: Wischerblätter, System «Sambay»

- Grössen bis 40 m³ Heizfläche, damit weniger Produktionsstrassen

Die LN-, LK- und LB-Typen kommen dem Bedürfnis der Industrie nach immer grösseren Anlagen entgegen. So wird z.B. für die destillative Reinigung von 80000 jato Caprolactam nunmehr eine Produktionsstrasse benötigt, ebenso für die Reinigung von 50000 jato Bisphenol.

Leserdienst 24

Homogenisator mit verstellbarer Spalteinstellung

Der Homogenisator mit verstellbarer Spalteinstellung bei geschlossener Maschine ist exzentrisch im wirksamsten Zuführungsbereich des Ankermischers, gegenüber der Mischspirale, angeordnet, ohne Lagerung und Dichtung im Bereich des Mischgutes. Antrieb durch polumschaltbaren Motor für zwei Geschwindigkeiten, Schutzart IP 44.

Alle Misch- und Homogenisiermaschinen der Firma Brogli & Co. AG, Allschwil, können jetzt mit diesem verstellbaren Homogenisator ausgerüstet werden.

Dieses Homogenisiersystem erlaubt die Verarbeitung von Flüssigkeiten und Pulvern in Emulsionen, Suspensionen, Cremes und Pasten. Die Geschwindigkeit der Materialzufuhr ist stufenlos regelbar. Der Produktstrom wird gezielt bei laufender Maschine in den Mahlkopf gelenkt, wo hohe hydraulische Prall- und Scher-effekte in jedem Viskositätsbereich eine einwandfreie Homogenisierung erzielen.



Die Eidg. Forschungsanstalt für viehwirtschaftliche Produktion in Grangeneuve sucht einen

CHEMIKER HTL

mit besonderem Interesse für instrumentelle Analytik. Methodenentwicklung und Durchführung von Wirkstoffanalysen im Futtermittelsektor werden zu den Hauptaufgaben des vorwiegend im Laboratorium tätigen Chemikers gehören.

Offerten mit Lebenslauf und Foto sind zu richten an die Eidg. Forschungsanstalt für viehw. Produktion, Grangeneuve, 1725 Posieux FR (Tel. 037 82 11 81).



KUGELHÄHNE



Edelstahl
C-Stahl
Messing

**EIN BEGRIFF
FÜR QUALITÄT**

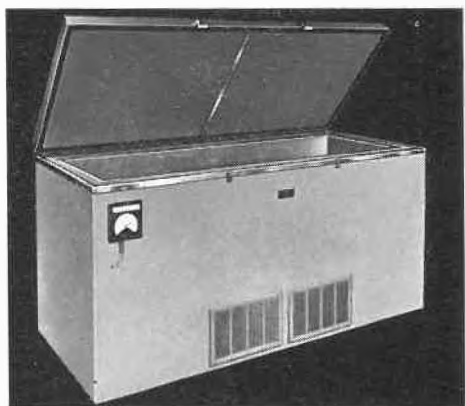
1/4" - 2"

W. WIRTH AG 4021 BASEL / SCHWEIZ

Telephon: (061) 26 43 43 Telex: 62 666

Leserdienst 26

Tiefkühlschränke und -truhen



Modell TT 505/85, 505 I, - 85°C

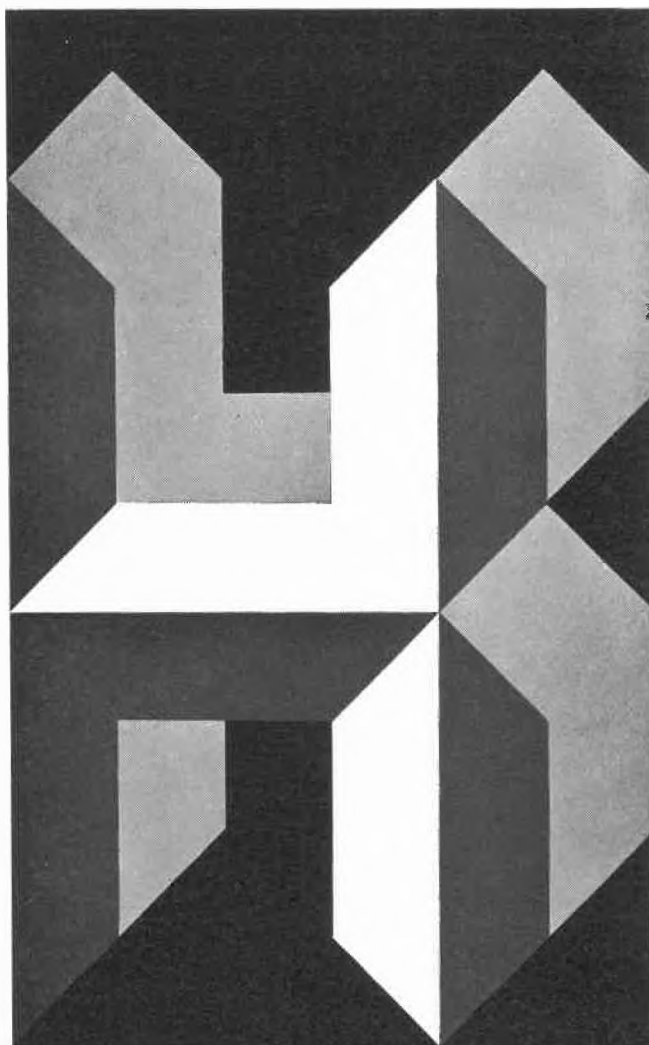
- Tausende von Einheiten in Betrieb
- Truhen und Schränke auch aus Chromnickelstahl
- Temperaturen - 40° bis - 96° C
- Volumen 85 l bis 505 l
- Kontroll-, Alarm- und Sicherheitsvorrichtungen
- Service binnen max. 48 Stunden in der ganzen Schweiz
- Totalgarantie 1 Jahr

SECFROID S

1024 ECUBLENS Tél. 021 34 98 91 Télex 24 536

Unser Programm: GEFRIERTROCKNER, BIOKALORIE-METER, TIEFKÜHLTRUHEN, INKUBATOREN, KLIMASCHRÄNKE, STERILISATOREN

Leserdienst 27



Mit HACOBA-Qualitätsprodukten

Reinigen Entfetten Entrosten Dekapieren

Wir lösen auch Ihre Probleme der chemischen Vorbehandlung metallischer Oberflächen im eigenen Labor und Technikum



HA · CO · BA

AG Chemische Fabrik
4002 Basel, Oberwilerstr. 159, Tel. 061 382044

Leserdienst 28



UNFALLVERHÜTUNG

Wegwerfmaske DAIMLUX

Zum Schutz gegen ungiftige Stäube
das ideale Modell.

Katalog, Muster, fachtechnische
Beratung unverbindlich durch

L. Hartmann – Unfallverhütung
Aktiengesellschaft
8401 Winterthur, Technikumstrasse 82
Telefon 052 22 52 92

Leserdienst 29

...nicht irgendein Digital-pH-Meter, sondern ein Knick-Digital-pH-Meter: Knick 643



Helle 7-Segment-Anzeige. 13mm-Ziffern.
Nullstabiler Knick-Verstärker. Hohe
Genauigkeit. Beliebige Elektroden
verwendbar. Schreiber Ausgang.
Bereiche: pH 0,00...14,00 mV-1999...+1999
Genauigkeit: pH 0,01±1 digit mV 0,1%±1
digit. 3 Jahre Garantie..... Aktionspreis
gültig bis 31.3.1976 Fr. 1'700.- (ohne
Elektrode + Wust.)
Wir würden es Ihnen gerne vorführen. Wann
passt es Ihnen? Telefon oder Karte genügt.



Auer Bittmann Soulié AG
8051 Zürich Postfach
Herzogenmühlestrasse 14
Telefon 01 40 22 88

Leserdienst 30

Chimia A 19

Das homogenisierte Material wird nach oben ausgestossen und an die Produktoberfläche geschleudert, wo eventuelle Lufteinschlüsse sofort durch Vakuum entfernt werden.

Leserdienst 25

Ein neues Niveaugrenzschalter-Programm

Nivocompact ist ein Programm von 7 Niveaugrenzschaltern, die nach drei verschiedenen Messprinzipien arbeiten. Nivocompact-Geräte sind in der Lage, die Vielzahl der einfachen Niveauüberwachungen zuverlässig und betriebssicher durchzuführen. (Für die technisch anspruchsvollen Messprobleme, z. B. der Verfahrenstechnik, bietet Endress + Hauser die bewährten Problemlösungen mit Monosyst-Steckeinheiten).

Bei der Konzeption des Nivocompact-Programms wurde davon ausgegangen, dem Verwender Geräte zur Verfügung zu stellen, die technisch ausgereift, qualitativ hochwertig gefertigt und funktionstechnisch optimal sind, hinsichtlich der Geräteauswahl, Montage und Instandhaltung jedoch keinerlei Probleme aufgeben.

Im Rahmen des Nivocompact-Programms kommen drei der insgesamt

neuen von Endress + Hauser verwendeten Messprinzipien zur Anwendung:

- das kapazitive Prinzip,
- die piezoelektrisch angeregte Schwinggabel,
- das konduktive Prinzip (Messung der elektrischen Leitfähigkeit).

Leserdienst 31

Gas- und Dämpfe-Rechner IWA 0677

Die Berechnung von Rohrleitungen für Gase und Dämpfe nach der Colebrook-Gleichung ermöglicht dieser neue Gas- und Dämpfe-Rechner, den die IWA-Rechenschieberfabrik auf der Hannover Messe 1975 erstmalig vorstellte.

Bei der Dimensionierung der Leitungen bzw. bei der Berechnung der Rohrreibung werden zunächst Werte für Erdgas N bzw. für Stadtgas S angezeigt. Mit einem Diagramm können die Ergebnisse sofort für folgende Medien umgerechnet werden: Erdgas, Erdölgas, Flüssiggas F, Flüssiggas-Luft-Gemische, Wasserdämpfe, Luft sowie Benzin, Benzol, Wasser und Heizöl EL.

Die Skalen sind entsprechend den Rechenabschnitten mit Signalfarben gekennzeichnet, die zusammen mit der ausführlichen Anleitung ein

schnelles und sicheres Arbeiten gewährleistet.

Die Anleitung enthält neben ausführlichen Rechenbeispielen und Diagrammen für die Umrechnung verschiedener Medien eine Fülle von Daten für die Rohrleitungstechnik. Der Gas- und Dämpfe-Rechner ist eine wertvolle Arbeitshilfe für die Planungsarbeiten der kommunalen Versorgungsnetze sowie für die Planung von Industrieanlagen.

Leserdienst 32

Teflon aus der Tube

Teflon-Manschetten und Bänder sind als Dichtelemente bekannt. Jetzt gibt es Teflon aus der Tube zum Dichten von Rohrleitungssystemen und Schraubverbindungen. Selbst für Sauerstoffleitungen kann diese Paste bei normalen Bedingungen im Temperaturbereich von -240 bis $+300^{\circ}\text{C}$ verwendet werden. Die chemische Beständigkeit von Teflon ist nahezu unbegrenzt. Die Anwendung ist einfach: Ein der Dichtfläche entsprechend grosses Stück wird aus der Tube gedrückt und auf dem Gewinde verteilt. Beim Festschrauben bildet die Paste eine dünne Dichtungsschicht, die Drücken bis 700 bar und einem Vakuum bis zu 10^{-3} mbar standhält. Die Teflon-Formel-8-Paste wird in Aluminiumtuben mit 100 g Inhalt geliefert.

Leserdienst 33

Berichte, Informationen

Shell und Krupp-Koppers bauen 150 tato-Demonstrationsanlage zur Kohle-Druckvergasung

Seit Anfang 1974 arbeiten Shell Internationale Petroleum Maatschappij B.V., SIPM, Den Haag, und Krupp-Koppers GmbH, Essen, an der gemeinsamen Entwicklung eines Verfahrens zur Hochdruckkohlevergasung. Das Ergebnis dieser Zusammenarbeit hat nunmehr zu

der Entscheidung der Deutschen Shell AG geführt, eine Demonstrationsanlage für dieses neue Verfahren mit einer Durchsatzleistung von 150 tato Kohle zu bauen. Basis für die Auslegung dieser Anlage sind die Kenntnisse und Erfahrungen von Krupp-Koppers aus der Planung, dem Bau und der Inbetriebnahme zahlreicher Koppers-Totzek-Anlagen zur drucklosen Kohlevergasung sowie die Kenntnisse und

Erfahrungen von SIPM aus der Planung, dem Bau und Betrieb von Anlagen zur Hochdruckvergasung von Öl nach dem Shell-Verfahren.

Das neue Shell/Koppers-Verfahren zur Hochdruckkohlevergasung ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

- praktisch vollständige Vergasung fast aller Kohlearten
- keine Bildung von Nebenprodukten

Jetzt auch **einzeln** erhältlich:

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie

Band 1–6 = systematischer Teil

Bände 1–3 zu DM 345.–, Band 4 DM 415.–
Bände 5 und 6 noch nicht erschienen

Wepf + Co., Buchhandlung

Eisengasse 5, 4001 Basel
Telefon 061 25 63 77, Telex 62027

Leserdienst 34

- hohe Vergaserleistung
- besonders umweltfreundlicher Betrieb

Die Demonstrationsanlage wird bei der Saarbergwerke AG im Saarland erstellt. Die Saarbergwerk AG gewährt in diesem Zusammenhang technische und betriebliche Unterstützung.

Die Anlage, die 1977 in Betrieb gehen soll, wird von Krupp-Koppers geplant und gebaut. Eigentümer ist die Deutsche Shell AG. Der Gesamtaufwand für dieses Vorhaben beträgt schätzungsweise 60 Millionen DM.

Das Shell/Koppers-Verfahren ist für eine Vielfalt künftiger Anwendungen geeignet. Das danach erzeugte Gas kann zur Herstellung von Wasserstoff, SNG und Reduktionsgas dienen sowie für die Ammoniak-, Methanol- und Kohlenwasserstoffsynthese eingesetzt werden. Eine weitere vielversprechende Entwicklungsmöglichkeit ist der Einsatz des Verfahrens in einem kombinierten Dampf-Gas-Verfahren zur Stromerzeugung.

Beitritt der Schweiz zum Europäischen Patentübereinkommen

Der Verband der Industriepatentanwälte in der Schweiz umfasst über 150 in Unternehmen verschiedenster Grösse und Branchen angestellte Patentanwälte. Er tritt in seiner Stellungnahme zur Vernehmlassung des eidgenössischen Justiz- und Polizeidepartements mit Nachdruck für eine möglichst rasche Ratifikation des Patentharmonisierungsabkommens, des Patentzusammenarbeitsvertrags und des Europäischen Patentübereinkommens durch die Schweiz ein.

Der Verband ist der Auffassung, dass insbesondere die Ratifikation des Europäischen Patentübereinkommens für die forschungs- und exportabhängige Industrie unseres Landes zu einer Rationalisierung und Kostensenkung führen wird, was zu ihrer Konkurrenzfähigkeit und somit zur Erhaltung der Arbeitsplätze beiträgt.

Diese Einsparungsmöglichkeiten werden es auch finanzschwächeren Patentanmeldern in vermehrter Masse ermöglichen, ihre Erfindungen in angemessenem geographischem Umfang mit geringerem Arbeits- und Kostenaufwand als bisher zu schützen.

Die Ratifikation des Übereinkommens wird ferner zu einem grösseren Anteil amtlich vorgeprüfter Patente führen; dadurch wird die Rechtssicherheit erhöht, was speziell für die kleinere Industrie wichtig ist. Schliesslich erachtet es der Verband als wichtig, dass die Schweiz bei der Weiterentwicklung des europäischen Patentübereinkommens in materieller und finanzieller Hinsicht mitwirken und mitbestimmen kann.

Im übrigen hat auch die Schweizer Gruppe der AIPPI, der sämtliche am gewerblichen Rechtsschutz interessierten Kreise angehören, mit grossem Mehr die Ratifizierung des Europäischen Patentübereinkommens durch die Schweiz befürwortet.

Eine neue Generation von BÜCHI-Wasserdestillierapparaten ist da ...

BÜCHI

Mit dem neuen, automatisch arbeitenden

BÜCHI FONTAVAPOR 250



erhalten Sie problemlos reines und pyrogenfreies Wasser

- Leistung 5 l/h bei Anschluss an 380 V, 220 V möglich
- Trockengangsicherung
- Kein Metall/Wasser-Kontakt
- Wand- und Tischmontage möglich
- Niveauüberwachung für Auffanggefäss

Verlangen Sie ausführliche Unterlagen

BÜCHI LABORATORIUMS-TECHNIK AG, 9230 FLAWIL ☎ 071 831392

2776JA2

Neu an der ETH Zürich: Mathematik-Departement

An der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich sind auf 1. Dezember die bestehenden Mathematikinstitute und -professuren in einem Departement zusammengefasst worden. Das Mathematik-Departement hat vor allem die Aufgabe, den an allen Fachabteilungen wichtigen Mathematikunterricht zu organisieren und durchzuführen. Damit soll auch der zweckmässige Einsatz der

Lehrkräfte und der Assistenten, ebenso eine auf die gesamte ETH ausgerichtete Fortentwicklung der Studienpläne gewährleistet werden. In der Forschung soll das Departement sich auf die Koordination der Forschungsbereiche der Departementsmitglieder beschränken. Zu diesen Mitgliedern gehören neben dem Seminar für angewandte Mathematik und den Instituten für Informatik und für Operations Research auch 17 weitere Professuren sowie Privatdozenten und Lehrbeauf-

tragte mit den zugeordneten Assistenten, wissenschaftlichen Mitarbeitern und Doktoranden.

Zu den Organen des Departements, dessen Gründung von allen Institutsräten und übrigen Gruppen zugestimmt worden ist, gehören neben der Leitung auch die Departementskonferenz, die aus allen Dozenten sowie vier Vertretern der Assistenten und Doktoranden zusammengesetzt ist.

Chemie-Wirtschaft

Juvena übernimmt das Binella-Kosmetik-Programm

Die Ciba-Geigy AG und die Juvena Holding AG teilen mit, dass sie auf den 1. Januar 1976 folgende Vereinbarung getroffen haben:

Die Juvena übernimmt von Ciba-Geigy das gesamte Binella-Kosmetik-Geschäft und wird dieses als separat geführte Linie in den bisherigen Märkten, insbesondere in der Schweiz, in der BRD und in Holland, weiterführen. Der Vertrieb über die Binella-Depositäre wird beibehalten und weiter intensiviert. Zudem gehen auch die Rechte und Pflichten aus Lizenzvereinbarungen in Japan und in den Oststaaten an Juvena.

Um die Eigenständigkeit von Binella als Marke und Produktkonzeption beizubehalten, übernimmt Juvena auch das bisherige Binella-Management und einen grossen Teil des Aussen- und Innendienstpersonals, wodurch die Kontinuität auf dem Markt gewährleistet wird. Für die nicht übernommenen Mitarbeiter bleibt Ciba-Geigy verantwortlich.

Die Ciba-Geigy gewährt Juvena in der Höhe des Kaufpreises ein Wandeldarlehen auf zehn Jahre mit einem Wandelrecht in Inhaberaktien der Juvena Holding. Vorbehalten bleibt die Zustimmung der Generalversammlung der Juvena Holding zu einer diesbezüglichen Kapitalerhöhung.

Da die Ciba-Geigy als Folge des Erwerbs der Airwick Industries Inc. ihr Markenartikelgeschäft mehr und

mehr auf Haushalt- und Gartenprodukte konzentriert, liegt es nahe, ihr Kosmetikgeschäft auf eine Gruppe zu übertragen, die in der Kosmetikbranche international eine führende Stellung einnimmt. Nicht zuletzt bedeutet die Übernahme der Binella-Linie durch Juvena eine erwünschte Stärkung der schweizerischen Kosmetikindustrie, von der auch der Fachhandel und die Konsumenten profitieren werden.

Schott übernahm J. Richter KG

Zum 1. Januar 1976 übernahm die Schott-Gruppe die J. Richter KG in Kempen/Niederrhein. Das Unternehmen, das 80 Mitarbeiter beschäftigt, zählt zu den führenden Herstellern von hochkorrosionsbeständigen Armaturen und Pumpen für Chemie und Pharmazie. Mit Schott hat die 1956 gegründete J. Richter KG in den vergangenen Jahren bei der Entwicklung von Glasnormpumpen zusammengearbeitet. Johannes Richter entschied sich für den Anschluss seines wirtschaftlich gut fundierten Unternehmens an den grossen Partner, als er vor der Nachfolgefrage stand.

Die Übernahme bedeutet für die Schott-Gruppe als zweitgrössten Spezialglashersteller der Welt einen Schritt in Richtung Materialdiversifikation. Denn das jüngste Tochterunternehmen verarbeitet neben Glas vor allem hochwertige Kunststoffe, Hartporzellan, Email und Sonder-

werkstoffe. Das Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, übernahm 90%, die Schott-Geräte GmbH in Hofheim/Taunus 10% der Richter-Anteile.

Bayer-Interessen zusammengefasst

Die Bayer (Schweiz) AG, Zürich, wird mit Wirkung vom 1. Januar 1976 neben den bereits vertretenen Sparten Farben, Fasern, Pharma und Pflanzenschutz auch die Vertretung der Sparten Anorganische und Organische Chemikalien, Kautschuk, Kunststoffe und Lackrohstoffe und Polyurethane der Bayer AG, Leverkusen, in der Schweiz und in Liechtenstein wahrnehmen. Damit sind die Verkaufsinteressen aller neun Sparten in einer Gesellschaft zusammengefasst, die zum gleichen Zeitpunkt mit Ausnahme der Sparten Pflanzenschutz und Fasern den Büro- und Gewerbenneubau Binz an der Grubenstrasse 6 in Zürich beziehen wird. Geschäftsführer der Bayer (Schweiz) AG ist Dr. H. Rüf, gleichzeitig Spartenleiter Pharma; Präsident des Verwaltungsrates ist H. Steiner.

Die Vertretung der hinzugekommenen Sparten lag seit über zwanzig Jahren bei der Aktiengesellschaft vorm. Emil Vogel, Zürich, die auch künftig das Lager- und Kleinverteilergeschäft dieser Sparten und die Direktvertretung spezieller Produktgruppen, wie z.B. Konservierungsmittel und Produkte für die Wasseraufbereitung der Bayer AG, Leverkusen, beibehält.

FLUX 410

Transportable Elektro-, Fass-, Behälter-Pumpen, explosionsgeschützt, 220 oder 36 V, SEV-geprüft. Ausführungen in Aluminiumlegierung, Edelstahl, Hastelloy.

FLUX 407 K

Säure- und Laugenpumpen in Polypropylen und Hastelloy, 220 V, SEV geprüft.

Pumpen mit Drehstrommotor:

FLUX 520 für Dickstoffe

FLUX 620 Behälter- und Einbaupumpen für dünn- bis dickflüssige Medien.

C. Ehrensperger AG 8032 Zürich
Forchstrasse 103 Tel. (01) 53 44 48
Fabriklager Servicewerkstätten



Leserdienst 36

VACUFIX Feinvakuumpumpen und Kleinkompressoren



- klein und leicht
- leistungsstark
- geräuscharm
- für Dauerbetrieb geeignet
- anspruchlos in der Wartung

Roland Wirth, 4057 Basel
Spezialgeräte für die Industrie
Efringerstrasse 2 Telefon 061 26 43 43

Leserdienst 37

Kinematische Hochfrequenz-Verfahrenstechnik

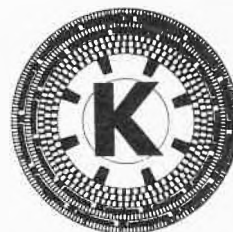
(nach Prof. P.Willems)

mit: **POLYTRON[®]**
MICROTRON[®]
REACTRON[®]

Dispergieren
Homogenisieren
Zerkleinern usw.



von 2 ml–60 t/h
bis in den Mikrobereich



aber auch:

Rühren und Kneten

mit **IKA-Turbotron[®]**
Sigma- und Duplex-
Knetter bis 1000 Liter

Beratung und Vertrieb durch:

KINEMATICA

GmbH 6005 Luzern
Steinhofhalde 20-22
Telefon 041 41 37 27

Wir sind Dauer-Aussteller bei der E.G.Z., Seestr. 301, 8038 Zürich

Leserdienst 38



esplag-Laborbau

Die Elementbauweise des esplag[®] Normlaborprogrammes ermöglicht eine absolut individuelle Labor-Einrichtung.

Das esplag[®] Normlabor umfasst Unterbaukorpusse, Arbeitsflächen, Energieaufbauten, Chemikalienschränke, Laborkapellen, Pulte, Tröge und Wannen.

Unsere Fachleute stehen Ihnen zur Verfügung für Ihre Probleme und Ihre Spezialwünsche — denn wir bauen für Sie.

esplag

Eschmann Plastic AG
Kunststoffverarbeitung
3604 Thun

Tel. 033/36 15 15
Telex 32 373
C. F. Lohnerstr. 24

Leserdienst 39

Chimia A 20

In der Debatte: Chemie



J. Druey, Basel *

«In den Schriften der neueren Zeit ist so viel und so häufig von Chemie die Rede, dass eine bestimmtere Andeutung ihres Einflusses auf Gewerbe und Industrie, ihrer Beziehungen zur Agricultur, Physiologie und Medicin, vielleicht keine ganz undankbare Aufgabe genannt werden dürfte.»

Justus von Liebig, 1844.

Genau 130 Jahre, nachdem *Liebig* diese Worte in seinen «Chemischen Briefen» schrieb, traf sich der Schreibende mit Herrn Professor Hans Schmid, Präsident des Schweizerischen Komitees für Chemie, anlässlich eines wissenschaftlichen Symposiums in Interlaken zu einem Gespräch über die Situation der Chemie in der heutigen Zeit, der Chemie als Wissenschaft und als Industrie. Nicht die von Liebig zitierten Worte bildeten den Ausgangspunkt unseres Gesprächs, sondern die heute so veränderte Haltung der Öffentlichkeit – ja, sagen wir es: ihre ablehnende Einstellung gegenüber Forschung und Technik im allgemeinen und gegenüber unserer Wissenschaft im besonderen gaben Anlass dazu.

Gewiss, wir waren nicht die ersten, die sich mit dieser Frage beschäftigten. Wir sind mit dabei gewesen, als einige Jahre zuvor von welschen Universitäten der Gedanke vorgetragen wurde, das Verständnis für das Wesen der Chemie einem breiteren Publikum näherzubringen (Prof. H. Dahn, Lausanne, Prof. E. Cherbuliez, Genf, damals Président du Comité suisse de la chimie). Der Plan war trotz mehrfachen Erörterungen in einem ad hoc geschaffenen Gremium liegen geblieben, weil die personellen Voraussetzungen für die konkret zu leistende Arbeit nicht gegeben waren.

Bei jenem Mittagessen kristallisierten einige Gedanken und der Wille zu deren Realisierung. Dem Plan und seinen Zielsetzungen sind wir bei der Durchführung treu geblieben:

- In einer Weise, wie es bisher nie geschah, wollen wir offen vor ein Publikum treten zur Erörterung der von der Öffentlichkeit empfundenen Probleme rund um die Chemie.

* Dr. Jean Druey, Präsident des Organisationskomitees für das Symposium «In der Debatte Chemie».

H. Schmid,
Universität Zürich **

- Wir wenden uns daher nicht an Fachgenossen sondern an Vertreter allgemein aus Kreisen der Schule, der Verwaltung, der Politik und der Wirtschaft.
- Über unsere Probleme und über das Verhältnis der Chemie zur Gesellschaft sollen vorzugsweise Persönlichkeiten, die ausserhalb unserer Disziplin stehen, berichten.
- Die Medienvertreter sind möglichst zahlreich einzuladen, um durch sie über die an einer Vortragstagung zahlenmässig relativ kleine Zuhörerschaft hinaus eine Ausstrahlung in weiteren Kreisen zu erzielen.

Im Rahmen dieser Zielsetzungen fand am 6. und 7. Februar 1976 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und der Universität in Zürich das Symposium «In der Debatte: Chemie» statt. Die an dieser Veranstaltung gehaltenen Vorträge sind im folgenden abgedruckt, ebenso die zur Einleitung der Diskussion zu den einzelnen Themengruppen gehaltenen Korreferate. Die Diskussionen standen unter der Leitung der Herren Prof. A. S. Dreiding (Zürich), Dr. G. Kocher (Zürich), Prof. E. F. Lüscher (Bern) und Prof. P. Tschoopp (Genève).

Das von Prof. H. Schmid (Zürich) präsierte Schweizerische Komitee für Chemie, unter dessen Ägide das Symposium veranstaltet wurde, ist die Dachorganisation der auf dem Gebiet der Chemie tätigen wissenschaftlichen und industriellen Gesellschaften unseres Landes.

Ein halbes Jahrhundert, bevor Liebig's «Chemische Briefe» erschienen, hatte der Physiker und Literat G. Chr. Lichtenberg in sein Notizbuch geschrieben: «Wer nichts als Chemie versteht, versteht auch die nicht.» Es gehörte deshalb zu den Zielen des Symposiums, dass sich die Chemie nicht nur nach aussen hin öffne; umgekehrt muss sie auch den Impulsen aus der Umwelt, nicht zuletzt den Humanwissenschaften, aufgeschlossen sein.

** Prof. Dr. Hans Schmid, Universität Zürich, Präsident des Schweizerischen Komitees für Chemie

Einführung



H. Zollinger, ETH Zürich *

Das Symposium «In der Debatte: Chemie» gilt der Frage des Standortes der Chemie in der heutigen Welt. Die heutige Chemie begann Ende des 18. Jahrhunderts, als Lavoisier mit der Einführung der Waage als wichtigstem Instrument des Chemikers den Übergang von der Spekulation zum Quantitativen in der Chemie vollzog. Weitere wesentliche Schritte erfolgten in den ersten zwei Dritteln des 19. Jahrhunderts durch Berzelius, Mendelejeff, Couper, Kekulé und andere: Periodensystem, Valenzlehre, Strukturchemie waren Zeichen des rationalen Denkens. Das Bohrsche Atommodell (1913) und vollends die Entwicklung der Quantenchemie in den Zwanzigerjahren dieses Jahrhunderts zeigten dann, dass die Chemie in gewissem Sinne ein Teil der Physik ist: Die Chemie basiert auf Eigenschaften und Wechselwirkungen der Elektronenschalen von zwei oder mehr Atomen.

Hat die Chemie damit aufgehört, eine selbständige Wissenschaft zu sein? Ein Biologe, Hans Moor, schrieb dazu 1967¹: «... Die Existenz der Chemie als Wissenschaft ist im Zeitalter der Quantentheorie darauf zurückzuführen, dass es unpraktisch ist, die Theorie komplexer Moleküle aus der Theorie der Atome zu deduzieren. Es ist zumindestens arbeitstechnisch vorteilhafter, in der Chemie eine direkte Bestimmung von Daten vorzunehmen und diese für die Theorienbildung zu verwenden.»

Erfasst diese Definition das Wesen und das Wesentliche der Chemie? Als Chemiker möchte ich entschieden nein dazu sagen! Als ganz persönliche Ansicht glaube ich, dass das Wesentliche – und das Faszinierende – der *heutigen* Chemie in der Spannung zwischen dem Quantitativen – das die Chemie mit der Physik verbindet – und dem Qualitativen liegt.

Ist es nicht faszinierend, dass die Chemie sich auf der Grundlage des messend Quantitativen der Materie mit den Qualitäten des Materiellen, insbesondere mit der

Wandlung von Materie in Materie befasst? Sollte der Chemiker deshalb nicht stets in einer Grenzsituation zwischen diesen Bereichen des Quantitativen und des Qualitativen stehen? Ich möchte sogar meinen, dass die Zweifel, die heute mancher Chemiker an seiner eigenen Wissenschaft bewusst oder unbewusst hegt, darauf zurückzuführen sind, dass er das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Kräften des Quantitativen und des Qualitativen verloren hat – ausgerechnet der Chemiker, dessen klassisches Instrument die Waage, Realisierung *und* Symbol des Gleichgewichts, darstellt!

Wenn wir unsere tägliche Arbeit als Ausfluss dieser Spannung, dieser Wechselwirkung zwischen Quantität und Qualität sehen, dann könnte sich dies wohl auch auf das schwächer gewordene Interesse der jungen Generation an der Chemie auswirken. In diesem Sinne ist auch die Zielsetzung des Chemieunterrichtes auf der Mittelschulstufe zu sehen und zu verstehen: Kurt Grob hat dieses Ziel einmal mit «Blick hinter die Kulissen der Natur» bezeichnet²: Das menschliche Auge soll die Natur, die Objekte, das Materielle erblicken lernen – das Auge als Symbol für die Fähigkeit des Menschen, Qualitäten zu erkennen. Dazwischen steht der Begriff der Kulisse als skizzenhafte Begrenzung des Vorganges zwischen Mensch und Materie.

Möge dieses Symposium Chemikern und Nicht-Chemikern Anstoss zu Gedanken über die Wurzeln der Chemie geben!

* Prof. Dr. H. Zollinger, Rektor der Eidgenössischen Technischen Hochschule, 8092 Zürich

1 H. Moor, Wissenschaft und menschliche Existenz, Verlag Rombach, Freiburg i.Br. 1967, S.25.

2 K. Grob, Chimia 24 (1970) 264.

Allocution de M. Olivier Reverdin, Président du Conseil national suisse de la recherche scientifique*



O. Reverdin, Genève

Dans la science, il y a des modes. La mode à la fin de la dernière guerre, c'était la physique nucléaire. Puis est venue la recherche spatiale, la biologie moléculaire et cellulaire. Rien de plus naturel. L'homme a toujours inventé des choses qui ont été à la mode, il s'en est engoué, puis il s'en est détaché. La chimie a certainement pâti de cette situation. Elle s'est sentie mal aimée, elle a eu l'impression qu'on ne lui donnait pas son dû. De cela, nous avons été conscients très vite au Fonds national; très vite, mais peut-être un peu tard. Je vous donne des chiffres. Ils vous montrent, contrairement à ce qu'on prétend, que nous planifions beaucoup plus que d'aucuns ne le croient. En 1969 encore, la relation, en francs, entre la physique et la chimie – loin de moi l'idée d'opposer ces deux disciplines, mais il faut arriver tout de même à un équilibre équitable entre elles dans la distribution des moyens –, c'était moins d'un tiers pour la chimie de ce que la physique avait (en chiffres précis 4,9 contre 15,2 millions). Quatre ans plus tard, la relation était de 8 à 15,1: la chimie avait passé de moins d'un tiers à plus de la moitié: C'était une période, je le veux bien, plus facile, car il y avait croissance des moyens; on pouvait ralentir la croissance des uns pour favoriser celle des autres.

Autre élément de déséquilibre: au Conseil de la recherche, il y avait, face à six physiciens, un seul chimiste (qui est ici présent, et dont le nom vient d'être prononcé: le professeur Emile Cherbuliez). La situation n'était pas normale. Je tiens à préciser que c'est avec l'approbation je ne dirai pas enthousiaste, mais résignée des physiciens nucléaires que nous avons pu rétablir l'équilibre entre la physique et la chimie.

C'est peu, certes, 10 millions pour la chimie. C'est peu en comparaison de ce que dépensent les universités et, surtout, l'industrie. Néanmoins, si on les place bien, ces 10 millions, si on les place là où il y a des centres

d'excellence, si on met l'accent sur la formation de la relève, ils ont tout de même leur importance, face aux centaines de millions de l'industrie, aux dizaines de millions des cantons universitaires et de la Confédération pour ses écoles polytechniques. C'est l'appoint qui permet d'entreprendre certaines choses essentielles. Notre vœu serait de pouvoir l'accroître. Des possibilités de bien dépenser seraient là, mais les circonstances et la situation financière de la Confédération nous freinent.

J'y insiste: c'est intentionnellement que nous avons rétabli l'équilibre, que nous avons passé de moins d'un tiers à plus de la moitié, pour la chimie par rapport à la physique, et nous ne sommes qu'à mi-course. M. Cherbuliez, vous aurez peine à le croire: nous allons avoir cinq chimistes dans la Division II du Conseil de la recherche!

La situation peu favorable dans laquelle s'est trouvée la chimie s'explique par des raisons qui ont été analysées dans certains des papiers préparatoires de cette réunion, ou qui vont être incessamment énoncées et discutées. Je voudrais, en me plaçant toujours dans l'optique du Fonds national, vous dire ceci: nous avons derrière nous une période d'euphorie, pendant laquelle universités et hautes écoles ont augmenté à l'envi les traitements des assistants et du corps intermédiaire (Mittelbau). On a aussi massivement augmenté le montant des bourses, notamment en faveur des diplômés ou licenciés qui préparent un doctorat. Or vous, les chimistes, vous avez pratiqué longtemps une politique d'austérité. C'était peut-être sagesse et modération légitime de votre part; mais cette politique faisait apparaître la chimie comme une parente pauvre dans le concert des sciences exactes et naturelles. Cette politique d'austérité vous a nui à une époque où vos collègues d'autres disciplines offraient à leurs collaborateurs des bourses ou des traitements notoirement plus élevés.

Passons à quelques considérations plus générales concernant le concept d'utilité appliqué à la recherche scientifique. Je partirai d'un texte qui m'a beaucoup frappé la première fois que je l'ai lu. Il se trouve dans les Lois de Platon. Il n'est pas très explicite. Philippe d'Oponthe, qui est vraisemblablement l'auteur de l'*Epinomis* qu'on trouve dans les manuscrits à la suite des Lois, l'a explicité. Voici l'idée de Platon: les peuples barbares nobles, notamment les Egyptiens et les Chaldéens, ont poussé les sciences jusqu'à un certain niveau – et pas au-delà – parce qu'ils ont asservi les sciences au concept de l'utile. Ils n'ont fait de l'astronomie que pour mieux établir le calendrier, dit-il des Babyloniens; ils n'ont fait de la géométrie que pour mieux redistribuer les champs après l'inondation, dit-il des Egyptiens. Les Grecs, eux, ont affranchi la science

* Olivier Reverdin, Professeur à l'université, Conseiller aux Etats, Rue des Granges 8, 1204 Genève

de ses entraves; la libérant des contraintes de l'immédiatement utile, ils lui ont donné son essor. Cela est profondément vrai. Sans doute les Grecs ont-ils été médiocres dans les technologies et dans l'application, mais l'élan qu'ils ont donné à la science, renouvelé à la Renaissance, nous porte encore.

En raison des difficultés économiques, on nous demande à tous de faire de la recherche «utile». C'est dangereux. Il doit y avoir, dans la recherche scientifique, un secteur un peu fou, où le critère de l'utile, des applications prévisibles ne joue qu'un rôle secondaire. Le conseiller fédéral Hürlimann, devant une commission parlementaire, il y aura bientôt deux ans, donnait l'exemple de Teilhard de Chardin. Supposez qu'un Teilhard de Chardin se présente devant le Fonds national et demande de l'argent pour aller voir si, dans le loess chinois, du côté de Chou-Kou-Tien, on ne trouverait pas quelques ossements, quelques restes de l'homme primitif. A quoi cela peut-il bien servir, se serait-on demandé. La réponse, on la trouve dans la bibliographie sur Teilhard de Chardin, qui compte actuellement plus de 15000 titres. Il a remis en question beaucoup d'idées que nous nous faisons sur les origines et sur le destin de l'homme. Comme quoi la recherche et son impact sont difficilement prévisibles! Il doit donc y avoir pour la recherche un secteur dans lequel on prend des risques, sans se préoccuper de ce qui est immédiatement utile. Un secteur réservé à l'aventure scientifique. De cela dépend très largement le niveau général de l'ensemble des activités de recherche. Très souvent, pour obtenir de l'argent, les savants affirment que ce qu'ils font est ou va être utile. A cet égard, il est très amusant de revenir sur ce qui s'écrivait quand on demandait d'énormes crédits pour la physique nucléaire, oubliant presque complètement qu'il y avait aussi une physique du corps solide. On disait: la physique nucléaire va résoudre le problème de l'énergie. Il est assez cocasse de voir qu'un de ceux qui tenaient ce langage est actuellement le principal paladin de la bataille contre les centrales nucléaires.

C'était aussi l'argument qu'on utilisait quand on demandait, dans l'Europe entière, de l'argent pour la recherche spatiale. On parlait des retombées jusque dans la cuisine de la ménagère. On argumentait à partir du concept de l'utile. Or, à mon avis, la grande aventure de la physique nucléaire a surtout été intéressante parce qu'elle a modifié notre image du monde, et qu'elle a modifié du même coup notre philosophie de l'univers physique dont nous sommes partie intégrante. La recherche spatiale nous oblige également à reviser notre image du monde.

Le drame des gens de ma génération, qui ont reçu une formation purement classique, c'est qu'ils ont beaucoup de peine à intégrer dans leur culture cette nouvelle image du monde. Ils arrivent à comprendre, quand on le leur explique, comment on lance un satellite vers la lune; mais le lendemain ils ne savent

déjà plus l'expliquer. Et ils se sentent déphasés par rapport à beaucoup de leurs contemporains.

Loin de moi l'idée de dire: méprisons ce qui est utile. La chimie a pâti de cette autre attitude extrême et également fautive. Trop souvent on a été disant: la chimie ne sert qu'à faire des choses qu'on vend. Elle est proche de l'industrie et de ses gains. Elle n'est donc pas propre, elle n'est pas désintéressée.

Nous arrivons, je l'espère, au terme d'une période pendant laquelle les universités ont cultivé à outrance le mandarinat, conservant pour elles et pour leurs besoins propres les meilleurs de ceux qu'elles formaient. Il y a dans les universités trop de gens qui n'en sont jamais sortis depuis leur maturité et qui y resteront jusqu'à l'âge de la retraite. Pour les uns, cela ce justifie: ceux chez qui l'élan spirituel et intellectuel subsiste; pour d'autres, c'est une tragédie dont ils ne s'aperçoivent pas toujours.

La notion d'utilité est d'ailleurs une notion changeante. Elle procède d'un jugement de valeur. Je fais une supposition. Paul Müller, qui a reçu le Prix Nobel pour avoir découvert certaines propriétés du DDT, est certainement mort convaincu qu'il était un bienfaiteur de l'humanité. Comme un Pasteur, comme un Lister il avait inventé quelque chose qui permettait de sauver des hommes, en l'occurrence de se débarrasser de la malaria et d'une infinité de maux. Supposons qu'il revienne, qu'on le mette au courant de ce qui a été écrit sur le DDT depuis un ou deux lustres: vous pouvez aisément imaginer quel serait son trouble, son désarroi.

Cela me paraît démontrer que la notion d'utilité est une notion très transitoire. Il y a des choses qui paraissent très utiles à un moment donné, qui paraîtront moins utiles voire nocives par la suite. Dès lors, on ne saurait fonder l'ensemble des activités de recherche sur le seul critère de l'utile. La recherche doit disposer d'un secteur fondamental, où elle puisse courir son aventure, dont personne ne sait à l'avance vers quoi cela conduit, vers quelles responsabilités nouvelles on entraîne la société.

Dans notre pays, empruntant des idées qui ont été propagées à l'étranger, beaucoup vont disant que la recherche industrielle est chose malpropre, qu'elle se compromet avec le temporel, avec la finance; que ce n'est pas le cas pour la recherche fondamentale dans les universités. C'est là une vue primitive des choses. De quoi pourrait bien vivre ce pays, sinon de son industrie et de sa créativité dans le domaine de l'industrie. L'industrie a partout commis des abus, c'est certain; elle n'en est pas moins une forme de service direct à la Société, et force lui est bien de s'astreindre à des critères d'utilité beaucoup plus immédiates que la recherche universitaire. Elle n'en est pas impure ou suspecte pour autant.

L'avenir de la chimie vous préoccupe, et je le comprends. Je ne crois pas que mon rôle soit ici de faire de la propagande pour un domaine de recherche plu-

tôt que pour un autre: ils sont tout fondamentalement intéressants et importants. Je n'en estime pas moins que va s'ouvrir, pour la chimie industrielle, une période beaucoup plus intéressante que celles qui l'ont précédée. Nous commençons seulement à prendre conscience, dans ce pays, de la situation nouvelle dans laquelle nous nous trouvons par rapport au rest du monde. Les maîtres du monde sont en train de changer. Les pays d'où nous tirions matières premières et denrées alimentaires à bon compte ne nous en livreront plus qu'à condition que nous les payions à ce qu'ils estiment être leur juste prix, et ils exigeront de nous des transferts de technologies. Vous savez que dans le dialogue Nord-Sud c'est un des arguments essentiels des pays dits en développement. Nous devons, c'est à peu près certain, transférer en partie nos technologies dans le tiers monde. Pour le

faire il nous faudra des gens qui acceptent l'aventure qui consiste à faire une partie de sa carrière à l'étranger. Qu'ils sachent que cela donne à quiconque sait écouter et sentir un grand supplément d'humanité. Il y aura là, pour beaucoup de jeunes chimistes, un champ d'action difficile mais passionnant.

J'arrive au terme des quelques réflexions que je voulais vous présenter. Mais je suis venu ici, surtout, pour écouter, parce que, quand on a la responsabilité qui est la mienne au Conseil de la recherche, il faut surtout savoir écouter. Ecouter ce que disent ceux qui ont le sentiment de ne pas recevoir leur dû, et qui souhaitent qu'on les comprenne mieux; qui acceptent, comme c'est le cas ici aujourd'hui, qu'on débâte lucidement de leur discipline, de ses espoirs et de ses difficultés.

L'homme et la nature sous l'emprise de la chimie



Jeanne Hersch, Genève *

Esprit et matière

Je regarde les flammes dans la cheminée. Ce que je regarde, est-ce un processus chimique? On ne peut donner à cette question qu'une réponse de Normand: oui et non. Oui, sûrement, ce qui se passe entre le bois et l'air, dans cette flamme qui jaillit, c'est un processus chimique. Non, ce que je regarde, cette ardeur fragile et dévorante, cette dentelure éclatante qui danse et claque comme un drapeau au vent, c'est bien autre chose qu'un processus chimique.

La chimie est partout, dans le monde et en nous-mêmes. Rien sans doute, ni dans le monde, ni en nous-mêmes, ne s'accomplit sans chimie. Mais ni le monde, ni nous-mêmes ne sommes chimie seulement.

L'esprit humain n'a pas pour vocation de se délecter et de se nourrir de lui-même et de jouir des facilités du rêve spiritualiste pur. Il lui appartient au contraire de connaître la réalité et de reconnaître en elle sa condition et son objet. Il lui appartient aussi d'agir sur elle, de lui donner forme, en fonction de ses propres finalités à lui.

De même l'acrobate n'est léger sur son trapèze que parce qu'il connaît et reconnaît la pesanteur. C'est parce qu'il la reconnaît qu'il peut l'asservir à sa légèreté. Sans elle, il ne pourrait rien. Souvenez-vous des mouvements des cosmonautes, dans l'apesanteur. Il ne faut pas opposer la pesanteur et la grâce. La pesanteur, parce qu'elle résiste à la grâce, est condition de son authenticité, car elle en est l'épreuve et la condition d'efficacité.

Tel est sans doute le secret le plus profond de la civilisation occidentale: l'esprit s'y est engagé dans la matière pour la mettre au service de sa propre liberté. Bien sûr, cela ne va pas sans risque de s'y engluier. Mais ni la tentative, ni l'épreuve qu'elle comporte, ne sont «matérialistes». Elles sont la vocation même de l'esprit.

On voit ainsi quels sont, dans la condition humaine, les deux pôles où l'homme abdique.

- L'un, c'est celui où, déchiffrant les lois des relations chimiques à l'intérieur de la matière, il se considère lui-même comme totalement soumis à elle, aux besoins et aux désirs qu'elle suscite dans la chimie de son propre corps. Il s'abandonne alors à une dépendance purement appétitive dans un système clos qui

* Jeanne Hersch, Professeur, Avenue Pierre-Odier 14, 1208 Genève

l'englobe, un cycle vide de sens, même si chemin faisant naissent des connaissances et des produits. Le plaisir, à lui seul, en tant que satisfaction d'un besoin ou d'un désir, n'est pas source de sens.

- L'autre pôle où l'homme abdique, c'est celui où il pousse le purisme de l'esprit jusqu'à ignorer ou renier ses conditions et ses visées matérielles, jusqu'à se concevoir comme spontanéité spirituelle sans donné et sans tâche, pour laquelle tout est possible parce que rien n'est réel.

La chimie comme science manifeste le dualisme de l'homme: c'est l'esprit qui connaît la matière, l'autre que soi, l'autre qui est sa condition, son objet, son moyen, – et il s'en sert *pour se libérer*.

Telle est, malgré les slogans contemporains inverses, la spiritualité de la technique: elle résulte d'une «activité incarnative» de l'esprit qui, déchiffrant les propriétés de la matière, la plie à ses propres fins. Et ces fins de l'esprit, c'est d'abord la possibilité d'un libre exercice de soi, à conquérir pour soi et pour les autres.

Chimie contestée

Il semble parfois aujourd'hui que la chimie perde son champ de recherche propre par suite d'une double invasion, par la microphysique d'une part, par la biologie moléculaire de l'autre. La physique, en effet, réduit les différences entre les corps chimiques à la diversité des structures atomiques et moléculaires de la matière. La biologie moléculaire ramène les matières vivantes et leurs propriétés aux mécanismes et aux interactions de petites et de grandes molécules, où elle apprend à «lire» la continuité des espèces.

Entre les deux, le domaine de la chimie semble dépourvu de frontières naturelles. Pourtant il ne disparaît pas, il reste différent. La recherche du chimiste se poursuit à l'articulation entre les propriétés sensibles des corps, leurs qualités, et l'abstraction mathématisable. Elle ne «décolle» pas de l'expérience sensible immédiate. Peut-être est-ce la raison pour laquelle elle est plus immédiatement applicable, utilisable, et donc liée à l'efficacité technique.

Aussi se trouve-t-on d'emblée en pleine ambiguïté lorsqu'on tente aujourd'hui de mettre la chimie en question. Que conteste-t-on? Est-ce l'intervention des hommes dans les données quasi sacrées de la nature, le fait qu'ils usent et abusent de ressources naturelles limitées au risque de les épuiser, qu'ils polluent l'eau, l'air, la terre, qu'ils inventent de nouvelles matières, qu'ils modifient les propriétés des sols, la croissance des végétaux et des animaux, qu'ils altèrent jusqu'à leur propre conscience? – Ou bien s'en prend-on à l'industrie chimique en tant que grande et puissante industrie, caractéristique d'un système économique donné, spécifiquement responsable des maux énumérés ci-dessus parce qu'il ne lui est *pas possible* de vaincre la fatalité de la course au profit?

Examinons d'abord le premier type de contestation, celui qui vise, non pas la manière particulière dont se réalise l'intervention de la chimie dans la grande industrie, mais l'intervention chimique elle-même.

Nombreux sont ceux, aujourd'hui, dans les pays techniquement développés, qui, gâtés par les facilités que la société leur procure, cultivent la nostalgie d'un paradis terrestre antérieur aux interventions humaines. Ils ne voient de l'industrie que le bruit, les déchets et l'injustice sociale. Utilisant jour et nuit ses produits dans leur vie quotidienne, l'aisance même de leur usage et l'habitude aidant, ils ne s'aperçoivent plus des innombrables avantages dont ils jouissent, ils rejettent le monde industrialisé en bloc et parlent du «fiasco total de notre civilisation».

D'autres, plus modérés, s'imaginent pourtant qu'il serait possible de découper, dans la texture économique contemporaine, tel secteur jugé superflu ou nocif, pour l'abolir purement et simplement, tout le reste subsistant et fonctionnant comme avant. Mais où commence par exemple l'intervention chimique? et où s'arrête-t-elle? Il suffit de réfléchir un instant pour s'apercevoir qu'elle est partout.

La chimie est partout

Dès que les hommes ont allumé un feu pour se chauffer, se défendre ou faire cuire des aliments, ils ont fait de la chimie. Ils en ont fait aussi, et ils en font encore, lorsqu'ils cuisinent et assaisonnent leur nourriture.

Dès qu'ils ont traité les peaux de bêtes ou les fibres végétales pour les assouplir, ils ont fait de la chimie. Ils en font encore lorsqu'ils colorent des tissus ou inventent de nouveaux textiles. Bien sûr, les nouveaux textiles, on a vécu sans eux et on pourrait peut-être encore vivre à la rigueur sans eux. Pourtant j'ai eu souvent l'occasion de dire qu'à mon avis le nylon, en supprimant les profondes corbeilles d'où les femmes tiraient leurs interminables corvées de raccommodage, avait fait plus pour leur libération que tous les féministes et tous les textes de lois.

C'est la chimie aussi qui a mis à la disposition des constructeurs les nouveaux matériaux qui permettent de construire plus vite et moins cher des logements pour le nombre accru des hommes, que, d'autre part, la médecine et l'hygiène maintiennent plus longtemps en vie. Certes, on peut préférer les matériaux naturels, et quand on compare la plupart des maisons qui se construisent maintenant à celles de l'époque pré-industrielle, on ne se sent guère réjoui. Mais il faut imaginer comment seraient logées les masses d'aujourd'hui si nous ne disposions que de pierre et de bois! D'autre part, les matériaux naturels eux-mêmes, pour être durables, ont souvent besoin d'être traités; le bois, par exemple, – et ici encore la chimie vient à la rescousse.

Il est à la mode de vitupérer contre les engrais et le traitement chimique des arbres fruitiers. Pourtant ce sont les engrais qui permettent à des hommes bien

plus nombreux d'ignorer la famine. Et quoi qu'on en dise, je ne connais personne qui préfère un fruit véreux à un fruit sain. Les divers procédés de conservation des produits alimentaires sont tantôt physiques, tantôt chimiques, mais ils apparaissent tous indispensables en un temps d'explosion démographique à l'échelle mondiale, et d'échanges intensifs avec les pays lointains et pauvres. Enfin, c'est la chimie qui fournit, pour l'outillage agricole, les nouveaux matériaux permettant son progrès.

Peut-être devrais-je m'abstenir de mentionner, tant il est évident, le rôle de la chimie dans l'industrie et dans l'outillage de la recherche scientifique. C'est à la chimie que s'adresse n'importe quelle industrie lorsqu'il lui faut des matériaux résistant mieux à la chaleur, au froid, aux pressions, que les matériaux naturels. C'est elle aussi qui rend possible l'équipement indispensable à la recherche atomique. Grâce aux matériaux artificiels qu'elle produit, il devient possible d'assurer, là où on ne le pouvait pas antérieurement, la protection des hommes qui travaillent. Et la multiplication extraordinaire des moyens de communication entre hommes séparés par de grandes distances n'aurait pas été possible sans les matériaux inventés par la chimie.

Enfin, en médecine, en chirurgie, en art dentaire, les techniques modernes doivent toutes quelque chose d'essentiel à la chimie, qu'il s'agisse de remèdes, de désinfection et de stérilisation, d'anesthésie, de prévention, etc. On a beau se plaindre, et bien souvent avec raison, de l'environnement, de la nourriture, des hôpitaux, des conditions de travail, etc. Il n'en reste pas moins que jamais autant d'hommes n'ont vécu aussi longtemps, et avec relativement aussi peu de souffrance physique qu'aujourd'hui, – et cela sans doute non seulement dans les pays développés, mais sur l'ensemble de la terre.

Certes, il y a des retombées, et avant tout la pollution de l'eau, de l'air, de la nature en général, d'où la destruction d'espèces vivantes et l'enlaidissement général de la nature. Mais les remèdes contre la pollution, ceux qui permettent déjà – et permettront toujours davantage – de ressusciter lacs et rivières, de canaliser ou de retenir les déchets polluants, ont été trouvés par la chimie et doivent être cherchés par elle. Il faut pour cela que la recherche en chimie continue, et en aucun cas qu'on y mette fin.

La chimie et l'homme

La chimie doit être au service de l'homme. Elle doit intervenir dans les corps naturels pour les mettre mieux au service de la liberté humaine, pour qu'un plus grand nombre d'hommes puissent accéder plus pleinement à leur humaine condition. Cette intervention devient abusive, excessive ou perverse lorsqu'elle donne des résultats contraires à sa fin essentielle.

Les excès ou les abus quant à la nature sont ceux qui entraînent l'appauvrissement de celle-ci en espèces

vivantes et la destruction ou la disparition par épuisement des ressources nécessaires à la survie de l'humanité. Ces risques exigent d'une part un développement de la chimie qui lui permette de remédier aux dommages qu'elle cause ou de les supprimer, d'autre part une organisation permettant de maîtriser le développement de l'industrie chimique, de l'orienter, et, en cas de nécessité, de lui assigner, dans certains domaines, des limites.

Là où le problème devient réellement difficile, c'est lorsque la chimie déploie son efficacité en direction de l'homme lui-même.

L'homme dépend, dans une large mesure, de la chimie de son corps, et sur cette chimie la science permet d'exercer des influences multiples et profondes. La tentation devient forte alors d'établir un circuit fermé dont l'homme se rendrait maître, tout en excluant la liberté: le médecin-chimiste explore les processus chimiques du corps humain, leurs effets affectifs, énergétiques, normaux ou pathologiques; il les influence, les corrige, les stabilise par des interventions chimiques, de façon à obtenir les «meilleurs» résultats possibles, – «meilleur» signifiant ici la suppression de l'angoisse et de la douleur, le règne de ce «bien-être» dont l'OMS tire la définition de la santé. Dès lors la liberté, ses peines, ses problèmes, ses dilemmes, ses remords, se trouvent éliminés, ou rejetés du côté de la maladie, donc du côté du traitement, et remis à la compétence des médecins. L'homme se trouve résorbé dans l'univers chimique, et toutes les difficultés morales, les passions, les remords, deviennent des malaises, à traiter chimiquement.

Ce qu'on ne voit pas aussitôt, mais dont les effets redoutables se font bientôt sentir, c'est que le fameux «bien-être», devenu la fin unique des efforts des hommes et la caractéristique de sa santé, se vide de toute substance et de tout sens. Si l'homme ne vit plus que pour préserver son bien-être, et même celui de ses semblables, quel intérêt ce bien-être peut-il encore avoir? En quoi est-il plus intéressant ou important, pourquoi mérite-t-il plus d'efforts que le bien-être de n'importe quelle espèce vivante, poulets ou belettes? Et pourquoi un homme ne rechercherait-il pas la satisfaction d'un de ses besoins, condition de son bien-être, aux dépens du bien-être ou de la vie de ses semblables, comme il le fait lorsqu'il asservit les espèces animales à ses propres besoins?

Lorsque l'homme, appelé par son essence à la liberté responsable et à la reconnaissance de la liberté responsable d'autrui, et donc à affronter les problèmes et les travaux que cette liberté comporte, s'abolit dans le pur cycle chimique de la recherche du bien-être, je crois qu'il sombre nécessairement dans le malheur. Car sa vie s'affaisse dans le *non-sens*. C'est pourquoi la définition que l'OMS donne de la santé me paraît mauvaise. Elle ne tient pas compte de ce qui fait que l'homme est l'homme, sa liberté responsable. La santé de l'homme se définit, non par le bien-être, mais par la

capacité d'assumer sa liberté, avec tout ce qu'elle implique, et qui est bien souvent de nature à perturber son «bien-être». La santé, ce n'est pas l'état de celui qui échappe ou se dérobe aux perturbations et à tous les maux, c'est bien plutôt la capacité de les affronter et de les supporter lorsqu'il le faut.

Traitements psychiques

Certes, la médecine a raison de recourir à la chimie pour soigner et guérir, pour faire reculer la souffrance physique et retarder la mort. J'ai mentionné plus haut l'anesthésie parmi les grandes conquêtes humaines. En psychiatrie même, qui ne préférerait un traitement calmant chimique à l'ancienne camisole de force? Pourtant, il faut se méfier de cette apparente douceur et du silence actuel des cliniques. Certaines limites peuvent être atteintes et dépassées, où commence le «nefas».

En effet, un traitement psychique par la chimie ne se justifie que s'il tend à éliminer des obstacles qui empêchent le malade d'exercer sa liberté. Par exemple, lorsqu'un malade souffre d'angoisses ou de maux de tête tels qu'il ne peut plus penser ni accomplir les actes de son choix, une médication chimique atténuant de tels symptômes est certainement légitime. Mais lorsqu'une médication chimique a pour fin d'assurer le calme ambiant ou de protéger la société contre une violence dangereuse – au risque de mutiler l'affectivité ou la personnalité même du malade, au point de l'engourdir et de le priver de sa liberté, de son être même, est-elle encore légitime? Si on l'admettait, il deviendrait extrêmement difficile de préciser les critères permettant de discerner entre un traitement «médical» et un traitement «politique» évidemment criminel, destiné à anéantir spirituellement les dissidents d'un régime donné.

On voit que les nouveaux pouvoirs de la chimie thérapeutique apparaissent exorbitants, comme aussi ceux des psychiatres. On se prend à plaindre ces derniers d'avoir à assumer de telles responsabilités sans pouvoir se référer, dans ce domaine, à aucun code déontologique précis, à aucune législation, ni même à un consensus moral. La recherche interdisciplinaire m'apparaît ici urgente et indispensable.

«Supporter»?

Mais il n'y a pas que les malades mentaux. Il y a les innombrables thérapeutiques mineures par lesquelles la chimie intervient, avec ou sans prescription médicale, pour soulager les maux de la vie quotidienne: fatigue, tristesse, énervement, insomnie, anxiété. Ici les conséquences me paraissent se propager de deux manières. D'abord, grâce à des processus d'habitude ou d'accoutumance, le sujet se considère de plus en plus facilement comme un malade, qui s'en remet, pour son équilibre et son goût de vivre, aux moyens chimi-

ques. Il n'y a guère de différence profonde, comme on l'a mainte fois souligné, entre un comportement pareil et le recours à la drogue proprement dite, douce d'abord, dure ensuite. Il s'agit d'une démission analogue. Ensuite, grâce à la porosité actuelle de la société entière aux méthodes médicales, c'est l'ensemble de l'opinion qui perd le sens de ce qu'il est normal que chacun exige de lui-même et des autres, exigence qui aide à son tour chacun et tous à maintenir droite leur colonne vertébrale et leur dignité. Les hommes oublient les données permanentes de leur condition: une condition qui, malgré tous les progrès chimiques et techniques, continue à être bornée alors que les désirs sont infinis, – bornée par une naissance et une mort non choisies, par des besoins à satisfaire dans la peine et le travail, par la nature vulnérable et mortelle des êtres et des choses aimés, par bien d'autres limites encore. A partir du moment où le verbe «supporter» perd son sens grâce à l'efficacité supposée des recours à la chimie, l'homme et la société ne sont plus eux-mêmes qu'une masse chimique privée de sens. Mais l'exigence de sens, insatisfaite, continue à se faire entendre et engendre le sentiment d'un malheur diffus, irrémédiable.

Limites

Nous voici donc à nouveau placés devant une situation ambivalente. La recherche en chimie pharmaceutique a permis dans toutes les directions des progrès inespérés. Il ne saurait être question de l'arrêter. Pourtant on ne peut pas contester que dans divers domaines, notamment des tranquillisants et des stimulants, les limites raisonnables et dignes de l'homme sont transgressées. On ne peut nier non plus, semble-t-il, qu'on ait multiplié les variantes pharmaceutiques au-delà des nécessités médicales, ce qui élève indirectement les charges des malades et des systèmes d'assurance.

J'ai mentionné, au début de mon exposé, ce processus élémentaire de chimie qu'est un feu de bois. Lorsque celui-ci devient un incendie de forêt, il se mue en catastrophe. Il faut donc réhabiliter la notion de *limites*: les bienfaits de la chimie comportent des limites. Si celle-ci sont transgressées, la chimie n'est plus au service de la liberté humaine, elle la submerge et l'engloutit. Ces limites sont graves et nombreuses. Je n'en ai indiqué que quelques-unes. Elles sont en partie quantitatives, en partie aussi qualitatives. Par exemple, je pense que dans la recherche elle-même, il y a des limites à ne pas franchir, lorsqu'il s'agit, à propos du code génétique par exemple, de l'intégrité de l'individu humain.

Industrie chimique

Le problème des limites nous ramène à celui de la recherche et de la production chimiques organisées en industries géantes. Les mécanismes économiques de notre société permettent-ils à l'industrie chimique de se limiter elle-même et d'orienter recherche et produc-

tion en fonction de critères de sauvegarde de l'être humain, dans sa dignité de sujet libre et responsable? Ou bien les nécessités de la concurrence constituent-elles une fatalité qui la force à aller toujours le plus loin possible dans le renouvellement et la croissance, et à accroître les ventes par tous les moyens, notamment ceux de la publicité?

Et si cette limitation de l'industrie chimique par elle-même est rendue impossible par les nécessités du financement et de la concurrence, quelle sorte d'organe ou d'institution pourrait-on mettre en place pour imposer malgré tout les limitations protectrices indispensables?

Résumé

La chimie est partout, dans le monde et en nous-mêmes. Mais ni le monde, ni nous-mêmes ne sommes chimie seulement.

Il appartient à l'esprit humain de connaître la réalité matérielle, de reconnaître en elle sa condition et son objet, et d'agir sur elle en fonction de ses propres finalités.

D'où deux pôles où l'homme abdique: l'un où il s'abandonne à la chimie, l'autre où il pousse le purisme de l'esprit jusqu'à perdre les conditions du réel.

La chimie, c'est l'esprit qui déchiffre les propriétés de la matière afin de permettre à un plus grand nombre d'hommes l'exercice d'une liberté responsable.

Entre la physique d'une part, la biologie moléculaire de l'autre, la recherche chimique se poursuit à l'articulation entre les propriétés sensibles des corps et l'abstraction mathématisable. Elle

ne «décolle» pas de l'expérience sensible. Elle est plus immédiatement utilisable et liée à l'efficacité technique.

Elle est partout, dans tous les domaines de la vie humaine: chauffage, nourriture, vêtements, logements, agriculture, outillage artisanal et industriel, partout elle intervient, créant des matériaux nouveaux ou traitant et modifiant les matériaux naturels. Elle est partout aussi dans les instruments de la recherche scientifique, en médecine, en chirurgie, en art dentaire et en écologie.

Là où ses retombées sur la nature entraînent la pollution, la destruction d'espèces vivantes, etc., c'est encore à elle qu'on demandera et d'elle qu'on obtiendra les moyens d'y remédier. La chimie déploie aussi son efficacité en direction de l'homme lui-même, en agissant sur la chimie de son corps, et par là sur son psychisme. La tentation, c'est de définir la santé de l'homme, comme le fait l'OMS, par le «bien-être», et d'éliminer progressivement la liberté, ses peines, ses problèmes, ses dilemmes, ses remords, en les rejetant vers la maladie, donc le traitement, donc vers le médecin et la chimie. Le prétendu «bien-être» s'engloutit alors dans le non-sens.

La santé, ce n'est pas le bien-être sans problèmes ni peines, c'est la capacité de les affronter et de les supporter quand il le faut.

C'est pourquoi les traitements psychiques à l'aide de la chimie, bien que souvent inévitables et bienfaisants, restent ambivalents, tant pour le patient que par l'état d'esprit qu'ils propagent dans la société. Les critères déontologiques, juridiques, moraux manquent encore, faute d'un consensus professionnel, moral et social.

Il faut réhabiliter deux notions indispensables: celle de «supporter» et celle de «limite».

Mais le problème se pose: les nécessités du financement et de la concurrence permettent-elles à l'industrie chimique de «se limiter», au sens où l'exigerait la défense de la vraie santé, de la dignité des êtres humains?



Die Wissenschaft Chemie



E. Schumacher, Universität Bern *

«Die Geschichte einer Wissenschaft ist die Wissenschaft selbst» (Goethe). Ihre Denkstrukturen, Begriffe, Sprache, Methoden und Untersuchungsgegenstände sind heute nur begreifbar, wenn deren geschichtlicher Werdegang nachvollzogen wird. Dies gilt von jedem Menschenwerk vergleichbarer Statur und erfordert eine langjährige Vertiefung. Der Zugang zur Chemie scheint in besonderem Masse schwierig zu sein. Ihre autochthonen Begriffsbildungen, Gesetzmässigkeiten und abstrakte Sprache stammen aus einem Erkenntnisprozess, der durch eine charakteristische Dualität von Erkenntnisebenen ausgezeichnet ist: Wir beobachten Stoffumwandlungen in der Natur und im Laboratorium, beschreiben und ordnen sie als makroskopische Erscheinungen in der unseren Sinneswahrnehmungen zugänglichen Welt, deuten und formulieren sie jedoch in präziser Weise auf der Ebene atomarer Dimensionen und Gesetzmässigkeiten. Dem Eingeweihten wird dieser ständige Wechsel der Optik kaum zum Problem, weil er sich jahrelang darin geübt hat. Für den interessierten Zeitgenossen, der rasch erfahren möchte, «was Chemie ist», kann dieser Prozess eine Schranke bedeuten, vor der er häufig resigniert umkehrt. Es gibt eben keinen raschen Weg, Chemie zu verstehen. Man kommt nicht dazu, ohne ihre Sprache zu lernen. Ich könnte mir meine Aufgabe leicht machen mit der Etikette "strictly for connoisseurs" (G. Wilkinson, Nobelpreis 1973) und Ihnen ein Bild der Chemie entwerfen, das Sie vielleicht faszinierte aber die Verständnisklippen wegliesse. Das wäre nicht ehrlich und vor allem nicht (natur-)wissenschaftlich. Es würde die unsinnige Vorstellung von der Chemie als magische Kunst, die doch manchem «Gebildeten» unserer Zeit eigen ist, nur bestätigen.

Wenn Sie morgen die Chemielaboratorien der ETH besuchen, werden Sie begeisterte junge Leute an der Arbeit sehen, die Ihnen mit selbstsicherer Kompetenz erklären, welche molekularen Transformationen in ihren Apparaturen gerade ablaufen. Sie werden Ihnen viele

Beweise vorlegen können, dass sie wissen, wovon sie reden und den logischen Plan darlegen, der zur Lösung eines offenen wissenschaftlichen Problems verfolgt wird. Schliesslich werden Sie erfahren, warum die Untersuchung Bedeutung hat.

Ich möchte Sie auffordern, diese Begegnung mit der Wissenschaft Chemie «in Aktion» zu bestehen. Das Erlebnis kann Ihnen viel mehr bieten, als ich zu resümieren imstande bin.

Da ist zunächst die wichtigste Erfahrung: Wenn wir als junge Menschen verlangen, von der Wirklichkeit unserer Welt zu wissen, werden wir mit der fein ausgearbeiteten Kunst, das erworbene Wissen anderer zu überliefern, an diese Kenntnis herangeführt. Durch das Erlernen von Sprachen und das Lesen antiker und neuerer Schriftsteller und Philosophen wird unser sittliches und ästhetisches Gefühl entwickelt. Wir bekommen ein anschauliches Bild über menschliche Empfindungen, Vorstellungskreise und Kulturzustände: Wir nehmen teil an der geistigen Entwicklung des Menschengeschlechts und vermögen sie schliesslich selbst mehr oder weniger gut nachzuvollziehen und sprachlich zu formulieren. Bei aller Anerkennung der hohen Bedeutung dieses Bildungsguts fehlt dem literarisch-historischen Bildungsweg etwas Entscheidendes: Wir werden selten an die Quelle des Wissens geführt. Es fehlt die methodische Schulung derjenigen Tätigkeiten, durch die wir das ungeordnete, vom wilden Zufall scheinbar mehr als von Vernunft beherrschte Material, das uns in der wirklichen Welt entgegentritt, dem ordnenden Begriff unterwerfen und dadurch auch zum sprachlichen Ausdruck fähig machen. Eine solche Kunst der Beobachtung, der Deutung und Formulierung des neu Entdeckten ist in den Naturwissenschaften methodisch entwickelt.

Der junge Chemiker, dem Sie morgen im Labor über die Schulter schauen, hat diese Schulung eben in intensivster Weise erlebt. Er hat seinen Verstand und seine Beobachtungsgabe geschärft, um den ganzen Weg von den Tatsachen bis zur Erkenntnis einer neuen Gesetzmässigkeit seiner selbst bewusst, und selbst alle Schritte prüfend, zurückzulegen. Er vermag seine Ergebnisse in einer Sprache zu formulieren, die keine Missdeutung offen lässt, in der Experiment, Befunde, Interpretationen und Folgerungen logisch einwandfrei auseinandergehalten werden können. Vielleicht erweitert er durch seine Arbeit unser Wissen von der Natur oder korrigiert er eine bisher als richtig angenommene Vorstellung. Dann hat er einen Forschungsbeitrag geleistet und ein Stück Wahrheit gefunden. Er wird nicht zögern, dies der Fachwelt mitzuteilen und sich damit der internationalen Kritik auszusetzen.

Dem sensiblen Besucher wird noch vieles weitere aufgehen. Da ist sogleich eine mächtige Motivation und Zielstrebigkeit zu spüren. Sie werden einsehen, dass es

* Prof. Dr. E. Schumacher, Institut für anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern

keine äusseren Kräfte gibt, die diese Menschen in Ihrem Suchen nach neuen Quellen des Wissens dauernd bremsen könnten, weder eine Inquisition, vor der ein Galilei kapitulieren musste, noch eine Inquisition, die heute durch die Medien schleicht und aus Unverstand wissenschaftliche Forschung verketzert. Betrachten Sie die Menschen in den Laboratorien genauer: Mancher schaut so glücklich und erwartungsvoll aus, wie ein Wanderer an einem frischen Sommermorgen. Da ist nichts von Muffigkeit und elfenbeinernem Turm zu sehen, sondern der homo sapiens mit offenen Sinnen, wachem Geist und verantwortungsbewusst, auf dem Weg, die Welt zu erobern, indem er sie entdeckt.

Das begann in unserer westlichen Zivilisation, mit bedeutenden früheren Startversuchen, vor ungefähr fünfhundert Jahren. 1266 publiziert Roger Bacon sein opus majus: «Sine experientia nihil sufficienter sciri potest ...» Leonardo da Vinci vollendet 1498 sein Trattato della pittura, worin der berühmte Satz steht: «ma a mè pare, che quelle scientie sieno vane e piene di errori, le quale non sonno nate dall' esperienza, madre di ogni certezza». Hundert Jahre später nimmt Francis Bacon denselben Gedanken auf, und 1661 formuliert und praktiziert ihn Robert Boyle wohl als erster Chemiker und eröffnet das Zeitalter der wissenschaftlichen Chemie. Dies waren die Leuchttürme, an denen sich die Expedition in die unbekannte und vielleicht schreckliche Wahrheit unseres materiellen Kosmos ausrichteten. Davon sind unerhört spannende Reiseberichte zurückgebracht worden. Und selbst heute, wo es mehr Menschen als je gibt, die sich der Forschung in Chemie verschrieben haben, sind wie immer wieder am Aufbruch zu unbekannten Kontinenten. Wir haben inzwischen einen ausgezeichneten Kompass und sehr gute Landkarten über das Erforschte bekommen, worin auch viele, ungezählt viele Irrwege und Sackgassen verzeichnet sind.

Worin besteht der Kompass? Er heisst Beobachtung, Ordnung der Befunde, Entdecken von Regelmässigkeiten, Hypothese zur Deutung der Regelmässigkeiten und zur Verknüpfung zwischen neu gefundenen und bekannten Befunden, Abstraktion vom Besonderen zur Formulierung der allgemeinen Zusammenhänge, mathematische Deduktion, Kombination aller dieser Teile zu einer Theorie, deren Voraussagen experimenteller Prüfung zugänglich, d. h. falsifizierbar sein müssen. Das entscheidende Merkmal dieses Kompasses ist die Tatsache, dass seine Weisung nur durch kreative Leistung, oft durch den glücklichen Einfall, die Intuition des Forschers verstanden werden kann. Die Natur kommt uns kein bisschen entgegen. Sie spielt ein äusserst kompliziertes Spiel, das wir in günstigen Fällen präzise beobachten können. Unsere erste Aufgabe ist es, die Spielregeln herauszufinden. Erst dann können wir auf das Spiel Einfluss nehmen und vielleicht gewinnen. Dies ist ungemein viel schwieriger als die Teilnahme an menschlichen Spielen, heissen sie nun Politik, Wirtschaft, gesellschaftliche Dynamik oder Schach. Diese Spiele ha-

ben uns vertraute Regeln; sie gehen von den Motiven menschlichen Handelns aus, über die wir im guten wie im bösen in uns selbst mehr oder weniger bewusste Kenntnis haben. Wir nehmen an, dass im Kosmos ein vernünftiges und ehrliches Spiel abläuft und hoffen, dass wir intelligent genug sind, es in den wesentlichen Zügen beizeiten zu durchschauen. Die Dringlichkeit ist offensichtlich: Wir wissen aus der biologischen Evolution, dass die Natur jede Spezies auslöscht, die in der Wahrnehmung des logischen Musters ihrer Existenz nicht weit genug kommt. Unsere Art ist sicher noch nicht weit genug und was schwerer wiegt, sie hat noch keine funktionierenden Mechanismen entwickelt, um aus ihrem Wissen, d. h. ihren Wissenschaften, rationale Konsequenzen für ihr Handeln zu ziehen. Der Kompass ist da. Ihm zu folgen ist nicht leicht.

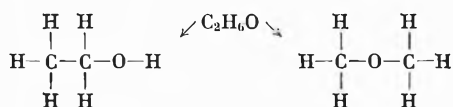
Nun zur Landkarte der Chemie: Etwa 1869 gelang eine ungeheuer wichtige Synthese jahrhundertelangen Bemühens um den Aufbau unserer Welt: Die Menge aller unterscheidbaren Stoffe zerfällt in zwei Klassen, die zusammengesetzten und die Grundstoffe. Die wichtigsten chemischen Grundstoffe sind aus der Luft und der belebten und unbelebten Erdkruste gewonnen, isoliert und charakterisiert. Die Spektralanalyse von Bunsen und Kirchhoff offenbart in der Sonne und in Sternen die gleichen Grundstoffe wie auf unserem Planeten. Nun erfinden Mendelejew und andere im Periodensystem der Elemente die endgültige Systematik ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Aus den Symmetrieeigenschaften dieser Darstellung werden Existenz und Eigenschaften noch unbekannter Elemente vorausgesagt, die auch bald gefunden sind. Heute ist die Tafel bis zur Zahl 105 lückenlos gefüllt, und wir wissen mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit, dass nichts übersehen worden ist und dass alle eingeordneten Stoffe elementare Stoffe sind: sie können durch chemische Umwandlungen nicht in einfachere, voneinander unterscheidbare Stoffe zerlegt werden.

Diese verblüffende Ordnung im scheinbaren Chaos materieller Erscheinungen ist heute wohl Allgemeingut des Wissens, nicht zuletzt wegen der Kreuzworträtsel, in denen die Elementsymbole beliebte ein- oder zweistellige Lückenbüsser sind. Diese Buchstaben der chemischen Sprache sind gleichzeitig Symbole für die Elemente im chemischen Kalkül, die von Dalton 1808 den Namen Atome erhalten haben. Dieses äusserst fruchtbare Konzept erlaubte in etwa fünf verwobenen Etappen, ganze Kontinente zu entdecken.

1. Etappe: Atome sind unsichtbare Partikeln, chemisch weder erschaffbar noch zerstörbar, mit einer charakteristischen Masse und einer oder mehreren zugeordneten ganzen Zahl(en). Elementare Stoffe enthalten nur gleichartige Atome. Die zusammengesetzten Stoffe können aus diesen Einheiten aufgebaut werden, wobei die Atome gemäss ihrer charakteristischen ganzen Zahlen kombinieren. Der Wasserstoff bekam die ganze Zahl 1, der Sauerstoff 2 und die wichtigste Verbindung

zwischen den beiden folglich das Formelsymbol H_2O . Mit diesen Voraussetzungen konnte fast die gesamte Frucht analytischer und synthetischer Arbeit bis zum ersten Viertel des 19. Jahrhunderts geordnet und verstanden werden. Aufgrund dieser Erkenntnisse vermochte der Chemiker dem Eisengiesser präzise zu sagen, wie er Erz und Kohle zu vermengen hatte, um eine konstante Stahlqualität zu erhalten, ein Problem, das ein zweitausend Jahre altes empirisches Gewerbe nicht hatte lösen können. Dieser technologische Fortschritt war Voraussetzung für die Konstruktion leistungsfähiger Dampfmaschinen.

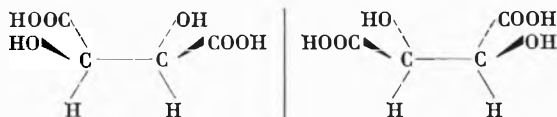
2. Etappe: 1825 war ein Sternjahr für die Chemie. Liebig und Wöhler entdeckten zwei Substanzen mit der gleichen Formel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, die sie leicht voneinander trennen, also unterscheiden konnten; die eine ist Äthylalkohol, die andere Dimethyläther. Diese Erscheinung der Isomerie führte auf verschlungenen Wegen schliesslich zur Einsicht, dass Atome in molekularen Substanzen in bestimmter Weise miteinander verknüpft sind. Das Konzept Atom war viel fruchtbarer als sich die Erfinder träumten: stand es bisher nur für einige invariante Eigenschaften, die man bei Stoffumwandlungen quantitativ analytisch verfolgen konnte, so erhielt es jetzt die Bedeutung eines Knotens in einem Graphen, der für diese beiden Substanzen bald formuliert werden konnte und verschieden war:



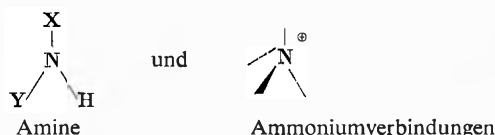
Die invariante ganze Zahl der Atome, $\text{H} = 1$, $\text{C} = 4$ und $\text{O} = 2$ entpuppte sich als die Anzahl Linien, die im Graphen von jedem Atomsymbol ausgehen. Die Zuordnung der Graphen erfolgt durch systematisch ausgeführte Zerlegung der Molekel, Identifizierung der Bruchstücke und Wiederaufbau des Verbandes aus diesen. Sobald diese Methoden bekannt waren, entstand eine grosse Jagd in völlig neuem Territorium. Täglich wurden neue Substanzen und neue Graphen gefunden oder bekannten Stoffen ihre Graphen zugeordnet. Die Tätigkeit heisst Synthese und Konstitutionsermittlung und ist offensichtlich im Endresultat angewandte Geometrie und Symmetriellehre auf der atomaren Ebene aber völlig in der makroskopischen Welt ausgeführt.

Es ist erstaunlich, dass es lange dauerte, bis aus den Verknüpfungsgraphen Raumstrukturen wurden. Pasteur gab 1848 den Anstoss dazu durch seine Entdeckung der Unterscheidbarkeit von zwei Substanzen mit identischem Graph. Er vermochte die reine Substanz Traubensäure in gleiche Mengen zweier verschiedener Subspezies aufzutrennen, die sich, allein genommen, nur darin unterscheiden, dass die eine die Ebene von linear polarisiertem Licht rechts herum, die andere

gleich stark links herum dreht. Erst 26 Jahre später fanden Van't Hoff und LeBel die richtige Deutung für die Ursache der optischen Aktivität. Der Graph der Traubensäure muss räumlich interpretiert werden. Dann können die beiden Subspezies als rechts- und linkshändig, also chiral gebaute Enantiomere verstanden werden, die sich nicht zur Deckung bringen lassen.



Ihre Theorie stiess zu jener Zeit auf heftigen Widerspruch, und es wurden die grössten Anstrengungen gemacht, um sie zu falsifizieren. Es gelang in keinem Fall. Im Gegenteil: Ein erdrückendes Beweismaterial entstand zugunsten der Theorie, so dass die tetraedrische Anordnung der Substituenten um das Kohlenstoffatom und damit die Konfiguration chiraler Kohlenstoffverbindungen endgültig akzeptiert werden musste. Wie steht es bei anderen Atomen? Stickstoff, der Nachbar im Periodensystem, ergab mit den Methoden der Konstitutionsermittlung einen dreizähligen, oder als elektrisch positiv geladenes Teilchen einen vierzähligen Knoten:



Der tetraedrische Bau der Ammoniumverbindungen wurde wie beim Kohlenstoff bewiesen. Für Ammoniak, NH_3 und die Amine NHXY vermutete man aufgrund ihrer Eigenschaften pyramidalen Bau. Der Beweis durch Spaltung von NHXY in Enantiomere gelang trotz ausgeklügelter Experimente vieler Chemikergenerationen nicht. 1944 löste Prelog (Nobelpreis 1975) das Problem, eines der letzten der elementaren Stereochemie, auf elegante Weise und bewies die pyramidale Struktur. Die Folgen dieser Strukturforschungen sind unabsehbar. Sie lehrten uns, unwahrscheinlich komplizierte Atomverbände aus vielen Dutzenden von Atomen auf systematische Weise so aufzubauen, dass die relative räumliche Lage jedes Atoms genau bekannt ist, ohne dass im Prinzip irgendeine direkte Kenntnis auf der Ebene der Atome notwendig ist.

3. Etappe: Es war selbstverständlich, dass die Chemiker von allem Anfang an auch die lebendige Materie in ihre Untersuchungen einbezogen. Das hatten lange vor ihnen schon die Apotheker getan, die aus Pflanzen und Tieren eine grosse Zahl nützlicher und heilsamer Stoffe extrahierten, gleichsam als verfeinerte Kunst gegenüber der Gewinnung von Nahrung sowie pflanz-

licher und tierischer Werkstoffe. Es stellte sich die fundamentale Frage: Sind die Stoffe organismischen Ursprungs auf die Ebene chemischer Gesetzmässigkeiten reduzierbar? Und falls ja, sind Lebensvorgänge als chemische Prozesse beschreibbar? Zu beiden Fragen hören Sie heute Kompetentes vom Biologen und Biochemiker. Der erste Durchbruch gelang Wöhler 1824 und 1828 bei der Synthese der aus Pflanzen bekannten Oxalsäure und des Harnstoffs aus anorganischen Stoffen. Die synthetischen Stoffe unterscheiden sich in keiner Eigenschaft oder Wirkung von den natürlichen. Seit hundertfünfzig Jahren ist diese Aufgabe an immer komplizierteren Stoffen mit dem gleichen Resultat tausendfach gelöst worden. In Zürich gelangen Karrer (Nobelpreis 1937) und Ruzicka (Nobelpreis 1939), in Basel Reichstein (Nobelpreis 1950) komplizierte Naturstoff-Synthesen und in unseren Tagen gehört wohl zu den bedeutendsten Leistungen die Synthese des Chlorophylls der grünen Pflanzen durch Woodward (Nobelpreis 1965) und des Vitamins B₁₂ durch Eschenmoser. Auch diese Synthetika unterscheiden sich in keiner Weise von den Naturprodukten. Sie sind in allen Einzelheiten der molekularen Struktur und Reaktivität identisch miteinander. Die Reduktionshypothese Bios-Chemie ist bisher nicht falsifiziert worden. Es ist zwar noch in keinem Fall der vollständige Aufbau eines funktionierenden Proteins aus den einzelnen Aminosäuren gelungen, und das scheint auch vorläufig die synthetischen Methoden bei weitem zu überfordern. Doch hat Schwyzer eine grosse Zahl biologisch voll aktiver Polypeptide synthetisiert.

4. Etappe: Schwieriger als die Aufklärung des Baus von Molekülen ist das Problem der chemischen Dynamik. Welche Kräfte wirken bei der Kombination von Atomen zu Molekülen, wodurch erlangen diese ihre charakteristische Gestalt und Stabilität, was geschieht bei einer chemischen Reaktion? Es scheint, dass diese Fragen nicht mit den makroskopischen Methoden der Chemie angegangen werden können, und Antworten nur über einen direkten Einblick auf atomarer Ebene zu erhalten sind. Dies ist in letzter Analyse wohl richtig. Die Geschichte verlief aber ganz anders: Die Strukturaufklärungen von Atomverbänden geschahen ja durch chemische Transformationen, so dass eine Beherrschung dieser auch Voraussetzung für das Gelingen jener war. Ein ständiges Ringen mit der Dynamik lief deshalb parallel zu den Fortschritten in der Kenntnis der Geometrie, oft mehr schadend als nutzbringend. Erst Alfred Werner (Nobelpreis 1913), der andere grosse Zürcher Stereochemiker, lehrte 1893, dass man die Probleme trennen kann und sich zuerst auf die Geometrie beschränken sollte. Statt der Klärung der Kraftwirkungen konnte die Frage nach den aus diesen folgenden Energieänderungen bei chemischen Reaktionen rascher beantwortet werden. Anfangs dieses Jahrhunderts war die klassische chemische Thermodynamik ein im wesentlichen abgeschlossenes experimentelles

und theoretisches Gebäude von grosser Schönheit. Sie ist seither eine unentbehrliche Disziplin der wissenschaftlichen und technischen Chemie geworden und die Führerin im Energieproblem der Gegenwart.

Mitte des letzten Jahrhunderts entwickelten Maxwell und Boltzmann Methoden zur Behandlung der Bewegungen der Moleküle in einem Ensemble von sehr vielen Teilchen. Die Druckwirkung eines Gases auf den Behälter wird durch die pausenlosen Stösse sich schnell bewegender mikroskopischer Kügelchen erklärt. Die kinetische Energie der Teilchen ist der Temperatur proportional. Mit diesem Gasmodell gelingt eine Deutung aller phänomenologischen Gaseigenschaften. Die Kondensation zur Flüssigkeit beim Abkühlen wird der sinkenden mittleren Geschwindigkeit und dem Wirksamwerden attraktiver Kräfte zwischen den Teilchen zugeschrieben. Aber auch in diesem Aggregatzustand müssen sich die Teilchen modellgemäss immer noch mit vielen 100 m/sec bewegen und häufig miteinander zusammenstossen. Diese Vorstellung fand eine dramatische Bestätigung durch die Beobachtung der zitternden Zickzack-Bewegung eines sehr kleinen Kolloidteilchens im Ultramikroskop, der Brownschen Molekularbewegung. Die Übertragung dieses Modells auf die Kinetik chemischer Reaktionen erlaubt, aus makroskopischen Beobachtungen herzuleiten, wie viele und welche Teilchen zur Reaktion zusammenstossen und welche Folgen dieses Ereignis hat. Eine ganze Reaktionssystematik hat sich daraus entwickelt und ist heute die wichtigste Führerin bei der Konzipierung chemischer Synthesen.

5. Etappe: Die «chemischen Kräfte», die Struktur der Festkörper, der komplizierte Bau der höheren anorganischen Verbindungen und der Biopolymeren haben erst in diesem Jahrhundert eine Klärung erfahren. Mit der Erfindung der Röntgenstrahlbeugung an Kristallgittern hat Max von Laue 1912 eine Kamera für Moleküle geschaffen, die heute mit viel chemischer Einsicht und mächtiger Computerunterstützung in etwa einer Woche eine vollständige quantitative Struktur zu liefern vermag.

Damit gelang auch erstmals ein Einblick in den atomaren Aufbau der Kristallverbindungen z.B. in technischen Werkstoffen und vor allem in die Riesenmoleküle der Organismen: z.B. die Helixstruktur des Eiweisses Kollagen (Pauling) und die Doppelhelixstruktur der Desoxyribonukleinsäure (Crick und Watson), der materiellen Trägerin der Erbinformation über den Genotypus aller Lebewesen. Die «chemischen Kräfte» konnten erst nach Schaffung der Atomphysik, des Rutherford-Bohrschen Atommodells und insbesondere der dafür zuständigen Quantenmechanik ab 1926 sinnvoll bearbeitet werden. Die ganze Agonie chemischer Bemühungen um dieses Problem während des letzten Jahrhunderts wurde aus dem völlig unerwarteten Verhalten der Materie im Mikrokosmos verständig. Heitler und London gaben 1927 eine erste

Skizze, wie die Wasserstoffmolekel entsteht und warum sie, ein Produkt aus zwei elektrisch neutralen Atomen, stabil ist. Wir wissen heute, dass es keine besonderen chemischen Kräfte gibt, sondern Moleküle durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen positiv geladenen Atomkernen und negativen Elektronen zusammenhalten. Diese Teilchen gehorchen den quantenmechanischen Bewegungsgleichungen in elektromagnetischen Feldern, woraus in subtilem Ausgleich aller Kräfte die oft bizarren und unerwarteten Molekülstrukturen resultieren. Die Quantenmechanik und moderne Instrumentaltechnik erschlossen der Chemie ein ganzes Arsenal neuer spektroskopischer Untersuchungsmittel, die heute ein ungemein mächtiges und unentbehrliches Rüstzeug jedes Lehr- und Forschungslaboratoriums sind. Zu den Befunden, die ein Chemiker laufend verarbeitet, gehören also längst direkte Informationen auf atomarer Ebene.

Das Konzept «Atom» der alten Chemiker ist verfremdet aus der Atom- und Kernphysik wieder zu uns gelangt. Es ist nun viel abstrakter aber auch formbarer geworden, ohne dass es etwas Wesentliches von den Invarianten der alten Zeit eingebüsst hätte. Eine Quantenchemie ist entstanden. Moleküle in ihren Energiezuständen, Spektren und einfache chemische Reaktionen werden mit gutem Erfolg durch den Computer simuliert, ein Ausweis, dass unser «Programm» funktioniert. Die Chemie hat einen eminent mathematischen Inhalt bekommen, präziser gesagt: ihre mathematische Struktur, die seit Daltons Atomen und deren ganzzahligen Attributen und seit den Verknüpfungsmustern und Symmetriebeziehungen der Stereochemie immer mehr hervortrat, ist nun explizit erkannt. Sie ist Objekt bedeutender Arbeiten der Gegenwart.

Lassen Sie mich vom Streifzug auf der Landkarte der Chemie zurückkehren zu den Fragen, die uns jetzt als «ich» und als «wir», vielleicht als «es», beschäftigen könnten.

Es fällt mir selbstverständlich am leichtesten, mich in die Fachkollegen hineinzudenken, die sich vielleicht geärgert haben, dass ich Ihnen in dreissig Minuten nichts Wesentliches über Chemie sagen konnte. Ich entschuldige mich dafür und für die Retouchen, die ich an der Geschichte angebracht habe.

Dann betrachte ich Sie, meine Damen und Herren, die Sie hofften, zu erfahren, was Chemie für Sie bedeuten könnte und nun enttäuscht sind, dass es mir kaum gelang, Ihr Interesse zu wecken. Ich bitte Sie um Verzeihung. Ihnen gegenüber war ich von Anfang an verlorren. Die Chemie kann, wie alle Naturwissenschaft, nichts beitragen zum Sinnproblem des Einzelnen. Ihre

Methode vermag «nur» zu sagen, ob zwei Objekte unterscheidbar oder ununterscheidbar sind. Wenn Ihnen das wenig scheint, so bitte ich Sie darüber nachzudenken, welchen Methoden Sie den von Ihnen selbst erworbenen Teil Ihres Weltbilds verdanken.

Und nun zum «wir». Als Spezies haben wir drei Quellen der Information:

1. die in unseren Zellkernen enthaltene DNS, die das Erbprogramm «homo sapiens» mit individuellen Modulationen abzuspielen vermag,
2. das gegenwärtige Geschehen in der zeitgenössischen Population und
3. die äussere Erbmasse als akkumuliertes Wissen und Schaffen vieler Generationen in wissenschaftlichen Bibliotheken, in Kunstwerken und anderen Artefakten und vor allem die wissenschaftliche Methode zur Erweiterung und Korrektur dieses Wissens.

Unsere allgemeine Ethik verbietet die im Prinzip machbaren Eingriffe zur Veränderung unseres Erbprogramms. Die medizinische Ethik verbietet die Elimination krankhaften Erbguts. Wo bleibt der Spielraum für die Evolution des Menschengeschlechts? Er ist in der dritten Quelle der Information. In ihr kommt dem Fortschritt wissenschaftlicher Erkenntnis über die Natur und die Interdependenzen Mensch-Umwelt grösster unmittelbarer Überlebenswert zu. Die Chemie spielt dabei mit anderen Wissenschaften eine dominierende Rolle, weil sie uns die Fakten über alle Beziehungen Mensch/Materie liefert. Überall wo echte Forschung geschieht, werden diese Kenntnisse zum Nutzen der Spezies vertieft. Wir werden mit jedem Stück Wahrheit, mit jeder Korrektur bisheriger Vorurteile und Aberglauben ein bisschen besser gerüstet, grobe Fehler zu vermeiden. Es ist noch ungeheuer viel zu tun. Die Fortschritte der Wissenschaft allein genügen jedoch nicht. Wir müssen rasch besser lernen, die wissenschaftliche Ethik, die Wahrheit, in unserem Handeln zu praktizieren. Dazu können uns die Humanwissenschaften anleiten. Ein Einzelner vermag sich je nach Situation bis zu einem gewissen Ausmass Illusionen über sein Dasein zu leisten. Die Spezies kann nur überleben, wenn sie die Fakten kennt und folgerichtig handelt. Ich bin stolz und glücklich, dass ich am spannendsten Abenteuer, das der menschliche Geist je begonnen hat, teilnehmen darf.

Dieser Aufsatz profitierte u.a. von den Schriften von Karl Jaspers, J. von Liebig und H. von Helmholtz.

Der Chemiker in der Industrie



K. Frei, Basel *

Nach den Ausführungen über «Chemie als Wissenschaft» möchten wir uns jetzt dem Thema «Chemie als Beruf» zuwenden.

Ganz im Gegensatz zu den andern naturwissenschaftlichen Disziplinen bedeutet das Wort Chemie nicht nur eine Wissenschaft, sondern zugleich eine Industrie. In der Schweiz ist es eine Industrie, die international nur eine bescheidene Rolle zu spielen scheint: ganze 1 % der Weltproduktion Chemie. Scheint; denn auf den für uns typischen Gebieten der Feinchemie ist der Anteil der schweizerischen chemischen Industrie inklusive Tochtergesellschaften wesentlich höher: 1974 war er in den wichtigsten Gruppen, wie z. B. der Medikamente, Farbstoffe, Aroma- und Riechstoffe, Agrochemikalien, zwischen $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{3}$ des Weltmarkts.

Wer aber sind die Berufstätigen, welche die Disziplin Chemie in einem für unser kleines Land doch bedeutungsvollen Wirtschaftszweig ausüben?

Die chemische Industrie beschäftigt in der Schweiz zwischen 60000 und 70000 Personen, darunter über 2300 Hochschulchemiker.

Wir wollen uns deshalb hier auf das Berufsbild dieser Chemiker konzentrieren und versuchen, ihr Werden

vom Mittelschüler
über den Chemiestudenten
zum eigentlichen Industriechemiker

zu skizzieren.

Naturngemäss erfolgt diese Schilderung aus meiner subjektiven Perspektive und basiert auf den persönlichen Erfahrungen in meiner beruflichen Umgebung.

1. Lebensabschnitt «Mittelschüler», Rekrutierung für den Chemiker-Beruf

Wie findet ein Schüler überhaupt Kontakt zur Chemie? Wo holt er sich seine Berufsbilder? Wir meinen, dass leider auch hier der Zufall eine wichtige Rolle spielt. Oft ist es ein Bekannter, ein Lehrer oder irgendein abenteuerliches Chemielabor, welche diese Zufallsbeziehung zur Chemie herstellen.

* Dr. Karl Frei, SANDOZ AG, CH-4002 Basel

Eine grosse Bedeutung in dieser Altersphase intensiven Suchens nach Berufsneigungen kommt dem naturwissenschaftlichen Schulunterricht zu. Schlüsselfigur für den zukünftigen Chemiker ist zweifelsohne der Mittelschul-Chemielehrer.

Die Aufgaben seines Unterrichts sind:

- Blick in die Natur der Stoffe, in ihre Variation und in die stofflichen Umwandlungen;
- Entfalten und Üben von Beobachtungsvermögen, von Kombinationsfähigkeit und Intellekt, aber auch vom technisch-handwerklichen Geschick;
- die Chemie als unentbehrlichen Baustein unsres modernen Weltbilds erkennbar, d. h. den täglichen, bereits vorhandenen Kontakt mit der Chemie bewusst zu machen.

Wir sind überzeugt, dass der Mittelschul-Chemieunterricht – wie auch die andern naturwissenschaftlichen Fächer – nicht nur für den dereinstigen Chemiker, sondern ebenso sehr für die Nichtchemiker wichtig ist. Wir meinen, dass auch ein Jurist, ein Politiker oder ein Journalist ein minimales naturwissenschaftliches Rüstzeug für seine täglichen politischen Beurteilungen und Entscheide benötigt. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, bedarf es ebenfalls eines qualitativ guten und stundenmässig genügenden naturwissenschaftlichen Mittelschulunterrichts. Aber auch später ist eine ständige Ergänzung notwendig, wozu ein bedeutender Beitrag, z. B. durch die Wissenschaftsjournalisten, aber auch durch Hochschule und Industrie – etwa durch Zurverfügungstellen von Information und Lehrhilfsmitteln – erbracht werden kann.

Der Berufsentscheid des Mittelschülers für die spezielle Studienrichtung Chemie wird aber nicht nur durch Zufall oder durch den wichtigen Chemielehrer geformt, er kann auch durch *nichtfachliche Faktoren* beeinflusst werden. Der Mittelschüler ganz besonders ist nicht nur der unsachlichen, negativen Einstellung zu vielen naturwissenschaftlichen und technischen Berufen, sondern auch dem häufigen Skeptizismus der Industrie gegenüber ausgesetzt. Es sind dies für den jungen Menschen schwer durchschaubare, zumeist emotionale Argumente, die ihm die Berufswahl nicht erleichtern.

2. Lebensabschnitt «Chemiestudent», Ausbildung und Erziehung zum Chemiker an der Hochschule

Zurzeit bemühen sich über zweihundert Chemiedozenten an unsern kantonalen Universitäten und ETH, den angehenden Chemikern das Rüstzeug für ihren zukünftigen Beruf zu vermitteln, nämlich:

- Schaffen des theoretischen und experimentellen Wissens und Könnens, das zur Ausübung des Berufs notwendig ist,
- Erarbeiten jener fachlichen Grundlage, welche später dem im Beruf Stehenden die selbständige permanente Weiterbildung ermöglicht,

- Erziehung zum verantwortungsbewussten Naturwissenschaftler, zur selbstkritischen Beurteilung der eigenen Tätigkeit.

Das Chemiestudium verspricht nicht nur ein arbeitsbeladenes, vollgestopftens Pensum, sondern nach wie vor theoretische *und* experimentelle handwerkliche Betätigung. Die Faszination durch das «Abenteuer Chemie» verlagert sich bald von den Sinnesorganen Nase, Ohren und Augen auf die intellektuelle Wahrnehmung und auf die Befriedigung, immer elegantere, schwierigere chemische Konstruktionen bewältigen zu können.

Ein Schwerpunkt in der Chemikerausbildung ist heute die *moderne synthetische Chemie*. Sie hat sich entwickelt aus jener Naturstoffchemie, die jahrzehntelang in unsern Laboratorien von Hochschule und Industrie gepflegt und aufgebaut worden ist. Hier sind viele Erkenntnisse über dreidimensionale Molekülarchitektur, dynamisches Verhalten der Molekeln, Reaktionsmechanismen gewonnen und systematisch geordnet worden. Auch viele chemische Reaktionen der heutigen synthetischen Chemie sowie die Methoden zur Strukturaufklärung wurden dabei ausexerziert, notabene: ohne dass je ein Chemiker eine Molekel direkt gesehen hätte!

Auf diesen Gebieten haben seit 1913 auch nicht weniger als neun in der Schweiz tätige Chemiker einen Nobelpreis erhalten. Ihr Geburtsort zeigt aber auch deutlich den internationalen Charakter der Schweizerischen Chemie, deren fruchtbarer Boden während vieler Jahrzehnte ausgezeichnete Dozenten, Chemiker und Studenten aus der Schweiz und aus dem Ausland an unsere Hochschul- und Industrielaboratorien anziehen vermochte.

Chemie ist in ihren Grundlagen eine auf lange Zeit relativ *beständige, reife Wissenschaft*. Wir meinen damit, dass nicht alle Jahre «umzugraben» ist; das Wissen muss zwar laufend ergänzt, aber selten ersetzt werden. Im Gegensatz dazu stehen jüngere Disziplinen, wie etwa die molekulare Biologie, wo das Kommen und Gehen von Modellen und Theorien noch viel häufiger ist. Trotz fortgeschrittenem Reifestadium ist die Disziplin Chemie aber nicht stagnierend. Sowohl auf der praktisch experimentellen wie auch auf der theoretischen Seite sind laufend wesentliche Neuentwicklungen zu verzeichnen: mehr und exakteres Wissen.

Viele chemische Theorien sind eigentlich eher formalisierte Empirie, d.h. vielfach bestätigte Erfahrungsregeln. Gerade wegen dieses empirischen Charakters aber sind in der Chemie eigentliche Entdeckungen weiterhin möglich, wobei der persönlichen Phantasie kaum Grenzen gesetzt sind.

Die Chemie eignet sich wegen der hohen Entwicklung ihrer eigenen Grundlagen sowie wegen ihres systematischen Charakters gut als Basis für einen Übergang zu Nachbardisziplinen, z.B. zur Biologie. Aber auch der Brückenschlag zu den Ingenieurwissenschaften und zur Physik sind geeignete Spezialisierungen des Chemieberufs:

Chemie	Biochemie Molekularbiologie	Biologie
	Chemische Verfahrenstechnik	Ingenieur Disziplinen
	Physikalische Chemie	Physik

Chemie als Basis für «Brückenschlag» zu- und von naturwissenschaftlichen Disziplinen

Die meisten Chemiestudenten beschliessen ihr Studium mit einer zwei- bis vierjährigen Dissertationsarbeit. Womöglich folgt noch eine ergänzende Ausbildung, z.B. als Stipendiat in einem ausländischen Forschungslabor.

Wo in der Schweiz über diese Hochschulchemiker ihren Beruf aus? Gemäss eidgenössischer Volkszählung 1970 waren 59 % in der Chemischen Industrie, 25 % beim Staat und etwa 16 % in der nichtchemischen Industrie tätig.

Zur aktuellen Frage nach der *derzeitigen Chance für den Chemiestudenten, bei der chemischen Industrie eine Anstellung zu finden*: Die gegenwärtige, durch die wirtschaftliche Lage bedingte Zurückhaltung bezüglich Einstellungen muss als *ausserordentlich* angesehen werden. Sie darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass ein realer Bedarf an *guten* Chemikern durchaus vorhanden ist, selbst wenn hinsichtlich Personalbestand «Wachstum Null» langfristig gälte.

3. Lebensabschnitt «Chemiker in der Industrie»: Zur industriellen Chemie und zur Tätigkeit des Industriechemikers

Ihre hauptsächlichen *chemischen Aufgaben* sind:

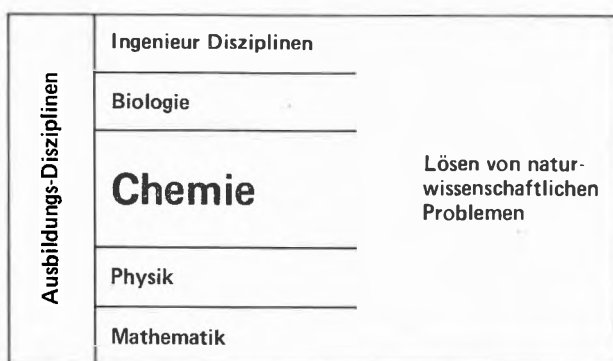
- Neue Substanzen mit spezifischen Anwendungen herstellen,
- deren Eigenschaften studieren,
- chemische Modifikation zur Verbesserung gewünschter bzw. Verminderung unerwünschter Eigenschaften,
- neue Anwendungsmöglichkeiten erforschen,
- verbesserte und neue Produktionsverfahren finden,
- Verfahrensoptimierung,
- die Qualität der Verbindungen laufend verbessern, kontrollieren und überwachen.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Chemie in der Industrie und der Chemie an der Hochschule existiert nicht. Aber es gibt in der industriellen Chemie einige typische Aspekte – andere Randbedingungen –, die speziell hervorgehoben seien.

Ähnlich etwa der historischen Entwicklung der schweizerischen Metallindustrie – nicht Schwerindustrie, sondern Maschinen- und Apparatebau, Fein- und Feinstmechanik – betreibt auch die Schweizerische

chemische Industrie im wesentlichen *Feinchemie*. Das bedeutet *Chemie und Anwendung*, Produkt und "know how". Detailliertes Wissen und Erfahrung über die gewünschte Anwendung ist verbunden mit feingebauten, meist anspruchsvollen, komplizierten chemischen Strukturen. Z.B. werden die 5mg chemischen Wirkstoffe in einem Medikament mit seiner ganz spezifischen Wirkung und Verträglichkeit kombiniert mit detaillierten Empfehlungen zur therapeutischen Anwendung. Ein Grossteil unserer Tätigkeit in der chemischen Industrie umfasst die *Forschung und Entwicklung* für diese *Anwendungen*.

- Demzufolge ist die industrielle Chemie *multidisziplinär* ausgerichtet. Sie hat eng zusammenzuwirken mit Biologie, Medizin, Textiltechnologie, Agronomie, Ingenieurdisziplinen usw., um das erforderliche Wissen und Können über die Anwendung zu beschaffen und um die für eine bestimmte Verwendung geeignetste Molekülstruktur auszulesen.
- Die industrielle Chemie ist *problemorientiert*. Je mehr sie sich aber nach den Problemen ausrichtet, um so stärker werden die vor allem didaktisch bedingten Grenzen zwischen den einzelnen Disziplinen *verwischt*:



Zunehmende Verwischung der Grenzen zwischen den Fachdisziplinen.

An der Hochschule erlernt der Chemiker die Fachgebiete sauberlich getrennt. Zum Lösen unserer Probleme aber müssen wir sie simultan, kombiniert einsetzen.

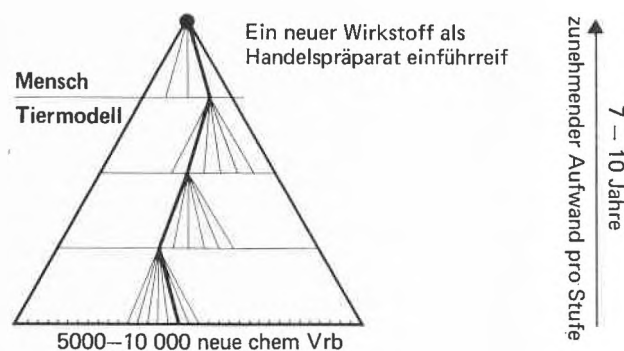
Ein zu lösendes Problem fragt eben nicht, ob wir uns Chemiker, Biologen oder Ingenieur nennen.

- Während an der Hochschule die Forschung vorwiegend «Neugier»-orientiert ist – Erkenntnis um der Erkenntnis willen –, muss die industrielle Forschung und Entwicklung vor allem *anwendungsorientiert* sein. Als Zweckforschung hat sie sich auf die gesetzten Ziele auszurichten. Das bedeutet keine Qualifikation. Professor Woodward soll einmal gesagt haben, er kenne keinen Unterschied zwischen Grundlagen- und Angewandter Forschung, wohl aber zwischen guter und schlechter Forschung.
- Forschung und Entwicklung ist sehr aufwendig und zeitbeanspruchend. Ein neues Handelsprodukt zu finden und zur Einführung bereitzustellen erfordert einen *zunehmend grösseren Aufwand* und ist mit einer *immer längeren Entwicklungsdauer* verbunden.

Namentlich in der Pharmaindustrie, aber auch in Agro- und Farbstoffchemie, müssen dazu sehr viele chemische Verbindungen hergestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Dabei werden folgende Anforderungen gestellt: die chemischen Verbindungen müssen

- technisch herstellbar sein,
- möglichst gute Eigenschaften aufweisen sowie
- neu, also patentierbar sein.

Deshalb gilt z.B. für die pharmazeutische Forschung und Entwicklung:



Viele chemische Verbindungen müssen hergestellt und geprüft werden, um einen einzigen neuen Wirkstoff als Handelspräparat zur Einführung bereitzustellen.

Um einen einzigen Wirkstoff zur Einführung zu entwickeln, müssen im Durchschnitt mehrere tausend Substanzen als Basis in der Chemie hergestellt werden. In einem langen, stufenweisen Selektionsprozess werden die «guten» Verbindungen nach oben weitergezogen, wobei mit jeder höhern Stufe zusätzliche, immer aufwendigere Tests an verschiedenen Tiermodellen verbunden sind. Dann aber kommt die «Stunde der Wahrheit» – sie dauert mehrere Jahre –, wo in langwierigen klinischen Untersuchungen das Medikament seine Wirkung und Verträglichkeit auch am Menschen zu bestätigen hat. Das ganze Procedere dauert sieben bis zehn Jahre.

Nun aber zur Arbeitsweise des Industriechemikers

Als erstes Beispiel: Ein Forschungschemiker in der Farbenforschung

- Er hat die Aufgabe, die Innovation des Sortiments auf dem angestammten wie auf neuen Gebieten sicherzustellen.
- Der Forschungschemiker muss imstande sein, eine Verknüpfung herzustellen zwischen seinem durch ständige Konsultation von Fach- und Patentliteratur aktualisierten Wissen einerseits und den bekannten oder potentiellen Bedürfnissen der Anwendungstechnik, z.B. in der Textilindustrie, andererseits. Er materialisiert eine Produktidee in chemischen Strukturen; seine im Labor hergestellten Substanzen werden dann in praxisorientierten Prüfungen im Applikationslabor erforscht.

- Für die nach Preis, Applikation und Verkaufsmöglichkeit besten Verbindungen werden zusammen mit Entwicklung und Produktion die Herstellungsverfahren bearbeitet, um eine reproduzierbare Ausbeute und Qualität zu erzielen. Zu diesem Zweck arbeitet der Farben-Forschungschemiker eng zusammen mit verschiedensten Funktionen der Firma.
- Er ist verantwortlich für das Erarbeiten von neuen Produkten und für deren Betreuung bis zur Übernahme durch die Produktion.
- Er ist auch verantwortlich für Mitarbeiter, Einrichtungen und für den Betrieb seines Labors, d.h. für die Ökonomie von Zeit und Material.

Als zweites Beispiel: Ein Betriebschemiker in einem Pharma-Betrieb

- Er hat eine vielseitige, verantwortungsvolle Aufgabe mit mannigfaltigen Verbindungen zu andern Funktionen innerhalb und ausserhalb der Firma.
- Sein Betrieb ist ein Glied in der Kette, die vom Forschungslabor über die Entwicklung bis zum Verkauf reicht.
- Eine chemische Reaktion aus einem Forschungslabor wird in der Entwicklung in enger Zusammenarbeit mit unserm Betriebschemiker den Produktionsmöglichkeiten angepasst.
- Der Betriebschemiker muss ständig seine Verfahren optimieren, wobei er sowohl die chemischen und apparativen Möglichkeiten, aber ebenso sehr die Sicherheit, die Wirtschaftlichkeit, die Umweltbelastung, den Energieverbrauch usw. zu berücksichtigen hat.
- Die Aufgabe des Betriebschemikers umfasst das Planen, Durchführen, Kontrollieren und Korrigieren aller Aktivitäten, die mit der Herstellung seiner Produkte verknüpft sind.
- Er ist verantwortlich für Personen, Einrichtungen und seine Produkte.
- Der Betriebschemiker ist sozusagen ein «Unternehmer im Unternehmen».

Anhand dieser zwei Beispiele möchten wir einige charakteristische Elemente der *persönlichen Arbeit des Industriechemikers* hervorheben.

Entsprechend seiner anwendungsorientierten, multi-disziplinären Tätigkeit ist er selten ein «nur»-Chemiker. Als Basis zwar dient ihm seine Chemie. Oft schon an der Hochschule, sicher aber an seinem Arbeitsplatz in der Industrie beginnt eine Ausrichtung auf die Anwendung seiner chemischen Tätigkeit. In Ergänzung zur permanenten Weiterbildung in seiner Chemie durch Literaturstudium, Kolloquien und Symposien, vor allem aber durch seine tägliche praktische Arbeit, kommt ein kontinuierlicher Erwerb zusätzlicher Fachkenntnisse in den entsprechenden Nachbardisziplinen. Um das zunehmende Mass an Verantwortung für Menschen, Material und Produkt, aber auch für die gesamte Umgebung übernehmen zu können, ist je nach Tätigkeit zudem eine erweiterte allgemeine Ausbildung notwendig.

Es ergibt sich somit etwa folgendes Bild vom «werden» Industriechemiker:

Erweiterung der Ausbildung des Chemikers

Allgemeine Ausbildung, Hilfsdisziplinen		
Chemie	Anwendungsorientierung, Fachausbildung	Wirtschaftskunde Personalführung Finanzwesen Rechtskunde Patentrecht Administration Führungstechnik Betriebspsychologie
	Biologie Mikrobiologie Medizin Textiltechnik Agronomie Ing. Wissenschaften Physik Mathematik	

Kern ist seine Chemie

das Gebiet wird ergänzt durch weitere naturwissenschaftliche Fächer

und nochmals erweitert um jene Disziplinen, welche unsere Tätigkeit mit der wirtschaftlichen, sozialen und menschlichen Umwelt in Relation bringen.

Z.B. Unser Pharmachemiker wird seine Chemieausbildung ergänzen müssen durch Fachwissen, etwa in Biologie, Medizin, als Betriebschemiker in Ingenieurwissenschaften, aber ebenso durch allgemeine Kenntnisse in Wirtschaftskunde, Personalführung, Finanzwesen, Führungstechnik, Betriebspsychologie usw.

Interdisziplinäre Zusammenarbeit ist für uns Voraussetzung für Erfolg. Zu ihrer Realisierung sind in der chemischen Industrie *Bereitschaft und Eignung zur Teamarbeit* absolut notwendig. Auch ein dynamisches Unternehmen kann leicht durch die Schwerfälligkeit seiner Organisation behindert werden. In Ergänzung zum hierarchischen Gerüst sind deshalb weitere Strukturen erforderlich. In dieser Hinsicht hat sich in den letzten Jahren das führungstechnische Hilfsmittel der *Projektteams* ausserordentlich bewährt. Damit soll erreicht werden, dass die vielen Beurteilungen und Entscheide interdisziplinär, rasch und möglichst an der «Front» getroffen werden, also bei jenen Fachspezialisten, die das grösste Mass an Wissen und Können für das spezielle Projekt besitzen. Die hierarchische Struktur hat allenfalls noch im ergänzenden und koordinativen Sinn einzugreifen. So werden beispielsweise viele Pharma-Forschungsprojekte durch Projektteams geleitet, die aus je zwei bis drei Chemikern und Biologen bestehen. Die Mitarbeit in solchen interdisziplinären Arbeitsgruppen bringt ein grosses Mass an Verantwortlichkeit, aber auch Sicherheit für den zukünftigen Benützer. Sie stellt zudem eine ideale Quelle dar für die erwähnte anwendungsorientierte fachtechnische Weiterbildung und hilft ausserdem, den Einzelnen Zusammenhänge innerhalb einer grösseren Organisation erkennen und verstehen zu lassen.

- Bei dem hohen Anteil interdisziplinärer Zusammenarbeit mit anderen Abteilungen wird auch die Not-

wendigkeit für eine sichere und effiziente *Kommunikation* offensichtlich.

- Für viele Chemiker bedeutet der Übertritt vom «Einmannbetrieb» des Doktorandendaseins zum Labor- oder Betriebsleiter innerhalb einer industriellen Organisation eine grössere, ständig wachsende Verantwortung für Menschen, Material und Arbeitsprodukt. Er ist angewiesen auf das *Leistungsprinzip* und auf das *Qualitätsprinzip*, seine eigene Arbeit wie auch diejenige seines ganzen Bereichs betreffend.
- Der Chemiker in der industriellen Organisation hat im allgemeinen ein grosses Mass an Verantwortung. Z.B. als Forscher, mit der Selektion pharmazeutischer Wirkstoffe betraut, bemüht er sich, die bestmöglichen Kenntnisse über seine Substanzen zu gewinnen. Er weiss um die Verantwortung gegenüber seinen Kollegen im Projektteam, seiner Forschungsorganisation, seiner Firma, aber auch dem zukünftigen Konsumenten und sich selbst gegenüber. Eine Verantwortung über einen allfälligen Missbrauch des Medikaments durch die Benützer darf man ihm allerdings nicht auch noch aufbürden; hier beginnt die Verantwortung von Öffentlichkeit, Spitälern, Ärzteschaft und Patienten selbst.

Freiheit und Einschränkung des industriellen Chemikers
Die Chemische Industrie muss erfinden. Nicht nur der akademische, auch der industrielle Wissenschaftler benötigt dazu ein Klima geistiger Freiheit. Diese Freiheit ist allerdings für beide nicht unbeschränkt. In der industriellen Organisation sind es Randbedingungen, die sich ergeben aus

1. den Zielsetzungen des Unternehmens, die auf letztlich nutzbringende Ergebnisse hinsteuern müssen mittels Führungskonzept, langfristigen Plänen, Budgets, und
2. der notwendigen interdisziplinären Zusammenarbeit, z.B. im Projektteam.

Diese Limitierung der Freiheit erfolgt wohl am besten in einem Klima, wie es durch die Anwendung der Prinzipien von «Führung durch Zielsetzung» und «Parti-

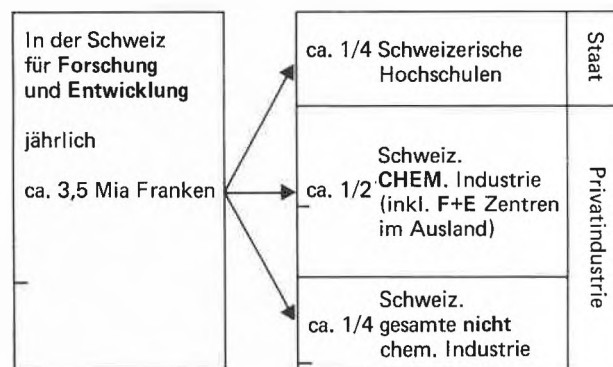
Verteilung	Funktion	Verhältnis Chemiker: Nichtchemiker
ca. 1/4	Planung, Assistenz, Diverse Marketing Patente Dokumentation Qualitätskontrolle	
ca. 1/4	Produktion	1 : 16
ca. 1/4	Entwicklung	1 : 8
ca. 1/4	Forschung	1 : 4

Verteilung der Chemiker auf die verschiedenen Funktionen innerhalb einer chemischen Firma

zipativer Führung» geschaffen wird, d.h. wo der einzelne Mitarbeiter an der natürlichen und notwendigen Kanalisierung seines Spielraums persönlich, aktiv mitwirken kann.

Zur häufigen Frage: In welchen Funktionen einer grösseren chemischen Firma finden wir nun eigentlich die ehemaligen Absolventen eines Chemiestudiums? Keineswegs etwa nur in der chemischen Forschung:

Die in der schweizerischen chemischen Industrie betriebene Feinchemie ist in hohem Mass innovationsabhängig und damit mit grossen Aufwendungen verbunden:



Abschätzung des Kostenaufwands 1974 für Forschung und Entwicklung

In der Schweiz wurden 1974 für Forschung und Entwicklung etwa 3,5 Mia Franken, d.h. etwa 2,5% des Bruttosozialprodukts ausgegeben*. Wo? Ein knappes Viertel von Bund und Kantonen an den schweizerischen Hochschulen, Annexanstalten usw., mehr als die Hälfte in der schweizerischen chemischen Industrie und das viertel Viertel in der gesamten nichtchemischen Industrie der Schweiz. Darin sind deren Forschungsaufwendungen im Ausland ebenfalls enthalten. Man schätzt diesen Anteil bei den schweizerischen chemischen Unternehmen auf etwa 40% des gesamten Forschungs- und Entwicklungsaufwands, bei der nichtchemischen Industrie auf deutlich unter 10%.

Auch bezogen auf den Umsatz liegen die Aufwendungen für Forschung und Entwicklung bei der chemischen Industrie sehr hoch verglichen mit andern Industriezweigen, insbesondere bei der pharmazeutischen Industrie.

Zum Schluss: Welches sind die *Ursachen für den Erfolg* der chemischen Industrie, dieses gewichtigen schweizerischen Exportzweigs? Ohne Zweifel waren auch hier quantitative Faktoren wichtig und vorhanden: nämlich qualifiziertes Personal und finanzielle Mittel für Forschung und Entwicklung wie für Investitionen. Entscheidender Faktor aber ist letzten Endes das *Engagement des einzelnen Mitarbeiters* – Chemiker wie Nichtchemiker – nämlich der persönliche Beitrag in Form seiner Kreativität, d.h. seines Erfindergeistes, Realisierungsvermögens und Leistungswillens.

Und schliesslich darf festgestellt werden, dass sich in der Chemie – speziell in der Schweiz – ein ganz besonders enges, aber liberales Klima zwischen der Hochschule und der Industrie entwickelt hat, das sich für beide Seiten als fruchtbar erweist.

* A. Cerletti, *Chimia* 30 (1976), Nr. 1 (Januar).

Einführung der Diskussionen zu den Vorträgen von Prof. Schumacher und Dr. Frei



R. Scheffold, Universität Bern *

Chemie – viele Menschen sehen hinter diesem Wort die «schwarze Kunst» eines ameisenhaft tätigen, spinnenfingrigen Akademikervolkes vor dem Hintergrund stinkender Fabrikschlote gigantischer Konzerne; anderen bedeutet Chemie «spannendstes Abenteuer des menschlichen Geistes», beglückendes Zusammenwirken von Intuition, Kunst und exakter Wissenschaft, das wohl wirkungsvollste Werkzeug in der Hand des Menschen, um der Natur Freiheit abzurufen.

Haben wir uns zu fürchten oder sollen wir uns freuen? Dürfen wir diese Wissenschaft verfluchen oder müssen wir uns an ihrem Fortschritt beteiligen? Sind wir der Industrie und den Fachleuten hilflos ausgeliefert, oder können wir mitbestimmen, wohin die Reise geht? Freude und Sorge wohnen nahe beieinander, alle haben wir darüber nachzudenken.

Woher die Freude? Jeder Mensch, der das Glück hatte, sich ernsthaft mit naturwissenschaftlichen Problemen auseinanderzusetzen, wird die intellektuelle Kraft gespürt haben, die es ihm ermöglichte, im trügerischen Sumpf von Vermutung, Vorurteil und Aberglaube ein Stück soliden Wissens aufzuzeigen. Solches Wissen ist sicheres Fundament und unvergänglicher Beitrag zu dem über Generationen entstandenen Gemeinschaftswerk der Wissenschaft. Er wird fühlen, dass Forschung Suche nach Wahrheit ist und dass dieser Suche nach Wahrheit keine Grenzen gesetzt sind.

Woher die Sorge? Bleibt Wissen in einem einzelnen Menschen eingeschlossen, so ist es wirkungslos und tot. Es kann erst dann von Wert sein, wenn es der Gesellschaft mitgeteilt und in das Satzgefüge der Wissenschaft eingegliedert ist. Indem der Forscher seine Resultate mitteilt, gibt er jedoch die Kontrolle über ihre Anwendung aus der Hand. Wie jedes Mitglied der Gesellschaft, hat der Chemiker die aufgrund seines Wissens erworbene Macht mit Verantwortung auszuüben; Verantwortung gegenüber der Gesellschaft, entsprechend den geltenden sittlichen Normen und im Einklang mit seinem Wissen über objektive Realitäten.

Die chemische Industrie, wie wir sie in der Schweiz kennen, hat sehr problembewusst und dennoch wirtschaftlich gearbeitet. Ich kann mich gut erinnern, dass ich als Junge stolz war auf die «Ciba», obwohl ich diese Firma und die Chemie überhaupt nicht kannte. Vermutlich beeindruckte mich die Tatsache, dass eine gute und starke Firma auch im internationalen Wettbewerb für die Schweiz «Goldmedaillen» holte. Heute verstehe ich mehr von Chemie, ich kenne die schweizerischen Unternehmen und

ihre Probleme besser und ehrlicherweise muss ich gestehen, dass ich immer noch Grund genug sehe, auf die wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Leistung unserer chemischen Industrie stolz zu sein.

Die vergangenen fünfzig Jahre haben gezeigt, dass Chemie nicht nur Probleme löst, sondern auch welche schafft. Wir wollen hier nicht vom Missbrauch sprechen, von fachlicher Inkompetenz oder von rücksichtslosem Gewinnstreben. Wir sind uns sicher alle einig, dass dies nicht entschuldbar ist. Anders liegen die Dinge dort, wo in guter Absicht, aber mangels Kenntnis aller Zusammenhänge mehr Schaden als Nutzen gestiftet wird.

Die schwerwiegendsten Probleme aber tauchen auf, wenn Ethik und Wissenschaftlichkeit verschiedenes Handeln vorschreiben. Ist es nicht vielfach so, dass wir nach bestem Wissen und Gewissen helfen müssen, selbst dann, wenn wir nicht alle Konsequenzen unseres Tuns übersehen? Wo ist die Instanz, die dem verantwortlichen Chemiker heute den Entscheid abnehmen könnte?

Obwohl wir auf diese Fragen schwerlich eine Antwort finden, haben wir gute Vorstellungen, was wir konkret unternehmen können. Drei wichtige Punkte seien aus dem Katalog der Massnahmen herausgegriffen:

1. Die Grundlagenforschung soll gegenüber der industriellen Nutzung einen möglichst grossen Vorsprung haben. Durch die Vertiefung der Chemie als exakte Wissenschaft und die Erschliessung neuer Horizonte hilft sie mit, Gefahrenquellen bei der Realisierung von Projekten frühzeitig zu erkennen. Grundlagenforschung ist eine soziale Aufgabe, ihr Schwerpunkt liegt bei den Hochschulen.
2. Die industrielle Nutzung naturwissenschaftlicher Erkenntnisse muss durch erstklassige Fachleute gesteuert sein. Chemiker und andere Naturwissenschaftler sollen in den geschäftsleitenden Gremien und im Verwaltungsrat ihre wissenschaftlichen Anliegen mit angemessenem Gewicht vertreten und allenfalls korrigierend eingreifen können. Chemie ist eine zu komplexe Sache, um sie den Finanz- und Wirtschaftsfachleuten allein in die Hand zu geben.
Im Verwaltungsrat einiger grosser Chemiefirmen der Schweiz sitzen hervorragende, international anerkannte und persönlich integre Forscherpersönlichkeiten. Ich bin überzeugt, dass ein bedeutender Teil der Öffentlichkeit in diesen Frauen und Männern Garanten für Wissenschaftlichkeit und Gemeinwohl sehen möchte.
3. Da die Chemie tiefe Wirkungen auf die ganze Gesellschaft ausübt, bin ich mit vielen Kollegen der Meinung, dass der Öffentlichkeit das Recht zusteht, Antwort auf die Frage nach Wissenschaftlichkeit und Ethik einzufordern. Dies ist jedoch leichter gesagt als getan, ist es doch so, dass wissenschaftliches Verständnis lange und spezialisierte Studien voraussetzt. Es muss sich deshalb ein Mittler finden, der das Ansehen und das Vertrauen beider Seiten geniesst. Eine geeignete Instanz, welche diese vornehme Aufgabe in nationalem Rahmen übernehmen könnte, ist nach meiner Ansicht die «Schweizerische Naturforschende Gesellschaft» in ihrer Funktion als «Schweizerische Akademie der Wissenschaften». Eine freie Entwicklung und Zusammenarbeit über die in diesem Sinn zu aktivierende «Schweizerische Akademie der Wissenschaften» wäre einer lähmenden Kontrolle durch gesetzgeberische Massnahmen bei weitem vorzuziehen.

Es liegt an uns, den Dialog fruchtbar zu führen!

* Prof. Dr. Rolf Scheffold, Institut für organische Chemie, Erlachstrasse 9a, 3000 Bern 9

Biologie und Chemie



E. Hadorn, Universität Zürich *

Chemie gibt es seit der Entstehung des Universums vor acht bis zehn Milliarden Jahren, und chemische Vorgänge laufen auf allen Himmelskörpern ab. Biologie ist dagegen von gestern, indem sie als später Nachfahre an Physik und Chemie anschliesst. Zudem gibt es Lebewesen wohl nur auf Himmelskörpern vom Typus unserer kleinen Erde, und solche Planeten treten massen- und mengenmässig gegenüber den Myriaden von Sonnen in einem unvorstellbaren Ausmasse zurück. Also: ehrwürdige Anciennität und universale Ubiquität für Chemie, gegenüber einem abhängigen Epigontum und einem erbärmlichen Provinzialismus für die Biologie.

So haben Physik und Chemie während mehr als der Hälfte der Zeitspanne, die seit der «Geburt» des jetzigen Universums verflossen ist, die Szene allein beherrscht. Dies ist auch die Zeit, da nicht nur die Elemente des periodischen Systems, sondern auch komplizierte Molekülverbände entstanden sind, viele von ihnen sicher erst auf erkaltenden Planeten. Für diese *chemische Evolution* standen fünf Milliarden Jahre vor und noch rund zwei Milliarden Jahre nach Entstehung der Erde zur Verfügung. Unsere Datierungen sollen allerdings nur Grössenordnungen andeuten. Erst während der letzten drei Milliarden von Jahren erschien neu und entwickelte sich auf der Erde das *Naturreich der Lebewesen*.

Mein Vortrag wird sich u.a. mit Problemen der Koexistenz zwischen den Weltmächten Chemie und Biologie befassen. Dabei sehen wir, dass der Biologie keineswegs nur die Rolle eines abhängig-empfangenden Nachfahren der Chemie zugewiesen ist. Es kam vielmehr zu einer eindrucksvollen Rückwirkung, zu einem gegenseitigen *Geben und Nehmen*. Die Lebewesen synthetisierten nun ihrerseits zahllose Molekülverbände, die das Stoffinventar, mit dem sich die chemische Forschung abgibt, in einem nahezu unbeschränkten Aus-

mass bereicherten. Doch konnte der Chemiker trotz dieses Stoffanfalles weitgehend autonom bleiben. Auf dem Weg zum Dr. chem. braucht man z.B. keineswegs Biologie als obligatorisches Nebenfach zu studieren. Ein Chemiker kann bereits ausgezeichnete Arbeit leisten, wenn er Biomoleküle sauber isoliert, ihre Konstitution aufklärt und sie anschliessend auch synthetisiert. Dies alles ohne sich um Biologie zu kümmern. Aber wer möchte hier stehenbleiben; wäre es nicht höchst langweilig, wenn der Chemiker jetzt sein Syntheseprodukt ohne weitere Gedanken im Präparatenschrank versorgen würde. Die Neugier des Forschers wird ihn dazu treiben, nach den biologischen Funktionen seiner Laborgeschöpfe zu fragen. Der Chemiker möchte auch wissen: wie habe ich es gemacht und wie macht es die Natur? Er sucht auch nach den spezifisch aktiven Molekülregionen. Solche Fragestellungen, mit denen der Grenzbereich zwischen Chemie und Biologie von beiden Seiten her überschritten wird, gelten vor allem für Enzyme, Hormone, Vitamine, Antikörper, Nucleinsäuren, sowie für die so wichtig gewordenen Stoffsysteme der Zellmembranen.

Im Gegensatz zur Chemie ist eine auch nur partielle Autonomie der Biologie unmöglich. Ohne Chemie können wir keinen Finger krümmen, keinen Schnauf tun und auch keinen klaren Gedanken fassen. Kurz gesagt: ohne chemische Kenntnisse verstehen wir die fundamentalen Lebensprozesse nicht. Aber, verstehen wir denn das Leben mit oder dank der Chemie ganz? Bevor ich auf diese heikle Frage eingehe, müssen wir uns Rechenschaft geben, *was Leben ist* und wie es sich vom Naturreich der Chemie unterscheidet.

Tatsächlich lässt sich Leben nur durch Aufzählen einer Reihe von Eigenschaften charakterisieren. Darf ich jetzt meine Zuhörer bitten, sich bei jedem Punkt der folgenden Liste zu überlegen, was den Forschungsobjekten der Chemie völlig fehlt und wo sich Ansätze zu Lebenszeichen zeigen.

Die Lebeenseigenschaften sind:

1. Es gibt – mindestens heute – *keine einfachen Lebewesen*. Alles was lebt, spielt sich in einem höchst komplizierten Wirkungsraum ab, den wir *Zelle* nennen. Das gilt für Bakterien wie für unsere Nervenzellen. Viren ordnen wir nicht den echten Lebewesen zu, da sie erst lebende Zellen benötigen, um ihr bürgerliches Leben zu fristen.
2. Lebewesen kommen nur in der *Gestalt von Individuen* vor, die nach einem vorgegebenen Programm sich entwickeln, leben und sterben.
3. Organismen sind *offene Systeme*, die mit ihrer unbelebten und belebten Umwelt in einem dauernden Stoff- und Energieaustausch stehen. Dabei bleibt in einem «Fließgleichgewicht» (Bertalanffy) ein dynamisch-stationärer Zustand erhalten (Homeostasis).

* Prof. Dr. E. Hadorn, Zoologisch-Vergleichend-anatomisches Institut der Universität Zürich, Künstlergasse 16, 8006 Zürich

4. Dieser Zustand ist gegenüber der umgebenden leblosen Welt durch eine *negative Entropiebilanz* ausgezeichnet. Dabei geht der höhere Ordnungsgrad der Lebewesen auf die Sonnenenergie und ihre Nutzung durch die Photosynthese der Pflanze zurück.
5. Organismen reagieren auf Einflüsse der Umwelt mit *systemerhaltenden* Lebensäusserungen, die wir auch zweckmässig nennen dürfen, insofern wir mit diesem zweiten Terminus keine teleologisch-finalistische Deutung verbinden. Ich würde sagen: «Die berührte Nessel brennt, also ist sie geschützt.» Dagegen möchte ich den Satz vermeiden: «Die Nessel brennt, damit sie geschützt ist.»
6. Erfahrungen aus Reiz-Reaktionszusammenhängen können als *Lern- und Gedächtnisinhalte* gespeichert und für künftiges Handeln eingesetzt werden.
7. Im Zusammenhang mit solchen Lebensfunktionen mögen Phänomene auftreten, die wir in Anlehnung an menscheneigenes Erleben als *psychische Elemente* klassifizieren.
8. Lebewesen gehen nur aus Zellen ihrer eigenen Art hervor. Diese *Kontinuität* kann durch Evolutionsvorgänge modifiziert und in neue Bahnen gelenkt werden.
9. Artkonstanz und Individualstrukturen werden durch die Makromoleküle nur einer Stoffklasse, der *Desoxyribonucleinsäure* (DNS) von Generation zu Generation übermittelt.
10. Die meist von Keimzellen ausgehende *Individualentwicklung* wird durch das in der DNS gespeicherte Programm in einer Auseinandersetzung mit Faktoren der Umwelt verwirklicht. So entsteht der Phänotypus.
11. Organismen sind *historische Wesen*. Sie haben Erfahrungen eines über Jahrmillionen andauernden Experimental- und Evolutionsprozesses im Strukturgefüge ihrer DNS so konserviert, dass das molekular Verankerte jederzeit für die Lebensleistungen einsetzbar ist. Aus diesem DNS-Erfahrungsgut, das als «*Erbgedächtnis*» funktioniert, wird erstaunlich wenig gelöscht.

Erst wenn einem Naturgegenstand alle eben aufgeführten Eigenschaften zukommen, kann er als lebendig gelten. Kein noch so kompliziertes und leistungsfähiges chemisches Stoff- und Reaktionsgefüge erfüllt unsere Lebensbedingungen. Damit wird auch die Grenze, die Belebtes vom Unbelebten trennt, eindeutig scharf.

Trotz dieser phänomenologischen Grenzziehung erhebt sich die Frage, ob und in welchem Ausmasse die aufgezählten Lebereigenschaften einzig und allein als Summations- oder besser als Integrationsergebnisse von Struktur- und Funktionskomponenten der Physik und Chemie ableitbar sind. Einem solchen *Reduktionismus* steht eine *vitalistisch-organismische* Lebensdeutung gegenüber. Ihre Vertreter, die Antireduktionisten, sind der Ansicht, dass mit dem Übergang zum Leben eine neue Seinswelt in Erscheinung trat, in die zwar

Physikalisch-Chemisches gültig inkorporiert wurde, dass aber daneben und *darüber* neue Prinzipien wirksam wurden, die der Chemiker nicht kennt und nie kennen werde.

Die Kontroverse zwischen Reduktionismus und Vitalismus ist so alt wie die Naturwissenschaft selbst. Demokrit war Reduktionist, indem er die ganze Seinswelt mechanistisch aus der Form und Bewegung von Atomen ableitete. Aristoteles vertrat dagegen eine holistisch-vitalistische Theorie des Lebens. Ist es nicht bezeichnend für die Schwierigkeit unserer Problematik, dass sich heute noch die gleichen Lager gegenüberstehen? Ich habe hier zwei Bücher mitgebracht, die über neuere Symposien berichten. Das erste trägt den Titel¹: «Studies in the philosophy of biology; Reduction and related problems». Zum Wort kommen hier die Nobelpreisträger Eccles, Medawar, Edelman und Monod. Ausser ihnen u. a. so bedeutende Gelehrte wie Dobzhansky, Rensch und Popper. Mit wenigen Ausnahmen wird von den 18 Autoren ein strikter oder dann ein gemässigt-abgewogener Reduktionismus vertreten, der die Schwierigkeiten beim Übergang von einer «tieferen» Organisationsstufe zur «höheren» nicht übersieht. Selbstverständlich wird zugegeben, dass der Satz: «Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile» wahr ist. Es fragt sich nur, was das «mehr» zu bedeuten habe. Auch der Reduktionist rechnet mit dem Auftreten neuer Eigenschaften; diese sind auch für ihn nicht voll voraussagbar, aber sie kommen zustande als Integrationsfunktionen aus Komponenten einer einfacheren Stufe, so z. B. aus Teilsystemen der Chemie.

Das zweite Buch² verrät seine Tendenz bereits im Titel, der lautet: «Beyond reductionism». Auch hier haben neben dem bekannten «Organismiker» Bertalanffy und dem Schriftsteller Arthur Koestler bedeutende Forscher wie die Zoologen Paul Weiss und Waddington mitgewirkt. Stark vertreten waren auch Psychologen. Aus dem Vokabular der zeitgenössischen Antireduktionisten sind zwar die naturwissenschaftsfremden und wohl auch falschen Götter des klassischen Vitalismus mehr oder weniger verschwunden. Ich meine damit u. a. die «Entelechie» eines Driesch und Bergsons «Elan vital». Doch überlebt diese Epoche in der Annahme organismisch-ganzheitlicher Faktoren, die dem Chemismus übergeordnet wären, ihn beherrschen und ihm Aufgaben für finalistische Lebenszwecke zuweisen.

Mit aller gebührenden Zurückhaltung in der Selbsteinschätzung möchte ich an dieser Stelle sagen, dass ich dem Lager der Reduktionisten nahestehe. Dies gilt, soweit es um ontologische und vor allem um methodologische Fragen geht. Als Forschungsmetho-

1 F.S. Ayala and Th. Dobzhansky: Studies in the philosophy of biology; Reduction and related problems, University of California Press, Berkeley 1974.

2 A. Koestler and J. R. Smithies: Beyond reductionism (The Alpbach Symposium 1968), Beacon Press, Boston 1971.

dik ist der Reduktionismus sowohl für den Biologen wie den Biochemiker schlechthin unentbehrlich. Unsicher bleibe ich dagegen im epistemologischen Bereich. Sind in den Beziehungen zwischen Chemie und Biologie alle Theoreme und Gesetze eines Wissensgebietes nur Spezialfälle von umfassenderen Gesetzen? Darf ich diese Frage ganz einfach offen lassen.

Den zweiten Teil meines Referates möchte ich einleiten mit dem Bibelspruch: «An ihren Früchten sollt ihr sie erkennen», und dies bedeutet, dass nun zunächst von den grossen Erfolgen des Reduktionismus die Rede sein wird.

Wichtig für die Thematik unserer Tagung ist vor allem die Feststellung, dass alle *grundlegenden Stoffwechselvorgänge*, die die Energetik, den Aufbau und Abbau der Zellmetaboliten und die für die Homeostasis massgebenden Regelsysteme beherrschen, sich auf universal geltende biochemische Reaktionsketten reduzieren lassen. Diese *Universalität* ist höchst eindrucksvoll. Der gleiche Zitronensäure- oder Krebszyklus liefert bei Bakterien wie beim Menschen die Lebensenergie, und überall dient Adenosintriphosphat (ATP) als der Energieüberträger. Universalität auch für die Wirkungsstrategie der DNS-Erbsubstanz. Deshalb kann der Synthesepapparat eines Froscheies auch Vogelhämoglobin machen; man braucht dem Amphibienei lediglich eine Molekülart, eine «messenger-RNS» zur Verfügung zu stellen, die man aus Vogelzellen isoliert hat. Der Vogelcode wird vom Froschei verstanden, abgelesen und unter Einsatz der ganzen Froschwerkstatt auch vorschriftsgemäss verwirklicht. Sodann übernehmen überall gleiche Einheitsmembranen die Leitung, die Aufnahme und Abgabe von Stoffen. Sie sind mit zwei Lipoidschichten gebaut, in die Proteine und Mucopolysaccharide beweglich eingelagert werden. Flimmerhaare, Spermaschwänze, wie auch die Fibrillen der Zellteilungsapparate sind generell nach der 9+2-Formel konstruiert, wobei 2 zentrale Röhrchen von einem Kranz von 9 peripheren Mikrotubuli umgeben sind, dies egal, ob es sich um Flimmerfelder von Pantoffeltierchen, um Muschelkiemen, um Farnspermien oder um den Cilienbelag in unseren Bronchien handelt. Aus solcher Universalität der Strukturen und Prozesse schliessen wir, dass es sich um *einmalige «Erfindungen»* handelt, die sich vor Jahrmlionen bewähren konnten und seither nicht mehr geändert wurden. Für die Biochemie, namentlich für die pharmazeutische Forschung, wird die Universalität zum wunderbaren Geschenk. Was für Schwierigkeiten wären doch zu überwinden, wenn die verschiedenen Mikroorganismen, Pflanzen- und Tierarten für ihre Lebensleistungen je eigene Privatchemismen gefunden hätten!

Reduktionistisch ist sodann die Erkenntnis, dass jegliche *Genwirkung* primär auf Aminosäureketten zurückgeht, deren Spezifität und tertiäre Funktionsform einzig und allein durch die Sequenz der Basenbausteine der DNS bestimmt wird. Wir dürfen annehmen, dass auch Gene, die auf psychische Eigenschaften Einfluss neh-

men, mindestens für den Start ihrer Wirkung, diesem gleichen Naturgesetz unterstellt sind.

Warum es nur die DNS – oder bei bestimmten Viren die nahverwandte RNS – als *Erbsubstanz* gibt, ist eine historische Frage. Theoretiker, die sich mit dem Problem der Lebensentstehung befassen, sind sich einig, dass durch ein noch kaum verstandenes Selektionsverfahren während der Experimentalperiode, die sich über mehr als eine Milliarde von Jahren erstrecken konnte, einzig die Nucleinsäuren folgenden für das Leben notwendigen Bedingungen genügen konnten: Fähigkeit der identischen Selbstreproduktion unter Ausnützung von Bausteinen und Enzymen der Umgebung; hohe metabolische Stabilität mit einer zusätzlichen Möglichkeit zur Mutation; unbeschränkte Kapazität als Code- und Informationsträger.

Ich könnte keine Stoffklasse aufführen, die all diesen Anforderungen genüge. Mit höchster Spannung wird jetzt auf Ergebnisse der Marsforschung gewartet. Wird die Erbsubstanz dort, falls es Mars-Lebensformen gibt, auch mit Nucleinsäuren gebaut? Im übrigen will ich auf die chemisch-biologische Lebensentstehung nicht weiter eingehen. Heute gibt es einige zum Teil experimentell begründete Ansätze, die wohl weiter führen werden; dazu kommen Erwägungen, wie sie u.a. M. Eigen entwickelt. Im übrigen kann in einer Milliarde von Jahren auch Unwahrscheinlichstes zum Ereignis werden.

Grosse Erfolge hat der Reduktionismus in der *Mikrobiologie* vorzuweisen. Wenn einer Bakterienkultur ein bisher nicht konsumiertes Nahrungssubstrat geboten wird, so werden vorher tätige Gene abgeschaltet und andere Gene kommen neu zum Einsatz. Es sind dies Gene, die für die neue Substratverarbeitung die notwendigen *adaptiven Enzyme* codieren. In anderen Fällen wird eine Genaktivität dann eingestellt, wenn von einem Syntheseprodukt eine genügende Menge hergestellt ist (Endprodukthemmung). Dies alles sieht wie eine zielgerichtet ökonomisch sinnvolle Verhaltensweise aus. Und doch konnten Jacob und Monod mit ihrem berühmten Operonmodell das ganze Verhaltensinventar auf die Interaktionen weniger Molekülarten reduzieren.

Ein Pardestück des Reduktionismus ist der *Neodarwinismus*, der ohne Beizug organischer oder teleologischer Prinzipien die Evolution der Lebewesen und ihr Angepasstsein an die Anforderungen der Umwelt verständlich macht. Dabei liefern die zufallsmässig anfallenden Mutationen das Rohmaterial, aus dem dann die natürliche Selektion als richtend-kreative Kraft das Geeignete bewahrt und seine Vermehrung fördert. Ich kann hier nicht auf die nähere Begründung dieser Evolutionslehre eingehen, und ich übersehe auch keineswegs zahlreiche Schwierigkeiten, vor denen der Neodarwinist steht. Solange wir aber nicht Besseres kennen, und solange ein Theoriengebäude heuristisch fruchtbar bleibt, sehe ich auch keine Notwendigkeit, diesem Reduktionismus untreu zu werden.

Doch nun noch einige Überlegungen zu den eigentlichen *Schwierigkeiten*, die dem Reduktionismus erwachsen. Zunächst sind Lebewesen so *hochkomplizierte Systeme*, dass die reduktionistische Analyse unmöglich alle Funktionskomponenten erfassen kann. Man muss sich auf Teilsysteme beschränken, und dies kann im Hinblick auf das Ganze täuschen. Doch ist dieses Handicap vielleicht nicht von prinzipieller Natur. Wir dürfen ja auch keine für jeden Raum-Zeitpunkt vollständige Wetterprognose erwarten, obwohl das ganze Geschehen, abgesehen von möglichen quantenphysikalischen Vorgängen, mechanistisch-kausal determiniert ist. Es gibt eben den Riesencomputer nicht, der alle Informationen verarbeiten könnte.

Sodann gelingt es in vielen Fällen nicht, für biologische Eigenschaften und Leistungsstrukturen hinreichende und überzeugende Erklärungen zu finden, die sich nur auf Gegebenheiten stützen, die auf einem einfacheren Organisationsniveau wirken. Bestimmte Eigenschaften der höheren Stufen sind nach K. Lorenz nicht aus den Elementen der unteren Stufe deduzierbar. Dies mag vor allem für tierisches Verhalten gelten. Gewiss, wir wissen, dass komplizierte *Erbkoordinationen* von der DNS aus gesteuert werden. Mit welchen Mitteln aber der Organismus auf Grund bestimmter Motivationen als Gegen- und Mitspieler zum Erbprogramm wirksam werden kann, bleibt eine oft noch ungelöste Frage.

Schliesslich möchte ich mit dem Nervenphysiologen Eccles anschliessen. Ihm machen weder die Hirnfunktionen der Tiere, noch die meisten Grundvorgänge im menschlichen Gehirn reduktionistische Schwierigkeiten. Doch sieht Eccles keinen Weg, die Besonderheiten des *menschlichen Selbstbewusstseins* aus einer nur biophysikochemischen Grundlage abzuleiten.

Zusammenfassend darf ich die Ansicht vertreten, dass wir stets für neue Lösungen der Lebensrätsel offenbleiben sollen. Auch wenn wir als Pragmatiker den einen oder anderen Weg vorziehen, kann ein sturer Dogmatismus nur schaden.

Dem Reduktionismus wirft man häufig vor, er führe zur Sinnentleerung der Welt und des Daseins; kurz zum *Nihilismus*. Der Lyriker Keats soll gesagt haben, Newton hätte mit seinem Physikalismus dem Regenbogen jegliche Poesie geraubt. Im Zusammenhang mit der heute behandelten Problematik möchte ich die Nihilismusbeschuldigung zurückweisen. War nicht Kepler einer der grössten Reduktionisten aller Zeiten, als er die Gesetze der Himmelsmechanik entdeckte? Ist bei ihm etwa die Verehrung für das Walten der Naturgesetze in der Schöpfung geschwunden? Braucht es heute wirklich anders zu sein? Kann nicht das ergriffene Staunen auch dann bleiben, wenn wir noch viel mehr von den ewigen Naturgesetzen verstünden? Und was hindert uns daran, die Universalität, die im Naturgesetz verwirklicht ist, als letzten Sinn einer nicht von uns geschaffenen Ordnung zu verehren; eine Ord-

nung, in die wir selbst eingefügt sind und in der wir unser Dasein als Aufgabe und Verantwortung erleben. Zum Schluss noch einige Gedanken zu künftigen *Beziehungen zwischen Chemie und Biologie*.

Was erwartet die Biologie von Chemie und Biochemie? Wir möchten noch viel mehr über die Funktionsstruktur der biochemisch wirksamen Makromoleküle wissen. Was passiert in einem bestimmten Enzymprotein, wenn es durch Mutation unwirksam wird oder sein Temperaturoptimum sich verschiebt? Wie müssen Enzyme für extreme Anforderungen beschaffen sein, so dass sie in antarktischen Gewässern bei -23° oder in heissen Quellen des Yellowstone Parks bei 80 bis 85° wirksam bleiben? Sodann wissen wir noch viel zu wenig über die Beziehungen zwischen Hormonen und den ihnen zugeordneten zellulären Rezeptorproteinen, von denen aus dann bestimmte Genwirkungen gesteuert werden. Neben vielen anderen Fragen hätten wir auch noch einen besonderen Wunsch, der sich auch an die Physiker richtet: Wir wissen heute, dass sich Insekten und Vögel nach dem Magnetfeld der Erde orientieren können, haben aber keine Ahnung über Natur und Lokalisation von Strukturen, die als Magnetorezeptoren dienen könnten.

Was aber hat die Chemie von der Biologie in näherer Zukunft zu erwarten? Zweifellos wird die Molekularbiologie und Molekulargenetik die theoretische wie die praxisbezogene Aktivität der chemischen Forschung in einem vielleicht umwälzenden Ausmasse beeinflussen. Durch Plasmide, die sich als DNS-Sequenzen von Bakterienchromosomen loslösen können Gene anderer Arten, ja sogar Gene von Wirbeltieren in ein Bakterium neu eingeführt werden, wo sie mindestens in Teilprozessen zur Wirkung kommen. Noch sehen wir keine Grenzen für dieses "genetical engineering". Hier setzt ein eminentes Interesse auch der angewandten Chemie ein. Wird es bald möglich sein, der Herstellung bestimmter Pharmaka, die bisher mühsam isoliert oder synthetisiert wurden, einer beliebig gross anzusetzenden Bakterienkultur zu übertragen, so etwa einem Stamm, dem z. B. die Gensequenzen für Insulinproduktion einverleibt würden? Und wie wäre es, wenn es gelänge, die Reispflanze oder den Weizen zu befähigen, wie Leguminosen den Luftstickstoff zur Proteinproduktion zu nutzen? Unmöglich erscheint das Übertragen der für Stickstoffassimilation befähigten Bakteriengene nicht. Für die Welternährung wäre dies eine epochale Revolution.

Solche Manipulationen werden allerdings neue und schwierig zu beurteilende Verantwortungen bringen, auf die wir immerhin besser und wachsamer vorbereitet sind als beim Eintritt ins Atomzeitalter. Eines steht jedenfalls fest: Der Chemismus unserer eigenen Erbsubstanz darf niemals Versuchsobjekt werden, sonst verpfuschen wir mit grosser Wahrscheinlichkeit ein System, das sich über Jahrmillionen bewährt hat.

Medizin und Chemie: Freunde und Feinde



H. Studer, Medizinische Universitätsklinik Bern *

1. Chemie als exakte Wissenschaft, Medizin als Empirie im lebenden Organismus

Wenn der Mediziner dem Chemiker bei seiner Arbeit über die Schulter schaut, dann erfassen ihn kollegialer Neid und grosse Hochachtung zugleich. Der Mediziner sieht seinen Kollegen mit wohldefinierter Materie im Reagenzglas arbeiten, mit einer Materie, die immer wieder, sooft es der Experimentator wünscht, den genau gleichen Gesetzen gehorcht und bei ihren kontrollierten Reaktionen niemandem Schaden zufügt. Oder aber der Mediziner bewundert den Chemiker, der mit raffinierter Technik ein Gemisch von unbekannten Substanzen in seine Bestandteile zerlegt, diese analysiert und schliesslich synthetisiert. Manchmal ist er, der Mediziner, sogar der Lieferant solcher Gemische – und mit dieser Feststellung stehen wir schon auf der ersten soliden Brücke zwischen Medizin und Chemie. Bevor wir sie aber betreten, sei noch die Situation des Mediziners kurz karikiert: Sein Beruf macht ihn zum «Reparaturmann par excellence», dazu berufen, einen unheimlich komplizierten Organismus zu flicken, wenn einer seiner Teile nicht mehr optimal funktioniert. Nie kann er etwas Originelles, Kreatives schaffen, weil er niemals etwas Besseres erreichen kann als die Gesundheit – einen unübertrefflichen Zustand des perfekten, integrierten Funktionierens einer Unzahl von Systemen. Man kann sich nur wundern, dass es einen solchen Zustand – d.h. eigentliche gesunde Menschen – überhaupt gibt. Die Möglichkeiten, den Idealzustand «Gesundheit» wieder herzustellen, wenn er einmal gestört ist, sind relativ beschränkt. Es mag gelingen durch operative Entfernung eines erkrankten Organteils oder durch Elimination einer bakteriellen Infektion. Häufiger muss eine gestörte Funktion durch künstliche Störung einer zweiten Funktion kompensiert werden – als Beispiel sei die medikamentöse Hemmung eines renalen Enzyms bei übermässiger Salz- und Wasseransamm-

lung im Körper erwähnt. Diese Erkenntnis weist bereits auf den Zwang hin, mit dem wir uns abzufinden haben, dass die beiden Wissenschaften Medizin und Chemie im Interesse des kranken Menschen zur Symbiose gebracht werden müssen.

2. Zwang zur Symbiose von Chemie und Medizin

a) *Ein problemloser Bereich der Symbiose: der chemische Ersatz fehlender natürlicher Stoffe*

Leider trifft nur selten wörtlich zu, was der Kranke formuliert, wenn er feststellt: «Es fehlt mir etwas.» Zwar gibt es eine ganze Anzahl schwerer Krankheiten, die entstehen, weil tatsächlich «etwas» fehlt. Die Aufgabe, dieses «Etwas» zu suchen, herzustellen und in eine Form zu bringen, die dem Organismus einverleibt werden kann, bringt uns zurück auf eine der bestgebauten und elegantesten Brücken zwischen Medizin und Chemie oder wenigstens jenen Teil der Chemie, der an der lebenden Materie interessiert ist. Die Bemühungen des Chemikers, der Medizin Substanzen in reiner Form zur Verfügung zu stellen, die dem Körper fehlen, weil er sie nicht mehr produziert oder sie von der Umwelt nicht mehr angeboten erhält oder nicht mehr aufnehmen kann, haben medizinische Grosserfolge bedeutet: das Vitamin C hat den Skorbut, das Vitamin D die Rachitis zum Verschwinden gebracht. Vitamin B₁₂ hat die perniziöse Anämie besiegt, die Schilddrüsenhormone haben die Hypothyreose eliminiert, und die Steroidhormone der Nebenniere ermöglichen das Leben auch nach dem krankhaften Wegfall dieser Drüse. Die letzten der zahlreichen Grosserfolge dieses problemlosen, brüderlichen Miteinanders zwischen Medizin und Chemie im Dienste der kranken Menschen sind die hypothalamischen Peptidhormone. Die Vermutung ist schon alt, dass Gehirnhormone die Tätigkeit der Hypophyse steuern. In den siebziger Jahren wurden aus Hunderttausenden von Schafs- und Schweinehypothalami wenige Milligramme reiner Hormone dargestellt. Schlag auf Schlag folgten sich Strukturaufklärung und Reinsynthese des Schilddrüsensteuernden Hormons. Heute hat sich dank dieser Fortschritte unser Wissen um die hypothalamische Steuerung der Hormone in wenigen Jahren vervielfacht, und der Fortschritt wächst rapid weiter.

Es ist eine wesentliche Erkenntnis in der Analyse der Beziehungen zwischen Chemie und Medizin, dass schon oft die Synthese neuer Verbindungen ein sprunghaftes Anwachsen physiologischer und medizinischer Erkenntnisse ermöglicht hat.

b) *Ein problemreicher Bereich der Symbiose: Die Übertragung des chemischen Konzepts in den lebenden Organismus*

Dies ist ein friedliches Feld des fruchtbaren Miteinanders von Chemie und Medizin. Aber es braucht

* Prof. Dr. H. Studer, Medizinische Universitätsklinik, Inselspital, 3010 Bern

wenig, um Krieg auszulösen. Ich möchte dies am Beispiel der Zuckerkrankheit illustrieren. Ein Merkmal dieser Krankheit ist die Unfähigkeit des Organismus, sein blutzuckersenkendes Hormon, das Insulin, in jedem Moment der Konzentration des Blutzuckers anzupassen. Relativer oder absoluter Mangel an Insulin ist also ein charakteristisches Merkmal dieser Krankheit, auch wenn sie längst nicht alle ihre Symptome und Folgen zu erklären vermag. Es wäre also ein eminentes medizinisches Bedürfnis vorhanden, Kranken mit Diabetes mellitus menschliches Insulin zu verabreichen. Dieses Hormon ist aber in seiner Struktur seit 1955 bekannt. Zehn Jahre später gelang erstmals die Synthese eines Insulinmoleküls, ein sehr schwieriges und teures Unternehmen. Erst in neuester Zeit scheint man dem Ziel langsam näherzurücken, menschliches Insulin in grösseren Mengen zu synthetisieren. Bisher hat man sich daher mit Hormonen begnügen müssen, die durch Extraktion aus Bauchspeicheldrüsen von Rindern und Schweinen gewonnen wurden. Schon in den späten zwanziger Jahren war aber bekanntgeworden, dass gewisse Biguanide, chemisch relativ einfache Stoffe, auch den Blutzucker zu senken vermögen. 1942 wurde rein zufällig dieselbe Wirkung bei einem Sulfonamid festgestellt, mit dem ein Typhuskranker behandelt wurde. Bald darauf erkannte man, dass einfache Sulfonamide die endogene Insulinproduktion der Bauchspeicheldrüse zu steigern vermögen. Eine faszinierende Entdeckung, die den Medizinern nicht unberührt lassen konnte. Wenn man schon Insulin nicht gut herstellen und noch schwerer richtig dosieren kann, müsste es doch ein Segen sein, wenn der Chemiker uns Verbindungen in die Hand gibt, die die körpereigenen insulinproduzierenden Zellen zu vermehrter Leistung antreiben.

Der Mediziner erhielt im Laufe der Jahre Dutzende dieser Präparate in die Hand, und Millionen von Zuckerkranken wurden damit behandelt. Bis 1970 plötzlich giftige Zweifel am wahren Wert der Methode entstanden. Eine sorgfältig geplante Studie mit ungefähr tausend Patienten in den USA hatte den Verdacht erweckt, dass blutzuckersenkende Stoffe bei gewissen Zuckerkranken nicht heilsam, sondern durch Schädigung des Herzens lebensverkürzend wirken könnten. Nun begannen sich die Gemüter zu erhitzen. War die segensreiche Zufallsentdeckung der blutzuckersenkenden Wirkung gewisser Sulfonamidabkömmlinge in Tat und Wahrheit ein lebensgefährlicher Trugschluss? Diese scheinbar so einfache und einleuchtende Frage ist bis heute nicht klar und eindeutig beantwortet.

3. Das unberechenbare Schicksal einer einfachen chemischen Substanz im lebenden Organismus

Die Suche nach dem Grund für die Schwierigkeiten einer klaren Antwort wirft bei näherem Zusehen ein schmerzhaft grelles Schlaglicht auf die Problematik, die sich plötzlich auftürmt, wenn eine an sich einfache chemische Substanz einem so unendlich komplizierten

System wie dem lebenden menschlichen Organismus einverleibt wird. Die vorher definierten chemischen Eigenschaften des neuen Stoffes, jetzt zum Medikament geworden, treten in den Hintergrund – und damit auch die Verantwortung des Chemikers. Der Mediziner und alle Wissenschaften, die sich um die Medizin scharen, realisieren, wie erschreckend klein das ihnen zugängliche Fragment des Wissens ist, das sie eigentlich haben müssten, um das genaue Schicksal einer körperfremden Substanz und die Reaktionen aller Organsysteme auf diese Substanz vorauszusagen. Die auf Unwissen beruhende Unbekümmertheit, mit der die Medizin vergangener Jahrzehnte sich Tausende von chemischen Verbindungen mit irgendeinem obskuren biologischen Effekt verschaffte und sie kranken Menschen einverleibte und die Sorglosigkeit, mit der die pharmazeutische Chemie dieses Vorgehen noch förderte, mutet heute wie sträfliche Fahrlässigkeit an. Ärzte und Chemiker waren jahrzehntelang nahe daran zu glauben, dass im lebenden Körper drin alles so ablaufe wie im Reagenzglas und in der Retorte, bis dieser Glaube durch einige Katastrophen in seinen Grundfesten erschüttert wurde.

4. Neuere Erkenntnisse der Pharmakotherapie

Dabei ist vieles vorauszuahnen, was geschehen könnte, wenn ein Pharmakon in den Körper gelangt. Es wird z. B. um- und abgebaut, und während dieser Phase entstehen abgewandelte Stoffe, Metaboliten, die selber wieder eine eigene, völlig unerwartete Wirkung entfalten können. Oder, einem Medikament, das als wirksames Mittel zur Bekämpfung epileptischer Anfälle längst bekannt ist, können plötzlich unerwartete, günstige Wirkungen auch bei Herzrhythmusstörungen, dafür aber höchst unerwünschte Effekte auf Vitamine des Knochenstoffwechsels nachgewiesen werden. Seit siebzig Jahren bekannten Schlafmitteln wird heute zur Last gelegt, dass sie in der Leber Enzymsysteme aktivieren, die das Schlafmittel selber und mit ihm viele andere körpereigene und körperfremde Stoffe mit zunehmender Geschwindigkeit aus dem Organismus eliminieren. Von anderen chemischen Stoffen war an Tieren nachgewiesen worden, dass sie gesunde Kranzarterien zu erweitern vermochten. Der Schluss – oder vielleicht eher der unbedachte Sprung – zur Annahme, dass auch die verkalkten Herzgefäße des an Angina pectoris leidenden Menschen davon profitieren könnten, lag nahe und sicherte vielen dieser Substanzen weite Verbreitung in der Therapie. Langsam setzte sich die Erkenntnis durch, dass das starre Kalkrohr eines kranken Kranzgefäßes wohl doch nicht so reagieren könne wie das zartwandige Gefäß eines normalen Hundeherzens. Gleichzeitig erwies es sich aber, dass viele dieser Substanzen die Zusammenballung der Blutplättchen zu hemmen vermögen – eine Eigenschaft, die zur Verhütung von gefährlichen Blutgerinnseln vorteilhaft sein könnte. Wieder ein anderes Problem: Thalidomid, ein

hervorragendes Beruhigungsmittel, hat die traurige Berühmtheit erlangt, für ungezählte Missbildungen von Kindern verantwortlich zu sein, deren Mütter in der frühen Phase der Schwangerschaft das für die Mutter wohltuende, für das Kind aber tödlich giftige Medikament bekommen zu haben.

Noch ein anderes Beispiel: Wir verfügen heute über eine ganze Anzahl hochwirksamer Diuretika, die uns helfen, die sogenannte Herzwassersucht zu behandeln. Diese Medikamente hindern die Niere daran, das zu tun, was sie bei einem langsamen Versagen der Herzkraft tun würde – nämlich grosse Mengen von Salz und Wasser im Körper zurückzuhalten, so dass der Patient schliesslich in seinen Ödemen fast ertrinkt. Unbedachte Dosierung dieser Medikamente kann aber verheerende Folgen haben: Gichtanfälle, Herzrhythmusstörungen, Entgleisung einer Zuckerkrankheit, Verschlechterung der Nierenfunktion können die Folge sein.

Die Beispiele für den fundamentalen Unterschied zwischen der definierten und limitierten chemischen Reaktion im Reagenzglas und der Antwort eines lebenden Organismus auf den Eindringling «Pharmakon» liessen sich fast beliebig vermehren. Was im chemischen Labor geschieht, ist auf eine begrenzte, vorgegebene Zahl von Reaktionspartnern beschränkt: Im Organismus ist die Zahl potentieller Reaktionen unendlich gross. Im Labor ist das Pharmakon aber in gleicher Konzentration vorhanden. Im Körper verteilt es sich ganz anders. Es dringt in einige Organe und Zellen gut, in andere gar nicht ein. Kurz gesagt: Die Methoden der Chemie versagen, wenn von ihnen verlangt wird, das Schicksal einer chemischen Verbindung im lebenden Organismus vorauszusagen.

5. Mögliche Konsequenzen der neuen Erkenntnisse

Was sind die Konsequenzen dieser ernüchternden Feststellung? Sie können wohl kaum darin bestehen, die Chemotherapie – weil gefährlich und mit unvorhersehbaren Nebenwirkungen behaftet – in Bausch und Bogen zu verwerfen. Eine solche Resignation wäre gleichbedeutend mit dem Verzicht auf neue und bessere Medikamente. Die Lösung bahnt sich vielmehr auf einem anderen Geleise an. Die Medizin hat neue Hilfswissenschaften und neue Methoden zu entwickeln und anzuwenden, die das Risiko einer therapeutischen Verwendung chemischer Substanzen am Menschen vermindern helfen. Enorm vieles ist schon geschehen. Eine Reihe neuer Wissenszweige, wie z.B. die klinische Pharmakologie, sind längst etabliert. Das pharmakologische Spektrum, die Haupt- und Nebenwirkungen einer Substanz bei Tier und Mensch wurden sehr viel besser erforscht als früher, die Abbauwege, die neu entstehenden Metaboliten, die beste Dosierung, die Verträglichkeit mit anderen Medikamenten, die Einwirkung auf den Fötus bei schwangeren Tieren, das Verteilungsmuster in verschiedenen Organen – all dies wird erforscht, bevor der eigentliche therapeutische Versuch

auf breiterer Ebene beginnt. Eines Tages wird aber doch ein Mensch erstmals einen neuen, als potentielles Medikament erkannten Stoff einnehmen. Er tut es freiwillig. Man weiss zwar auf Grund aller Vorteste, dass sein Risiko sehr gering, aber nie null ist. Dann beginnt der beschwerliche, von Sorgen umrankte Weg des Pharmakons vom einzelnen Freiwilligen zum Patienten und schliesslich zur grossen Zahl der kranken Menschen, die von ihm profitieren könnten. Die Bewährungsprobe des Kindes der pharmazeutischen Chemie wird vom Hersteller, von den Ärzten, von den Gesundheitsbehörden mit ängstlicher Sorge überwacht. Genügen die beigebrachten Untersuchungen? Hat man nichts übersehen, was schliesslich doch mehr Schaden als Nutzen stiften könnte? Gibt es nicht einen unter Hunderten von Patienten, der in völlig unvorhersehbarer, ja gefährlicher Weise reagiert? Die Fragen sind so zahlreich, dass sie gar nicht alle beantwortet werden können. Und aus diesem Grunde ist und bleibt jede Chemotherapie ein Risiko, auch wenn noch so viele sorgfältige Untersuchungen dem weiten Verbrauch am kranken Menschen vorausgehen. Grösste Sorgfalt in der Prüfung kann dieses Risiko nur vermindern, nie ganz aufheben. Jeder Arzt, der irgendein Medikament verschreibt, und jeder Patient, der es einnimmt, nimmt die Gefahr einer unerwarteten schweren Nebenwirkung in Kauf. Genauso kann niemand mit absoluter Sicherheit garantieren, dass nicht einmal auch ein kleiner chirurgischer Eingriff gefährliche Komplikationen nach sich ziehen wird. Ein chemischer Stoff, der tausend Menschen hilft, ein Leiden zu überwinden, kann beim tausendundersten Patienten plötzlich zum tödlichen Gift werden. So nahe sind Freundschaft und Feindschaft in Chemie und Medizin. Soll ein solcher Stoff nun als zu gefährlich wegen des einen Patienten oder als willkommene Bereicherung der Therapiemöglichkeiten wegen der tausend anderen Patienten gelten?

Die Komplexität des lebenden Organismus und die Unberechenbarkeit seiner Reaktion auf eine chemische Substanz machen es verständlich, dass nur so wenige der unzähligen Ansprüche, die die Medizin an die Chemie stellt, erfüllt werden können. Ich möchte ein Beispiel nennen: Der Mediziner hat das intensive Bedürfnis, Pharmaka in die Hand zu bekommen, die die krampfartige Spannung der kleinen Muskelzellen in den Gefässen der Patienten mit hohem Blutdruck lösen. Durch mehr oder weniger grossen Zufall sind eine Reihe solcher Substanzen entdeckt worden. Der gesunde Menschenverstand möchte erwarten, dass die blutdrucksenkende Wirkung dieser Substanzen so lange dauert, wie sie im Blut kreisen. Diese Annahme trifft z.B. zu für Natriumnitroprussid, eine in Minuten abgebaute Substanz, deren Wirkung dem Blutspiegel parallel geht. Ein anderes blutdrucksenkendes Pharmakon, das Diazoxid, verhält sich völlig anders: Seine Wirkung ist schon nach einigen Stunden abgeklungen, obwohl es sehr viel länger in hoher Konzentration im Blute kreist und nur langsam aus dem Körper eliminiert

wird. Gerade umgekehrt verhält sich das Hydralazine: Es verschwindet relativ rasch aus der Blutbahn, während seine Wirkung noch lange Zeit anhält*. Das Rätsel dieser dem Chemiker zunächst unverständlichen Befunde mag sich vielleicht lösen, wenn man bedenkt, dass im intakten Organismus die Konzentration und die Verweildauer einer Substanz am Orte ihrer Wirkung – hier in der Arterienwand – völlig anders sein können als im Blute. Der pharmakologische Effekt hängt aber schliesslich doch vom Verbleib des Pharmakons an jener Struktur des Organismus ab, an der es seinen Effekt entfaltet. Nur selten aber kann uns der Chemiker zum voraus sagen, wo sich ein Stoff anreichert, warum er bestimmte Organe bevorzugt und wie lange er dort bleibt. Er kennt die Bedürfnisse der Medizin zwar sehr wohl: Zu viele Imponderabilien erschweren ihm aber die Arbeit, als dass er sie zügig erfüllen könnte.

6. Trotzdem: Gezielte Forschung

Es könnte scheinen, als ob alles, was aus der Anwendung chemischer Substanzen in der Therapie menschlicher Krankheiten hervorgegangen ist, auf reiner Empirie beruht. Dem ist nicht so: Die Kenntnis der Biologie der Bakterien hat dem Chemiker die Grundlage zur Herstellung von Antibiotika gegeben, die den Stoffwechsel des eindringenden Keimes tödlich zu lähmen vermögen. Die Entdeckung des salzretinierenden Hormons der Nebennierenrinden hat zur Synthese von Stoffen geführt, die die Hormonwirkung blockieren. Nach der Aufklärung der Hormonsynthese in der Schilddrüse hat uns die Chemie Stoffe in die Hand gegeben, die eine übermässige Hormonproduktion zu hemmen vermögen. Es ist sogar möglich, die Wirkung des männlichen Keimdrüsenhormons am Zellrezeptor zu antagonisieren – alles Triumphe, die den pharmazeutischen Chemiker zum Überschwang verleiten könnten: während er und sein Medizinerkollege noch vor wenigen Jahren dieser Gefahr erlagen, wissen sie heute, dass die Katastrophe auch hier vor der Türe lauert. Ein einziges Beispiel: Eines der heute noch besten und billigsten, vollsynthetisch hergestellten Antibiotika, das Chloramphenicol, wird heute nur noch im Notfall verwendet, weil von zehntausend damit behandelten Patienten einer in nicht voraussehbarer Weise mit einer tödlichen Schädigung seines Knochenmarks auf das Medikament reagiert.

7. Chemoprophylaxe?

Eine der grossen potentiellen Reibflächen zwischen Chemie und Medizin, das Thema «Prophylaxe», soll zum Abschluss noch Erwähnung finden. Wir haben früher von der Gesundheit als Idealzustand des voll-

kommen harmonischen Zusammenspiels einer Unzahl kompliziertester Einzelmechanismen gesprochen. Es ist klar, dass jeder gesunde Mensch diesen Zustand um jeden Preis erhalten möchte. Der eine versucht, mit Waldläufen sein Ziel zu erreichen, der andere mit dem Genuss von viel Salat und Gemüse, und der dritte trinkt täglich seinen Kräutertee. Gross ist aber die Zahl derjenigen, die an die Macht irgendeiner gesunderhaltenden Pille glauben. Gross ist auch die Versuchung der Chemie, aus kommerziellen Gründen diesem Wunsch entgegenzukommen. Kein chemischer Stoff vermag aber irgend etwas am Idealzustand der Gesundheit zu verbessern. Es ist nicht möglich, mit chemischen Stoffen die gesunde Leber gesünder zu machen und das gesunde Herz gesund zu erhalten. Ins Reich des baren Unsinns gehört wenigstens heute noch jeder Versuch, auf chemischem Wege den Wunschtraum des durchschnittlichen Menschen zu erfüllen, nämlich die physiologische Alterung des Organismus aufzuhalten. Es ist nur möglich, die ersten Anzeichen einer drohenden Krankheit früh zu erkennen und sie unter Umständen mit chemischen Mitteln zu behandeln. Ein Beispiel: Man nimmt an, dass viele Komplikationen der Arterienverkalkung durch eine Verklumpung von Blutplättchen an lädierten Stellen der Arterienwand bedingt sind. Die Zusammenballung der Plättchen kann mit verschiedenen chemischen Substanzen verhindert werden – auch wieder meistens Entdeckungen des Zufalls. Es werden daher heute auf der ganzen Welt riesige Anstrengungen unternommen, um abzuklären, ob diese Form der Therapie tatsächlich die im Alter gefürchtete Sklerose der arteriellen Strombahn und ihre Komplikationen zu verhindern vermag. Die endgültige Antwort steht noch aus.

Beim heutigen Stand des Wissens kommt dem Pharmakon im eigentlichen Sinne in der prophylaktischen Medizin eine recht bescheidene Rolle zu – im Gegensatz zu den Triumpfen der Impfstoffe. Dass Jodzufuhr den Kropf und Fluor die Zahnkaries zu verhindern vermag, sind zwar Tatsachen, aber keine eigentlichen Erfolge der Chemie. Viel grösser ist unser Respekt schon vor dem Chemiker, der Substanzen synthetisiert, die gefährlich hohe Blutfettkonzentrationen zu senken vermögen – aber auch hier wissen wir noch nicht endgültig Bescheid über den wahren Wert einer solchen Prophylaxe. Und schon erscheinen neue Begriffe am Horizont: Die Chemoprophylaxe des Krebsrezidivs hat soliden Boden gefunden.

8. Versuch einer Synthese

Chemie und Medizin – Freundschaft und Feindschaft der beiden Wissenschaften liegen hauteng aufeinander. Beide haben, durch wahre und vermeintliche Erfolge der Pharmakotherapie geblendet und durch den fast bedingungslosen Glauben des Patienten an die Kraft der Pille und der Spritze stimuliert, Jahrzehnte der kritikarmen Blüte gekannt. Beide haben längst ihre gemeinsame Verantwortung erkannt. Schliesslich ist

* Aus J. Wagner: Pharmacokinetics and Pharmacological actions of vasodilators, in: Recent advances in Hypertension, Vol. 2, 331–342, ed. by P. Milliez and M. Safar, Boehringer, Ingelheim/Reims 1975.

auch der Patient erwacht, und sein Schrei nach dem zwar wirksamen, aber absolut sicheren Medikament ist unüberhörbar geworden. Damit sind Probleme erkannt, aber auch Dilemmas aufgezeigt worden, die unlösbar sind. Die Medizin hat gar nicht das Potential, alle chemischen Substanzen, denen eine gewisse pharmakologische Wirkung zukommt, auf ihre Wirksamkeit und Unbedenklichkeit am Menschen zu prüfen. Die schwierige Frage ist zu lösen, welchem Patienten ein Medikament, dessen endgültiger Platz in der Therapie noch nicht definiert ist, verabreicht werden darf. Wie viele kranke Menschen müssen von einem neuen chemischen Stoff ohne Zwischenfall Nutzen ziehen, bis wir diesem Stoff das Attribut eines nützlichen und unbedenklichen Medikamentes geben dürfen? Die enormen Schwierigkeiten, solche Fragen sauber und einwandfrei zu beantworten, haben der Chemie den Weg in die Medizin im vergangenen Jahrzehnt erheblich erschwert. Ein sprechendes Beispiel ist die Zahl der neu zugelassenen Medikamente. In den USA wurden in den vergangenen fünfzehn Jahren etwa fünfzehn neue Medikamente jährlich in den Handel gebracht, während es im vorausgehenden vergleichbaren Zeitraum fast dreimal mehr waren.

Der früher fast leichtsinnige Glaube in die Chemie als Produzenten von gesund-machenden und gesund-erhaltenden Pharmaka droht heute der Angst vor den möglichen Schäden des Medikamentes zu weichen. Das «schädliche» Medikament ist publikumswirksamer Gesprächsstoff und Zielscheibe von gerechten Angriffen ebenso wie von polemischer Diffamierung geworden. Die Versuche, durch richterlichen Entscheid materielle Entschädigung wegen echter oder vermeintlicher Medikamentennebenwirkung zu gewinnen, sind uns wohl bekannt. Man will seine Gesundheit wiederhaben, ohne dafür das geringste Risiko einzugehen.

Ein Marschhalt zur Standortbestimmung, ein Moment der Besinnung sind dringend nötig. Wieviel Risiko will der kranke Mensch für die Wiedererlangung seiner Gesundheit tragen? Leider sind es immer nur die Gesunden, und daher die primär nicht – oder noch nicht – Betroffenen, die diese Frage zu beantworten versuchen. Der wirklich Kompetente, der Kranke selber, spricht kaum mehr mit. Er überlässt die Verantwortung, den besten therapeutischen Weg zu wählen, meistens gerne seinem Arzt und vertraut darauf, dass dieser zwischen Nutzen und Risiko die beste und glücklichste Wahl treffen wird. Man vergisst immer wieder, dass überhaupt jede wirksame Therapie, sei es mit Chemikalien oder mit dem Messer, ein gewisses Risiko der unerwünschten, ja gefährlichen Nebenwirkung unabdingbar in sich schliesst. Aber ohne Therapie mag das Risiko

einer Krankheit unvergleichlich viel höher sein. Wir fordern zu Recht immer wirksamere und gleichzeitig sichere Medikamente. Jeder einzelne hat ein Interesse daran, denn ausnahmslos jeder wird einmal Patient werden und wird dann nach dem heilenden Pharmakon rufen. Nachdem wir wissen, dass ein wirksames und gleichzeitig völlig risikoloses Pharmakon nicht existiert und wahrscheinlich nie existieren wird, taucht unvermeidbar die Frage auf, wie hoch die Anforderungen an die klinische Prüfung der chemischen Substanz sein müssen. Wir wissen, dass heute im Durchschnitt bereits zehn Jahre vergehen, bis ein neuer Stoff den Weg von der Retorte des Chemikers zum Rezeptblock des Mediziners zurückgelegt hat. Wir sehen also überall Grenzen aufschossen: Grenzen der Wirksamkeit, der Risikolosigkeit, Grenzen der Prüfungsmethoden – aber auch die höchst gefährliche Möglichkeit, dass unsere Anforderungen an den therapeutisch nutzbaren chemischen Stoff unerfüllbar werden und dass damit der Ruf nach besseren Medikamenten ohnehin sinnlos wird. Es ist eine schwierige, aber wohl lösbare Aufgabe, einen mittleren, gangbaren Weg zu finden. Optimismus ist nicht verboten, weil ganz wesentliche Fortschritte bereits erzielt wurden. Die von Chemie und Medizin gemeinsam wahrgenommene Verantwortung hat uns schon heute Medikamente verschafft, die Hervorragendes leisten und unzählige Leben gerettet haben. Überall strebt man vernünftige Heilmittelgesetze an, die ein kluges Mass an staatlicher Kontrolle garantieren sollen. Die Öffentlichkeit ist für die Probleme der Chemotherapie hellhörig geworden.

Meine Damen und Herren: Wenn die Medizin Ihre persönlichen Aussichten, eine drohende Erkrankung zu vermeiden oder bei eingetretener Krankheit Ihre Gesundheit zu fördern, weiterhin verbessern soll, so braucht sie die Mitarbeit des Chemikers genauso wie diejenige des Physiologen, des Biologen, des Pharmakologen und vieler anderer Wissenschaften. Die Güter, um die es geht, sind Gesundheit und Leben – etwas, das wir alle haben, das wir aber mit mathematischer Sicherheit und mit tiefstem innerem Widerstreben und mit offener oder verborgener Angst einmal verlieren werden. Wissenschaften, die mit diesem Prozess, der im wahrsten Sinne des Wortes ans Lebendige geht, etwas zu tun haben, sind daher naturgemäss exponiert. Die objektive Analyse ihrer Fehler nimmt leicht eine emotionelle Färbung an. Es kann nur nützlich sein, wenn jeder einzelne seinen Beitrag zur Lösung bestehender und zukünftiger Probleme leistet, solange er dies wohl informiert und im Bewusstsein für die Verantwortung tut, die er gegenüber dem nächsten in der Reihe trägt, den das Schicksal des Krankseins trifft.

Einführung der Diskussionen zu den Vorträgen von Prof. Hadorn und Prof. Studer



W. Siegenthaler

Departement für Innere Medizin der Universität Zürich *

Die beiden Vorträge über Chemie und Biologie bzw. Chemie und Medizin haben uns die enorme *Bedeutung der Chemie* für diese beiden Disziplinen klar vor Augen geführt. Sie haben uns aber auch gezeigt, welche *Probleme* die Möglichkeiten der Chemie für die Zukunft beinhalten. Ich denke hier nur an die Genmutation in der Biologie bzw. die genetische Chirurgie und an die im Zusammenhang mit der Chemie zu erwartenden weiteren Fortschritte in der Medizin.

Wenn auch die Auswirkungen heute noch nicht in vollem Umfang erkennbar sind, so stellt sich doch die Frage nach der *Wünschbarkeit* derartiger tiefgreifender Änderungen in der Biologie. Wollen wir allen Möglichkeiten in Biologie und Medizin freien Lauf lassen oder wollen wir uns eigene Grenzen setzen und damit unter Umständen selbst den Fortschritt aufhalten? Diese Frage ist äusserst schwer zu beantworten.

Einerseits wollen wir uns sicher nicht selbst einfrieren, andererseits werden wir jedoch alle vermehrt zur *Verantwortung* aufgerufen, wenn wir uns nicht der Maxime anschliessen, dass alles Mögliche

auch wünschbar ist. Neue Massstäbe müssen gesetzt werden, wenn nicht der Mensch aus der Retorte Wirklichkeit werden soll. Wir werden jedoch schon heute immer wieder mit Problemen konfrontiert, die uns ernsthaft beschäftigen.

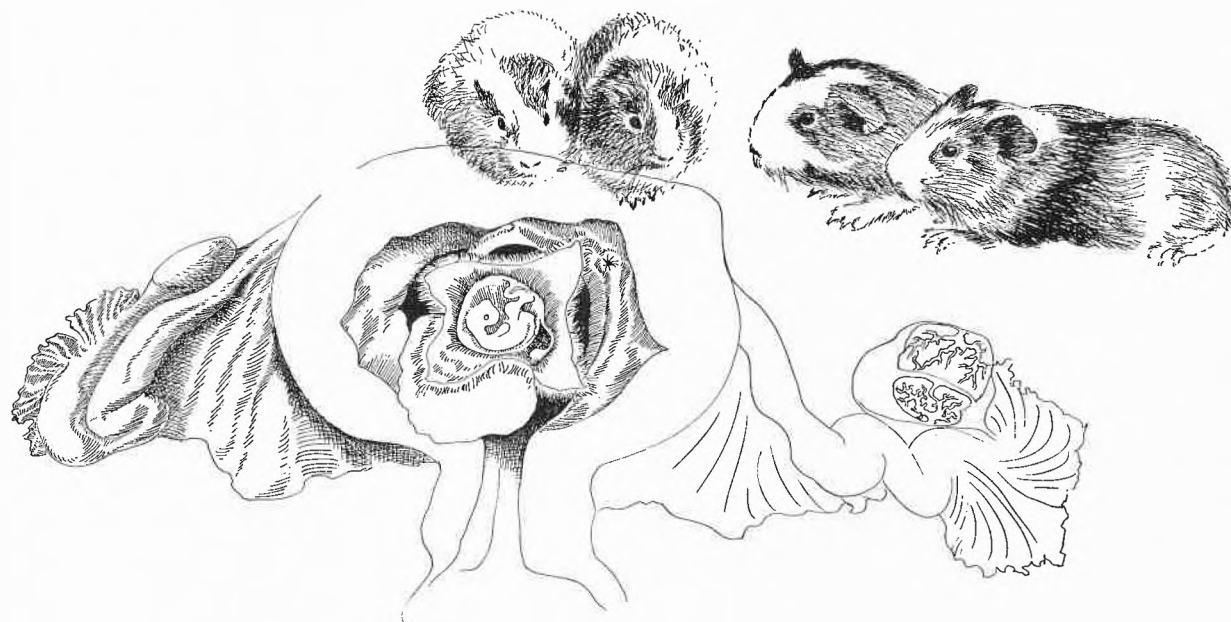
Wenn wir von einem medizinischen Beispiel, der *Pharmakotherapie*, ausgehen, so ergeben sich insbesondere dort echte Konflikte, wo Wirkungen und Nebenwirkungen sich ungefähr die Waage halten. Soll man etwa eine Substanz anwenden, die vielleicht unter Inkaufnahme schwerster Nebenwirkungen vorübergehend wirksam ist. Hier steht die Medizin vielfach unter einem Sachzwang durch die vorhandene Substanz einerseits und das Verlangen der Öffentlichkeit andererseits. Daraus ergeben sich zusätzliche Forderungen an alle Beteiligten, so an:

- die Forscher, z.B. Chemiker, die entsprechende Substanzen entwickeln,
- die pharmazeutische Industrie, die die Substanzen liefert,
- die Medizin, die die Substanzen einsetzt,
- die Öffentlichkeit, die die Substanzen verlangt.

Für den *Forscher* bestehen schon heute unheimliche Möglichkeiten auf dem Sektor der Arzneimittel. Inwieweit diese Möglichkeiten alle genutzt werden sollen, ist eine Frage, die sich auch die *pharmazeutische Industrie* stellen muss. Sind wir in Zukunft in der Lage, alle Substanzen, die uns angeboten werden, sinnvoll einzusetzen, ohne durch Selbstbeschränkung den Fortschritt zu stoppen? Für die *Ärzte* ergibt sich insbesondere die Notwendigkeit, Nutzen und Risiko therapeutischer Massnahmen gegeneinander abzuwägen. Nicht nur die Lebenserhaltung, sondern auch die Lebensqualität wird dabei zu berücksichtigen sein. Für die *Öffentlichkeit* gilt es, die mit den gewaltigen Fortschritten einhergehende Kostenexplosion im Gesundheitswesen zu bedenken und sich gleichzeitig mit realen Forderungen zu bescheiden.

Persönlich bin ich der Meinung, dass auch in Zukunft die durch die Chemie mögliche Beeinflussung des Lebens in geordneten Bahnen abläuft, wenn jede neue Errungenschaft in gemeinsamer *Verantwortung* getragen wird. Dabei schwebt mir ein Gremium von Fachleuten vor, das bei grundsätzlichen Eingriffen in die Biologie die sich daraus ergebenden Konsequenzen von verschiedenen Standpunkten aus zu beleuchten und anschliessend entsprechende Empfehlungen zu formulieren hätte.

* Prof. Dr. W. Siegenthaler, Direktor, Departement für Innere Medizin der Universität, Kantonsspital, Rämistrasse 100, 8091 Zürich



Die Rolle der Chemie in der Welternährung



H. Aebi, Universität Bern *

Sieht man vom Krieg mit Nuklearwaffen ab, sind es vor allem zwei bedrohliche Entwicklungen, welche die Zukunft der Menschheit überschatten: 1. Die immer raschere Zunahme der Bevölkerung auf dieser Erde, welche vor kurzem die Vier-Milliarden-Grenze überschritten hat. 2. Die rapid steigende Umweltbelastung, bedingt durch eben diese Vermehrung, aber auch akzentuiert durch die gestiegenen Ansprüche eines jeden einzelnen. Mehr Menschen, deren Hunger gestillt sein will, erfordern mehr Nahrung. Die langsam, aber sicher zunehmende Anreicherung von Luft, Wasser und Boden mit Produkten, die nicht oder nur beschränkt in die natürlichen Kreisläufe zurückführbar sind, bedeutet für die Erfüllung dieser Forderung auf Produktionssteigerung eine nicht unwesentliche Erschwerung. Dieser Sachzwang, der als das zentrale Problem der kommenden Jahrzehnte zu betrachten ist, nimmt an Härte stetig zu. Zugegeben, die Meinungen gehen selbst unter Fachleuten beträchtlich auseinander: Die einen preisen die beachtenswerten Fortschritte der grünen Revolution, die den Hunger überall verbannen soll; andere erklären mit überzeugender Bestimmtheit: Die Welthungerkatastrophe kommt nicht, sie ist bereits da!

Es ist klar, dass ein Problem von geradezu erschreckendem Ausmass und von fast unüberschaubarer Vielschichtigkeit nicht von einer Seite allein angepackt, geschweige denn gelöst werden kann. Politische, wirtschaftliche und wissenschaftliche Aspekte sind beim Welternährungsproblem eng und unlösbar miteinander verknüpft, weshalb man bei dessen Analyse und bei der Erarbeitung von Lösungsvorschlägen mit Schlagworten und Schwarz-Weiss-Malerei nicht weit kommt. Alle diese andern Aspekte müssen hier ausgeklammert werden. Was dafür zur Debatte steht, ist die Frage, ob die Chemie – und die mit ihr eng verwandte Biochemie – in der Lage ist zur Lösung dieses zentralen Problems, zur Abwehr einer Welthungerkatastrophe, einen wesentlichen Beitrag zu leisten.

* Prof. Dr. Hugo Aebi, Direktor des Medizinisch-chemischen Instituts der Universität Bern, Bülhstrasse 28, 3000 Bern 9

Zunächst darf als bekannt vorausgesetzt werden, dass die Methoden der chemischen Analyse überhaupt erst ermöglicht haben, das Wunder Leben in seiner vollen Grösse und Tragweite rational zu erfassen. Sie bestätigen die alte Erkenntnis, dass die Vielfalt der Lebenserscheinungen ein fein reguliertes Stoffwechselgeschehen und eine den Bedürfnissen des Organismus gerecht werdende Ernährung zur Voraussetzung hat. Der Mensch wird geprägt durch Erbe und Umwelt; der Umweltfaktor Nummer eins ist ohne Zweifel die Ernährung. Dies lässt sich durch Zitate aus den verschiedensten Zeitepochen belegen *.

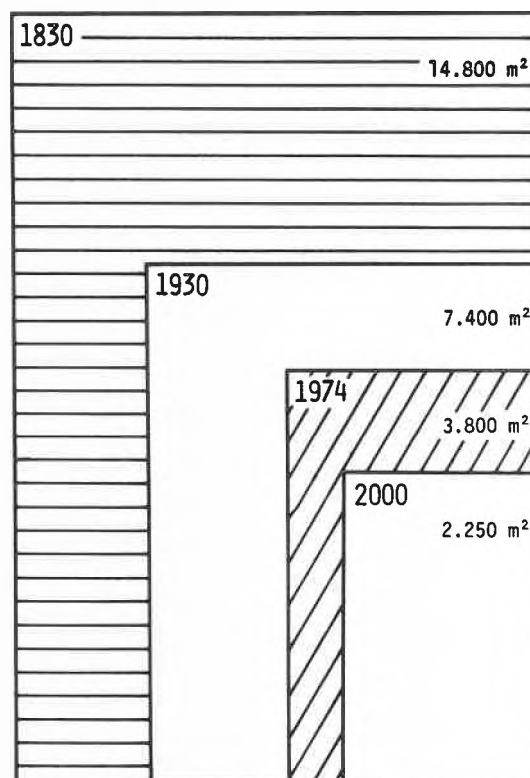


Abb. 1: Verfügbare Fläche an bebaubarem Land für die Ernährung eines Menschen. Nach A. Devoise-Lambert: Der Beitrag der schweizerischen industriellen Pflanzenschutzmittelforschung zum Problem der Welternährung. (Aus «Chemische Rundschau» vom 8.10.75)

Der Kampf gegen den Hunger war gleich anderen Gefahren und Entbehrungen für den Menschen stets Herausforderung und Chance – sich durchzusetzen – zugleich. Was vermag die Chemie als Wissenschaft in diesem Kampf gegen den Hunger auszurichten? Verfügt dieses Fach über Wissen und Methoden, die Aussicht haben, den Wettlauf zwischen Storch und Pflug

* – «Panem et circenses» (Brot und Spiele) wurde vom Volk schon zur römischen Kaiserzeit gefordert.

– Der Mensch ist, was er isst; diese durchaus zutreffende Feststellung wird Brillat-Savarin zugeschrieben.

– Erst kommt das Fressen ... und dann die Moral (aus der Drei-Groschen-Oper von Bert Brecht).

zu beeinflussen? Wie man – dank chemischer Forschung – die Bevölkerungszunahme theoretisch drosseln könnte, ist allgemein bekannt. Es soll daher hier ausschliesslich vom Pflug, d.h. von der Steigerung der Nahrungsmittelproduktion die Rede sein. Dabei verhält es sich gleich wie in der Medizin: Wenn es kein sicher wirkendes Heilmittel gibt, werden gleich eine ganze Reihe angepriesen. Im Sinne von praktisch wichtigen Beispielen seien einige Wege, welche in der chemischen und biochemischen Forschung bereits eingehend geprüft worden sind, kurz vorgestellt.

1. Der nächstliegende und am ehesten überschaubare Weg besteht darin, die konventionelle landwirtschaftliche Produktion durch Sicherung hoher und regelmässiger Ernteerträge zu steigern. Ebenso gilt es, Verluste bei Verteilung, Lagerung und Aufbereitung auf ein Mindestmass herabzusetzen. Dazu braucht es Hilfsstoffe in erheblicher Zahl, angefangen bei Düngemitteln, Pestiziden und Insektiziden bis zu den Vorratsschutzmitteln, Antioxidantien und Stabilisatoren. Damit aber die unerwünschte Verstärkung der Umweltbelastung nicht eintritt, müssen aus ungunstigen Erfahrungen (Stichwort DDT) die sich aufdrängenden Lehren gezogen werden. Was kann die Chemie heute tun, um diesen durchaus lösbaren Widerspruch zu beseitigen? Notwendig sind möglichst umweltfreundliche Fabrikationsmethoden für alle diese Hilfsstoffe; erwünscht sind vor allem abbaubare, nicht-persistierende Pestizide. Für den Chemiker, der sich nicht allein seinem Arbeitgeber, sondern auch der Allgemeinheit und damit unserer Umwelt gegenüber verpflichtet fühlt, wird die Suche nach brauchbaren Alternativen der Hauptanreiz sein, sich hier aus voller Überzeugung einzusetzen. So müssen wir einsehen lernen, dass sich die Insekten als Ernteschädlinge aufgrund ihrer raschen Generationenfolge und beträchtlichen Mutationsrate stets dem Zugriff der Chemie zu entziehen vermögen. Die Gefahr ist gross, dass sich neue Waffen, kaum eingesetzt, als stumpf erweisen. Dies ist ein Grund mehr, sich nach neuen Methoden umzusehen: Eine Chance bietet sich uns mit den biologischen Verfahren der Schädlingsbekämpfung.

Die grossen Fortschritte auf dem Gebiet der chemischen Synthese haben in den letzten drei Jahrzehnten neue Bereiche erschlossen, die für die Verbesserung der Ernährung von ebenso grosser Bedeutung sind wie Produktionssteigerung und Erhöhung der Haltbarkeit. Die heute in grösstem Umfang praktizierte Synthese von Vitaminen und essentiellen Aminosäuren (z.B. Lysin) hat es möglich gemacht, Nahrungsmittel mit diesen lebenswichtigen Schutzstoffen anzureichern und damit Mangelkrankheiten und anderen Ausfallserscheinungen vorzubeugen. Ein ausgewähltes Beispiel möge dies veranschaulichen: Experten der WHO schätzen, dass in Südasiens alljährlich Tausende von Kindern erblinden, nicht zuletzt weil deren Vitamin-A-Versorgung völlig ungenügend ist. Revitaminierungsverfahren sind zwar kein ideales, aber ein realistisches und wirksames Vor-

gehen, das durchaus im Interesse der Volksgesundheit liegt. Je rationeller diese Substanzen produziert werden können, desto grösser die Chance, dass sich gerade diejenigen Staaten solche präventiv-medizinisch erwünschten Anreicherungsverfahren leisten können, die es am allernötigsten haben.

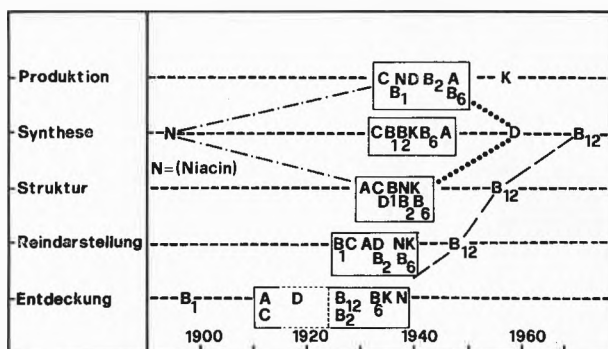


Abb.2: Etappen der Vitaminforschung: Entdeckung, Reindarstellung, Strukturaufklärung, Synthese und industrielle Produktion einiger Vitamine. Nach H. Aebi: Zur Bedeutung von Ernährungserhebungen; Ausblick auf die künftige Ernährungsforschung in der Schweiz. (Aus «Zur Ernährungssituation der schweizerischen Bevölkerung», Verlag Hans Huber, Bern 1975, S.268)

2. Auf der Suche nach besseren, umweltfreundlichen Herstellungsverfahren pflegt der Chemiker immer mehr aus der unerreichten Spezifität der Enzyme Nutzen zu ziehen: Gereinigte Enzyme, an einen unlöslichen Träger gebunden, oder noch besser intakte Mikroorganismen, die mit der geeigneten Enzymausrüstung versehen sind, werden heute für zahlreiche, in grosstechnischem Massstab ausgeführte Synthesen eingesetzt. Die «Pille» ist nicht zuletzt dank solchen Syntheseverfahren erschwinglich geworden. Hier bietet sich der Chemie die grosse Chance, an vorderster Linie in den Kampf gegen den Hunger einzugreifen: Die mikrobielle Synthese von Eiweiss (single cell protein = SCP) beruht auf der Fähigkeit bestimmter Hefen oder Bakterien, sich in einem Gemisch von Erdöl, Kohlenwasserstoffen oder homologen Alkoholen einerseits und einer wässrigen Nährlösung andererseits rasch zu vermehren. Dauert es bei Haustieren Wochen oder gar Monate, bis sich das Lebendgewicht verdoppelt hat, ist dies bei Mikroben eine Angelegenheit von Stunden.

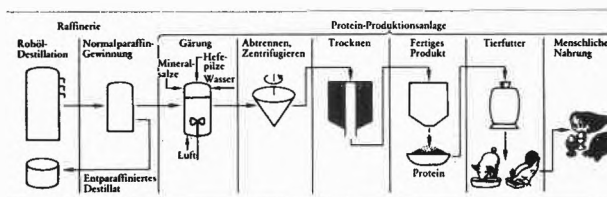


Abb.3: Schematische Darstellung einer Protein-Fabrikationsanlage. Je nach Reinheitsgrad des Produktes kann dieses direkt oder indirekt (via Viehfütterung) der Ernährung des Menschen dienen. Nach H. Klostermeyer und W. Kaufmann: Nahrungseiweiss – Probleme und Notwendigkeiten. (Aus «Chemie in unserer Zeit», 8. Jahrgang 1974, Nr. 1, S.1)

Die erste Begeisterung über diese neuartige Möglichkeit der Eiweissproduktion ist nach einem Jahrzehnt intensivster Forschungs- und Entwicklungsarbeit weitgehend verflogen. Es wird zwar auch heute noch als zutreffend bezeichnet, dass theoretisch 1 bis 2% der jährlichen Erdölförderung genügen würden, um – auf diesem Wege in Protein «verwandelt» – das weltweit bestehende Eiweiss-Manko von etwa zehn Millionen Tonnen/Jahr auszugleichen. Ernährungsversuche an Freiwilligen und erste Erfahrungen in Testfabrikationsbetrieben haben nun aber gezeigt, dass es noch viele Hindernisse technischer Art und vor allem psychologische Barrieren zu überwinden gibt, bevor zählbare Erfolge erwartet werden dürfen.

Den Chemiker wird vor allem der technische Aspekt dieser Problematik interessieren: Die Fabrikation von Eiweiss aus Erdöl nach den Prinzipien der technischen Mikrobiologie erfordert viel Energie, verbunden mit einer enormen Kühlleistung. Aus Anlagen mit einer Produktionskapazität von 100000 t pro Jahr (nur solche wären rentabel!) müssten zur Kühlung der Fermentertanks Wärmemengen abgeführt werden, die mit denjenigen eines mittleren Kernkraftwerkes durchaus vergleichbar sind. Die Erstellung der Anlagen, wie auch der Betrieb erfordern hohe Geldmittel, wobei sich sogleich die Frage stellt, wer diese weiterhin aufbringen soll! Der Staat, nach dem man sowieso immer ruft, der aber selber zu wenig Mittel hat; oder die Privatwirtschaft, von der man nach wie vor erwartet, dass sie unbeschadet der hohen Aufwendungen (und Anfeindungen aus Kreisen, die sich als Wortführer der Hungernden verstehen) das grosse Risiko weiterhin allein trage? Die sich hier bietende Möglichkeit, den Eiweissmangel in vielen Ländern der Dritten Welt wirksam zu bekämpfen, ist von grosser prospektiver Bedeutung. Entscheidungen, welche die oft gepriesene humanitäre Mission der Schweiz zutiefst tangieren, sollten von beiden Partnern getroffen und die Kosten für Forschung und Entwicklung erforderlichenfalls partnerschaftlich getragen werden.

Wenn dieser Grundsatzentscheid, über den bereits seit einiger Zeit beraten wird, zugunsten einer Weiterführung dieser Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gefällt sein wird, sind die Schwierigkeiten noch lange nicht behoben. Wie sollen diese Einzellerproteine angeboten werden? Als Viehfutterzusatz sind sie vermutlich zu teuer; für die menschliche Ernährung müssen sie von Kohlenwasserstoff-Rückständen völlig befreit werden; auch der relativ hohe Nukleinsäuregehalt setzt der Aufnahme wegen des beschränkten Ausscheidungsvermögens des Menschen für Purine relativ enge Grenzen. Gesucht wird nach wie vor ein preisgünstiges, haltbares, geschmacklich einwandfreies und von nachteiligen Begleitstoffen befreites Produkt, welches sich leicht in eine bestehende Kostform integrieren lässt. Eine grobe Überschlagsrechnung lässt die Grösse der gestellten Aufgabe erkennen (vgl. Tab. I). Die Erreichung dieses hochgesteckten Ziels wird sehr schwierig sein. Angesichts

seiner Wichtigkeit für die Verbesserung der Ernährung kommender Generationen dürfen aber weder Anstrengungen noch Mittel gescheut werden, um diesem Ziel näherzukommen. Für Chemiker, Biochemiker und Mikrobiologen eröffnet sich hier ein lohnendes Tätigkeitsfeld, dem es an Aktualität und Gesellschaftsbezogenheit wahrlich nicht fehlt!

VERBESSERUNG DER INDIVIDUELLEN AUFNAHME UND AUSWIRKUNG AUF DIE WELTPRODUKTION (STAND 1976: 4 MILLIARDEN EINWOHNER)

KALORIENLIEFERANT STÄRKE	ERHÖHUNG UM 100g/TAG	142 Mio. T/JAHR
BAUSTOFF EIWEISS	ERHÖHUNG UM 1g/TAG	1.4 Mio. T/JAHR
Z.B. VITAMINE RETINOL (A)	ERHÖHUNG UM 1mg/TAG	1400 T/JAHR

$$\text{EXTRAPOLATIONSFAKTOR} = 356 \cdot 4 \cdot 10^9 = 1.42 \cdot 10^{12}$$

3. Entscheidende Beiträge zur Verbesserung der Welt-ernährungslage kann aber auch die Grundlagenforschung als solche leisten. Es liegt im Wesen der zweckfreien Grundlagenforschung, dass die praktischen Auswertungsmöglichkeiten oft nicht sogleich erkannt werden. Es gibt zahlreiche Beispiele, welche dies eindrücklich belegen; so wurde etwa die insektizide Wirkung von DDT, 1872 vom Strassburger Doktoranden O. Zeidler synthetisiert, erst 1938 durch den Basler Chemiker P. Müller erkannt. Von zahlreichen Arbeiten in den Bereichen Chemie, Biochemie und Biologie, die unerwartete Resultate hervorgebracht haben und noch hervorbringen werden, seien zwei Arbeitsrichtungen im Sinne von Beispielen herausgegriffen. Es sind dies Spezialgebiete, welche vielleicht zu Lösungen führen, die weit besser als wir dies heute zu erhoffen wagen, in der Lage sein werden, das Eiweissdefizit zu decken: Photochemie und Elektrochemie.

Berechnet man die Ausbeute, mit welcher die Energie des Sonnenlichtes bei der Photosynthese in chemische Energie, d. h. Eiweiss, Zucker und Stärke umgewandelt wird, ergeben sich enttäuschend niedrige Prozentzahlen. Diese werden noch viel kleiner, wenn derartige Berechnungen auf höhere Pflanzen und Tiere ausgedehnt werden. Es sei im Sinne eines Beispiels auf den Bericht

ENERGIEAUSBEUTE IN VERSCHIEDENEN SYSTEMEN

EINFACHE PHYSIOL. VORGÄNGE	BIS	70%
KOMPLEXE PHYSIOL. VORGÄNGE		15-50%
WACHSTUM UND VERMEHRUNG VON ORGANISMEN		1.5-15%
PHOTOSYNTHESE IN ALGEN		0.1-2%
SONNENENERGIE → HÖHERE PFLANZEN		0.01-1%
SONNENENERGIE → TIERISCHE PRODUKTE		0.0002-0.05%

S.S. SHVARTS (1975)

verwiesen, den Shvarts vor der Versammlung der Akademie der Wissenschaften (Moskau, Oktober 1975) erstattet hat (Tab. II). Es tönt in unseren Ohren wie eine Utopie, wenn festgestellt wird, dass eine relativ bescheidene Anhebung dieses Wirkungsgrades zu Produktionssteigerungen von grösstem Ausmass führen könnte. Sowohl in den USA als auch in der Sowjetunion werden zur Zeit grosse Anstrengungen unternommen, die Sonnenenergie mit grösstmöglicher Ausbeute in Nahrung umzuwandeln. Die Objekte und Methoden, mit denen dies zu verwirklichen versucht wird, sind überaus vielfältig: Sie reichen von Unterwasserkulturen in Gewässern bis zu Algenkulturen in Plastikbehältern auf Hausdächern. Eine der vielen Schwierigkeiten, die es zu überwinden gibt, besteht darin, die wertvollen Bestandteile (Proteine, Stärke) von den Unerwünschten (Chlorophyll) abzutrennen oder diese wenigstens zu übertönen. Auch hier warten den Chemikern kommender Generationen verheissungsvolle Aufgaben, wenn es darum geht, aus Algenproteinen verführerisch aussehende, gesunde Nahrungsmittel zu machen. Die sich dabei stellenden Reinigungs-, Verfahrens- und Konfektionierungsprobleme können nicht ohne Mitwirkung der Chemie gelöst werden.

Was hat die Elektrochemie mit der Nahrungsmittelproduktion zu tun? Erste Anhaltspunkte, dass bei elektrischen Entladungen organische Substanzen gebildet werden können, hat 1953 Miller im Laboratorium von Urey (Chicago) erhalten. Er hat gezeigt, dass sich in einem Gasgemisch, dessen Zusammensetzung der primitiven Erdatmosphäre entspricht (H_2 , NH_3 , H_2O , CH_4) bei fortdauernder Zirkulation in einem geschlossenen System in der Wasserphase Aminosäuren anreichern. Dieses klassische Experiment hat zunächst Anlass zu allerhand Spekulationen über die chemische Evolution gegeben, welche der Entstehung des Lebens auf der Erde vorangegangen sein muss. Das Experiment hat aber auch den Anstoss zu weiteren Versuchen gegeben, die darauf abzielen, dieses Verfahren auf seine praktische Brauchbarkeit zu prüfen. Ob es überhaupt möglich sein wird, denjenigen Vorgang, der sich bereits in der frühen Erdgeschichte abgespielt hat, in den Dienst der Bekämpfung des Hungers zu stellen, bedarf weiterer Abklärung. Gerade weil Skeptiker solche Gedanken belächeln und sich ungläubig zeigen, wird sich die chemische Forschung vermehrt mit Alternativen, auch wenn sie noch so unwahrscheinlich oder abwegig erscheinen, befassen müssen. Vielleicht trifft auch hier die Erfahrung zu, dass auf weite Sicht nicht Analogiearbeiten auf «abgegraster Weide», sondern originelle Neuansätze weiterhelfen. Der Biochemiker ist allerdings nicht ohne weiteres bereit anzunehmen, dass Elektroden es bei der CO_2 -Reduktion oder Stickstoff-Fixierung mit den Pflanzen aufnehmen können. Diese Befangenheit, mit der man sich an Vorurteile klammert, hat in der Geschichte der Wissenschaft schon oft den Fortschritt gehemmt. Ist es nicht gerade das Unerwartete in der Forschung, das echten Fortschritt bringt

und immer wieder veranlasst, unser Weltbild zu revidieren? Chemie und Biochemie sind Disziplinen, für welche diese Einsicht in besonderem Masse zutrifft. Damit soll nicht etwa auf Streitigkeiten zwischen Gelehrten im letzten Jahrhundert angespielt werden, wie etwa um Wöhlers Harnstoffsynthese oder Büchners zellfreie Gärung. Heute noch aktuelle und beherzigenswerte Beispiele sind die Entdeckung von Edelgasverbindungen, die Herstellung von Steroidhormonen oder von kompliziert gebauten Vitaminen, wie Cobalamin (B_{12}), deren Totalsynthese vor noch nicht so langer Zeit selbst von kompetenten Fachleuten als kaum durchführbar angesehen wurde.

Diese wenigen ausgewählten Beispiele sollen zeigen, wie vielfältig die Möglichkeiten für die Chemie sind, sich mit grösster Aussicht auf Erfolg am weltweit zu führenden Kampf gegen Unterernährung und Not zu beteiligen. Die Chemie hat sich in der Vergangenheit bereits in steigendem Masse engagiert. Sie wird dies in Zukunft noch besser tun können, wenn sie über bestqualifizierten und ideenreichen Nachwuchs verfügt. Dieser kann sich im Laboratorium von der experimentellen Seite her der vielen Probleme annehmen und seinen Erfindergeist in den Dienst dieses wichtigsten aller Probleme stellen. Von ebenso grosser Bedeutung ist aber, dass nicht nur wissenschaftlich tüchtige, sondern auch sozial verantwortungsbewusste Chemiker der jüngeren Generation an der Forschungsführung teilhaben. Auch auf dieser Stufe wartet dem kompetenten Chemiker, dessen Interessen nicht an den Grenzen seines engeren Fachbereiches haltmachen, ein weitgespanntes, dankbares Tätigkeitsfeld, sei es an der Hochschule oder in den Unternehmungen der Nahrungsmittelbranche.

Ziel dieser Tagung ist das vielfältige Bild der Chemie, so wie es sich heute darbietet, mit allen seinen Facetten vor Augen zu führen. Dieser Beitrag wollte dies für diejenigen Bereiche veranschaulichen, die für Biologie und Medizin von Bedeutung sind: So wenig heute ein wirksamer, das Übel an der Wurzel packender Umweltschutz ohne Chemie denkbar ist, so kann man sich einen Kampf gegen Übervölkerung und Hunger ohne Chemie überhaupt nicht vorstellen. Der Chemie kommt heute in beiden Bereichen – sofern es zur Lösung der anstehenden Probleme überhaupt noch der Wissenschaft bedarf – eine Schlüsselstellung zu. Mit dieser Einschränkung muss eingestanden werden, dass es zur Überwindung bestehender Schwierigkeiten oft nicht so sehr neuer Erkenntnisse in der Forschung bedarf, als vielmehr des Entschlusses, aus bekanntem Wissen und vorhandenen Einsichten die sich aufdrängenden Konsequenzen zu ziehen.

Der Kampf gegen den Hunger macht hier keine Ausnahme: Nach wie vor gilt, was bereits vor Jahren festgestellt worden ist: «Das Problem Hunger steht nicht allein da, sondern ist eng und unlösbar mit einer Reihe weiterer wirtschaftlicher und weltanschaulicher Probleme verknüpft. Sie sind es, welche die Beziehungen

zwischen den Industrienationen und den Ländern der dritten Welt belasten. Ohne gleichzeitigen Kampf gegen Armut, Analphabetentum und Rassenvorurteile und ohne wirksame und systematische Unterstützung der wirtschaftlich Schwachen durch die wirtschaftlich Starken ist eine sinnvolle und aussichtsreiche Bekämpfung des Hungers in der Welt nicht denkbar. Demzufolge erfordert jeder Versuch die Ernährungskrise zu meistern eine enge, multidisziplinäre Zusammenarbeit. Hunger bedeutet nicht allein Mangel an Eiweiss, Mineralsalzen, Vitaminen, Spurenelementen usw. oder etwa ein Manko an Kalorien; die mittelbaren Folgen dieses Unvermögens, sich satt zu essen, sind vielfältig und tiefgreifend:

- Hunger lähmt die Initiative: Der Antrieb, zu lernen oder zu arbeiten, der bei uns so vielgepriesene Wille, sich selbst zu helfen, fehlt weitgehend.
- Hunger lässt soziale Unterschiede besonders krass in Erscheinung treten: Eine Gemeinschaft von Menschen, die in Sättigung und Hungernde zerfällt, trägt diese Bezeichnung zu unrecht.
- Hungerige sind besonders empfänglich für fremdes Ideengut: Jede Botschaft ist willkommen, wenn sie nur die heiss ersehnte Nahrung zu geben verspricht. Was bedeuten Begriffe wie ‚Freiheit‘ für den, der hungert? Er will zuerst einmal leben!
- Hunger wird heute nicht mehr als schicksalgegebene Fügung hingenommen: Die Massen hungernder Menschen geben ihrer Unzufriedenheit deutlich Ausdruck und verlangen eindringlich nach Abhilfe: Ernten und Missernten, auch wirksame Hilfsaktionen können daher für das Schicksal von Völkern oder Regierungen entscheidend sein.»

Dieser Exkurs in die harte Wirklichkeit zeigt mit aller Deutlichkeit, dass Chemie, Landwirtschaft und Ernährungswissenschaft allein für sich das Welternährungsproblem nicht zu lösen vermögen. Den in diesem Beitrag diskutierten Möglichkeiten kommt gleichwohl grosse Bedeutung zu, nämlich diejenige des Züngleins an der Waage. Es lohnt sich daher um so mehr, sich für die Verwirklichung dieser Projekte einzusetzen.

Welchen Beitrag die Chemie dereinst zur Lösung des Welt-Ernährungsproblems leisten können, hängt vom Verhalten der beteiligten Partner ab: Chemikernachwuchs, Bürger, Staat, Hochschulen und Industrie. Die Studienanwärter wünschen sich nicht allein einen möglichst krisensicheren Beruf, sondern auch eine künftige Tätigkeit, die ihnen nebst Aufstiegschancen die Möglichkeit gibt, sich für das Wohlergehen der Menschheit einzusetzen. Diese Aussage trifft heute nicht allein für den Beruf des Arztes zu, sondern ebenso sehr für den des Chemikers. Beide verdienen somit dasselbe Ansehen! Was für die Berufswahl vermutlich aber von ebenso grosser Bedeutung ist wie die materielle Lage, ist das Arbeitsklima und die Sicherheit einer Position.

Wenn sich junge Mitbürger für vermehrte Solidarität des Industriestaates Schweiz mit der Dritten Welt einsetzen, verdient dieses persönliche Engagement zugunsten notleidender Mitmenschen unsere volle Sympathie. Wenn aber mit Halbwahrheiten gegen diejenigen Unternehmungen gewettert wird, die nachweisbar bereits viel zur Verbesserung der Ernährung in der Welt beigetragen haben, wird sich dies zwangsläufig kontraproduktiv auswirken. Die Erfahrung lehrt, dass sich Probleme von diesem Ausmass am ehesten durch verständnisvolle Zusammenarbeit, kaum aber durch einäugiges Fanatikertum lösen lassen. Auch kann die Bereitschaft des Bürgers, mehr Mittel für die Entwicklungshilfe aufzubringen, nur durch sachliche Aufklärung, nicht aber durch Schockmethoden erreicht werden.

Es fällt in den Aufgabenbereich unserer Hochschulen, insbesondere der Technischen Hochschulen, diejenigen Disziplinen, die für die Ernährung von Bedeutung sind, in Lehre und Forschung angemessen zu fördern: Gut und umfassend ausgebildete Naturwissenschaftler mit spezieller Ausbildung in Pflanzenbau, Tierzucht, Nahrungsmitteltechnologie sowie Lebensmittelchemie, aber auch Ärzte und Tierärzte mit entsprechender Spezialausbildung stellen die Kader, welche zur Durchführung der hier skizzierten Projekte benötigt werden.

Schliesslich sei an die Unternehmungen der chemischen und der Nahrungsmittelindustrie der Appell gerichtet, die Anstrengungen in allen jenen Sparten zu verstärken, welche direkt oder indirekt zur Steigerung der Nahrungsmittelproduktion in den Ländern der dritten Welt beitragen. Rezession und wachsende Behinderung auf internationaler Ebene sind allerdings nicht dazu angetan die Risikofreudigkeit zu heben. Der Ausgang des Kampfes gegen den Hunger wird nicht zuletzt auch davon abhängen ob es gelingt, die Erforschung neuer Verfahren zur Nahrungsmittelherstellung und Aufbereitung mit der grösstmöglichen Intensität weiterzuführen. Allerdings haben nur diejenigen Nahrungsmittel und Produkte eine Chance, welche von den Bewohnern jener Länder akzeptiert werden und für diese erschwinglich sind; ein schwer zu erreichendes, aber dankbares Ziel!

Literaturhinweise

- H. Aebi:* Kann der weltweite Kampf gegen den Hunger noch gewonnen werden? Schriftenreihe der Schweizerischen Vereinigung für Ernährung 11, Bern, 1970.
- B. Dreesmann:* Strategie gegen den Hunger, Martin Kelter Verlag Hamburg 70 (Kelter Taschenbuchband 1000 [1969]).
- G. Picht:* Mut zur Utopie – die grossen Zukunftsaufgaben, R. Piper & Co. Verlag, München 1969.
- F. J. Raddatz:* Welternährungskrise oder Ist eine Hungerkatastrophe unausweichlich? Rowohlt Taschenbuchverlag GmbH, Reineck bei Hamburg 1968.
- R. H. Strahm:* Industrieländer–Entwicklungsländer, ein Werkbuch, Imba-Verlag, Fribourg 1972.
- A. von Muralt:* Protein-Calorie Malnutrition (Nestlé Foundation Symposium), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969.

Lipids, Malnutrition and the Developing Brain, A Ciba Foundation Symposium jointly with the Nestlé Foundation in memory of Sir Norman Wright, Elsevier Excerpta Medica North-Holland, Associated Scientific Publishers, Amsterdam/London/New York 1972.

Levures cultivées sur alcanes, Nouvelles sources de protéines alimentaires, Symposium d'Aix en Provence, Desgrandchamps imprimeur, Paris 1972.

Energy and Protein Requirements, Report of a joint FAO/WHO ad hoc expert committee, World Health Organization Technical Report, Series No. 522 (1973).

La situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture 1974 FAO (1975).

Food and Nutrition Research, Report of the ARC/MRC committee Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam/New York 1974.

Food Science in Developing Countries, A Selection of unsolved

Problems, National Academy of Sciences, National Research Council, Washington D.C. 1974.

W.W. Cochrane: The world food problem, Thomas Y. Crowell Company Inc., New York 1969.

P. Dansereau (editor): Challenge for Survival, Columbia University Press, New York and London 1970.

P.R. Ehrlich und A.H. Ehrlich: Population Resources Environment, Issues in Human Ecology, W.H. Freeman & Company, San Francisco 1970.

M. Mesarovic und E. Pestel: Menschheit am Wendepunkt, 2. Bericht an den Club of Rome zur Weltlage, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart 1974.

F. Aylward und M. Jul: Protein and Nutrition Policy in Low-Income Countries, Charles Knight & Company Ltd., London/Tonbridge 1975.

W.R. Aykroyd: The Conquest of Famine, Reader's Digest Press distributed by E.P. Dutton & Co. Inc., New York 1975.

Chemie und Umwelt



F. Korte, Technische Universität München *

Umwelt und Chemie sind eng verzahnte Begriffe. Es mag zweifelhaft sein, ob ästhetische, kosmetische, soziologische, philosophische oder andere Gesichtspunkte bei der Betrachtung von allgemeinen Umweltproblemen im Vordergrund stehen. Kein Zweifel wird darüber bestehen, dass die Chemie eine entscheidende Rolle bei der Betrachtung der stofflichen Umweltqualität spielt [1]. Ferner ist unbestritten, dass die kurzzeitige Veränderung der stofflichen Umweltqualität, und damit die technische Chemie, zum überwiegenden Teil die heutige Diskussion über Umweltprobleme in Gang gebracht hat. Da die Naturwissenschaft und die Chemie über hundert Jahre alt sind und somit längst den Kinderschuhen entwachsen, entsteht die Frage, warum die Menschen nicht eher auf die Konsequenzen der Chemie aufmerksam wurden. Diese Frage scheint einfach beantwortbar. Man kann nur aufmerksam werden auf etwas, was in genügender Menge produziert wird. Ferner muss man den Glauben an die unbeschränkte «Verdauungskapazität» dessen, was

man Natur nennt, in Zweifel gestellt haben. Selbstverständlich ist auch der «Einwirkungsbereich» eines Produkts von Wichtigkeit. Die gleiche Menge auf einen Quadratkilometer wird andere ökologisch-biologische Wirkungen haben als bei gleichmässiger globaler Verteilung. Es scheint daher zweckmässig, die ökotoxikologischen Wirkungen von Chemikalien

- a) in einem beschränkten Raum (für unsere Zwecke im empfohlenen Anwendungsbereich) oder
- b) überregional (oder global) zu betrachten.

Gestern und heute haben wir aus kompetentem Munde von den Erfolgen gehört, die durch Chemikalien im Anwendungsbereich erzielt werden konnten. Eine Welt ohne Chemikalien im empfohlenen Anwendungsbereich ist heute nicht mehr vorstellbar. Eindrucksvoll sind die Nutzeffekte für den Menschen aus der Anwesenheit von Chemikalien im empfohlenen Anwendungsbereich.

Produktklassen	Beispiele
Kunststoffe (Plastik und Harze)	Polyester, Alkydharze, Epoxiharze Polyurethane, Harnstoff-Formaldehydharze
Elastomere	Styrol-Butadien, Urethane, Äthylen-Propylen, Isopren
Detergentien	Alkylbenzolsulfonsäuren, Ligninsulfonsäuren, Polyalkohole, Amine, Äther, Thioäther
Weichmacher	Phosphatester, Phthalate, Adipate, Oleate, Stearate
Pestizide	Organophosphate, chlor. Kohlenwasserstoffe, Carbamate, Hg-Verb., Phenoxyessigsäurederivate
Kautschukverarbeitung	Dithiocarbamate, Thiazolderivate, Polyphenole, p-Phenylendiamine
Farbstoffe und Pigmente	Cumarine, Oxazine, Stilbene, Phthalocyanine, Naphthole
Medizin. Chemikalien	Tetracycline, Piperazine, Amphetamine, Vitamine
Geruchs- und Geschmacksstoffe	Benzophenon, Menthol, Terpene, Äthylbutyrat, Methylsalicylat

Abb. 1: Anwendungsbereiche synthetischer Chemikalien

Abb. 1 zeigt einige wichtige Bereiche. Innerhalb dieser Bereiche gibt es internationale oder nationale Regulierungen, die eine sinnvolle Anwendung ermöglichen [2].

* Prof. Dr. F. Korte, Institut für ökologische Chemie, Technische Universität München, D-8050 Freising-Weihenstephan, Am Löwentor, und Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, Neuherberg, München

Logischerweise sind solche Chemikalien am strengsten reguliert, die am nächsten beim Menschen angewendet werden. Es ist daher verständlich, dass Pharmazeutika, Pestizide und Nahrungsmittelzusätze sorgfältiger durch Aufsichtsbehörden internationaler oder nationaler Art überwacht werden als z. B. Industriechemikalien, seien es Lösungsmittel, Weichmacher, Additive und anderes mehr [3, 4].

Zur Zeit gibt es lediglich in Japan ein Gesetz, welches Umweltchemikalien kontrolliert. In anderen Ländern sind gesetzliche Regelungen in Vorbereitung. Man hilft sich heute – auch in der Schweiz – durch zweckmässige Anwendung des Giftgesetzes.

Wenn Chemikalien global vorkommen, nennen wir sie gemeinhin «Umweltchemikalien».

Die Pharmazeutika mögen für Umweltprobleme im allgemeinen zu vernachlässigen sein. Falls pharmazeutische Produkte jedoch eine gewisse Produktionsgrösse – lassen Sie uns sagen 10000 bis 50000 t pro Jahr – überschreiten, dann sollten auch sie als Umweltchemikalien betrachtet werden. Ähnliches gilt, wenn pharmazeutische Produkte regelmässig aufgenommen und in der Nähe von Menschen unverändert oder verändert wieder ausgeschieden werden. Falls für diese Substanzen die Möglichkeit der Wiederaufnahme durch Menschen besteht und sie biologisch besonders potent sind, sollten auch sie wiederum unter den Begriff Umweltchemikalien klassifiziert werden. Ein Beispiel hierfür könnte die Antibabypille sein.

Etwas verallgemeinert wird man sagen dürfen, dass früher oder später die meisten produzierten chemischen Produkte Umweltchemikalien werden. Wichtig ist offensichtlich, wie schnell dies passiert, mit anderen Worten, wie schnell ein Produkt aus dem Anwendungsbereich diffundiert. Entscheidend für die Beurteilung der Anwendung sollte sein, dass für alle Umweltchemikalien unter rational-wissenschaftlichen Gesichtspunkten sowohl der Nutzen wie auch die Gefahr für den Menschen ermittelt wird.

Umweltchemikalien sind also offenbar alle Produkte, die in genügender Menge produziert werden, so dass die Möglichkeit besteht, dass sie oder ihre Folgeprodukte von Menschen in erkennbaren Mengen unbeabsichtigt und meist unerwünscht täglich aufgenommen werden. Das Wort «unerwünscht» deutet eine biologisch negative Wirkung an. Obwohl schwer zu beweisen, gibt es heute – nach meiner Kenntnis – kein Beispiel einer positiven biologischen Wirkung von Umweltchemikalien, also eines Produkts ausserhalb des empfohlenen Anwendungsgebiets. Negative sind häufig bekannt [5, 6]. Offensichtlich sind wir also sowohl mit dem Problem der Substanzmenge wie auch mit deren unerwünschter Ausbreitung konfrontiert.

Es scheint daher für stoffliche Umweltbetrachtungen und Bewertungen nützlich, die Substanzen, die heute produziert werden, qualitativ und quantitativ zu kennen. Leider fehlen hierüber brauchbare internationale Statistiken. Soweit mir bekannt, sind sowohl die Na-

tional Science Foundation [7] wie auch eine ad-hoc-Gruppe in der BRD [8] unter Beteiligung der chemischen Industrie mit dem Versuch beschäftigt, derartige Produktions- und Anwendungsübersichten zu geben. Neben der Feststellung der heutigen Situation ist natürlich der internationale Trend von besonderer Bedeutung. Eine Abschätzung der Produktionsentwicklung ist in Abb. 2 gegeben.

Wichtige chemische Produkt Klassen	Exporte in 10 ⁹ Dollar		
	1970	1975	1980
Industriechemikalien, gesamt	54.40	78.80	114.40
Alkalien und Chlor	0.86	1.25	1.86
Industriegase	0.71	1.05	1.55
Organische Industriechemikalien	8.29	13.26	20.95
Anorganische Industriechemikalien	5.13	7.64	11.46
Kunststoffe und Harze	4.81	7.03	10.41
Synthetischer Gummi	1.25	1.67	2.29
Kunstfasern	3.76	5.71	8.64

Dec. 15, 1985 C & EN

Abb. 2: Organische Chemikalien werden führend bleiben

Für eine geringe Zahl von Chemikalien (lassen Sie mich als Beispiel die bestbekannten Pestizide zitieren) ist der a.d.i. (acceptable daily intake) durch internationale Übereinkunft festgelegt. Es entsteht also die Frage, wie schwierig und zeitaufwendig es ist, allen Produkten im Anwendungsbereich einen a.d.i. zuzuordnen. Das Problem bei Umweltchemikalien, d.h. ausserhalb des Anwendungsgebiets einen a.d.i. zuzuordnen, ist wesentlich schwieriger, und es ist fraglich, ob es mit heutiger Kenntnis überhaupt möglich ist. Hinzu kommt, dass die Schwierigkeit weniger in der analytischen Bestimmung als in der biologischen Bewertung liegt.

Bei Arzneimitteln kann man alle Arten von Chemikalien, solange sie eine Krankheit kurieren, selbst ein Mittel, das eventuell bei Menschen carcinogen oder mutagen ist, anwenden, wenn der Nutzen das Risiko deutlich übersteigt [9].

In diesem Zusammenhang möchte ich nur erwähnen, dass von mehreren hundert Substanzen, die in Tests cytotoxisch sind, eine Wirksamkeit am Menschen für weniger als dreissig eindeutig nachgewiesen ist [10].

Ferner ist es vielleicht heute möglich, die ökotoxikologische Wirkung von Industriechemikalien im Anwendungsbereich zu erfassen. Was wissen wir aber über die Wirkung ausserhalb des Anwendungsbereichs? Nach möglicherweise realistischen Schätzungen liegen die Konzentrationsbereiche von globalen Umweltchemikalien häufig nur um den Faktor 10⁻³ bis zur Nichtbestimmbarkeit tiefer als in den Anwendungsgebieten, d.h. im µg/kg-Bereich oder darunter. Hierbei sei erwähnt, dass manche Organohalogenverbindungen eine deutliche Tendenz der Verringerung ihrer Konzentration in der Umwelt zeigen. Offensichtlich stellt sich bei der Wiederholung der Analysen heraus, dass die früher

angewandten Methoden nicht immer korrekte Werte gaben und wohl auch häufig Mischungen als Individuen angesprochen wurden, was zu überhöhten Werten führte [11].

Was wissen wir nun über Wirkungen von Umweltchemikalien in solch geringen Konzentrationen am Menschen? Zur Zeit gibt es keine zuverlässigen Beispiele, dass Substanzen im 1 bis 50 $\mu\text{g/kg}$ -Bereich oder darunter am Menschen bei chronischer Einwirkung zu schweren Vergiftungen führen können. Es gibt sowieso heute nur wenige Beispiele, dass Substanzen im mg/kg -Bereich und darüber bei chronischer Einwirkung am Menschen zu schweren Vergiftungen geführt haben.

Als wichtigste Beispiele seien bei chronischer Aufnahme von mg/kg -Mengen genannt: die Minamata-Krankheit [12] (durch Methylquecksilber bedingt), die Itai-Itai-Krankheit [13] als chronische, durch Kadmium-Verbindungen bedingte Erkrankung und der London Fog [14] als akute Vergiftung bei gemeinsamer Einwirkung von Staub und SO_2 . Daneben gibt es fraglos in Ballungsräumen epidemiologisch gesicherte unerwünschte Intoxikationen (Bronchitis, Augenreizungen u.ä.), die aber in der Regel nicht zu so schweren Vergiftungen führen wie bei der Minamata- oder Itai-Itai-Krankheit.

Da jedoch epidemiologische Untersuchungen selten sind, ist nicht auszuschliessen, dass gelegentlich ähnliche, wenn auch wohl nicht so schwerwiegende Erkrankungen heute an verschiedenen Orten vorkommen können. Für unseren Zweck jedoch genügen bereits die wenigen Daten der Minamata- und Itai-Itai-Krankheit. Durch diese tödlich verlaufenden Krankheiten ist bewiesen, dass Chemikalien in mg/kg -Mengen bei chronischer Aufnahme am Menschen höchst unerwünschte toxikologische Wirkungen haben können. Damit taucht sofort die Frage auf, wie lange es dauern wird, bis wir in stärkerem Masse mit dem Vorkommen von Umweltchemikalien im mg/kg -Bereich in unserem ökologischen System rechnen müssen, vorausgesetzt, wir produzieren dieselben Arten von chemischen Produkten wie bisher auch in Zukunft und die sogenannten natürlichen Abbaumöglichkeiten verändern sich nicht wesentlich. Lassen Sie mich hier meine Überzeugung deutlich machen: Wir werden sicher in Zukunft vom ökotoxikologischen Gesichtspunkt nicht dieselben Produkte herstellen. Die folgenden Betrachtungen stellen also eine Art Negativbilanz dar.

Lassen Sie uns optimistisch sein und voraussetzen, dass während der Verarbeitung und während der Anwendung im empfohlenen Bereich keine Fehler passieren. Wann werden – unter den gemachten Voraussetzungen – in stärkerem Masse Chemikalien im mg/kg -Bereich unerwartet und unerwünscht vorkommen können?

Geht man davon aus, dass vor hundert Jahren z. B. kein PCB und DDT auf der Welt war, und misst die heutigen, weltweiten Konzentrationen, dann sollte folgern, dass bei konstanter Anwendung unserer Produkte und

Erhöhung unserer industriellen Produktion um 2% jährlich (Abb.3) in etwa hundert Jahren ökologisch-chemisch ähnliche Substanzen wie PCB und DDT in

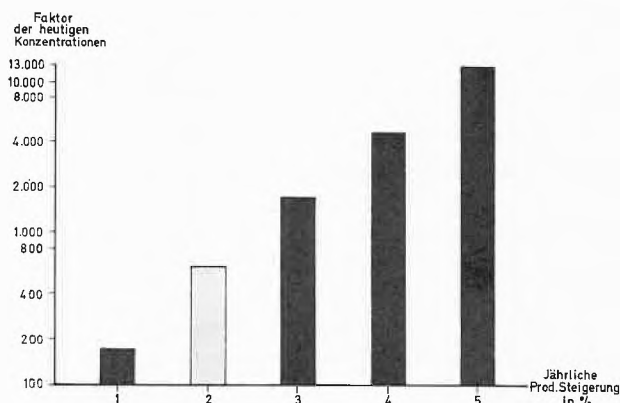


Abb.3: Voraussage der Umweltkonzentrationen von Chemikalien in hundert Jahren für 1 bis 5% jährliche Produktionssteigerung

globalen Konzentrationen von 0,7 mg/kg vorhanden sein könnten, wenn sie heute – vielleicht noch nicht nachweisbar – in einer Konzentration von 1 $\mu\text{g/kg}$ vorhanden sind. Solange jedoch keine zumindest lokale epidemiologische Effekte von Umweltchemikalien auf Menschen unterhalb der mg/kg -Konzentration von Umweltchemikalien bekannt sind, sollte – aufgrund dieser vorläufigen Überlegungen – der Schluss erlaubt sein, dass die Menschheit wahrscheinlich mehrere Generationen Zeit hat, das Problem der möglicherweise überregional vorkommenden Umweltchemikalien zu lösen. Lassen Sie mich den heutigen Stand unserer Kenntnisse kurz anhand von einigen Zahlen verdeutlichen. Wenn wir unseren Globus als räumlich-limitierten Satelliten betrachten, so besteht seine Oberfläche zu 30% aus Land und zu 70% aus Wasser. Die mittlere Höhe des Landes beträgt 300 m, die mittlere Wassertiefe 4000 m. Die heutige Produktionshöhe von organischen Chemikalien liegt in der Grössenordnung von 130 Mio t/Jahr [15].

Wenn diese Menge statistisch auf die gesamte Landoberfläche verteilt wird, so ergibt sich eine Belastung von $\sim 1 \text{ g/m}^2$; die gleiche Menge in den Ozeanen verteilt (1 m Wassertiefe) ergibt $\sim 0,04 \text{ mg/kg}$, in der Gesamtatmosphäre $\sim 0,002 \text{ mg/kg}$. Da wir zur Zeit auf der Erde nur etwa 14% der gesamten Landoberfläche für landwirtschaftliche Produktion benutzen, ist diese Nutzfläche offensichtlich die für den Menschen limitierteste Grösse. Es ist daher erstaunlich, dass es heute keine Technologien gibt, diese Landoberfläche, d. h. den Boden, wenn nötig, zu reinigen. Technologien zur Reinigung von Wasser aller Art oder von Luft sind dagegen seit langem bekannt. Offensichtlich entzieht sich das komplizierte kolloidale System des Bodens bisher chemischen Reinigungsverfahren. Erschwerend

wirkt, dass die heute üblichen Verfahren der Müllkompostierung [16] oder biologischen Abwasserbehandlung nicht geeignet sind, persistente Produkte zu mineralisieren. Nach heutigen Kenntnissen ist ebenfalls zweifelhaft, persistente chemische Produkte durch Mikroorganismen, Algen oder andere biologische Systeme völlig abzubauen zu können. Zur Reinhaltung unseres Ökosystems werden daher in Zukunft die Verfahren der Wiederverwendung bzw. der kontrollierten Verbrennung des Restmülls an Bedeutung gewinnen. Untersuchungen in Grossverbrennungsanlagen zeigen zwar, dass viele organische Produkte am Flugstaub adsorbiert sind, der Flugstaub ist aber bei heutiger Technologie beherrschbar. Möglicherweise könnte man auch in biologischen Kläranlagen bessere Abbaubehabnisse an persistenten Chemikalien erzielen, wenn man spezielle Mikroorganismen in kontrollierten geschlossenen Systemen einsetzt. Die Benutzung ionisierender Strahlen zum Abbau von persistenten Chemikalien hat heute – nicht nur aus finanziellen Gründen – scheinbar keine Anwendungsmöglichkeit [17].

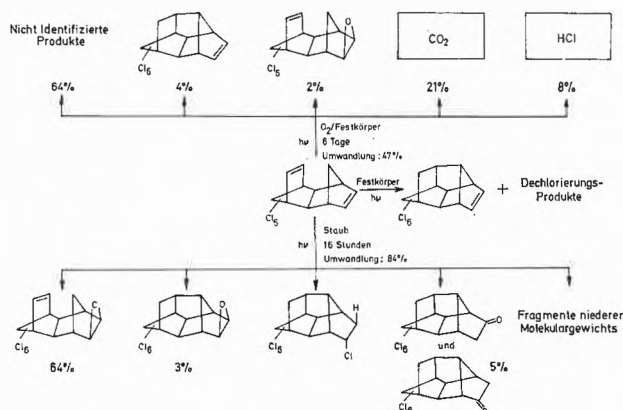


Abb.4: Mineralisierung von Aldrin

Die Mineralisierung, d.h. Abbau zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und anderen Abbauprodukten wie HCl, durch diffuses Tageslicht scheint dagegen bisher übersehen worden zu sein. So wurde kürzlich gezeigt, dass selbst persistente Verbindungen, die keine Doppelbindung enthalten – wie z.B. Photodieldrin – entsprechend dem hier gezeigten Dieldrin in adsorbierter Phase an Festkörpern durch Licht mit Wellenlängen über 300 nm zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ mineralisiert werden. Diese Reaktion in der Atmosphäre ist wohl der Grund, dass Dieldrin, wie auch viele andere organische Komponenten, trotz weltweiter Anwendung nur in meist unbedeutenden kleinen Mengen in unserem Ökosystem vorkommen. Eine Kenntnis der Reaktionsraten dieser Mineralisierung würde die Abbaukapazität der Atmosphäre kalkulierbar machen. Eine Kenntnis solcher Daten würde auch die Diskussion um die Freone in der unteren oder oberen Atmosphäre versachlichen.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Für die ökologisch-toxikologische Bewertung einer Chemikalie sind die folgenden Parameter wichtig.

Produktionshöhe	Produktionsabfälle Nebenprodukte Produktionsverfahren – Wege in die Umwelt
Anwendungsmuster	a) technolog. Eigenschaften b) Endverbrauchsprodukte und ihre Wege in die Umwelt (Abfalltechnologie)
Persistenz	Biologische Abbaubarkeit abiotische Mineralisierung
Dispersionstendenz	a) chemische u. physikalische Eigenschaften b) Akkumulation in Bereichen der Biosphäre
Umwandlung unter biotischen u. abiotischen Bedingungen	Metaboliten aus Tieren, Pflanzen, Mikroorganismen Strukturen, Bilanz Veränderung durch Licht Hydrolyseprodukte Reaktionsprodukte mit vorh. Chemikalien
Voraussage unerwünschter Wirkungen aufgrund von Struktur-Aktivitätsbeziehung	bes. chron. Wirkungen subakuter Dosen empfindliche biolog. Systeme Testorganismen, Indikatororganismen Voraussagbarkeit Tierexperiment → Mensch

Abb.5: Parameter zur Bewertung von Umweltchemikalien

Eine richtige Fokussierung der Tiefenschärfe bei Betrachtung dieser Parameter ist unerlässlich und wird, wenn nicht substanzspezifisch, so doch zumindest gruppenspezifisch sein müssen. Einige Beispiele mögen das verdeutlichen.

Bezeichnung	Freone
Name	Dichlorfluormethan (F11), Dichlordifluormethan (F12)
Formel	CFCl_3 CF_2Cl_2
Reinheit	
Produktionshöhe (1973)	313.000 t/a CFCl_3 469.000 t/a CF_2Cl_2
Anwendungsmuster (%)	Aerosoltriebmittel (59); Kühlmittel (25); Zerschäumer (10); Lösungsmittel (6)
Persistenz	Biolog. Abbaubarkeit nicht nachgewiesen Abiotische Mineralisierung in Stratosphäre
Umwandlungsprodukte	
Metaboliten	nicht bekannt, auch nicht für andere "Freone"
abiotisch	Bestrahlung $\lambda < 230 \text{ nm}$ (stratosph. Bedingungen) Elimination von Cl, Reaktion mit O_3 zu $\text{CF}_2\text{O} + \text{ClO} \cdot \text{Cl}$ – Reaktionskette mit O_3
Rückstände	wegen Flüchtigkeit → Atmosphäre
außerhalb Anwendungsbereiche	bis $0,06 \mu\text{g/kg}$, geschätzte Steigerung 8,7% Jahr.
Bioakkumulation	nicht bekannt
Wirkung	Besonders diskutiert klimatische Effekte, Erhöhung Hautkrebsrate, Wirkung auf Pflanzenwachstum, Phytoplankton, Gewässer – indirekt über postulierte Erniedrigung stratosph. O_3 – Menge

NSF, 1975

Abb.6

Seit einer Veröffentlichung über die mögliche Erniedrigung der O_3 -Konzentration durch Cl-Radikale aus der Photolyse von Chlorfluormethanen in der Stratosphäre wird diese Klasse von Industriechemikalien häufig diskutiert und sorgfältig untersucht. Die Jahresweltproduktion der beiden bedeutendsten Vertreter dieser Gruppe beträgt zusammen etwa 1 Mio t. Aufgrund ihres Anwendungsmusters gelangen über 70% bei der Anwendung in die Atmosphäre.

Aus Messdaten der Konzentration von «Freonen» in der Troposphäre wird angenommen, dass die durchschnittliche Konzentration 160 ppb beträgt, was etwa der gesamten Weltproduktion seit Einführung ent-

sprechen würde und auch bedeuten würde, dass es keine Senken in der Biosphäre für diese Substanzen gibt.

Gegen diese Konsequenzen aus der Anwendung von Chlorfluormethanen sprechen eine Reihe von Argumenten [17,18], besonders

1. Chlorkradikale können aus vielen anderen Quellen in höherer Menge als aus Freonen entstehen, z.B. aus CCl_4 , das von marinen Algen in ähnlichen Mengen gebildet wird, wie diese «Freone» angewandt werden. In Laborexperimenten wurde gefunden, dass bei Photolyse von Methan in Gegenwart von Organohalogenverbindungen ebenfalls CCl_4 entsteht. Die mittlere Aufenthaltszeit von CCl_4 in der Atmosphäre ist nach heutiger Kenntnis höher als früher erwartet und beträgt dreissig Jahre.
2. In der Stratosphäre sind andere Reaktionen der Cl-Radikale möglich als die Kette, welche zum Ozonabbau führt.
3. Senken für Chlorfluormethane in der Biosphäre sind nicht untersucht. Obwohl diese reinen Freone, absorbiert an Kieselgel, unter troposphärischen Bedingungen ($\lambda > 300 \text{ nm}$) nicht reagieren, sind weitere Untersuchungen in Gegenwart anderer Substanzen erforderlich, da z.B. Essigester ohne Begleitstoffe ebenfalls nicht reagiert, in Gegenwart reaktiver Spezies jedoch mineralisiert wird [19].
4. Nach Anwendung dieser Freone ist die durchschnittliche Ozonkonzentration der Stratosphäre über der nördlichen Erdhalbkugel um 7,5%, über der südlichen um 2,5% pro zehn Jahre angestiegen und nicht gesunken.

Es ist also nach heutiger Kenntnis unwahrscheinlich, dass die indirekten Wirkungen aus der Freonanwendung – nämlich Erhöhung der Hautkrebsrate, Wirkung auf Klima und Pflanzenwachstum – eintreten werden [18].

Unmittelbare Nebenwirkungen aus der Anwendung sind für den Menschen nicht zu erwarten. F12 wird z.B. nach oraler Verabreichung an Warmblüter schnell über die Lunge ausgeschieden (Halbwertszeit 15 Minuten), wenig metabolisiert (etwa 2% Glukuronide), es wirkt nicht zytotoxisch. Aufgrund eines NEL-Werts entsprechend 3000 mg/kg Futter erhielt es einen a. d. i.-Wert von 0 bis 1,5 mg/kg Körpergewicht.

Hexachlorbenzol sei als Beispiel für eine der persistentesten organischen Umweltchemikalien, welche wir heute kennen, erwähnt. Da HCB als Fungizid angewandt wird, ist es in die Bewertungen des Joint FAO/WHO Meetings on Pesticide Residues [2c] eingeschlossen, und es wurden praktische Rückstandsgrenzwerte empfohlen – z.B. tierische Fette 1 mg/kg, Milch und Milchprodukte (Fett) 0,5 mg/kg, Mehl 0,01 mg/kg. Für die landwirtschaftliche Anwendung wird jedoch nur ein geringer Anteil der Produktion verwandt. HCB hat mehrere Anwendungen als Industriechemikalie, z.B.

als Flammenschutzmittel und Öladditiv. Es ist Verunreinigung in anderen Endverbrauchschemikalien und kann auch bei der Abfallbehandlung entstehen. Der Anteil dieser verschiedenen Quellen an den HCB-Werten in Umweltproben ist heute noch nicht genügend genau bekannt.

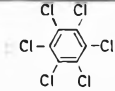
Bezeichnung Handelsname	: Hexachlorbenzol (HCB)
Formel	
Reinheit	: ca 98% Hauptverunreinigung: Pentachlorbenzol
Produktionshöhe	: Bereich 30.000 t/jahr, unbeabsichtigte Bildung, Verunreinigung in anderen Chemikalien, Abfälle u. Abfallbehandlung
Anwendungsmuster	: <u>Fungizid</u> (Saatgutbeize), <u>Flammenschutzmittel</u>
Persistenz	: Biologische Abbaubarkeit nicht nachgewiesen absorbiert in O_2 -atmosphäre UV-mineralisierbar.
Umwandlungsprodukte	
Metaboliten	: In Warmblütern Pentachlorbenzol und -phenol geringe Anteile, steigend mit Expositionsdauer (Enzyminduktion)
abiotisch	: Dechlorierungen, Phenolbildung
Rückstände	: Weizen nach Saatgutbehandl. 0.03 mg/kg
außerhalb	: global verbreitet in Tieren, tier. Produkten; Mensch
Anwendungsbereich	: (Milch 0,15 mg/kg; Mensch (Fett 6 mg/kg),
Bioakkumulierung	: Gewässer (- ng/Liter, Fische - mg/kg) Faktor Nahrung Fett, Milch, Eier: 10-100
Wirkung	LD ₅₀ : Labortiere 1000 - 4000 mg/kg
chronisch	: Mensch 50-200 mg tägl. → cutane Porphyrie

Abb. 7

Eine biologische Abbaubarkeit ist für HCB bisher nicht nachgewiesen, jedoch ist es in O_2 -Atmosphäre mit UV-Licht mineralisierbar. Bei UV-Bestrahlung unter Umweltbedingungen entstehen zunächst reduktiv dechlorierte und phenolische Derivate [20]. Die Metabolisierbarkeit in Warmblütern konnte erst kürzlich mit Sicherheit nachgewiesen werden [21]. Bei Langzeitfütterung an Ratten und Rhesusaffen erfolgt ein kontinuierlicher Anstieg des Anteils der Metaboliten Pentachlorphenol und Pentachlorbenzol in Fäzes und Urin. Dieses Verhalten ist analog dem Metabolismus von Lindan zu phenolischen Derivaten [22].

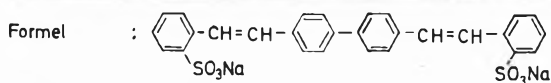
Obwohl unerwünschte Wirkungen von HCB aufgrund seines ubiquitären Vorkommens nicht bekannt sind, wird man ihm aufgrund seiner Persistenz und seiner möglichen Bioakkumulierung in Nahrungsketten – Faktor 10 bis 100 in einer Stufe – weitere Aufmerksamkeit schenken müssen.

Optische Aufheller (FWAs) gelangen aufgrund ihres Anwendungsmusters unmittelbar und verbreitet in Kontakt mit der menschlichen Haut und wurden deshalb frühzeitig, vergleichsweise gut, auf eventuelle Nebenwirkungen untersucht [23].

Die Produktionsdaten individueller FWAs sind nicht bekannt. Insgesamt lag ihre Weltproduktion jedoch 1973 bei etwa 35000 t/Jahr, wovon 68% (24000 t) in der Textilverarbeitung und in Waschmitteln und 26% (9000 t) in der Papierindustrie verbraucht wurden [24]. In der Textilverarbeitung werden FWAs aus einer

0,5 % igen Lösung auf die Faser aufgezogen, in Waschmitteln sind etwa 0,3 bis 0,4 % FWA enthalten, um «Weissverluste» durch Lichteinwirkung und Auswaschen auszugleichen.

Bezeichnung : Dinatrium-4,4'-bis (2-sulfestyl)-biphenyl
Name



Reinheit : 80 %

Produktionshöhe

Anwendungsmuster : opt. Aufheller in der Textilverarbeitung, Detergentien

Persistenz : Biolog. Abbaubarkeit 63% in 30 Tagen durch akt. Schlamm; Photoprodukte 98%. Abiot. Mineralisierbarkeit: nicht untersucht

Umwandlungsprodukte

Metaboliten : praktisch keine Resorption in Tieren
mikrobielle Metaboliten: nicht identifiziert

abiotisch : UV-Abbau zu 0-Sulfobenzoesäure und Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure

Rückstände : Abwasser schnelle Umwandlung zu nicht fluoreszierenden Derivaten

außerhalb Anwen- : Flußwasser < 0,01 µg/kg (Umwandlungsprodukte dungs- : nicht berücksichtigt) bereiche

Bioakkumulierung : in Fischen-Konzentrationsfaktor exp. 1,1 Pflanzen lineare Anreicherung während Vegetationsperiode

Wirkung

LD₅₀ : 5580 mg/kg Ratte, oral; 2500 mg/kg R. dermal

LC₅₀ : 130 ppm Forelle, 96 Stunden

nicht mutagen + teratogen.
leichte Haut- und Augenreizung

Env. Qual. Safety, suppl. IV 1975

Abb. 8

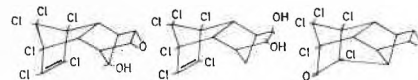
Bei der industriellen Herstellung optischer Aufheller und bei ihrer Anwendung in der Textilindustrie sind Verluste in die Umwelt vermeidbar, durch die weitverbreitete Anwendung in Waschmitteln sowie in Abfällen gelangen sie jedoch zwangsläufig in Gewässer. In Flusswasser wurden Konzentrationen um 0,01 µg/kg gefunden.

Die hier als Beispiel ausgewählte Substanz zeigt nach der OECD-Methode für Tenside eine biologische Abbaubarkeit von 63 % in 30 Tagen. Die heute bekannten Endprodukte der abiotischen, photochemischen Umwandlung – Sulfobenzoesäure und Diphenyldicarbonsäure – zeigen in dem gleichen Test in 30 Tagen einen biologischen Abbau (CO₂) zu 98 %. Dies bedeutet, dass sie längerfristig die Umweltqualität wohl kaum signifikant verändern. Metaboliten des ausgewählten Stoffs sind bisher nicht identifiziert, da er von Warmblütern kaum resorbiert wird.

Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit ist eine signifikante Bioakkumulierung nicht zu erwarten, was auch experimentell bestätigt werden konnte.

Die vorliegenden toxikologischen Daten zeigen, dass heute unter den Bedingungen der empfohlenen Anwendung keine unerwünschten Nebeneffekte zu erwarten sind. Besonders erwähnt sei, dass die veröffentlichte mutagene Wirkung bisher nicht reproduziert werden konnte [28].

Es scheint jedoch zweckmässig, dem Verhalten von FWAs bei der Aufbereitung von Papier- und Textilabfällen zur Wiederverwendung, z. B. durch Chlorierung, Aufmerksamkeit zu schenken.



Spezies	appl Dosis mg/kg Körpergew.	% Ausscheidung innerhalb 10 Tage				Gesamt- nusscheid.	Verhältnis Gesamtausscheid Fäzes :Urin
		9-hydroxy- Dieldrin	6,7-trans-dihydro- aldrin-diol	Pentachlor- keton	Dieldrin		
Maus	3	8,4 10,7	14,0 14,3	Urin, Spur	5,7 2,7	28,0 27,7	95 : 5
Ratte	0,5	8,8 4,6	2,3 2,4	Hauptmetabolit Urin	0,8 2,8	11,8 9,7	96 : 4
Kaninchen	0,5	--- 0,2	1,4 2,0	---	0,3 0,5	1,7 2,7	1 : 99
Rhesusaffe	0,5	9,4	2,0	---	9,0	20,4	75 : 25
Mensch	---	Hauptmetabolit Fäzes	Urin	---			---

% bezogen auf appl. Dosis

(Kort et al., 1975)

Vergleichender Metabolismus von
Dieldrin in Säugern

Abb. 9

Als Beispiel aus der Vielzahl von Zusatzstoffen, welche zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften von Industrieprodukten eingesetzt werden, sei ein *Antioxydans* aus der Klasse der sterisch gehinderten Phenole besprochen.

Das in Abb. 9 gezeigte Irganox 1010 mit einer Weltproduktion von etwa 4000 t/Jahr wird ausschliesslich zur Stabilisierung von Kunststoffen (z. B. Polypropylen) eingesetzt. Hierdurch sind die möglichen Wege dieser Substanz in die Umwelt festgelegt [25]. Irganox 1010 ist von praktisch allen Industrienationen zur Stabilisierung von Kunststoff-Lebensmittelverpackungen zugelassen. Hierzu mussten sorgfältige Untersuchungen über das Migrationsverhalten und die toxikologischen Eigenschaften vorliegen.

Der Wirkungsschwellwert (NEL) beträgt bei zweijährigem Fütterungsversuch an Ratten 3000 mg/kg Futter. Es wurden keine zytotoxischen Effekte nachgewiesen. Der a.d.i.-Wert errechnet sich nach diesen toxikologischen Daten zu > 60 mg. Für tert.-Butylhydrochinon wurde von der WHO/FAO bei einem NEL von 3000 mg/kg Futter bei Hunden ein temporärer a.d.i.-Wert von 0 bis 0,75 mg/kg Körpergewicht festgesetzt [3b]. Aus der niedrigen Migrationsrate von max. 1 % innerhalb eines längeren Zeitraums (1 Jahr) an die Oberfläche und damit möglicherweise in Luft, Lebensmittel oder Wasser [26] ist eine maximale Belastung der globalen Umwelt mit 40 bis 60 t pro Jahr zu errechnen. Da die Substanz ferner bei der Abfallverbrennung weitgehend zu CO₂ umgewandelt werden dürfte, scheinen für sie die Fragen der Persistenz, der biotischen und abiotischen Umwandlung in der Umwelt, Rückstände ausserhalb der Anwendungsbereiche und Bioakkumulierung heute nicht relevant.

Aldrin und Dieldrin gehören seit Jahren zu den Umweltchemikalien, über welche die besten Kenntnisse sowohl für das Verhalten in der Umwelt als auch hinsichtlich unerwünschter Nebenwirkungen vorliegen. Es

sind zahlreiche Daten zu allen umweltrelevanten Fragestellungen bekannt. Verschiedene Monographien sind veröffentlicht, wovon besonders auf die FAO/WHO Serie hingewiesen sei [27].

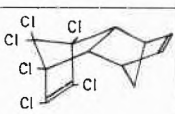
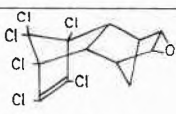
Bezeichnung Name	Aldrin	Dieldrin
		
Reinheit	90,5%	87%
Hauptverunreinigung	Isodrin	Endrin
Produktionshöhe	Zusammen Bereich 20.000 t/a	
Anwendungsmuster	Breitspektrum-Insektizide, Blatt- u. Bodenbehandlung Saatgutbeize, Anwendung 2-4 kg/ha	
Persistenz	Biol. Abbaubarkeit nicht nachgewiesen abiotisch mineralisierbar	
Umwandlungsprodukte	Metaboliten mit 11 unterschiedl. Strukturen aus Wärmblütern, Insekten, Mikroorganismen, besonders hydroxylierte, oxydierte u. dechlorierte Derivate	
abiotisch	Besond. Isomerisierungen u. Dechlorierungen, Oxyd.	
Rückstände	In Nahrungsmitteln nach Anwendung 0,01 - 0,5 mg/kg; Boden nach mehrmaliger Anwendung Bereich 5 mg/kg	
außerhalb Anwendungsbereich	Luft, Regenwasser, Flüsse bis - 100 ng/kg Mensch (Fett durchschnittl. < 0,3 mg/kg)	
Bioakkumulierung	Akkumulierung in Nahrungsketten Raubvögel bis - 7 mg/kg (Fett)	
Wirkung	LD ₅₀ Aldrin 67 mg/kg, Dieldrin 46 mg/kg (Ratten) für viele Spezies bekannt	
chronisch	Fische Aldrin 0,028 ppm, Dieldrin 0,016 ppm Besonders diskutiert Leberhepatome in Mäusen Eierschalendicke Raubvögel	

Abb. 10

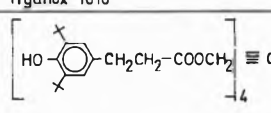
Bezeichnung	Tetrakis [methyl(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phenyl)-hydrocinnamat] methan
Name	Irganox 1010
Formel	
Reinheit	< 0,1% Aschegehalt, < 0,5% flüchtige Bestandteile
Produktionshöhe	4000 t, 1976
Anwendungsmuster	Antioxydant in Polymeren, 0,1-0,4 Gew. %
Persistenz	Biolog. Abbaubarkeit nicht relevant Abiot. Mineralisierbarkeit nicht relevant
Umwandlungsprodukte	Metaboliten : nicht relevant abiotisch : " "
Rückstände	Stabilität beabsichtigt
außerhalb Anwendungsbereich	Aus Migrationsverhalten errechnet 40-60 t pro Jahr maximal in Wasser und Luft
Bioakkumulierung	nicht relevant
Wirkung	LD ₅₀ Ratte oral > 10250 mg/kg Kaninchen dermal > 3160 mg/kg Reiztests negativ, 2 Jahre Fütterung Ratten 3000 ppm NEL; keine zytotoxischen Effekte, a.d.i. nach tox. Daten 60 mg

Abb. 11: Vergleichender Metabolismus von Dieldrin in Säugern

Das Problem der Bedeutung von Leberhepatomen in Mäusen für den Menschen konnte kürzlich durch sorgfältige vergleichende Untersuchungen an dieser Modellchemikalie zu einem besseren Verständnis gebracht werden. Die in Abb. 11 gezeigten Daten über den vergleichenden Metabolismus von Dieldrin in verschiedenen Spezies können möglicherweise eine Erklärung da-

für geben, dass, durch das speziesabhängige unterschiedliche Verhältnis der Metaboliten zueinander bedingt, in Mäusen Hepatome auftreten, in den anderen Spezies jedoch nicht. Toxikologische Langzeitstudien mit Organohalogenverbindungen und zusätzlich epidemiologische Studien nach Behandlung mit Phenobarbital führten bei dem 4. Internationalen Symposium über chemische und toxikologische Aspekte der Umweltqualität im September 1975 in München [28] zu der einhelligen Meinung, dass die erhöhte Häufigkeit von Lebertumoren in Mäusen nicht ausreicht, eine Krebsgefährdung des Menschen vorauszusagen, da in den anderen untersuchten Spezies diese erhöhte Rate nicht auftritt.

Ferner ist am Beispiel des Dieldrins und besonders seines Photoisomerisierungsprodukts kürzlich gezeigt worden, dass derart stabile Chemikalien unter abiotischen Bedingungen mineralisiert werden können. Auf diesen Gesichtspunkt möchte ich besonders hinweisen, da bei Kenntnis der Reaktionsraten der Photomineralisierung abgeschätzt werden könnte, für welche Mengen derartiger Substanzen die Atmosphäre eine Senke ist.

Literatur

- 1 a F. Korte et al.: Technische Umweltchemikalien, Vorkommen, Abbau und Konsequenzen, Naturwiss. Rdsch. 1970, 445-57.
b F. Korte und W. Klein: Aktuelle Probleme der Umweltchemie, Pharma Internat. 5, 1971.
- c Deutscher Bundestag, zu Drucksache VI/2710, Materialien zum Umweltprogramm der Bundesregierung, hier Beitrag der Projektgruppe Umweltchemikalien S. 67, und chem. Industrie S. 395, H. Heger Verlag, Bonn, Dezember 1971.
- 2a Produktblätter von Herstellern.
b Toleranzen für Pestizidrückstände, siehe z. B. Wld. Hlth. Org. Techn. Rep. Ser. 1974, Nr. 545; FAO Agricultural Studies 1974, Nr. 92.
- c Wld. Hlth. Org. Techn. Rep. Ser. 574, 1975, FAO Agric. Studies 1975, Nr. 97, 1974 Evaluation of Some Pesticide Residues in Food.
- d Application and Dispersal of Pesticides, Wld. Hlth. Org. Techn. Rep. Ser. 1971, Nr. 465.
- 3a a. d. i.-Werte siehe 2b.
b Evaluation of Certain Food Additives, Wld. Hlth. Org. Techn. Rep. Ser. 1975, Nr. 576, FAO Nutrition Meetings Rep. Ser. 1975, Nr. 55.
- c F. Korte: Are Pesticides Suitable Model Substances for the Evaluation of Industrial Chemicals in the Environment, OEPP/EPPO Bull. 4 (1972) S. 27.
- 4 Deutsche Forschungsgemeinschaft: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten; Herausgeber: D. Henschler, Verlag Chemie, Weinheim.
- 5 v. Haut-Stratmann: Farbatlas über Schwefeldioxid-Wirkungen an Pflanzen, Verlag W. Girardet, Essen 1970;
I. Ziegler, The Effect of Air Polluting Gases on Plant Metabolism, Env. Qual. Safety 2 (1973) S. 182, G. Thieme Verlag.
- 6 Zusammenfassung: Man's Impact on the Global Environment, SCEP, MIT Press 1970, ISBN 0262-190-896.
- 7 M. E. Stephenson: NSF Washington: An Approach to the Identification of Organic Compounds Hazardous to the Environment and Human Health, Env. Qual. Safety, im Druck, Vortrag 4. Internat. Symp. Chem. und Toxikol. Aspekte der Umweltqualität, München, 9./10. September 1975.

- 8 Ad hoc Gruppe zur Erstellung eines deutschen Sonderbeitrags zu "International Survey of Information Required for the Assessment of Potential Environmental Effects of Chemicals" der OECD Sektorgruppe "On Unintended Occurrence of Chemicals in the Environment".
- 9 F. Coulston, Benefits and Risks Involved in the Development of Modern Pharmaceutical Products, *Env. Qual. Safety* 1 (1972) S.40 (G. Thieme, Stuttgart);
F. Coulston, Trends in modern toxicology as applied to pesticides and related Compounds, Dokumentation 1. Internat. Symp. Chem. und Toxikol. Aspekte der Umweltqualität (G. Thieme, Stuttgart 1969).
- 10 Scientific Basis for the Establishment of Threshold Levels and Dose Response Relationships of Carcinogens, Symp. 2./3. Dezember 1974, Wien, Bericht 7, Forum für Wissenschaft, Wirtschaft und Politik e. V., Bonn.
- 11a H. Egan: Pesticide residues in the diet, Dokumentation siehe Lit. 9, S.105;
b F. Korte: Analytical Problems in the Measurement of Pesticide Residues, IUPAC 2nd Internat. Congress of Pesticide Chemistry Tel Aviv, 1971, Proceedings S.465.
- 12 K. Irukayama: Third International Conference on Water Pollution Research, München, Water Pollution Control Federation Washington, (1966);
Minamata Disease, Monographie der Study Group of Minamata Disease, Kumamoto University, Japan (1968).
- 13 Itai-Itai-Study-Team: Kunazawa Japan, siehe auch Lit. 1 b.
- 14 Ministry of Health, Reports on Public Health and Medical Subjects Nr. 95, H. M. Stationery Office, 1954, 61 pp.
- 15a N. A. Iliff: Organic Chemicals, *Env. Qual. Safety* 2 (1973) S.64 (G. Thieme, Stuttgart);
b F. Korte: Umweltchemikalien und ihre Konsequenzen, *Gartenbauwissenschaft* 38 (1973) S.24;
c F. Korte: Ecotoxicology of Polychlorinated Organic Compounds, Vortrag Internat. Congress of Scientists on the Human Environment, Kyoto, 20. November 1975;
d F. Korte: Global Inputs and Trends of Chemical residues in the Biosphere, *Env. Qual. Safety* 5 (1976) S.183 (G. Thieme, Stuttgart).
- 16 W. P. Müller and F. Korte: Ecological Chemical Evaluation of Waste Treatment Procedures *ibid.*, S.215.
- 17 Federal Council for Science and Technology, National Science Foundation, The Possible Impact of Fluorocarbons and Halocarbons on Ozone, ICAS 18a - FY 75, 1975.
- 18 J. E. Lovelock: Halogenated hydrocarbons in the atmosphere, Vortrag 4. Internat. Symp. Chem. und Toxikol. Aspekte der Umweltqualität, 1975, *Env. Qual. and Safety*, im Druck.
- 19 Eigene unveröffentlichte Arbeiten.
- 20 S. Gäh, S. Nitz, A. H. Parlar and F. Korte: Photomineralisation of certain aromatic xenobiotica, *Chemosphere* 4 (1975) S.251-56.
- 21 K. Rozman et al.: Ausscheidung, Körperverteilung und Metabolisierung von Hexachlorbenzol nach oraler Einzeldosis in Ratten und Rhesusaften, *Chemosphere* 4 (1975) S.289-98 sowie eigene unveröffentlichte Arbeiten.
- 22 R. W. Chadwick and J. J. Freal: Comparative Lindane Metabolism to Chlorophenols by Pretreatment of Rats with Lindane or with Lindane and DDT, *Fd. Cosmet. Toxicol.* 10, (1972) S.789-95.
- 23 Monographie Fluorescent Whitening Agents, *Env. Qual. Safety Suppl.*, Vol. IV, G. Thieme, Stuttgart 1975.
- 24 F. Korte: Ecological aspects on fluorescent whitening agents (FWA), In: MVC-Report 2, "Fluorescent Whitening Agents", Proceeding of a Symposium held at the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, p.129-39, April 11, 1973.
- 25 Ciba-Geigy, Irganox 1010, Antioxidans und Hitzestabilisator, Publ.-Nr. 35730/d, 1974.
- 26 H. Güsten et al.: Antioxydants, a New Class of Environmental Contaminants?, *Env. Letters* 5 (1973) S.209-13.
- 27 Evaluations of Some Pesticide Residues in Food, The Monograph, Report of the 1970 Joint FAO/WHO Meeting; Wld. Hlth. Org. Techn. Rep. Ser. Nr. 474, FAO Agricultural Studies No. 87. Die Monographie der 1975 Sitzung, auf welcher Aldrin/Dieldrin behandelt wurden, ist in Vorbereitung.
- 28 Ecological and Toxicological Aspects of Organochlorines, Minutes of the 4. Internat. Symp. Chem. and Toxicol. Aspects of Env. Quality, Reports, Vol. 8, 1975, Forum für Wissenschaft, Wirtschaft und Politik e. V., Bonn.

Einführung der Diskussionen zu den Vorträgen von Prof. Aebi und Prof. Korte



M. Schär, Institut für Sozial- und Präventivmedizin, Zürich *

* Prof. Dr. Meinrad Schär, Nationalrat, Institut für Sozial- und Präventivmedizin, Gloriestrasse 32B, 8006 Zürich

Die Diskussion bezieht sich auf die Thematik *Chemie und Welt-ernährung* sowie *Chemie und Umwelt*. Vom Präventivmediziner und Vertreter des Umweltschutzes erwartet man eine Stellungnahme zu den Gefahren der Chemie für Mensch und Umwelt, aber auch Vorschläge betreffend vorbeugende Massnahmen. Folgende Fragen dürften vordergründig sein:

1. Wie gross ist die gesundheitliche Gefährdung des Menschen durch toxische Substanzen in der Umwelt?
2. Wird die Gefährdung weiter zunehmen?
3. Welche Substanzen werden als grösste Gefahr betrachtet?
4. Gibt es Möglichkeiten der Risikoverminderung und des passiven Schutzes vor Umweltgiften?
5. Drängen sich gesetzgeberische Massnahmen zur Einschränkung der Umweltbelastung auf?
6. Haben Umweltschutzmassnahmen Auswirkungen auf die Lebensmittelproduktion?

Ich beschränke mich auf diese 6 Fragenkomplexe und versuche, anhand von Beispielen die Problematik aufzuzeigen und Hinweise auf die möglichen Antworten zu geben.

1. Für eine globale gesundheitliche Gefährdung liegen keine Anhaltspunkte vor; hingegen gibt es eine Fülle von Berichten über lokal und regional auftretende, durch Umweltgifte bedingte Krankheiten. (New Orleans Asthma; Itai-itai-Kadmium-Krankheit; Minamata-Quecksilbervergiftungen; durch Nitrate als Folge von Überdüngung bedingte Vergiftungen bei Säuglingen usw.) Die Beispiele zeigen, dass das Unheil sowohl über die Luft als auch durch Wasser und über den Boden und Pflanzen auf den Menschen zukommen kann.

2. Der potentiellen Gefahren gibt es viele. Nach Merian gibt es rund 1000 Haushaltgifte, 1200 Lebensmittelzusatzstoffe und über 8000 Industriegifte. Täglich kommen neue hinzu. Eine Prüfung aller Substanzen auf toxische, mutagene, teratogene und karzinogene Wirkung ist praktisch ausgeschlossen. Nicht nur diese Substanzen allein, sondern durch Umwelteinflüsse entstandene Umwandlungsprodukte können gesundheitsgefährdend sein (z.B. «chemosynthetische» Schmutzstoffe). Die exponentielle Zunahme schwer abbaufähiger Chemikalien im lokalen, regionalen und globalen Bereich lässt Gesundheitsschädigungen bei Mensch und Tier erwarten.

Ein grosses Fragezeichen bilden insbesondere die Simultanwirkungen und Interaktionen von Umweltchemikalien, wie sie bei Arzneimitteln beobachtet werden. In diesem Zusammenhang muss auch erwähnt werden, dass viele Substanzen überhaupt noch nicht auf ihre Giftigkeit hin geprüft wurden und – wenn dies der Fall ist – die im Experiment ermittelte Toxizität nicht verbindlich ist im Hinblick auf die Toxizität für den Menschen. Wenn Karte erwähnt, dass von mehreren hundert Substanzen, die in Tests cytotoxisch sind, eine Wirksamkeit am Menschen für weniger als 30 eindeutig nachgewiesen ist, darf man annehmen, dass auch das Umgekehrte der Fall sein kann; d.h. dass es Substanzen gibt, die im Experiment keine toxische Wirkung zeigen, aber dennoch für den Menschen giftig sind. Die toxische, bzw. teratogene Wirkung des Thalidomids wurde erst bei der Anwendung am Menschen erkannt!

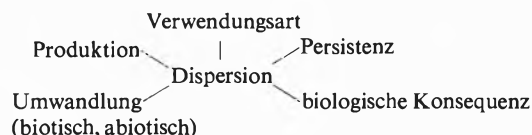
3. Als grösste Gefahr sind Substanzen mit karzinogener und mutagener Wirkung zu betrachten. Sie können selbst bei geringer Konzentration durch langdauernde Einwirkung zu irreversiblen Gesundheitsschäden führen. In Luft, Wasser und Boden konnten bisher 15 sicher und rund 600 wahrscheinlich krebserzeugende Substanzen nachgewiesen werden.

1. Beispiel Trinkwasser: Hauptproblem stellen die volatilen organischen Verbindungen dar (über 70 wurden bisher identifiziert; die Hälfte davon sind halogenierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe). In den biologischen Kläranlagen werden diese Stoffe nicht abgebaut. Zu nennen wäre auch die zunehmende Belastung der Gewässer mit Schwermetallen.

2. Beispiel Lebensmittel: Zu berechtigter Besorgnis haben die persistenten chlorierten Kohlenwasserstoffe vom Typ DDT und Dieldrin Anlass gegeben. In der Nahrungsmittelkette kam es zu vieltausendfachen Anreicherungen mit existenzbedrohenden Folgen, z.B. bei Wasserraubvögeln. Der stark zurückgehende Verbrauch von DDT und der abiotische als Photomineralisation zu bezeichnende Abbau führen zu einer starken Verminderung der Erdoberflächenkontamination mit diesem Insektizid. Ähnliche Substanzen, die anderen Verwendungszwecken dienen, sind jedoch noch weitverbreitet und könnten

zu noch ungeahnten Schädigungen führen. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang Isolationsmaterialien, Weichmacher und Flammenschutzmittel, die weite Verbreitung finden (Polychlorbiphenyl, Hexabrombiphenyl usw.) und sich über die Lebensmittelkette auch beim Menschen zu akkumulieren beginnen. Ferner zeichnet sich eine beängstigende Zunahme von Lebensmittelkontaminationen durch Schwermetalle ab: Quecksilber, Kadmium, Blei, Chrom und auch Zink werden in Lebensmitteln oft in toxischen Konzentrationen vorgefunden.

4. Eine Verminderung der durch Umweltgifte bedingten Risiken lässt sich in erster Linie durch Verhinderung der Kontamination von Luft, Wasser und Boden erreichen. Biotoxische Substanzen müssen an der Quelle zurückgehalten werden. Die ökotoxikologische Situation ist für jede Substanz verschieden. Korte hat sie in einem Schema folgendermassen dargestellt:



Beim Ersatz der chlorierten aromatischen Insektizide durch Phosphorsäureester wurden Substanzen mit geringer akuter Toxizität durch solche mit hoher Toxizität aber geringer Persistenz ersetzt. Neben der Verminderung der Kontamination ist auch der Dekontamination (z.B. durch Reinigung der Lebensmittel, Trinkwasseraufbereitung, Abwasserklärung) Beachtung zu schenken.

5. Auf freiwilliger Basis ist kaum ein umfassender Schutz des Menschen und der Umwelt vor biotoxischen Substanzen zu erzielen. Die Wirtschaftlichkeit steht oft im Widerspruch zum Umweltschutz. Durch gesetzliche Vorschriften muss der Schutz des Menschen und der Umwelt garantiert werden (Lebensmittel-, Gewässerschutz-, Umweltschutz- und Giftgesetz).
6. Die Lebensmittelproduktion braucht durch Umweltschutzmassnahmen und gesetzliche Einschränkung der Verwendung biotoxischer Substanzen in keiner Weise behindert zu werden. Es gibt auf jeder Produktionsstufe umweltfreundliche Alternativen.

Viele Lösungen zeichnen sich ab, aber noch viele Probleme sind ungelöst und viele neue Fragen tauchen auf, z.B.:

1. Wie können biotoxische Substanzen frühzeitig erkannt und eliminiert werden?
2. Lassen sich globale Verunreinigungen rückgängig machen (z.B. Fluorchlorkohlenwasserstoffe) und lassen sich weitere globale Verunreinigungen vermeiden?
3. Wie gedenkt man das Problem der flüchtigen organischen Substanzen im Wasser in den Griff zu bekommen?
4. Inwiefern ist in der Lebensmittelproduktion eine Rückkehr zum «Biozyklus» unter Vermeidung biotoxischer und umweltbelastender Substanzen möglich?
5. Wird den Industriechemikalien in Zukunft die gleiche Aufmerksamkeit wie den Haushalt-, Agrar- und Lebensmittelchemikalien geschenkt werden?

La chimie et la politique universitaire suisse*



F. Jeanneret, Conseiller d'Etat, Neuchâtel**

Mon exposé comprendra l'introduction; ensuite j'examinerai brièvement quelques points de l'histoire de la politique universitaire suisse pour que nous nous comprenions; puis certains problèmes essentiels de celle-ci; et enfin la chimie et la politique universitaire suisse. Pour terminer, je tirerai quelques conclusions de mon exposé.

1. Introduction

Dans mon introduction j'aimerais à titre essentiel dire pourquoi je m'exprime ici. Je le fais bien sûr en tant qu'homme politique, mais je le fais plus encore comme magistrat, membre d'un exécutif cantonal, chef d'un département de l'instruction publique, au surplus d'un canton universitaire avec une petite université, et sur le plan national président de la Conférence universitaire suisse. Je le fais, je l'ai dit, comme membre d'un canton qui dispose d'un institut de chimie dans son université, modeste mais efficace, d'un canton essentiellement industriel et qui – Dieu sait quels sont les problèmes économiques à l'heure actuelle! – connaît donc les liens entre l'économie et l'université, d'un canton qui est heureux d'une formule de décentralisation de la chimie suisse vers une petite université. Pourquoi ce titre «la chimie et la politique universitaire suisse»? On dit que la chimie est florissante, mais il faut reconnaître qu'elle est mal connue de l'opinion publique et même des élites. Pour les mathématiques, par exemple, pour la physique, pour la biologie les savants sont surtout à l'université; pour la chimie ils sont peut-être dans l'industrie. Et la troisième trame, celle sur laquelle j'insiste beaucoup: il semble y avoir trop de médecins et pas assez de chimistes. Et pourtant la chimie ne donne aucun souci à la Conférence universitaire suisse, alors que c'est une lapalissade de dire

que la médecine lui en donne tous les jours énormément! Le but, ce serait donc de sensibiliser à une meilleure relation entre la politique universitaire suisse et la chimie, faire connaître aux milieux de la chimie la situation et les problèmes de la politique universitaire suisse, et intégrer mieux les problèmes de la chimie dans la politique universitaire suisse; bref, essayer, tenter d'organiser mieux la rencontre.

2. L'histoire de la politique universitaire suisse

Quelques points, après cette introduction, d'histoire de la politique universitaire suisse pour que ce que j'ai à vous dire vous soit compréhensible. La législation d'abord, en précisant d'entrée de cause – mon collègue président du Conseil suisse de la science Monsieur le professeur Aebi étant là et s'étant exprimé hier, le président du Fonds national de la recherche scientifique étant aussi présent – que je ne parlerai pas de la recherche, qui n'est pas notre domaine. Notre domaine, c'est la LAU, la *loi sur l'aide aux universités*. Il y a eu avant 1969 d'importants travaux. Ils ont d'ailleurs porté un nom: c'est le rapport Labhardt, du nom du professeur qui a présidé la commission qui est à l'origine de la loi. En 1969, la loi est entrée en vigueur pour six ans, donc fin 1974. Il y a eu en cours de route, en 1971, une petite révision partielle, et à fin 1974 il aurait dû y avoir une loi définitive. Cela n'a pas abouti pour des quantités de raisons, mais dont je crois que l'essentiel c'est que l'on s'est trompé dans la procédure. On a voulu mettre des dizaines de personnes autour de la table pour essayer de faire un projet de loi alors qu'il faut avoir d'abord une idée claire et un objectif politique, et ensuite seulement travailler à la révision. En 1974 les travaux ont repris, les Chambres ont en ce moment-là prolongé de 2 ou 3 ans. Nous sommes dans ce régime qui doit se terminer au plus tard à fin 1977 à moins que – ce que je ne souhaite d'ailleurs pas – il n'y ait une nouvelle prolongation. A cette nouvelle loi, j'y viendrai toute à l'heure.

Les organes. Deux organes essentiels:

- le Conseil suisse de la science, dont le président s'est donc exprimé hier ici,
- la Conférence universitaire suisse.

Les autres organes je vais vous les énumérer (et peut-être les chimistes qui d'un côté peuvent penser que les systèmes de vie sont simples, eux qui ont beaucoup de matières sur leur table, se rendront compte de l'autre côté qu'en Suisse on est obligé d'avoir beaucoup d'organes). Je crois qu'il est vain de le critiquer, cela fait partie de notre système. Voici donc les autres organes:

- le département fédéral de l'Intérieur,
- son organe d'exécution, l'Office suisse de la science et de la recherche,

* Le texte est une transcription de la conférence au magnétophone

** François Jeanneret, Conseiller d'Etat, Président de la Conférence Universitaire Suisse, 2001 Château de Neuchâtel

- au niveau cantonal, les départements cantonaux de l'Instruction publique,
- les services de l'enseignement universitaire,
- la Conférence des chefs de départements de l'Instruction publique suisse – très importante à cause des cantons non-universitaires – dont le président est mon collègue Monsieur Alfred Gilgen de Zurich,
- la Conférence des recteurs,
- la Commission fédérale de maturité et bien sûr dans cette maison,
- le Conseil des Ecoles polytechniques fédérales.

Deux mots pour ce qui nous concerne: la Conférence universitaire suisse. Elle est un organe politique de ren-contre entre tous les intéressés, à savoir

- les cantons universitaires,
 - la Confédération,
 - les cantons non-universitaires,
 - les milieux de la science,
 - les milieux de l'économie,
 - les milieux estudiantins
- et j'en passe.

Quels ont été finalement *les motifs principaux de l'intervention de la Confédération* dès 1960? Pour moi il y en a un d'essentiel que je prendrai tout à l'heure mais qui ne s'est dégagé qu'au cours des années.

Vous me permettrez de parler d'abord de ceux qui avec le temps me paraissent moins importants. Bien sûr, mettons-nous dans le climat de 1966/67/68. Cela signifiait beaucoup de chose dans tous les domaines et notamment, en matière universitaire, la démographie à l'époque. Cela a bien changé, vous le savez. Regardons où sont maintenant nos maternités. La démocratisation des études: à ce moment-là, bien sûr, un problème réel dans certains endroits, un problème économique réglé pour l'essentiel, mais il y a aussi la démocratisation des études un peu comme slogan qui ne recouvre plus grand'chose. Les problèmes financiers: 8 cantons universitaires supportant, avec la Confédération, l'essentiel de la charge; le problème devait être revu. La politique de la science, une certaine conception nationale de la science, d'ailleurs le point le plus délicat, bien sûr peut-être une raison aussi pour l'intervention de la Confédération. Je mentionne également les relations avec l'étranger, les étrangers dans nos universités qui causent des problèmes sur le plan national.

Surtout, n'oublions pas la réalité politique de notre pays, n'oublions pas qu'il est constitué de centaines de communes et de 25 cantons. Et alors qu'est-ce que c'est que la politique universitaire suisse? Et bien, c'est 8 cantons universitaires et 17 cantons non-universitaires! Ce qui me paraît encore plus décisif c'est le fait que la Conférence universitaire suisse est la seule commission fédérale – ce n'est d'ailleurs pas pour cela que je m'exprime en français ici, vous devrez bien m'en excuser – où l'on parle autant français que l'allemand. Et pourquoi? parce que la Suisse romande est

quadrillée d'universités tandis qu'en Suisse alémanique nous avons (je laisse St.Gall qui est une université spécialisée) 3 grands pôles et 15 à 16 cantons non-universitaires. Je laisse de côté le problème bilingue. En effet, en Suisse romande, même le canton du Valais est associé à la politique universitaire générale.

Je peux vous dire comme président romand que, dans les travaux de la Conférence universitaire suisse, les 90% de nos activités sont des soucis et des problèmes en Suisse alémanique, notamment entre les trois grands cantons, entre eux ou vis-à-vis des 15 cantons non-universitaires. C'est là un des problèmes essentiels de notre réalité nationale.

Le climat, je pense que l'on peut le caractériser, comme en beaucoup de choses, par les termes «de l'euphorie au réalisme». Il est clair que la politique universitaire, comme dans d'autres domaines, a passé – indépendamment je dirais même de la récession, de la crise actuelle – de l'euphorie au réalisme. En effet, dans les années 1966, 68 et encore peut-être vers 1971 on a imaginé de grands concepts, de grandes théories dont je ne veux pas discuter ici. Une partie d'entre elles est extrêmement valable et intéressante, mais incontestablement nous voyons que maintenant nous sommes dans la réalité, dans le concret et que nous avons passé de conceptions abstraites à des préoccupations de tous les jours.

D'où mon point suivant:

3. Les problèmes de la politique universitaire suisse

Tout d'abord une nouvelle loi, et je ne me prononcerai encore pas sur la loi de la recherche qui n'est pas ma responsabilité essentielle maintenant. Nous sommes actuellement donc dans l'époque de la consultation.

La nouvelle loi. Je crois qu'on peut dire qu'elle est un progrès incontestable par sa clarté, par ses objectifs précis, par ce qu'elle veut apporter dans le réalisme politique suisse. Il m'apparaît qu'elle met mieux en relation les rapports entre Confédération et cantons, entre Etat et universités, entre universités et écoles polytechniques fédérales.

Par contre, il est certain aussi que, dans cette période de consultation, il est indispensable que tous ceux qui ont des remarques à faire le fassent parce que, une fois la consultation terminée, il faudra tenir compte de ces remarques pour, cette fois, tout faire pour ramener au port un bateau qui ne chavire pas. Il me paraît indispensable que nous ayons dès le premier janvier 1977 une situation claire et une nouvelle loi qui soit à cet égard en ordre. Mais il faut admettre que des modifications devront intervenir dans le niveau de la planification, dans ce qui est prévu sous l'autorité de la Conférence gouvernementale, dans la part financière de la Confédération. Il y aura à revoir les textes, à les clarifier, à les mettre peut-être aussi dans une meilleure langue; bref, il y a encore un certain travail ici. Ce travail accompli, je crois que nous pourrions dire que

nous aurions cette fois une loi qui devrait, en tout cas pour quelques années, nous rendre service.

Deuxième grand souci, j'y ai fait allusion tout à l'heure: les *cantons non-universitaires*. Le moment est venu (et la Conférence des chefs de départements de l'Instruction publique suisse va l'examiner dans ces prochains mois) que les cantons non-universitaires se rendent compte qu'il n'est pas suffisant de constater qu'en 1848 la Confédération a été faite pour que la Confédération parle en leur nom. Ils devront d'une manière ou d'une autre, même peut-être modestement, intervenir sur le plan financier, en tout cas dans le domaine très limité des préoccupations graves que nous avons actuellement dans la médecine. Et alors en même temps que cela – ce serait la réponse à un geste que les cantons universitaires sont en train de faire – les Conseils d'Etat de ces 8 cantons s'efforcent par de très laborieuses discussions d'arriver à ce que l'on appelle un «accord de non-discrimination», de faire absolument en sorte qu'en Suisse le Thurgovien, le Lucernois, l'Appenzellois ou le Grison puisse continuer d'aller à Genève, à Berne, à Zurich, à Fribourg, à Neuchâtel, et j'en passe. Cela est absolument indispensable sur le plan de notre politique nationale. Mais nous ne pourrions le faire que si un consensus général se dégage.

Par là, j'en viens au point suivant de nos problèmes: le *numerus clausus*. En dehors de la médecine, pour l'instant, nous ne voyons pas de graves dangers, même si peut-être dans tel ou tel endroit ou dans telle ou telle discipline, par une politique de dissuasion, l'on a montré qu'il y avait dans certains secteurs peut-être trop d'étudiants face aux besoins. C'est un problème d'information et d'orientation, c'est aussi un problème d'inscriptions préalables, c'est-à-dire d'une planification beaucoup plus avancée pour les gymnasiens. C'est aussi un problème de débouchés. Mais ce que j'aimerais dire ici devant des milieux économiques, c'est que nous avons pris, comme Conférence universitaire suisse, position d'une manière très nette: Il n'est pas question d'introduire en Suisse un *numerus clausus* pour des raisons de besoins professionnels. Si nous introduisons, au pire, un *numerus clausus en médecine*, ce serait pour des raisons de *capacité* de nos universités et non pas de besoins professionnels. Vous me permettrez de dire à ceux qui pourront être étonnés de cette position que celui qui leur parle est partisan d'un certain libéralisme économique. Alors soyons logique jusqu'au bout: Si nous voulons peut-être qu'il y ait un peu moins de médecins à la Bahnhofstrasse et en peu plus dans les petits villages valaisans, ce sont les lois du marché qui, peut-être, régleront cette question!

Donc pas de *numerus clausus* pour des raisons de besoins professionnels, mais éventuels pour des raisons de capacité. Nous sommes maintenant devant l'obstacle, et d'ici cet été une décision devra être prise. Mais là aussi le problème est essentiellement alémanique, essentiellement dans la partie orientale de la Suisse, puisque actuellement plus de cent étudiants sont trans-

férés déjà en Suisse romande pour le début de leurs études avec tous les problèmes que cela comporte pour nous. Je le dis parce que c'est une de nos préoccupations et parce qu'il y a un lien avec les problèmes de la chimie.

Voilà donc, Messieurs, quels sont maintenant les problèmes essentiels qui se posent pour nous: Une nouvelle loi et éviter dans toute la mesure possible un *numerus clausus*. S'il est introduit, trouver des règles meilleures pour qu'il ne crée pas de troubles de la part des cantons non-universitaires dans la politique universitaire suisse.

Je passe sur quantité d'autres préoccupations de détail. J'en viens à mon quatrième point:

4. La chimie et la politique universitaire suisse

Si vous me permettez, par une première image je dirai dans un langage très courant: pas de nouvelles – bonnes nouvelles. En effet, et j'en parlais encore avec le secrétaire général de ma Conférence, je lui demandais de bien «gratter» ses dossiers, d'aller au fond des choses; je lui ai demandé: Dites-moi, quelles sont les nombreuses relations que nous avons avec la chimie, les problèmes que cela nous pose. Je crois que cela se résume à ceci: Peu de liens, presque pas de liens, donc aucun souci, aucun problème, aucun lien négatif.

Mais encore, ce serait insuffisant, si vous le permettez; il s'agit maintenant de revoir l'image de marque de la chimie. Son prestige, sa place à l'intérieur de l'université et même dans le monde de la science, dans l'économie, dans le pays, chez les gens. Et alors je crois qu'il se pose quelques questions sur lesquelles il s'agit de revenir.

Tout d'abord j'aimerais en régler une que j'appellerai d'intendance mais qui me paraît importante: nous avons un bureau des constructions universitaires présidé, vous le savez, par un professeur de cette maison, Monsieur Camenzind, l'un des anciens directeurs de l'exposition nationale. On peut dire d'une manière générale que les instituts de chimie qui ont été construits en Suisse ces dernières années dans nos universités sont des instituts qui, au point de vue de la construction, au point de vue du bâtiment, ont été faits de manière en tout cas économique. Mais j'en reviens, après cette question d'intendance, à des questions de principe. Je crois que le problème central est de définir le lieu et la place de l'école de chimie dans l'université, l'école de chimie qui est, partiellement, c'est le mot que j'emploie maintenant, une «école professionnelle». Et je crois que c'est là la source du fait qu'à la fois peut-être la chimie ne pose pas les préoccupations d'autres sciences aux milieux politiques universitaires, mais en même temps ce fait est cause d'un certain silence ou même d'une certaine désaffection.

Je dis: *partiellement* une école professionnelle. C'est là l'éternelle question qui peut déjà commencer au niveau de l'enseignement secondaire supérieur, gymnase,

école de commerce ou ailleurs. L'éternel débat: école de culture ou école professionnelle. Autant je salue la chimie déjà école professionnelle – parce qu'elle prépare la jeunesse à ces liens avec la réalité – autant je dis à la chimie: attention de ne pas aller trop loin et de ne pas oublier que la chimie s'intègre dans une politique générale de facultés de sciences, dans une politique générale d'université, dans une certaine forme de polyvalence de sciences de base et finalement dans un certain humanisme universitaire. Deuxièmement la décentralisation, la connaissance du pays par une industrie.

Cela ne concerne pas seulement mon canton, cela concerne une deuxième petite université de Suisse; combien il est heureux de voir que l'on peut s'intéresser aussi à des instituts universitaires petits et modestes. Je crois que c'est un pas, et il est important. Mais une science comme la chimie et une industrie comme celle-ci ne doit pas oublier la réalité politique de ce pays que je viens de rappeler, et les problèmes de tous les jours d'une politique universitaire. Elle ne doit pas oublier que la Suisse n'est pas faite seulement de certains grands centres, de certaines grandes industries, de certaines grandes universités.

Les débouchés et la relève. Là nous arrivons évidemment, Messieurs, sur le point qui nous préoccupe le plus. Et alors nous avons cette constatation qu'en général les sciences naturelles, notamment en Suisse alémanique, manquent de place, mais en même temps il devrait y avoir un développement de celles-ci puisque, je l'ai dit, nous risquons un sérieux *numerus clausus* en médecine et donc un afflux en chimie. Or – et cela sont des éléments qui viennent de m'être fournis depuis un ou deux jours après que j'ai rédigé ces quelques notes – il apparaît (et je dis cela sous toute réserve) que, notamment dans la région zurichoise, l'on constate ensuite des résultats des baccalauréats une tendance à une entrée encore augmentée dans les sections classiques, dans le droit, dans la médecine, et non pas dans les sciences naturelles.

Il y a donc là un phénomène grave, un phénomène qui devrait être examiné de plus près, un phénomène à la fois compréhensible et incompréhensible. Il montre – ce sera mon point suivant quant aux *réactions de la jeunesse* – que de ce côté-là, le problème n'est donc pas encore réglé. Alors qu'il y a menace de *numerus clausus*, alors que la situation économique est ce qu'elle est, nous assistons dans cette région de la Suisse à une désaffection de sciences naturelles. C'est affirmer qu'il y a vraiment du côté de l'information et de la sensibilisation un très gros problème à examiner. Quant aux réactions de la jeunesse, je crois qu'il y a trois choses à mentionner: le goût, l'écologie, l'industrie.

Le goût. On sait que les jeunes ont parfois des enthousiasmes pour certaines sciences pour des raisons plus ou moins précises, parfois simplement parce qu'une volée entière s'intéresse à tel ou tel domaine – je n'ai

pas besoin de citer le cas de la biologie. Mais les jeunes peuvent aussi être motivés par ce qu'ils voient au niveau de l'enseignement gymnasial. Alors, Messieurs les chimistes, vous me permettrez de vous dire: je suis un juriste et un littéraire, et il ne me reste absolument rien de ma formation de chimie au gymnase, absolument rien. Et je le regrette infiniment. J'en prends sur moi le 99 % de responsabilité, vous permettrez de parler du 1 % qui reste! Je crois que les autorités politiques ne peuvent pas faire grand-chose sur ce point. Elles ratifient des programmes qui sont mis sur pied par des spécialistes. Ce que je veux tirer comme leçon c'est que dans les deux sens nous commettons tous une erreur. Nous ne savons pas donner aux scientifiques une culture générale et économique. Dans un canton dont les industries sont plutôt tournées du côté de la mécanique et de la microtechnique, lorsque nous revoyons ces programmes, nous essayons de donner aux scientifiques une certaine culture générale et économique pour qu'un ingénieur, le plus brillant soit-il, ne soit pas perdu à 45 ans dans un conseil d'administration devant un auditoire parce qu'il ne sait pas s'exprimer, ne sait pas disséquer les idées générales, parce qu'il ne sait pas défendre un système.

Dans l'autre sens, ce que les littéraires, ce que les économistes, ce que les juristes demandent de la science physique, chimie, science naturelle, c'est qu'au niveau du gymnase on leur dégage quelques idées fondamentales, quelques principes qui leur seront précieux toute la vie et qu'on ne leur fasse pas faire que des expériences concrètes de chimie dont ils n'auront jamais l'usage; parce que de toute manière ils seront plus ou moins bons en gastronomie (!) ou bien ils ne sauront pas utiliser à l'avenir les instruments qu'on leur remettra. Il y a je crois, Messieurs, du côté de l'enseignement gymnasial, du côté de vos sociétés savantes, et du côté de vos enseignants un gros travail à faire. Mais encore une fois: les autorités politiques ne feront que ratifier les programmes qui leur sont soumis.

L'écologie. Quant à l'écologie, je crois qu'il faut trouver l'équilibre. Notre jeunesse, bien sûr, y est sensibilisée. Il faut faire un certain pas avec elle, mais disons les choses très nettement: il y a des limites. A un moment donné il faut faire comprendre comme dans d'autres domaines très chauds qu'un équilibre doit être trouvé, qu'il y a une écologie souhaitable et indispensable, mais que ce n'est pas forcément salir les mains et salir la nature que de faire de la chimie.

L'industrie. On constate que l'on admettra encore peut-être chez certains jeunes la chimie comme science ou la chimie à l'université, mais on ne voudra plus l'admettre dans l'industrie. Or, l'on sait que la chimie puise ses cadres dans nos instituts universitaires; donc le dialogue est indispensable.

C'est sur quoi j'aimerais insister. Ce dialogue indispensable entre industrie et chimie, il *existe* mais il n'a pas *passé* et n'est peut-être pas compris par tout le monde. Le jeune étudiant qui sait que son directeur

d'institut, que ses professeurs collaborent avec l'industrie, n'a pas compris la motivation et les raisons de cela. Or cela me paraît excellent que de jeunes intellectuels soient obligés de dialoguer avec l'industrie; cela me paraît la meilleure des choses, surtout à notre époque. Je crois que ce handicap peut être vaincu par des explications constructives. Je pense aussi, et c'est un revers positif de la situation économique, que celle-ci peut modifier dans une certaine mesure l'état d'esprit à condition, bien sûr, qu'on soit assez sensibilisé. Il semble qu'on ne l'est encore pas assez, au vu de ces résultats qui apparaissent sortir ces jours.

5. Conclusions

La première, c'est qu'il faudra évidemment faire un effort pour que tous les esprits évoluent. Je l'ai dit, la chimie doit connaître encore mieux la réalité politique

du pays et la réalité politique universitaire. La chimie ne doit jamais oublier sa place dans la faculté des sciences et dans l'université, son humanisme; la chimie ne doit pas oublier l'enseignement gymnasial et lui redonner la place nécessaire. Mais en même temps, qu'elle ait le courage de rappeler tout ce qu'elle a de positif, d'abord une vieille tradition suisse de la chimie dans nos universités, non *pas contre* d'autres options universitaires *mais à côté* d'autres options. Enfin, Messieurs, que peut-être à la Conférence universitaire suisse, on parle plus de chimie que jusqu'à maintenant, mais sans que cela nous donne des soucis, mais de manière positive. Je crois en terminant que la chimie pourrait être un modèle pour notre jeunesse universitaire suisse pour qu'elle puisse entrer dans le circuit économique ce dont le pays a besoin, sans pour autant perdre ce à quoi elle tient tellement: son indépendance intellectuelle et personnelle.

Chemie und die schweizerische Wirtschaft



L. v. Planta, Basel *

Man kann sich mit gutem Recht die Frage stellen, ob es am Platze ist, im Rahmen einer wissenschaftlich orientierten Tagung über die prosaischen und wirklichkeitsnahen Probleme der Wirtschaft zu reden. Wir alle wissen, dass im Verlauf der letzten Generationen die chemische Wissenschaft in sehr entscheidender Weise auf unser ganzes Leben eingewirkt und wesentliche Beiträge an die Gestaltung unserer Umwelt geleistet hat. Unsere Menschheit wird auch in Zukunft von neuen Erkenntnissen der Chemie abhängig sein, wenn sie in dem ihr gesetzten Rahmen überleben und eine Verbesserung der Lebensqualität erreichen will. Wenn jedoch die Chemie als Wissenschaft diesen Beitrag erbringen soll, kann sie nicht im luftleeren Raum bleiben; sie braucht einen Mittler, der die wissenschaftlichen Erkenntnisse auswertet und den Menschen als Verbraucher direkt oder indirekt zur Verfügung stellt. Diese Mittlerrolle steht der Wirtschaft zu. Unter den

verschiedenen wirtschaftlichen Elementen, die im Zusammenspiel diese Aufgabe erfüllen müssen, fällt der chemischen Industrie die Aufgabe zu, durch ihre Forschung die von der Wissenschaft gefundenen Erkenntnisse in konsumfähige Form zu bringen und diese auf den Märkten zu verteilen. Im Hinblick auf die Zielsetzung der chemischen Wissenschaft besteht daher eine starke gegenseitige Abhängigkeit zwischen ihr und der Industrie. Ohne Industrie können die von der Wissenschaft gefundenen Erkenntnisse in der Praxis nicht nutzbar gemacht und damit nicht in den Dienst der Menschen gestellt werden. Aber auch die Industrie wäre ohne Wissenschaft dazu verurteilt, an Ort zu treten.

Wenn somit die an dieser Tagung zur Sprache kommenden Probleme auch vorwiegend wissenschaftlicher Natur sind, lohnt es sich doch, einen Blick auf die Entwicklung, die gegenwärtige Bedeutung und die Zukunftsaussichten der chemischen Industrie zu werfen. Obschon innerhalb der chemischen Industrie weltweite enge Verflechtungen bestehen, muss ich mich aus Zeitgründen in meinen Ausführungen auf unsere schweizerische Industrie beschränken.

Ich bin mir klar, dass uns vor allem die Zukunft interessiert, doch wissen wir, dass die Gegenwart das Ergebnis der Vergangenheit und zugleich den Beginn der Zukunft bildet. Um das Heutige besser zu verstehen und Anhaltspunkte für das Kommende zu gewinnen, lohnt es sich, einen Blick auf das Vergangene zu werfen.

Betrachtet man die Wirtschaftsgeschichte, und versucht man, die Ursachen für spezifische Entwicklungen zu analysieren, so kann man feststellen, dass solche immer von äusseren Faktoren beeinflusst worden sind. Meist sind es besonders günstige Umstände, die eine

* Dr. L. v. Planta, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

industrielle Entwicklung auslösen, tragen und fördern, wie z. B. eigene Rohstoffe, eigene Energiequellen, günstige Verkehrslage, breiter und hoher Bildungsstand und grosse eigene Absatzmärkte.

Blickt man auf die schweizerische Wirtschaftsgeschichte, so sticht von diesen Faktoren eigentlich kein einziger hervor. Unsere Wirtschaftsentwicklung wurde recht eigentlich ausgelöst und getragen durch die relative Ungunst der Voraussetzungen, die durch anhaltenden Einsatz von Kräften, Phantasie und Mitteln wettgemacht werden mussten. Gerade das Fehlen günstiger Umweltfaktoren und der Mangel an staatlicher Unterstützung hat die Menschen gezwungen, durch zusätzliche Leistungen das Überleben des Landes sicherzustellen. Der durch diese negativen Voraussetzungen verursachte Zwang hat die Schweiz zu einem der höchst-industrialisierten Länder werden lassen. Entscheidend beigetragen hat aber auch die in vielen Teilen der Schweiz herrschende Atmosphäre der Liberalität und der Toleranz. Dieses geistige Klima hat immer wieder hochstehende Persönlichkeiten der Wissenschaft und der Wirtschaft veranlasst, ihr Tätigkeitsfeld nach unserem Lande zu verlagern, um damit diesem ihr Wissen und Können zur Verfügung zu stellen.

Träger unserer wirtschaftlichen Entwicklung in der Vergangenheit waren somit Menschen, die in der Überzeugung gelebt haben, dass die Freizügigkeit der Menschen, der Gedanken und der Güter auf lange Sicht gesehen die beste Gewähr für wirtschaftliches und industrielles Gedeihen zu bieten vermag. Diese Überzeugung erneut auszusprechen dürfte auch heute am Platze sein, da vielerorts die Meinung herrscht, eine gesunde wirtschaftliche und industrielle Entwicklung sei ohne langjährige Planung durch den Staat und den damit verbundenen Eingriffen und Lenkungsmaßnahmen nicht mehr denkbar.

Wenn ich im folgenden kurz über die Geschichte unserer chemischen Industrie reden werde, so möchte ich vorweg eines mit aller Deutlichkeit herausstellen, nämlich die hervorragende Bedeutung der Forschung, getragen von der Industrie, aber namentlich auch von unseren schweizerischen Hochschulen. Es gibt wenige Länder, in denen die Hochschulen so dicht gesät sind wie in der Schweiz, und vermutlich keines, in dem sich ohne Satzungen und Reglemente seit einem guten Jahrhundert eine dermassen intensive Zusammenarbeit zwischen Hochschulen und Industrie herausgebildet hätte. Es war eine Zusammenarbeit des gegenseitigen Gebens und Nehmens, nach aussen nicht spektakulär in Erscheinung tretend, aber nach innen anhaltend und intensiv, und so wie sich diese bewährt hat und heute immer wieder unter Beweis stellt, so wird sie auch unsere Zukunft zweifellos weitgehend bestimmen. Dies allerdings nur unter der Voraussetzung, dass es gelingt, das für die Forschung geeignete Klima aufrechtzuerhalten, nämlich ein Klima der Freiheit, denn nur in einem solchen können Inspiration und Intuition gedeihen.

In unserem Lande kam die bewusste chemische Erzeugung in handwerklicher und kleingewerblicher Form im Laufe des 18. Jahrhunderts auf, und die damaligen Hersteller waren fast ausschliesslich Unterlieferanten der viel älteren, damals schon exportorientierten Textilindustrie; und doch ist unsere chemische Industrie in ihren wichtigsten Branchen nicht einfach das Ergebnis eines kontinuierlichen Wachstums, das von der gewerblichen Grössenordnung ausgehend schliesslich zu industriellen Proportionen geführt hätte. Im Gegensatz zu anderen Industriezweigen wurden in der Chemie die verschiedenen Zwischenstadien übersprungen, und zwar war diese beinahe explosionsartig zu nennende Entwicklung eine Folge der organischen Synthese, die sich mit erstaunlicher Schnelligkeit in die Breite und in die Tiefe entwickelt hat.

Im Jahre 1856 entdeckte der englische Chemiker William Henry Perkin den ersten künstlichen Farbstoff, das Mauvein, den er im Suchen nach einem synthetischen Chinin hergestellt hat. Diese Entdeckung provozierte eine Kettenreaktion, die auf alle industrialisierten Länder Europas übergriff, und schon drei Jahre später wurde dasselbe Erzeugnis auch in der Schweiz, und zwar in einer Seidenfärberei in Basel, hergestellt. Allerdings muss erwähnt werden, dass in diesem Zeitpunkt die Schweiz noch keinen Patentschutz kannte. Perkins Entdeckung und ihre anschliessende intensive Entwicklung sollte indessen nicht nur den Ausgangspunkt unserer Farbstoffindustrie bilden, die während rund hundert Jahren der wichtigste Zweig der Chemie-Produktion war. Sie umschloss darüber hinaus das unendlich weite Feld der organischen Synthesen, das auch heute noch keineswegs als erschöpft betrachtet werden darf. Diese organische Synthese hat die auf Urzeiten zurückgehende Herstellung von Heilmitteln, die auf mineralischen, pflanzlichen und tierischen Ausgangsprodukten fusste, entscheidend beeinflusst und bereichert. Der Übergang zur eigentlichen pharmazeutischen Industrie erfolgte kurz vor der Jahrhundertwende. Es waren daran beteiligt altangestammte Apotheken, manche Farbstofffabriken, aber auch junge Unternehmungen, die sich bewusst der Erforschung, Erprobung und Herstellung von Heilmitteln zuwendeten.

Etwa zur selben Zeit, und auf den gleichen wissenschaftlichen Grundlagen fussend, entfaltete sich die Industrie der Riech- und Aromastoffe und rund drei Jahrzehnte später jene der Kunststoffe und der Schädlingsbekämpfungsmittel.

Wenn damit das Gebiet der vorwiegend organischen Chemie etwas eingehender skizziert wurde, so bedeutet das gegenüber den vielen anderen Bereichen keine Wertung, denn die schweizerische chemische Industrie bildet – so verschiedenartig ihre einzelnen Elemente auch sein mögen – ein organisch gewachsenes Ganzes, aus dem keine Teile ohne Schaden herausgebrochen werden könnten. Wie hätte unsere Industrie der Endprodukte zwei Weltkriege überstehen können, ohne

den entscheidenden Beitrag jener Sparten, die Vor- und Zwischenprodukte liefern? Wie hätte im Zweiten Weltkrieg der Wahlen-Plan durchgeführt werden können, ohne den entscheidenden Beitrag, den unsere Hersteller von Düngemitteln und Agrochemikalien daran leisteten? Wie hätten unsere Alpenstrassen, Bahnen und in neuerer Zeit die grossen Kraftwerksbauten erstellt werden können, ohne unsere Sprengstoffindustrie? Vergessen wir auch jene Sparten nicht, die als zugewandte Orte der schweizerischen Chemie bezeichnet zu werden pflegen, zum Beispiel die Aluminiumindustrie, die zwar ein Metall herstellt, dies aber auf elektrochemischem Weg, und die seit rund einem Jahrhundert nicht nur technisch, sondern auch forschungsmässig Beiträge von weltweiter Bedeutung an die Entwicklung ihres Sektors geleistet hat. Wir wollen auch die Industrie der Farben und Lacke, der Seifen und Waschmittel, denen wir im täglichen Leben auf Schritt und Tritt begegnen, nicht übersehen. Sie sind wohl herkommensmässig älter als die modernen Branchen, sie haben es aber verstanden, mit den Erkenntnissen von Forschung und Technik Schritt zu halten; und schliesslich wollen wir auch die Diätika erwähnen, ein Gebiet, auf dem sich die schweizerische Industrie ebenfalls seit einem Jahrhundert Weltruf errungen hat.

Werfen wir nun einen Blick auf den gegenwärtigen Stand der chemischen Industrie und insbesondere deren Bedeutung im Rahmen der gesamten schweizerischen Wirtschaft.

Im Jahre 1974 beschäftigte die chemische Industrie in der Schweiz in knapp 400 Betrieben rund 66000 Personen. Gemessen an den gesamten industriellen Aktivitäten unseres Landes ist der Anteil der chemischen Branche, weder von der Zahl der Betriebe, noch jener der Arbeitnehmer her gesehen, besonders beeindruckend. Er beträgt 4% der dem Fabrikgesetz unterstellten Betriebe und 8,2% des schweizerischen Industriepersonals. Interessant ist festzustellen, dass $\frac{3}{4}$ der Betriebe Kleinbetriebe sind, die weniger als 100 Personen beschäftigen. Weniger als $\frac{1}{5}$ aller Betriebe haben zwischen 100 und 500 Arbeitnehmer, und nur ein gutes Dutzend Firmen weisen mehr als 500 Beschäftigte aus.

Unter ihnen ragen drei Firmen mit mehr als 5000 Mitarbeitern heraus. Diese Zahlen zeigen, dass auch in der chemischen Industrie Klein- und Mittelbetriebe ihre Existenzfähigkeit haben, sofern es ihnen gelingt, mit ihren Produkten qualitativ an der Spitze zu bleiben. Die Zahlen zeigen aber auch, dass Innovation nicht an die Grösse eines Unternehmens gebunden ist.

Wenn von der Zahl der Betriebe und Mitarbeiter her betrachtet die chemische Industrie nicht an der Spitze der Wirtschaftsbranchen unseres Landes steht, so verfügt sie doch, gemessen an der Wertschöpfung, dank ihrer hohen Arbeitsproduktivität, in der Schweiz über einen überproportionalen Anteil. Ihr Beitrag an den Nettoproduktionswert der gesamten schweizerischen Industrie dürfte bei 15% liegen.

Gezwungen durch die eingangs erwähnten äusseren Umstände hat sich die chemische Industrie zu einer ausgesprochenen Veredlungs- und Spezialitätenindustrie entwickelt. Sie beschränkte sich vom Beginn ihrer Tätigkeit an auf die Herstellung von hochverarbeiteten Qualitätserzeugnissen, d.h. von Produkten, denen auf Grund ihrer Erfindungshöhe, Neuartigkeit und Qualität ein hoher Veredelungswert zukommt. Die dazu erforderlichen Rohstoffe und Zwischenprodukte wurden zum weit überwiegenden Teil aus dem Ausland bezogen, weil ihre Herstellung in der Schweiz nicht wirtschaftlich gewesen wäre. Gross- und Massenproduktionen mussten daher ersetzt werden durch Produkte, bei denen der vom Mensch herrührende Innovationswert massgeblich war, denn wirklich konkurrenzfähig waren wir in der Vergangenheit und sind es auch heute noch nur auf der Ebene der menschlichen Werte.

Ein Blick auf die heutige Produktionsgamme beweist, dass die schweizerische chemische Industrie dieser Konzentration auf die Herstellung von Spezialitäten treugeblieben ist. Den grössten Anteil an der Chemieproduktion haben die pharmazeutischen Produkte mit rund 45%. Auf die Farbstoffe entfällt ein Anteil von 15 bis 20%. Als dritt wichtigste Sparte haben sich die Schädlingsbekämpfungsmittel etabliert. Es folgen die Hilfsmittel für die Papier-, Textil- und Lederindustrie, die Kunststoffe, die Riech- und Aromastoffe, Seifen und Waschmittel sowie Farben und Lacke mit je maximal 5%. Der wertmässige Anteil der in der Schweiz hergestellten Grundstoffe und Zwischenprodukte dürfte sich bloss zwischen 5 und 10% der Gesamtproduktion bewegen.

Die Struktur der schweizerischen chemischen Industrie als Spezialitätenindustrie lässt sich auch aus den Angaben aus der Handelsstatistik ersehen:

Im Jahre 1974 hat die Schweiz insgesamt 2,3 Mio Tonnen chemische Erzeugnisse eingeführt, die grösstenteils als Ausgangsprodukte für die Weiterverarbeitung verwendet wurden. Demgegenüber beliefen sich die Chemieausfuhren auf lediglich 720000 Tonnen. Diesem mengenmässigen Handelsdefizit stand aber ein wertmässiger Ausfuhrüberschuss von rund 2,6 Mia Franken gegenüber. Der durchschnittliche Kilopreis der eingeführten Chemieprodukte, inklusive Fertigproduktion, betrug Fr. 2.37; der entsprechende Ausfuhrpreis lag jedoch mit Fr. 11.37 um ziemlich genau fünfmal höher.

Das Spezialitätengeschäft, das den Ruf der schweizerischen chemischen Industrie begründet hat, bedingt eine ständige Sortiments-Innovation. Dafür bedarf es laufend ausserordentlicher Anstrengungen auf dem Gebiet von Forschung und Entwicklung. Rund $\frac{1}{4}$ aller in der schweizerischen chemischen Industrie beschäftigten Personen sind in Forschung, Entwicklung oder Applikation tätig. Eine Studie aus dem Jahre 1970 hat ergeben, dass 12% des Gesamtpersonals Akademiker oder Absolventen höherer technischer Lehranstalten waren. Im Jahre 1974 hat unsere Industrie rund 2 Mia

Franken für Forschung und Entwicklung aufgewendet, was ungefähr $\frac{2}{3}$ des gesamten privaten Forschungsaufwandes der Schweiz ausmacht. Wie bereits mehrfach erwähnt, sind Forschung und Entwicklung als Garanten für die Originalität und Qualität unserer Produkte einer der Grundpfeiler unserer Konkurrenzfähigkeit und damit auch der Fähigkeit unseres Überlebens. Nur wenn es uns gelingt, mit an der Spitze des wissenschaftlichen und technischen Fortschrittes zu bleiben, werden sich unsere Produkte auf dem Markt behaupten können. Diese Erkenntnis mag lapidar klingen, sie zu wiederholen ist indessen nicht überflüssig, weil gerade heute die Angemessenheit des Forschungsaufwandes in der chemischen Industrie in Zweifel gezogen wird.

Ein intensiver Forschungseinsatz bedeutet für unsere Industrie somit eine wirtschaftliche Notwendigkeit. Dieser Forschungseinsatz wird aber laufend anspruchsvoller durch Ansprüche, die von der Umwelt an die Industrie gestellt werden. Erwähnt seien die Ansprüche seitens der Ökologie, aber auch diejenigen im Hinblick auf Sicherheit, Wirksamkeit und Neuheit der Produkte. Die chemische Industrie anerkennt diese Ansprüche, soweit sie in einem sachlich begründeten Rahmen bleiben, denn sie ist gewillt, mit ihren Produkten an einen echten Fortschritt beizutragen. Die Befriedigung dieser Ansprüche verlangt aber zusätzliche Anstrengungen und Kosten. Ein Beispiel aus dem Heilmittelsektor mag dies illustrieren: Für die Entwicklung eines neuen Medikamentes müssen heute im Durchschnitt zehntausend Wirkstoffe synthetisiert und geprüft werden. Von der Entdeckung einer Wirksubstanz bis zur Zulassung des neuen Medikamentes auf dem Markt verstreichen acht bis zehn Jahre, die zur Prüfung des Produktes unter allen Aspekten verwendet werden müssen. Der durchschnittliche Kostenaufwand für Forschung und Entwicklung eines neuen Heilmittels liegt im Durchschnitt zwischen 30 und 50 Mio Franken. Diese angegebenen Durchschnittswerte weisen alle steigende Tendenz auf. Mit diesem Aufwand übernimmt der Hersteller ein beträchtliches Risiko, denn er hat keinerlei Gewähr dafür, dass der Markt es ihm erlauben wird, mit dem Verkauf eines Produktes dessen Forschungs- und Entwicklungskosten zu decken. Ähnliche Verhältnisse liegen auch auf dem Gebiete der Agrochemikalien vor. Diese Ausgangslage erklärt auch das grosse Interesse der chemischen Industrie an einem effizienten Patentschutz. Die zunehmende Erosion des gewerblichen Rechtsschutzes gefährdet ohne Zweifel die Forschungsanstrengungen und damit auch den Fortschritt. Wenn man von Forschungskosten spricht, muss man sich auch Gedanken über die Rollenverteilung zwischen Staat und Privatwirtschaft auf dem Gebiete der Forschung machen. Die chemische Industrie hat in dieser Frage, basierend auf ihren weltweiten Erfahrungen, klare Vorstellungen. Während akademische Schulung und Grundlagenforschung als vornehme Aufgabe den Schulen und Hochschulen obliegen müs-

sen, gehört die produktionsgerichtete Forschung und Entwicklung in den Bereich der Wirtschaft. Staatlich gelenkte oder finanzierte Forschung ist auf diesem Gebiet den Beweis ihrer Effizienz schuldig geblieben. So stammten zum Beispiel von rund tausend Arzneimitteln, die zwischen 1961 und 1973 in der ganzen Welt neu entwickelt worden sind, nicht einmal 5% aus staatswirtschaftlich strukturierten Ländern. Diese Aufgabenverteilung im Bereiche von Forschung und Entwicklung setzt aber voraus, dass die staatlich gesetzten Rahmenbedingungen den privaten Unternehmen erlauben, den Forschungsaufwand wirtschaftlich zu verkraften. Ohne eine entsprechende Rentabilität ist es dem einzelnen Unternehmen längerfristig unmöglich, das Risiko für Forschung und Entwicklung zu tragen. Wenn die chemische Industrie diese klare Stellungnahme zur Aufgabenteilung zwischen Staat und Wirtschaft auf dem Gebiete der Forschung einnimmt, so tut sie dies nicht aus Gründen der Wirtschaftspolitik oder der Weltanschauung, denn nichts wäre einfacher als den Staat auf diesem risikobeladenen Gebiet um Hilfe anzurufen. Sie ist sich aber bewusst, dass die Mittel, die unser Staat zur Verfügung hat, beschränkt sind und dass diese im Interesse unseres Landes dort eingesetzt werden müssen, wo sie die grösste Wirkung haben. Dies liegt hinsichtlich der Forschung sicherlich auf dem Gebiete der Schulung und der Grundlagenforschung. Eine Umverteilung der zur Verfügung stehenden Gesamtmittel zugunsten der produktgerichteten Forschung müsste schlussendlich zu einer Senkung unseres wissenschaftlichen Niveaus und auch zu einer Schwächung unserer gesamtwirtschaftlichen Position führen.

Die chemische Industrie der Schweiz ist nicht nur durch ihre Abhängigkeit von ausländischen Ausgangsprodukten mit der Weltwirtschaft verflochten. Infolge des kleinen Heimmarktes hat sie sich von jeher darauf ausrichten müssen, einen wesentlichen Teil ihrer Produktion im Ausland abzusetzen. In den wichtigsten Produktionsbereichen beträgt der Exportanteil 80 bis 95%. Die schweizerischen Chemieausfuhren, die sich seit 1960 verfünffacht haben, erreichten 1974 rund 8 Mia Franken, was genau $\frac{1}{4}$ der Gesamtausfuhren entsprach. Damit ist die chemische Industrie hinter der Maschinen- und Apparateindustrie der zweitstärkste Exportzweig der Schweiz.

Die wirtschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie im Rahmen der Schweiz lässt sich zusammenfassend in wenigen Zahlen resümieren: sie beschäftigt rund 8% des schweizerischen Industriepersonals. Ihr Beitrag zum Nettoproduktionswert liegt bei 15% und ihr Anteil am Totalexport bei rund 25% der gesamtschweizerischen Werte.

Der Zwang zur Internationalisierung machte mit der Zeit den Aufbau weltweiter Organisationen notwendig. Das Spektrum reicht von der Errichtung von Handelsagenturen bis zur Verlegung von Produktions- und Forschungsstätten ins Ausland. Heute verfügen Fir-

men der schweizerischen chemischen Industrie in 51 Ländern, verteilt über alle fünf Kontinente, über Produktions- und/oder Forschungsstätten. Die drei grössten schweizerischen Chemieunternehmen zusammen beschäftigten im Jahre 1974 weltweit rund 150 000 Personen, wovon aber nur etwas mehr als $\frac{1}{4}$ in den schweizerischen Stammhäusern tätig waren.

Selbst wenn man die Produktionsstätten im Ausland mitberücksichtigt, dürfte der Anteil der schweizerischen chemischen Industrie an der Weltproduktion nicht viel mehr als 1% ausmachen, das heisst: sie ist weltmässig betrachtet klein und unbedeutend. Betrachtet man indessen jene Spezialitätenbereiche, auf die sich unsere Industrie konzentriert hat, dann ergeben sich etwas andere Proportionen. So decken die schweizerischen Firmen einschliesslich ihrer ausländischen Niederlassungen rund 11% des Weltbedarfs an Medikamenten und etwa 13% am Weltmarkt der Farbstoffe. Auch auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere der Insektizide und Herbizide sowie im Vitaminsektor, sind schweizerische Firmen weltweit führend. Weltruf haben auch die schweizerischen Hersteller von Aromen und Riechstoffen, die etwa $\frac{1}{3}$ des Weltbedarfs decken.

Betrachtet man rückblickend die weltweite Entwicklung unserer Industrie, so darf man feststellen, dass diese nicht auf Machthunger oder einen Hang nach Grösse zurückzuführen war. Unsere chemische Industrie, die im Gegensatz zu den massgeblichen Konkurrenten anderer Länder über keinen ins Gewicht fallenden Heimmarkt verfügte und daher exportieren musste, wurde vornehmlich durch handelspolitische Massnahmen ausländischer Staaten zur Verlagerung ihrer Tätigkeit ins Ausland gezwungen. Sie hat dort investiert, um Zollschutzmassnahmen und andere Handelsrestriktionen überspringen oder nationalen Wünschen und Bedürfnissen anderer Staaten entsprechen zu können. Es waren somit weitgehend defensive Massnahmen, die notwendig wurden zum Schutz und zur Aufrechterhaltung der eigenen Aktivitäten in der Schweiz.

Gestatten Sie mir abschliessend noch einige Überlegungen hinsichtlich der Zukunftschancen unserer Industrie anzustellen. Die chemische Industrie hat sich in den letzten Jahrzehnten weltweit den Ruf einer Wachstumsbranche erworben. Ihre Bedeutung innerhalb der nationalen Volkswirtschaften hat ständig zugenommen. Ich bin überzeugt, dass trotz momentaner Rückschläge mittel- und langfristig für die chemische Industrie nach wie vor günstige Aussichten bestehen. Die Entwicklung wirtschaftlich zurückgebliebener Gebiete, der technische Fortschritt sowie die Entdeckung neuer Anwendungsmöglichkeiten für chemische Erzeugnisse sind nur einige Faktoren, die weiterhin eine überdurchschnittliche Nachfrage erwarten lassen. Eine weitere Verbesserung des Gesundheitswesens wird grosse Anforderungen an die pharmazeutische Industrie stellen. Ohne chemische Industrie wird die zunehmende Weltbevölkerung nicht ernährt werden können. Die

knapp werdenden Rohstoffe werden vermehrt durch chemische Produkte substituiert werden müssen; das heisst: insgesamt werden wir die Lebensqualität der Entwicklungsländer nur heben und diejenige der entwickelten Länder nur halten können bei voller Ausnutzung der neuesten Erkenntnisse der chemischen Wissenschaft. Diese mittel- und langfristig zuversichtlich stimmenden Perspektiven dürfen allerdings nicht übersehen lassen, dass es eine Reihe von Einflüssen gibt, die sich hemmend auf die chemische Industrie auswirken. Im Hinblick auf die rasche wissenschaftliche Entwicklung und den dadurch verursachten grossen finanziellen Investitionsbedarf ist die chemische Industrie wie keine andere auf eine Internationalisierung des Warenaustausches und damit des Welthandels – und infolgedessen auf eine Freizügigkeit hinsichtlich der Investitionen – angewiesen. Ein geregelter internationaler Warenaustausch setzt aber auch das Vorhandensein eines geordneten Währungssystems voraus. Nun stellen wir jedoch fest, dass mehr und mehr Länder aus politischen oder wirtschaftspolitischen Gründen durch Erlass restriktiver Massnahmen immer stärker in diese weltweite Tätigkeit der Industrie eingreifen. Als Beispiel möchte ich nur erwähnen den Zwang zur Lokalfabrikation, den Abbau des Patentschutzes, Preiskontrolle, Verbot der Verwendung von Markennamen, Nationalisierung der Einfuhr sowie nichttarifäre Handelshemmnisse jeder Art. Der grossartige Gedanke der Schaffung umfassender Märkte, der von Institutionen wie OECD und GATT getragen war, wird immer mehr egoistischen nationalen Interessen untergeordnet.

Für die schweizerische chemische Industrie stellt sich zudem die Frage, wie weit es ihr noch möglich sein wird, ihren Standort in der Schweiz aufrechtzuerhalten. Trotz der starken internationalen Verflechtung waren unsere Firmen immer bestrebt, schweizerische Firmen zu bleiben und den schweizerischen Charakter zu wahren. Voraussetzung dafür ist, dass die Schweiz für alle Arten der industriellen Aktivität, vor allem auch für die Produktion, als Standort beibehalten werden kann. Es ist ein Irrtum zu glauben, es sei möglich, die Produktion restlos ins Ausland zu verlagern und die Schweiz zum reinen Forschungs-, Entwicklungs- und Verwaltungszentrum umzugestalten. Forschung und Entwicklung brauchen die befruchtende Nähe der Produktion im industriellen Massstab, und nicht nur in Pilot-Anlagen. Eine Produktion ist aber auch notwendig, weil der Verkaufsertrag der in der Schweiz hergestellten Produkte an die Finanzierung der hohen Forschungskosten beitragen muss, denn keine Firma könnte es sich aus Risikogründen leisten, den teuren Kostenblock Forschung in der Schweiz zu behalten und diesen allein mit Geldüberweisungen aus dem Ausland, seien es Dividenden, Royalties oder andere Gebühren, zu finanzieren.

Es würde hier zu weit führen, Vor- und Nachteile des Standortes Schweiz im einzelnen zu analysieren. Wir

können nur feststellen, dass es immer wieder interne und externe Einflüsse gibt, die für die chemische Industrie längerfristig den Standort Schweiz in Frage stellen. Erwähnen möchte ich nur das beschränkte Arbeitskräftepotential, strenge ökologische Auflagen, hohes Kostenniveau und die isolierte Höherbewertung unserer schweizerischen Währung. Mit besonderer Besorgnis erfüllt uns auch, dass die faire Behandlung der direkten Investitionen im Ausland, und zwar ganz speziell in vielen Entwicklungsländern, nicht mehr eine Selbstverständlichkeit ist. Staatliche Eingriffe aller Art führen dazu, dass die Leistung der schweizerischen Mutterhäuser, wie z.B. die Hingabe von Kapital, know-how oder Serviceleistung, nicht mehr adäquat abgegolten werden kann. Für die Aufrechterhaltung des Standortes Schweiz, und zwar insbesondere der Forschung Schweiz, ist es indessen unerlässlich, dass die ausländischen Niederlassungen durch Transferpreise und Royalties angemessen an die Kosten des Stammhauses beitragen.

Ich habe bewusst die Gefahren und Risiken, mit denen unsere Industrie konfrontiert ist, erwähnt. Den negativen Elementen stehen aber auch wesentliche positive Momente gegenüber. Diese liegen vornehmlich in der Qualität der Menschen und im Arbeitsklima, das wir uns bis heute in der Schweiz erhalten konnten. Gerade

die chemische Industrie hat seit langem die Bedeutung des sozialen Friedens erkannt, und sie hat auf diesem Gebiet eine bewusst fortschrittliche Politik betrieben.

Die Schwierigkeiten, denen wir heute begegnen, sind sicherlich andere, aber wahrscheinlich nicht grössere als diejenigen, mit denen unsere Vorfahren konfrontiert waren. Diese haben es verstanden, durch Flexibilität, Innovationskraft und Mut zur unternehmerischen Verantwortung die sich stellenden Probleme zu lösen.

Ich bin persönlich überzeugt, dass diese wesentlichen Charaktereigenschaften auch heute noch in unserem Lande vorhanden sind, und zwar nicht nur bei den Unternehmern, sondern auch bei den Mitarbeitern aller Stufen und den die Mitarbeiter vertretenden Organisationen, wie Gewerkschaften, Organisationen des kaufmännischen Personals, Organisationen des technischen Personals sowie firmeninterne Organisationen der Arbeitnehmer. Wenn es uns gelingt, diese persönlichen Eigenschaften, und auch das damit eng verbundene gute soziale Klima, in unserem Land und in unserer Industrie aufrechtzuerhalten, so dürfen wir auch die Zukunftsaussichten der schweizerischen chemischen Industrie als positiv betrachten. Wir dürfen insbesondere davon ausgehen, dass sie auch als schweizerische Industrie wird überleben können.

Einführung der Diskussionen zu den Vorträgen von Staatsrat Jeanneret und Dr. v. Planta

Chemiker, Chemie und chemische Industrie – ein problemschaffendes Problemlösungspotential



W. Jucker, Schweizerischer Gewerkschaftsbund, Bern *

Wollte man die schweizerische chemische Industrie im Stil eines wirtschaftlichen Handwörterbuches beschreiben, könnte man es etwa folgendermassen tun: eine der wenigen wirklich innovationsintensiven schweizerischen Industrien. Sie ist gekennzeichnet durch eine hohe Wertschöpfungsquote. Sie leistet einen im Vergleich zu ihrer Beschäftigtenzahl ausserordentlichen Beitrag an die schweizerische Ertragsbilanz.

Ihr hoher Spezialisierungsgrad hat ihr auf einigen Gebieten eine oligopolistische Marktstellung verschafft. Diese erleichtert es der Schweiz, Importverteuerungen durch kompensatorische Preissteigerung vermittle des Exports neuer, hochwertiger Produkte auszugleichen.

Auf qualifiziertes Personal angewiesen, hat sie, unter Nachhilfe durch Gewerkschaften und Fiskus, zur Umgestaltung der Einkommensverteilung an ihren Hauptstandorten beitragen können. Ihr aussergewöhnlicher Erfolg beruht auf der Fähigkeit, wissenschaftliche Erkenntnisse in relativ leicht anwendbare oder konsumierbare Produkte umzusetzen, diese in grossen Mengen herzustellen und weltweit zu vermarkten. Durch Diversifikationen in die verschiedenen Anwendungsbereiche der Chemie ist es ihr gelungen, einen bemerkenswerten internen konjunkturellen Risikoausgleich herzustellen.

* Dr. Waldemar Jucker, Schweizerischer Gewerkschaftsbund, Postfach 64, 3000 Bern 23

Wenn dieses Bild vollständig wäre, hätte diese Tagung kaum organisiert zu werden brauchen. Wissenschaft und Industrie sind beide vor allem in der westlichen Welt in gewissem Ausmass suspekt geworden. Es ist deshalb kaum verwunderlich, dass Chemie und chemische Industrie mit im Zentrum dieses Misstrauens stehen. Interessanterweise sind es nicht Misserfolge, sondern ihr wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Erfolg, die sie in Verruf gebracht haben. Chemiker und chemische Industrie haben wesentlich beigetragen, die Kindersterblichkeit zu senken, die Lebenserwartung zu verlängern, die Geburtenhäufigkeit mindestens in den Industriestaaten zu senken.

Durch diese Erfolge haben sie aber eine Unzahl neuer Probleme geschaffen. Sie haben ein unerhörtes Wachstum der Weltbevölkerung ermöglicht. Sie haben Millionen von einzelnen Menschen geholfen, dadurch aber der Menschheit eine Unzahl neuer Probleme aufgebürdet. Indem sie frühere Wachstumsgrenzen beseitigten, haben sie gleichzeitig das Wachstum zum Problem gemacht.

In den Industriestaaten haben ihre Erfolge zu einer unerhörten Umschichtung zwischen den Altersgruppen der Bevölkerung geführt. Dadurch haben sich die Proportionen zwischen erwerbstätiger und nichterwerbstätiger Bevölkerung drastisch verschoben, ist es zu einer Kostenexplosion in der Sozialversicherung und im Gesundheitswesen gekommen.

Als tüchtige und begabte Zauberlehrlinge haben sie sich in die Agrochemie eingelassen und versucht, zur Bewältigung des teilweise von ihr selbst hervorgerufenen oder doch verschärften Hungerproblems beizutragen. Mit der Zunahme der Produktion haben sie Umweltprobleme erzeugt, an deren Beseitigung sie nun ebenfalls wieder arbeiten.

Durch Produktion von in der Natur nicht vorkommenden Rohstoffen haben sie manche Rohstoffengpässe mildern helfen, dadurch aber auch wieder neue Umwelt- und Energieprobleme geschaffen. Stetig weiterschreitend, haben sie uns in ein halbnatürliches, halbkünstliches Ökosystem hineingeführt, dessen Künstlichkeit ständig weiterwächst. Sie haben eine derartige Fähigkeit zur Systemveränderung entwickelt, dass man sich fragt, ob dieser stetig weiterzaubernde Zauberlehrling nicht zu einer derartigen Gefahr geworden sei, dass er einer gesellschaftlichen Kontrolle unterworfen werden müsse. Durch jedes gelöste Problem zwei neue Probleme zu erzeugen, führt schliesslich zu einer kaum mehr bewältigbaren Problematik.

Sie bieten uns nun zwar Tranquillisers an, um das Gefühl des Überfordertseins zu dämpfen. Sie sind auf diese Weise auch erfolgreich in die Propagierung der Konsumgesellschaft eingestiegen. Mit allen Künsten der Vermarktungstechnik bieten sie Mittelchen und Wässerchen an, die Mängel und Mängelchen überdecken sollen.

Diese neue Richtung ist fast noch ertragreicher als die klassische «Chemie des Durchbruchs». Neben dieser «hohen Chemie» hat sich eine «niedere Chemie» entwickelt, die Scheinlösungen zu oft weit überdurchschnittlichen Margen verkauft.

Es ist kaum verwunderlich, dass sich Kontrollbehörden der verschiedensten Art mit der Chemie und der chemischen Industrie befassen. Marktaufsichtsbehörden, Devisenkontrollen, Arzneimittelkontrollen, Umweltschutzämter – alles Behörden, die ihre Existenz zu einem erheblichen Teil ebenfalls der chemischen Industrie verdanken.

Die systemverändernde Kraft der Chemie hat schliesslich ihre eigenen «Gegenmächte» erzeugt, die Missbräuchen und einem zu unbeschwerten Veränderungsfuror entgegenwirken sollen. Gegenmacht zu sein und zu verkörpern, hat offensichtlich bald einen ebenso grossen Abenteuerreiz wie die Tätigkeit des naiven

oder romantischen, kreativen Chemikers. Die Gegenmacht- oder Kontrollchemiker suchen zu ergründen, wieviel an Chemie nicht nur der einzelne Mensch, sondern die einzelne Region, die Menschheit und unser Planet ertragen.

Diese polarisierte Rollenverteilung ist im Moment wohl unvermeidlich, d.h. notwendig. Aber möglicherweise ist sie nur ein Notbehelf, eine Art organisierter Schizophrenie, jedoch keine optimale Methode. Besser und befriedigender als von jemand anderem zur Verantwortung gezogen zu werden, ist es, aus freien Stücken selbst soviel Verantwortung wie nur möglich zu übernehmen.

Die durch ihre Erfolge selbst zum Problem und zur Gefahr gewordenen Chemiker und chemische Industrie, werden sie imstande sein, ihr Problemlösungspotential auch einzusetzen, um jene neuen Problemgenerationen zu bewältigen, die sie in hohem Masse selbst haben schaffen helfen?

Beide sind nun alt genug geworden, um sich über die gesellschaftliche Dimension ihrer Tätigkeit besser Rechenschaft geben zu können. Sie sind aus dem Stadium der kreativen Naivität in ihre postromantische Phase getreten. Würden sie sich überzeugt zu ihrer über die chemische Technik hinausreichenden Verantwortung bekennen, würde die Beschäftigung mit der Chemie vielleicht auf neue zu jenem kreativen Abenteuer, das die Rekrutierungsschwierigkeiten der chemischen Industrie wegwischen würde wie während ihrer romantischen Periode.

Ansätze dazu sind jedenfalls vorhanden. Es seien nur einige wenige herausgegriffen. So der Vertrag zwischen einer schweizerischen Unternehmung der chemischen Industrie und der indonesischen Regierung zur Steigerung der Reisproduktion. Hier handelt es sich um den Versuch, nicht nur Produkte, sondern Problemlösungen zu verkaufen, um in Zusammenarbeit mit dem Besteller die damit verbundenen Ausbildungsprobleme zu bewältigen und den sogenannten Technologietransfer zu vollziehen. Wahrscheinlich liessen sich manche der Nord-Süd-Probleme entschärfen, wenn westliche Industrien nicht einfach freien Zugang zu neuen Märkten forderten, sondern – von den Bedürfnissen und der besonderen Situation von Entwicklungsländern ausgehend – eigentliche Problemlösungsverträge abschlossen. Auf diese Weise würden nicht nur bestehende Produkte, sondern gewissermassen das westliche Problemlösungspotential angeboten. Dienen und verdienen könnten so in einen wohl engeren Zusammenhang gebracht werden als mit herkömmlichen, spätkapitalistischen Werbe- und Vertriebsmethoden.

Ein anderes Beispiel betrifft ein afrikanisches Land. Sein Staatsoberhaupt hat einer kleinen belgischen Beratungsfirma den Auftrag erteilt, einen Gesundheitsdienst zu planen zur Bekämpfung der wichtigsten, etwa zwanzig bis dreissig in seinem Land verbreiteten Krankheiten. Dabei wurde die Bedingung gestellt, dieser Gesundheitsdienst müsse unter afrikanischen Verhältnissen des Ärztemangels und der durch den wirtschaftlichen Entwicklungsgrad gegebenen Kostengrenzen durchführbar sein.

Der Plan ist ausgearbeitet worden. Ob er, allein gestützt auf die Dienste einer kleinen Beratungsfirma, auch ausgeführt werden kann, ist vorläufig offen. Mit dem Durchstehvermögen einer Weltfirma im Rücken liesse er sich wohl eher verwirklichen.

Durch die enge Verbindung zwischen Chemie, Medizin, Physik und was weiss ich noch was für Wissenschaften und einer leistungsfähigen Industrie, so scheint es einem Laien wenigstens, ist ein Problemlösungspotential entstanden, das heute nur unteroptimal genutzt wird. Es wirkungsvoller, würdiger und enger mit der Gesamtgesellschaft verbunden zu nutzen, scheint mindestens einigen Laien eine in gutem Sinne zukunfts-trächtige Aufgabe zu sein.

Chemie im Zeitenwandel – ein Blick in die Zukunft*



Lord Todd, P.R.S., Cambridge**

Kosmologen, Geologen und Archäologen haben herausgefunden, dass der Planet Erde seit etwa sechs Milliarden Jahren existiert und die ersten Menschen vor etwa zwei Millionen Jahren in Erscheinung traten. Wenn wir auch diese Schätzungen akzeptieren, ist es doch so, dass für unsere ganze Praxis die Welt, wie Sie und ich sie kennen, etwas mehr als ein Jahrhundert aber sicher weniger als zwei Jahrhunderte alt ist. Gebeten, mich präziser auszudrücken, würde ich sagen: etwa einviertel Jahrhunderte – etwa um 1850 – beginnend. Einige pflegen sie von der Erfindung der Dampfmaschine Ende 18. Jahrhundert zu datieren; diese markiere, wie sie behaupten, den eigentlichen Beginn der modernen Welt, indem sie dem Menschen fast unbeschränkte, aber kontrollierbare mechanische Kräfte in die Hand gegeben und so die industrielle Revolution ausgelöst habe. In gewissem Sinn stimmt das, da der grosse Aufbruch industrieller Tätigkeit zusammen mit dem Anwachsen der Bevölkerung und der Zunahme des Wohlstandes und der Freizeit, die aus dieser Revolution resultierten, sicher zu Hauptfaktoren der wissenschaftlichen Entwicklung im 19. Jahrhundert wurden. Und doch war die industrielle Revolution selbst im Prinzip nur wenig verschieden von früheren technischen Fortschritten in der Geschichte der Menschheit: sie beruhte, wie alle die anderen Umwälzungen seit der Ackerbaukultur, auf Ausnützung von Zufallsentdeckungen oder -erfindungen. Was die neue Ära einleitete – jene, in der wir leben –, war die bewusste Anwendung der Wissenschaft zur Lösung praktischer Probleme, und dies begann erst richtig um die Mitte des vorigen Jahrhunderts.

Warum gerade zu diesem Zeitpunkt, könnte das Thema einer ausführlichen und komplexen Debatte abgeben, auf die ich mich jedoch in diesem Vortrag nicht einlassen möchte. Was ich kann, ist in sehr knappen Umrissen mein eigenes Bild von der Situation darzulegen.

Wie bereits angedeutet glaube ich, die industrielle Revolution sei lediglich im Ausmass der Ergebnisse neu gewesen, die aus der Nutzbarmachung der Erfindungen gezogen wurden, auf denen sie beruhte, insbesondere der Dampfmaschine. Jedoch das grosse Ansteigen des Wohlstands, das daraus resultierte, und das geschäftige, vorwärtsdrängende Wesen, das sie in der Gesellschaft wachrief, übten tiefgreifenden Einfluss aus auf eine ganze Reihe von menschlichen Bestrebungen, darunter auch auf die Wissenschaft.

Die Naturwissenschaften hatten sich nach vielen Jahrhunderten, in denen sie kaum Fortschritte gemacht hatten, erst im Gefolge der sogenannten wissenschaftlichen Revolution in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts zu entwickeln begonnen, als das Experiment als einzig richtige Methode zur Erforschung der Natur anerkannt wurde. Von diesem Zeitpunkt an war ihre Entfaltung zwar stetig, aber zunächst relativ langsam gewesen; vor allem hatte sie, da sie weitgehend in den Händen von Amateuren blieb, wenig Auswirkung auf das Alltagsleben. Sie blühte jedoch, wie so vieles andere, während der industriellen Revolution auf, und etwa um die Mitte des 19. Jahrhunderts fing man an, ihre Methoden auf die Probleme von Industrie, Landwirtschaft und Technik anzuwenden. Der Erfolg der frühen Pioniere – William Henry Perkin, Erfinder des Mauveins und Vater der Produktion synthetischer Farbstoffe, ist ein gutes Beispiel – war derart, dass die Dinge nun lawinenartig ins Rollen gerieten. Neue Industriezweige kamen auf, und in dem Mass, in dem das Zufallselement bei Erfindungen zurücktrat, beschleunigte sich der technische Fortschritt nicht nur im ausgehenden 19., sondern schneller noch im 20. Jahrhundert, bis auf den heutigen Tag.

Dann aber machte sich, nach all den grossen technischen Erfolgen, ein Gefühl des Zweifels und der Unsicherheit bemerkbar – ein Gefühl, das durch weltweite wirtschaftliche Konsequenzen der Ölkrise noch verstärkt wurde. In der ganzen Welt sind Menschen mehr oder weniger in Sorge über Energie, Überbevölkerung, Ernährung, wegen Umweltverschmutzung oder Zerstörung unseres natürlichen Lebensraums. Man braucht nicht unbedingt die Ansichten von «Untergangspropheten» zu akzeptieren um einzusehen, dass wir offenbar wieder an einem Wendepunkt menschlicher Kulturgeschichte stehen und dass dies ein sehr guter Zeitpunkt ist, unsere Welt anzuschauen und deren Zukunft zu bedenken.

Ganz besonders wir Chemiker sollten dies tun, denn zweifellos macht die völlige Abhängigkeit unserer materiellen Zivilisation von der Chemie und den aus ihr hervorgegangenen Technologien unsere Wissenschaft zum Herzstück der modernen Welt und ihrer Zukunftshoffnungen. Ich behaupte nicht, andere Wissenschaften seien unbedeutend, aber ich meine, dass zum Bei-

* Lord Todd hielt seinen Vortrag in englischer Sprache

** Lord Todd, P.R.S., The Master's Lodge, Christ's College, Cambridge CB2 3BU, Great Britain

spiel die grossen Entdeckungen in Physik und Biologie ohne Mitwirkung der Chemie, die ihnen erst die zur praktischen Nutzung unerlässlichen Materialien zur Verfügung stellte, grösstenteils wissenschaftliche Kuriositäten geblieben wären. Wir schlagen tatsächlich auf manchem Gebiet die Brücke von der Wissenschaft zur Technik.

Worin unterscheidet sich denn unsere heutige Welt von jener vor der industriellen Revolution? Ich würde sagen, die eindruckvollsten Kontraste bestehen hinsichtlich der Bevölkerung, der Landwirtschaft, der Medizin, der Nutzung von Energie, der Kommunikation sowie des Ersatzes herkömmlicher natürlicher Materialien durch neue, weit anpassungsfähigere aus der chemischen Industrie. Natürlich ist der Grad dieser Gegensätzlichkeiten in den einzelnen Teilen der Welt verschieden. Darin besteht heute in der Tat eines unserer grössten Probleme, indem die Unterschiede im Lebensstandard der stark industrialisierten und der unterentwickelten oder sich erst entwickelnden Länder eine Quelle gefährlicher sozialer und politischer Instabilität darstellen. Die Zahl der Erdbewohner steigt immer noch erschreckend an. Jetzt schon bei nahezu vier Milliarden angelangt – über zweimal so viel wie im Jahr 1900 –, wird sie Ende dieses Jahrhunderts sechs Milliarden erreicht haben, und wenn nicht bald geeignete Massnahmen ergriffen werden, wird sie sich in weiteren vierzig oder fünfzig Jahren nochmals verdoppelt haben. Wahrscheinlich ist diese Bevölkerungszunahme nicht auf grössere Fruchtbarkeit zurückzuführen. Weit eher rührt sie vom grösseren materiellen Wohlstand als Folge der industriellen Revolution her, von der enormen Ertragssteigerung der landwirtschaftlichen Nahrungsmittelproduktion, von den Verbesserungen der Hygiene und des allgemeinen Gesundheitswesens. Hinzu kommt noch eine Beschleunigung durch medizinische Fortschritte, über das Senken der Kindersterblichkeit und die Besiegung ansteckender Krankheiten.

Für alle diese Entwicklungen sind Chemiker zu einem bedeutenden Teil mitverantwortlich. Die Steigerung der Nahrungsmittelproduktion, zur Bedarfsbefriedigung einer sich schnell vermehrenden Bevölkerung notwendig, verdankt gewiss manchen Fortschritt der Landbestellung, aber der Hauptfaktor war dabei sicher die Einführung und Weiterentwicklung des Kunstdüngers sowie, in jüngerer Zeit, die erfolgreiche Bekämpfung von Unkräutern, Schädlingen und Pflanzenkrankheiten durch die Agrarchemie. Ohne dies wären die neuen Hohertragssorten der Pflanzenzüchter von geringem Wert gewesen oder hätten überhaupt keine höheren Erträge erzielt. Volksgesundheit und Gesundheitswesen beruhen ebenfalls stark auf der Chemie insofern, als sie Materialien zur Behandlung kommunaler wie industrieller Abwässer und anderer Verunreinigungen bereitstellt: ein Bedürfnis, das sich im Lauf der Zeit nicht verringert hat und heute von ebenso grosser Bedeutung ist wie früher. Medizinische

Errungenschaften haben die Säuglingssterblichkeit, ebenso die Bedrohung durch Seuchen sowie manche andere organische Leiden, drastisch verringert und die Lebenserwartung stark erhöht. Als Folge davon findet nun eine radikale Veränderung der Altersstruktur unserer Bevölkerung statt, deren Konsequenzen sich bis jetzt noch gar nicht abschätzen lassen. Wieder ist es die Chemie, oder vielmehr deren Anwendung in der pharmazeutischen Industrie, auf welche das meiste an dieser Entwicklung zurückzuführen ist. Es ist wirklich keine Übertreibung zu sagen, in der Therapie habe es während der letzten fünfzig Jahre kaum einen Fortschritt gegeben, der nicht eher aus der pharmazeutischen Industrie als aus der Medizin selbst stammte, während wiederum ein guter Teil der chirurgischen Fortschritte dem Vorhandensein wirksamer Narkosemittel, Muskelrelaxantien usw. zugeschrieben werden muss.

Beinahe Hand in Hand mit diesen Fortschritten in Landwirtschaft und Medizin sind beträchtliche Verbesserungen in Komfort und Lebensqualität zu verzeichnen, vor allem in den sogenannten entwickelten Ländern. Einmal haben sich die Kommunikationsmöglichkeiten enorm verbessert: Das Leben wäre ohne Flugzeug, Telefon, Radio, Fernsehen und die Vielzahl elektrischer und elektronischer Wunderwerke, die wir einfach als gegeben hinnehmen, ganz anders. Vergessen wir aber nicht, dass deren Brauchbarkeit weitgehend auf neuartigen Isolierstoffen, auf Halbleitern und vielen andern Materialien beruht, welche Chemiker bereitstellen. Darüber hinaus verdanken wir der Chemie die neuen Werkstoffe, die so manche natürlichen Produkte ersetzt und in bestimmten Verwendungszwecken gar überboten haben. Denken wir nur an die lange Reihe halb- und vollsynthetischer Kunststoffe, die an die Stelle von Holz, Gummi und in manchen Fällen von Metallen getreten sind, an die Chemiefasern, Verpackungsfolien, Kautschukartikel und Waschmittel. Das sind nur wenige Beispiele aus der Fülle von Produkten der chemischen Industrie, die wir heutzutage als selbstverständliche Bestandteile unseres Alltagslebens hinnehmen.

Die erwähnten Entwicklungen sind nur durch gewaltig erhöhte Beanspruchung unserer Energiequellen ermöglicht worden, bis jetzt hauptsächlich durch die fossilen Ablagerungen – Kohle, Erdöl, Erdgas –, ergänzt durch wasser- und geothermische Energie. Wind, Gezeiten und Sonne sind dagegen bis jetzt noch wenig genutzt worden. Den jüngsten Beitrag stellt natürlich die Kernenergie dar, bis jetzt nur in bescheidenem Ausmass entwickelt, inskünftig aber zweifellos von grösster Bedeutung. Die Nutzung der Kernenergie hat der Chemie wichtige Aufgaben auferlegt, und zwar nicht nur hinsichtlich des erforderlichen Spaltmaterials, sondern auch durch neue Kühlmittel, Konstruktionsmaterialien usw. Sogar der Kraftmaschinenbau auf der Basis eher herkömmlicher Brennstoffe, beispielsweise Gasturbinen und Düsentriebwerke, be-

dingten neue Metallegierungen und andere neuartige Konstruktionselemente. Wohin man schaut – überall ist Chemie.

Die Schlüsselstellung der Chemie im Aufbau der heutigen Welt dürfte daher ausser Zweifel stehen. Gleichwohl fragen viele Menschen, ob das Ergebnis all dieser Aktivitäten ihr für die Zukunft nicht eine weit weniger bedeutende Rolle nahelegen sollte. Jedenfalls konnte man in jüngster Zeit eine plötzliche, zeitweise stark emotionale Reaktion auf die Probleme unserer Zeit verzeichnen – auf Probleme, die in einigen Fällen aufgetaucht sind, weil wir in der Vergangenheit den langfristigen Auswirkungen unserer Tätigkeit keine Aufmerksamkeit geschenkt haben. Um die Sache sehr einfach zu sagen: Man verweist auf die Überbevölkerung und die häufigen Hungersnöte, welche für gewisse Regionen der Erde heute charakteristisch sind, und fragt sich, wie lange die weltweite Erzeugung von Nahrungsmitteln noch mit der wachsenden Bevölkerung Schritt zu halten vermag. Man spielt ferner auf unseren verschwenderischen Umgang mit sich nicht erneuernden Naturstoffen, wie Erzen, an, auf die ständig zunehmende Inanspruchnahme natürlich begrenzter Ressourcen von Erdöl, Erdgas und Kohle, auf die wachsenden Risiken der Umweltverschmutzung durch Abgase, Abwässer, der Energieerzeugung durch Kernspaltung sowie des ausgedehnten Gebrauchs organischer und synthetischer Düngemittel, welche beispielsweise zu einer Belastung der Flüsse und Ströme durch Nitrate führen könnten.

Nun, alle diese Gefahren sind realistisch, und obwohl vielleicht gewisse übertriebene Prophezeiungen zurückzuweisen sind, müssen wir uns doch bewusst sein, dass Probleme bestehen, für die in naher Zukunft Lösungen gefunden werden müssen, soll eine Menschheitskatastrophe vermieden werden. Wir hören auch Rufe: «Weg mit der Naturwissenschaft. Sie hat uns dieses Schlamassel beschert. Werft sie über Bord und kehrt zu der guten alten Zeit vor ihrer Herrschaft zurück.» Natürlich ein müssiger Traum. Wir können nicht zurück, selbst wenn wir wollten. Und auf jeden Fall ist es mehr als zweifelhaft, ob es überhaupt je eine «gute alte Zeit» gegeben hat, auf die wir zurückblicken könnten. Das Leben ist heute unendlich viel leichter und angenehmer, als es für unsere Vorfahren noch vor ein-, zweihundert Jahren war. In Wahrheit führt wirklich kein anderer Weg aus unseren Schwierigkeiten heraus als über die Naturwissenschaften und die auf ihnen gründende Technik. Und genau wie die Chemie im letzten Jahrhundert ein Hauptfaktor unseres Fortschritts war, wird sie es auch in Zukunft bleiben.

Für jede Zukunftsperspektive aber, sei es in der Chemie oder auf irgendeinem andern Gebiet, müssen wir eine bestimmte Voraussetzung an den Anfang stellen: dass die Bevölkerungsexplosion innert nützlicher Frist unter Kontrolle zu bringen ist. Ich unterschätze die Schwierigkeit einer derartigen bewussten Massnahme nicht,

aber ich bin auch überzeugt davon, dass man diesem Problem ins Auge sehen und es überwinden muss. Sonst wird dessen Bewältigung durch eine biologische Reaktion erfolgen, die viel langsamer, auch viel schmerzlicher sein dürfte und sehr wohl nicht nur von sinkendem Lebensstandard, sondern auch von eigentlicher körperlicher wie geistiger Entartung begleitet sein könnte. Das zweite Hauptproblem der Menschheit ist die Energiefrage. Energie dominiert nicht nur alles Drum und Dran der industriellen Zivilisation, sondern auch der ganze Biologie oder – wenn Sie so wollen – das Leben auf unserem oder auf irgendeinem anderen Planeten. Weil sie für die Chemie in mehr als einer Beziehung von fundamentaler Bedeutung ist, möchte ich einiges dazu bemerken.

Die bequemsten und meist genutzten Energiequellen für die Industrie sind Erdgas, Erdöl und Kohle in verschiedenen Formen. Davon gibt es ganz erhebliche Reserven, und zweifellos wird man noch mehr Vorkommen entdecken: So ist beispielsweise der Meeresgrund noch weitgehend unsondiert. Nichtsdestoweniger sind alle diese Vorkommen nicht unbegrenzt und werden auf jeden Fall weit rascher aufgebraucht, als sie entstehen. Die fossilen Brennstoffe können als Kohlenwasserstoffquellen bezeichnet werden, aus denen durch Oxydation zu Kohlendioxid Energie gewonnen wird. Indessen sind Kohlenstoffverbindungen wegen ihrer fast unendlichen Abwandlungsfähigkeit von allergrösster Bedeutung für die Industrie. Und die bei weitem bequemste Quelle für Kohlenstoff ist das Erdöl (und in geringerem Ausmass, glaube ich, auch Erdgas). Sicher entspräche es gesundem Menschenverstand, den grösseren Teil des Erdöls für solche Zwecke zu reservieren und die chemisch weniger bequeme Kohle zur Energiegewinnung zu benutzen. Bis zu einem gewissen Grad, aber noch längst nicht in genügendem Umfang, ist dies schon erkannt worden; der Anteil petrochemischer Grundstoffe, den die Ölraffinerien liefern, hat in jüngster Zeit zugenommen. Unglücklicherweise stehen aber Leichtbenzin («Petroläther») und Benzin, die aus derselben Ölfraktionierung stammen, in Konkurrenz zueinander. Offenbar dürfte dies ein sehr ernstes Problem bleiben, es sei denn, die Kernenergie vermöge eine echte Alternative zu bieten, was aber wohl erst im nächsten Jahrhundert der Fall sein dürfte.

Durch Kernspaltung gewonnene Energie wird wahrscheinlich nie mehr als einen kleinen Teil unseres Energiebedarfs zu decken vermögen. Von allem übrigen abgesehen, dürfte allein schon die Problematik radioaktiven Abfalls ihrer Nutzung Grenzen setzen. Nur über unbeschränkte preisgünstige therm nukleare Energie könnte das Erdöl chemischen Zwecken vorbehalten bleiben. Aber sogar wenn Erdöl nicht länger verfügbar wäre, dürfte es der chemischen Industrie möglich sein, eher von Kohlendioxid als von Kohlenwasserstoffen auszugehen. Bis jetzt haben wir aus Gründen der Bequemlichkeit und Kostenersparnis viele

Zweige der Chemie auf Kohlenwasserstoffe aufgebaut. Wir haben sie zur Herstellung anderer Stoffe verwendet, aber auch zur Energieerzeugung mittels Oxydation zu Kohlendioxid. Im Grunde spricht nichts dagegen, wenn wir eine andere unbegrenzte Energiequelle hätten, diesen Prozess umzukehren und Kohlendioxid als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und all der anderen Produkte der organisch-chemischen Industrie zu verwenden. Schliesslich ist dies genau das, was die Pflanzenwelt täglich in gewaltigem Ausmass tut. Zweifellos könnten und werden wir in Zukunft die Sonnenenergie viel mehr nutzen als jetzt, doch angesichts des Tag-und-Nacht-Rhythmus und des Vorkommens wechselhafter Wolkendecken über der Erde dürfte die Sonnenenergie eine ziemlich heikle Kraftquelle bieten. Immerhin zeichnen sich interessante Möglichkeiten ab, beispielsweise durch die blaugrüne Alge *Anabaena cylindrica*, mit Hilfe des Sonnenlichts H_2O_2 aus dem Wasser zu gewinnen. Richtig entwickelt, könnte dies einen praktischen Schritt in die Richtung dessen bedeuten, was schon als «Wasserstoffwirtschaft» bezeichnet wurde. Auf lange Sicht halte ich es indessen für richtiger, die kontrollierte Kernfusion als Energiequelle zu benutzen. Natürlich arbeitet die Sonne nach diesem Prinzip, aber es könnte gut auch von uns nutzbar gemacht werden. So viel ist jedenfalls aus jüngeren Experimente mit Plasmaeinschlüssen zu ersehen.

Ich habe Ihre Aufmerksamkeit schon auf die Tatsache gelenkt, dass es, ob es uns nun gefällt oder nicht, keine Stabilisierung der Erdbevölkerung geben kann, bevor sie nicht etwa doppelt so gross ist wie jetzt. Solche Menschenmassen müssen ernährt werden. Also ist die Nahrungsmittelproduktion, in erster Linie die Landwirtschaft, mit grösstem Nachdruck voranzutreiben. Folglich werden auch Industriezweige wie die Düngemittelherstellung und die Agrarchemie kontinuierlich wachsen, die erste, um die Ertragsfähigkeit der Kulturpflanzen zu stimulieren, die zweite, um Pflanzenkrankheiten und Schädlinge auf den Feldern wie in den Vorratslagern zu bekämpfen.

Was die Düngemittel betrifft, ist und bleibt der Bedarf an Stickstoff, Phosphor und Kalium, wie die Pflanze sie braucht, am grössten. Wir haben uns wohl alle an ein mehr oder weniger starres Bild gewöhnt, welches Ammoniak, Nitrate, Phosphate und Kaliumsalze sowie Harnstoff als relativ konzentrierte Stickstoffquelle darstellt, wenn letztere agronomisch nicht gerade ideal ist. Es ist, meine ich, fair zu sagen, dass die zur Zeit verwendeten Düngemittel speziell in bezug auf Phosphate und Nitrate sehr verschwenderisch sind, und dass neue Stoffe, welche verlangsamt wichtige Ionen abgeben und überdies weniger auswaschungsgefährdet sind, eine Notwendigkeit bedeuten. Ich bin überzeugt, die Industrie wird solche neuen Stoffe herstellen. Bei den Phosphaten könnten möglicherweise ganz neue Arten von Phosphorverbindungen eingesetzt werden, die eher auf dem Element selber basieren als auf der

Phosphorsäure. Weiter könnten organische Stickstoffderivate wie Qxamid grössere Bedeutung gewinnen. Die Kosten sollten solche Entwicklungen nicht verhindern müssen, zumal die neuen Düngemitteltypen in weit geringeren Mengen gebraucht werden dürften als die jetzigen.

Die Düngemittelsituation könnte selbstverständlich stark beeinflusst werden, wenn die da und dort bereits in Angriff genommene Bindung des Luftstickstoffs durch chemische und biologische Verfahren sich als erfolgreich erweist. Wie sich bereits gezeigt hat, ist die Stickstoffbindung durch rein chemische Massnahmen, unter Verwendung metallorganischer Verbindungen, etwa mit Molybdän oder Titan, möglich. Obgleich es schwer ist, für den Gebrauch dieser speziellen Stoffe kommerzielle Aussichten zu sehen, könnte diese Forschungsarbeit mit der Zeit zu besseren Varianten führen. Was die biologische Seite betrifft, gilt der Integration stickstoffbindender Bakterienkulturen an wichtige Pflanzen viel Interesse. In welchem Grad dies zu verwirklichen ist, wird sich erst offenbaren müssen. Aber selbst wenn das nicht der Fall ist, wird man doch die mögliche Isolierung, Immobilisierung und nachfolgende verbreitete Nutzung der bakteriellen Enzyme, welche für die Bindung atmosphärischen Stickstoffs verantwortlich sind, nicht einfach übergehen können.

Die stärkere Betonung der Landwirtschaft muss auch vermehrt dem Pflanzenschutz gelten, der ebenfalls höhere Erträge erlaubt. Obgleich biologische Kontrollmassnahmen zweifellos mehr Gewicht erhalten werden, glaube ich doch, die Hauptlast werde von der agrochemischen Industrie getragen werden müssen. Hier sehe ich die Entwicklung von Produkten in Richtung grösserer Selektivität, verbunden mit einer noch ausgefeilteren Applikationstechnik.

Die Perspektiven bezüglich der Düngemittelherstellung und die Agrarchemie charakterisieren meines Erachtens die Trends für die gesamte chemische Industrie. Sie könnten gut in die Formel «fortschreitende Verfeinerung» zusammengefasst werden. Es wird neue Materialien geben, aber diese werden zumeist nicht gänzlich neuartig sein, sondern eher für spezielle Zwecke «massgeschneiderte» Produkte; darüber hinaus wird man neue wirtschaftlichere, energiesparendere und speziell auch umweltfreundlichere Produktionsweisen entwickeln. Auf der Seite der neuen Stoffe erwarte ich eine beträchtliche Ausweitung der anorganischen Chemie. Diese werden nicht nur anorganische Polymere umfassen, sondern auch Verbindungen von Kohlenstoff mit zahlreichen anderen Elementen. Materialien wie Silizium nitrid und Kohlenstoff-Fasern bieten noch viele unausgeschöpfte Möglichkeiten. Die grössten Veränderungen werden aber aus der Entwicklung neuartiger Produktionsprozesse sowohl für bestehende wie auch für neue Produkte hervorgehen. Diese Voraussage mache ich mit erheblicher Zuversicht, weil die Anfänge derartiger Fortschritte schon jetzt sichtbar sind. Mikroorganismen haben beispielsweise im Brau-

erwiesen, in der Gerberei und in der Nahrungsmittelindustrie schon lange eine wichtige Rolle gespielt. Trotzdem wurden sie bis zur Entdeckung der Antibiotika kaum anderswo eingesetzt. Die Enthüllung der verblüffenden Synthetisierungsfähigkeit von Mikroorganismen in der Antibiotikaerzeugung führte folgerichtig zu weiterer erfolgreicher Anwendung in der medizinischen Chemie, etwa für die Hydroxylierung von Steroiden.

Kürzlich sind äusserst wichtige Fortschritte erzielt worden, zunächst durch die Isolierung, Reinigung und Stabilisierung von Enzymsystemen in Mikroorganismen, die für spezielle Reaktionen verantwortlich sind, besonders durch die sogenannte Immobilisierung dieser Enzyme mittels Bindung an Trägersubstanzen verschiedener Art. Diese sogenannten «immobilisierten Enzyme» sind möglicherweise von grösster Bedeutung und werden nun im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit in technischem Massstab durch die Industrie geprüft. Der offensichtlich naheliegendste Gebrauch derartiger Enzyme wäre in solchen Prozessen wie der Verzuckerung von Zellulose, und es ist gut möglich, dass diese schon bald anlaufen. In mancher Hinsicht vergleichbar ist die Benützung von polymeren Trägersubstanzen bei Polykondensationsverfahren, so z.B. bei der Merrifield-Methode zur Synthese von Polypeptiden. Auch

hier ist der Weg zur praktischen Anwendung im grossen noch sehr lang; aber wenn man an die ausserordentliche Leichtigkeit und Leistungsfähigkeit denkt, mit der lebende Zellen aufgrund einer Nukleinsäurematrize (Eiweissstoffe) Proteine synthetisiert werden, gerade auf diese Weise, so wäre es vorschnell, ihre industrielle Tauglichkeit kurzerhand zu verneinen.

Ich habe in diesem Vortrag versucht, sehr allgemein einen Ausblick auf die Chemie und die auf dieser Wissenschaft aufbauenden Industrien im Lichte der sich schnell wandelnden gegenwärtigen Zeitumstände zu geben. Ich weiss, dass viele Menschen diese Veränderungen als sich beschleunigende Zerstörung der Welt deuten und der Menschheit eine baldige totale Katastrophe prophezeien. Ich teile diese Ansicht nicht, oder, besser gesagt, ich glaube nicht, dass es zu einer Katastrophe kommen muss, sofern wir die immensen Hilfsquellen der Wissenschaften und der Technik nutzen. Und unter diesen Ressourcen ist die Chemie von hoher Bedeutung. Ich glaube an mein Fachgebiet und an das Potential unserer Industrie. Unsere Bemühungen können zu einer neuen, besseren Zukunft für uns alle beitragen. So lassen Sie uns unsere Anstrengungen zu diesem Ziel vereinen – aber lassen Sie es uns bald tun, denn die Notwendigkeit dazu ist gross und die Zeit nicht auf unserer Seite.



Schlussworte von Prof. V. Prelog*



Es ist nicht möglich, in wenigen Minuten, die mir zur Verfügung stehen, die vielen sich teilweise widersprechenden Gedanken und die aufgeworfenen Fragen dieses Symposiums zusammenzufassen oder sie sogar zu bewerten. Ich werde mich deshalb auf wenige Randbemerkungen beschränken. Dabei werde ich einiges wiederholen, was Sie besser formuliert schon gehört haben.

Konfuzius hat gesagt, er würde, wenn er Kaiser von China wäre, zuerst den Worten ihren richtigen Sinn geben, denn «wenn die Worte nicht stimmen, stimmen die Begriffe nicht. Wenn die Begriffe nicht stimmen, wird die Vernunft verwirrt. Wenn die Vernunft verwirrt ist, gerät das Volk in Unruhe. Wenn das Volk unruhig ist, gerät die Gesellschaft in Unordnung. Wenn die Gesellschaft in Unordnung gerät, ist der Staat in Gefahr».

Ich befürchte, dass gerade auf dem Gebiete der Chemie die Worte manchmal verwirrend sind. Reine und angewandte Chemie, Wissenschaft und Technologie, chemische Forschung, Entwicklung, Produktion und Verkauf sind eng miteinander verwoben und trotzdem muss man sie auseinanderhalten und darf sie nicht vereinfachend Chemie nennen.

Die Chemie als Wissenschaft befasst sich mit der Erforschung der Materie und mit ihren Umwandlungen. Weil wir selbst und unsere Umwelt aus Materie bestehen, ist es schwierig, objektiv zu bleiben und die Chemie *sine ira et studio* zu betrachten. Trotzdem glaube ich, dass jede Erforschung der materiellen Basis unseres Daseins unbedingt zu bejahen ist und jenseits von Gut und Böse steht.

Die Schwierigkeiten beginnen bei der Anwendung der chemischen Kenntnisse, um des Menschen Los zu erleichtern oder zu erschweren. Da es, nach Goethe, nichts Schlimmeres gibt, als Ignoranz in Aktion, muss

hier die Tat dem Wissen folgen. Weil das nicht immer möglich war und ist, haftet der Chemie noch etwas vom historischen schlechten Ruf der Alchemie an und dazu wird sie auch mit negativen Auswirkungen der modernen Industriegesellschaft belastet. Ihr Bild im Seelen Spiegel des Durchschnittsmenschen und besonders auch der heranwachsenden Jugend ist verzerrt. Sie ist aber besser als ihr Bild und ihr Ruf. Nur sehr vermögende und gesunde Menschen können sich in die gute alte Zeit ohne Chemie und chemische Industrie zurückwünschen.

Der englische Mathematiker, Philosoph und Pazifist Bertrand Russell – beileibe kein Konservativer – hat behauptet, dass die Welt nicht an Überbevölkerung, Umweltverschmutzung usw. untergehen wird, sondern daran, dass die Narren so selbstsicher und die Weisen so voller Zweifel sind. Man darf heute alles anzweifeln, aber es gibt vieles, wo der Zweifel nicht echt, sondern ideologisch bedingt ist. Als Test kann dienen, wie sich jemand verhält, wenn es sich um seine eigene Person handelt. Die gesunden Zweifler und die kranken Gläubiger reden, wie Herr Studer treffend hervorgehoben hat, ganz verschiedene Sprachen. Ich habe z. B. grosse Hochachtung vor wenigen mutigen Kritikern der medizinischen Chemie, die konsequenterweise im Falle einer Sepsis die Chemotherapeutika und im Falle einer Operation die Anästhetika ablehnen. Gleichzeitig befürchte ich, dass diese durch natürliche Selektion aussterben werden und dass die künftigen Generationen sie nicht mehr werden bewundern können.

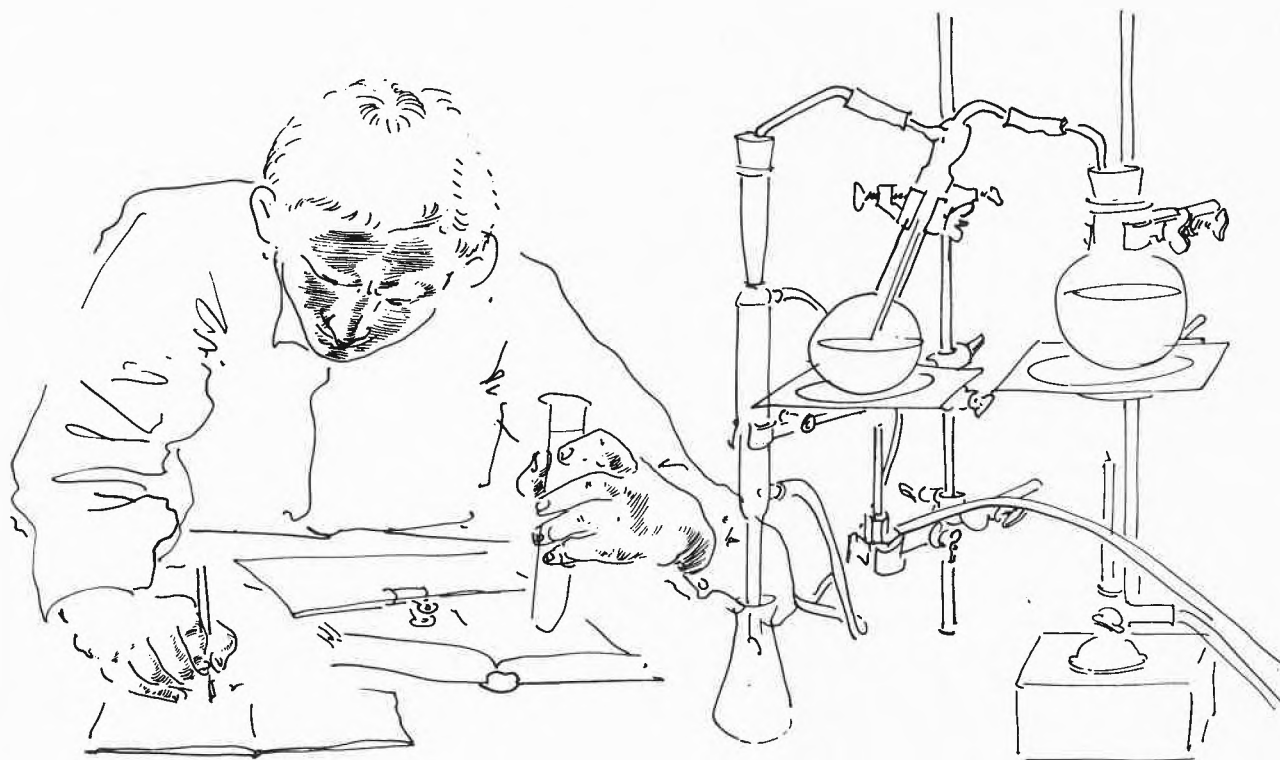
Man muss nur grosse Agglomerationen von Menschen in Entwicklungsländern gesehen haben, um sich dessen bewusst zu werden, dass viele Probleme wie Hunger, den Herr Aebi, und die Umweltverschmutzung, die Herr Korte in ihren Referaten behandelt haben, nicht nur ein Ergebnis der industriellen Gesellschaft sind. Wenn sie überhaupt lösbar sind, so nur durch politische Vernunft und mit Hilfe einer hochentwickelten Technologie.

Wir wollten in diesem Symposium über das Image der Chemie sprechen, schliesslich blieb aber nur der Mensch mit allen seinen Unvollkommenheiten zur Diskussion. Man hat viel und mit Recht über die Verantwortung der Chemiker gesprochen. Aber sollen wir nicht Verantwortlichkeit von allen Menschen – von Bauern, von Politikern, von Beamten und von Journalisten – verlangen? Können die nicht ebensoviel oder noch mehr Schaden anrichten, weil sie zahlreicher sind als die Chemiker? Wer kümmert sich darum, dass sie die entsprechenden Kurse an der ETH oder anderswo besuchen und die gesellschaftliche Verantwortlichkeit lernen? Schliesslich möchte ich noch an die Adresse der hier anwesenden und abwesenden Jugend noch einige Worte über die in der letzten Zeit so überbetonte gesellschaftliche Relevanz jeglicher wissen-

* Prof. Dr. Vladimir Prelog, ETH Zürich, Nobelpreisträger 1975

schaftlichen Tätigkeit sagen. Ich teile hier voll die Ansicht von Herrn Reverdin, dass es falsch ist, die Naturwissenschaften und besonders die Chemie nur wegen ihres wirtschaftlichen und gesellschaftlichen Nutzens zu pflegen. Sie sind ebenso wie die Geisteswissenschaften und die Künste ein wesentlicher Teil unserer Kultur. Diese aber ist die Rechtfertigung unseres Daseins. Madame Hersch hat gesagt, dass die Chemie eine Brücke zwischen Materie und Geist darstellt. Ihre Pflege und Unterstützung brauchen nicht durch ihre – wohlverstanden – unbestrittene wirtschaftliche Bedeutung gerechtfertigt und verteidigt zu werden. Ein grosser englischer Chemiker, Sir Cyril Hinshelwood, hat das folgendermassen ausgedrückt in einer Rede:

«Chemie ist nicht nur eine Wissenschaft, sondern auch ein Abenteuer und eine ästhetische Erfahrung. Ihre Adepten suchen nach versteckten Ursachen, welche den Umwandlungen unserer wandelbaren Welt zugrundeliegen. Die Einsicht in das Wesen der Natur ist eine Quelle der Macht und des Reichtums, sie wird deshalb von vielen angestrebt. Gegönnt wird sie aber nur denjenigen (unabhängig davon, ob sie an der Hochschule oder in der Industrie arbeiten), die sie ihrer selbst wegen suchen.» Diese Worte habe ich in einer Vorlesung den Studenten vorgelesen, worauf einige erklärten, dass sie sie nicht verstehen. Ich konnte nur sagen: «Das ist es eben, was mich mit Sorge erfüllt.»



Forschung, Wissenschaft

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Aminophosphonsäuren: Synthese der α -Aminophosphonsäuren aus aliphatischen Aldazinen unter Anwendung von Diisopropylphosphit *, **

Maria Hoffmann, C. Wasielewski und J. Rachoń ***

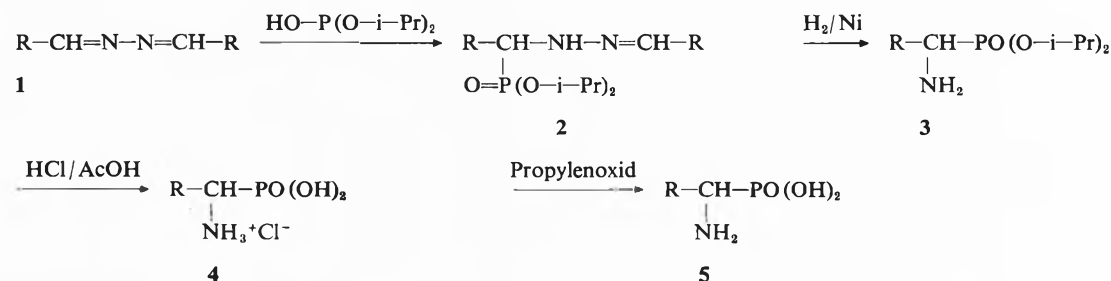
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Gdańsk, Polen

Summary

A new efficient synthesis of α -aminophosphonic acids from aliphatic aldazines and diisopropyl phosphite is described.

Die Zunahme der Veröffentlichungen über synthetische Methoden für Aminophosphonsäuren belegt das wachsende Interesse an dieser Substanzklasse [2]. Die meisten der bisher bekannt gewordenen Herstellungsmethoden erfordern in einer der letzten Stufen die Hydrolyse von Phosphonsäureäthylestern. Dieser Syntheseschritt verläuft nur unter drastischen Reaktionsbedingungen [3, 4, 5], wie mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierten Mineralsäuren. In einer früheren Arbeit [6] beschrieben wir den Ersatz der Äthylester durch die entsprechenden Isopropylester, wodurch eine Abkürzung der Hydrolyse-Zeit in salzsäure-haltiger Essigsäure ermöglicht wurde.

Ausgehend von unsern früher beschriebenen Erfahrungen [7] haben wir auch hier an aliphatische Aldazine Isopropylphosphit angelagert, wobei die Monoadditionsprodukte 2 in hohen Ausbeuten isoliert werden konnten.



Die Hydrogenolyse von 2 mit Raney-Nickel als Katalysator in Alkohol-Wasser lieferte die Aminophosphonsäure-diisopropylester 3. Diese wurden chromatographisch identifiziert und ohne weitere Reinigung mit

Essigsäure-Salzsäure-Gemisch hydrolysiert. Die anfallenden Hydrochloride der α -Aminophosphonsäuren 5 liessen sich in guter Ausbeute mit Propylenoxid [8] in die freien Basen überführen; sie waren chromatographisch rein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Anlage von Diisopropylphosphit an ein aliphatisches Aldazin mit ebensoguter Ausbeute wie mit Diäthylphosphit verläuft. Da die saure Hydrolyse der Isopropylester etwa 10–20mal schneller erfolgt als diejenige der entsprechenden Äthylester, bedeutet die hier beschriebene Synthese-Variante eine wesentliche Vereinfachung zur Herstellung von α -Aminophosphonsäuren.

1-(N-Alkyliden)-hydrazino-alkanphosphonsäure-diisopropylester 2

0,23 g (10 mMol) Natrium wurden in 35 ml (210 mMol) Diisopropylphosphit bei 40–50°C gelöst und mit 200 mMol aliphatischem Aldazin 1 bei Raumtemperatur versetzt. Der Kolbeninhalt soll gerührt und nach Bedarf mit laufendem Wasser auf 25°C gekühlt werden. 30 Min. nach Abklingen der Reaktion setzte man dem Reaktionsgemisch 200 ml abs. Äther zu und

kühlte während 1 Std. auf –5°C. Die Lösung wurde filtriert und unter vermindertem Druck destilliert. Die dargestellten Additionsprodukte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

α -Aminophosphorsäuren 5

25 mMol 1-(N-Alkyliden)-hydrazino-alkanphosphonsäure-diisopropylester 2 wurden in 100 ml Äthanol-Wasser-(1:1) Gemisch gelöst, mit 18 g Raney-Nickel versetzt und 30 Min. bei 90 bis 110°C und 25–30 Atm. mit Wasserstoff in einen Autoklaven hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure ver-

* 7. Mitteilung über Aminophosphonsäuren, 6. Mitteilung [1]

** Eingegangen am 30. Oktober 1975

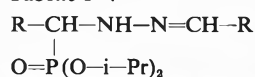
*** Dr. J. Rachoń, Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej Politechnika Gdańska, Majakowskiego 11/12, 80 952 Gdańsk, Polen

setzt und im Vakuum zur öligen Konsistenz eingedampft. Den Rückstand versetzte man mit 100 ml Essigsäure und 100 ml konzentrierter Salzsäure und erwärmte während 30 Min. zum Sieden. Die Lösung wurde wiederholt unter Zusatz von Wasser und zum Schluss von Alkohol eingedampft. Die alkoholische Lösung versetzte man mit 2 ml Propylenoxid, saugte die ausgeschiedene α -Aminophosphonsäure ab und wusch mit abs. Alkohol aus. Die Produkte wurden durch Ausfällen aus wässriger Lösung mit Alkohol gereinigt. Die dargestellten α -Aminophosphonsäuren sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Literatur

- 1 M. Hoffmann und C. Wasielewski: *Roczniki Chem.*, 50 (1976) 139.
- 2 K. Prajer und J. Rachoń: *Z. Chem.* 15 (1975) 209.
- 3 V. Chavane: *Bull. Soc. Chim. France* 1948, 774.
- 4 E. K. Fields: *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1528.
- 5 J. P. Berry, A. F. Isbell und G. E. Hunt: *J. Org. Chem.* 37 (1972) 4396.
- 6 J. Rachoń und C. Wasielewski: *Roczniki Chem.* 49 (1975) 397.
- 7 J. Rachoń und C. Wasielewski: *Roczniki Chem.* 50 (1976) 477.
- 8 J. R. Chambers und A. F. Isbell: *J. Org. Chem.* 29 (1964) 832.

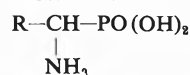
Tabelle 1*:



R	Kp/mm Hg °C	Ausbeute % d. Th.	Summenformel Molekulargewicht	Analyse % N Ber.	Gef.
CH ₃ -	112/3	82	C ₁₀ H ₂₃ N ₂ O ₃ P 250,28	11,20	11,04
CH ₃ CH ₂ -	112/0,8	75	C ₁₂ H ₂₇ N ₂ O ₃ P 278,34	10,07	9,87
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	123-125/0,5	75	C ₁₄ H ₃₁ N ₂ O ₃ P 306,39	9,15	9,17
[CH ₃] ₂ CH-	132/3	79	C ₁₄ H ₃₁ N ₂ O ₃ P 306,39	9,15	9,21

* Die gefundenen IR- und H-NMR-Spektren entsprechen der Struktur der aufgeführten Verbindungen

Tabelle 2*:



R	Ausbeute % d. Th.	Smp. °C	H-NMR-Spektren δ (ppm) in Trifluoressigsäure
CH ₃ -	89	272-274	1,33 (d-d, 3 H, J = 7 Hz, J = 18 Hz, CH ₃) 3,00-3,86 (m, 1 H, CH) 6,25-7,00 (m, 3 H, NH ₃ ⁺)
CH ₃ CH ₂ -	85	264-265	0,81 (t, 3 H, J = 6 Hz, CH ₃) 1,25-2,00 (m, 2 H, CH ₂) 3,00-3,63 (m, 1 H, CH) 6,25-7,00 (m, 3 H, NH ₃ ⁺)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	82	265-267	0,64 (t, 3 H, J = 6 Hz, CH ₃) 0,84-2,00 (m, 4 H, CH ₂ CH ₂) 3,05-3,75 (m, 1 H, CH) 6,25-7,55 (m, 3 H, NH ₃ ⁺)
[CH ₃] ₂ CH-	90	270-272	0,80 (d, 6 H, J = 7 Hz, [CH ₃] ₂ C) 1,65-2,25 (m, 1 H, CH) 2,90-3,50 (m, 1 H, CH-P) 6,25-7,50 (m, 3 H, NH ₃ ⁺)

* Die gefundenen C-, H- und N-Analysenwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein

Pyridines and Quinolines from 1,3-Dichloro-Trimethinecyanines Pyrimidine and Quinazoline from Azacyanine [1] *

H.G.Viehe **, G.J. de Voghel and F.Smets

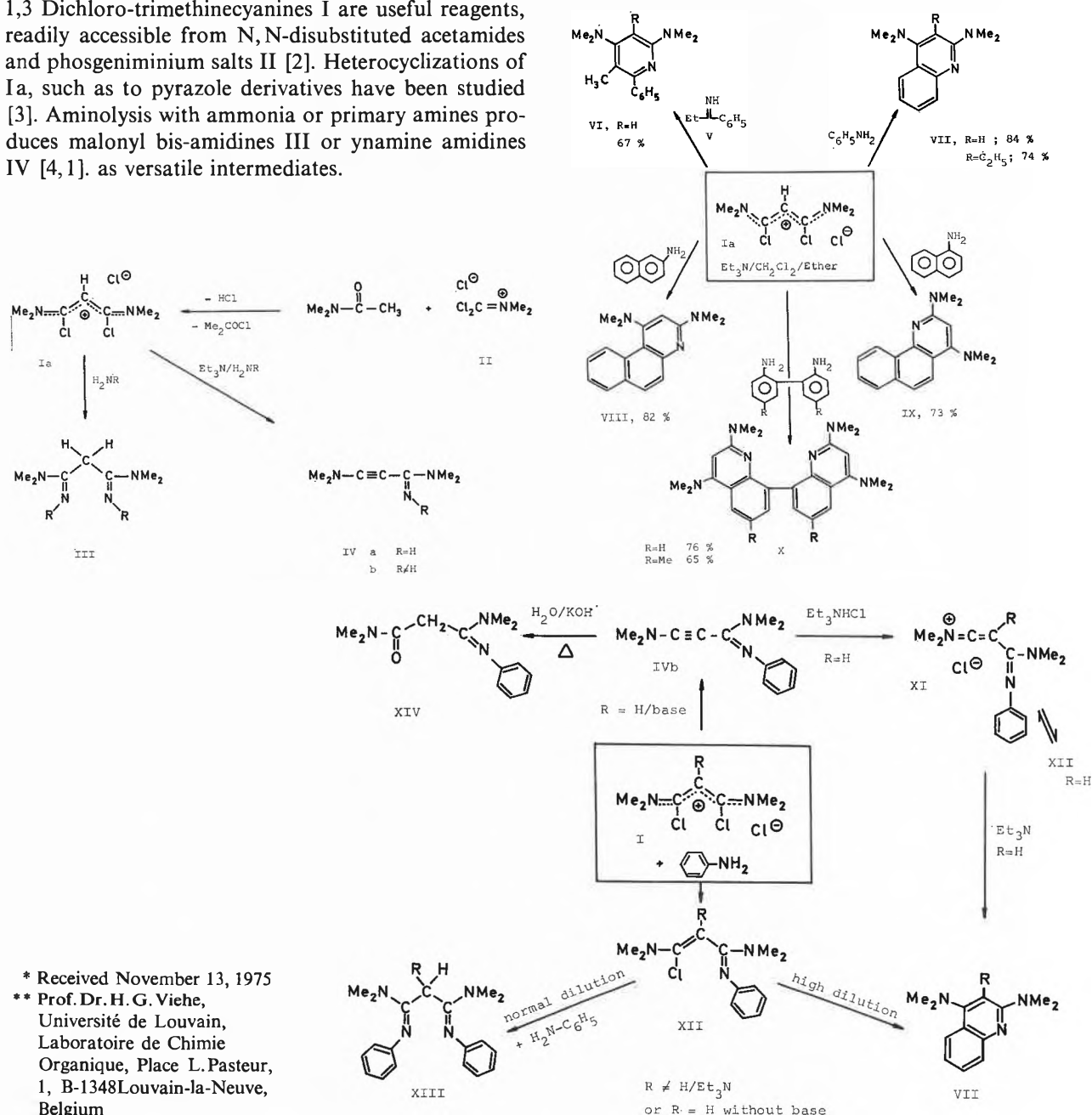
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain, Belgium

Summary

A new synthesis of 2,4-bis(dialkylamino)-pyridines and quinolines is reported. Starting from primary aryl amines or aliphatic imines a mechanism via ynamine-amidines is followed if the cyanine is substituted, (I.R. $\neq$ H) it reacts well in high dilution conditions via the alternate intermediates XI and XII. In the same manner, the azacyanine XV forms the pyrimidine XVII and the quinazoline XVI.

1,3 Dichloro-trimethinecyanines I are useful reagents, readily accessible from N,N-disubstituted acetamides and phosgeniminium salts II [2]. Heterocyclizations of Ia, such as to pyrazole derivatives have been studied [3]. Aminolysis with ammonia or primary amines produces malonyl bis-amidines III or ynamine amidines IV [4,1]. as versatile intermediates.

Thus, when R = H (IVa) heterocyclization occurs readily with cumulated systems such as with CO₂, CS₂ and isocyanates and with polar multiple bonds [4]. It has now been found that N-vinyl substituted ynamine-amidines IVb, obtained from imine V and in particular from aromatic amines, smoothly produce pyridines VI quinolines VII, X and annelated aromatic derivatives VIII, IX.

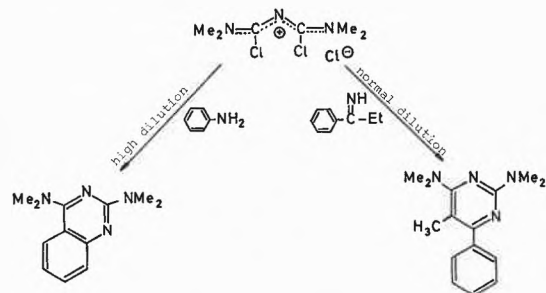


* Received November 13, 1975

** Prof. Dr. H. G. Viehe, Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique, Place L. Pasteur, 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

The smooth reaction conditions compare favorably with related cyclisations under severe conditions [5-7] and prompted a mechanistic study. It was shown that, although derivatives IVb are isolable intermediates, the cyclization process occurs rather via the keteniminium XI arising by a proton exchange with triethylamine hydrochloride [8,9]. The formation of IVb thus prevents the intermediate α -chloroamine amidine XII from producing the bisamidine XIII and thereby deviating from cyclization.

When the proton is removed irreversibly by using KOH as base, the formation of keteniminium XI is prohibited and IVb, detected by IR, slowly adds water to form amide amidine XIV. Furthermore, it has been found that the substituted dichloro-trimethinecyanine I ($R = C_2H_5$) and its azaanalogue XV lead to cyclization instead of double substitution to bis-amidines, provided that the amine is added under high dilution conditions.



The more reactive imine V did not require this care and, with I or XV, formed readily the pyridine VI or the pyrimidine XVII.

General Procedure

A mixture of 0.01 mole of amine and 0.05 mole of Et_3N in ether is added to 0.01 mole of cyanine in dry dichloromethane. The reaction mixture is stirred and kept below $-10^\circ C$. When the addition is finished the mixture is allowed to attain room temperature, the free base is liberated with aqueous KOH and extracted with small portions of dichloromethane. The organic phase is dried, evaporated and the product is purified either by bulb distillation or by crystallization. High dilution is obtained by adding the triethylamine and aromatic amine within 5 to 10 hrs through the condenser into the refluxing cyanine solution in methylenedichloride.

2,4-bis-(dimethylamino)-4-methyl-5-phenyl-pyridine VIa

Yield: 67%, mp 83 to $84^\circ C$ (hexane); NMR: $CDCl_3/TMS$: $\delta = 2.15(3H,s) - 2.82(6H,s) - 3.08(6H,s) - 6.07(1H,s) - 7.22$ to $7.77(5H,m)$ ppm (5H, m) ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2938, 1582, 1572, 1540, 1492, 1393, 1102\text{ cm}^{-1}$

2,4-bis-(dimethylamino)-3-phenoxy-4-methyl-5-phenyl-pyridine VIb

Yield: 80%, mp $145^\circ C$ (MeOH - H_2O); NMR: $CDCl_3/TMS$: $\delta = 2.18(3H,s) - 2.72(6H,s) - 2.93(6H,s) - 6.6$ to $7.95(10H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2902, 1600, 1590, 1582, 1568, 1490, 1400, 1065\text{ cm}^{-1}$

2,4-bis-(dimethylamino)-quinoline VII

Yield: 84%, mp 80 to $81^\circ C$ (hexane); NMR: $CDCl_3/TMS$: $\delta = 2.91(6H,s) - 3.16(6H,s) - 6.18(1H,s) - 6.8$ to $7.83(4H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2940, 1595, 1551, 1502, 1393\text{ cm}^{-1}$

2,4-bis-(dimethylamino)-benzo-(f)-quinoline VIII

Yield: 82%, mp $97^\circ C$ (hexane). NMR: $CDCl_3/TMS$: $\delta = 2.77(6H,s) - 3.15(6H,s) - 6.27(1H,s) - 7$ to $8(5H,m) - 9.55(1H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2940, 1586, 1549, 1500, 1395\text{ cm}^{-1}$

2,4-bis-(dimethylamino)-benzo-(h)-quinoline IX

Yield: 73%, mp 109 to $111^\circ C$ (MeOH - H_2O); NMR: $\delta = 3(6H,s) - 3.3(6H,s) - 6.3(1H,s) - 7.4$ to $8.5(6H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2950, 1590, 1550, 1500, 1450\text{ cm}^{-1}$

2,2'-4,4'-Tetrakis-(dimethylamino)-8,8'-bisquinoline Xa

Yield: 76%, mp 224 to $226^\circ C$ (MeOH/ H_2O); NMR: CD_4OD : $\delta = 3(12H,s) - 3.2(12H,s) - 6.25(2H,s) - 7.8$ to $8.3(6H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2950, 1590, 1550, 1580, 1450, 1390\text{ cm}^{-1}$

6,6'-Dimethyl-2,2'-4,4'-tetrakis (dimethylamino)-8,8'-bisquinoline Xb

Yield: 65%, mp 180 to $182^\circ C$ (MeOH/ H_2O) NMR: $CDCl_3$: $\delta = 2.7(6H,s) - 3.05(12H,s) - 3.3(12H,s) - 6.4(2H,s) - 7.8$ to $8.2(4H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2950, 1600, 1560, 1490, 1450, 1390\text{ cm}^{-1}$

2,4-bis-(dimethylamino)-3-ethyl-quinoline VII

Yield: 74%, bp $130^\circ C/0.06$; NMR: $CDCl_3/TMS$: $\delta = 1.03(3H,t) - 2.91(6H,s) - 3.01(6H,s) - 2.85(2H,q) - 7$ to $7.9(4H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2920, 1621, 1568, 1477, 1380, 1076\text{ cm}^{-1}$

2,4-bis-dimethylamino-quinazoline XVI

Yield: 50%, mp $90^\circ C$ (diisopropyl ether); NMR: $CDCl_3/TMS$: $\delta = 3.2(12H,s) - 6.66$ to $7.66(4H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2920, 1612, 1566, 1549, 1387\text{ cm}^{-1}$

2,4-bis-(dimethylamino)-5-methyl-6-phenyl-pyrimidine XVII

Yield: 69%, mp $80^\circ C$ (MeOH/ H_2O); NMR: $CDCl_3/TMS$: $\delta = 2.03(3H,s) - 2.97(6H,s) - 3.13(6H,s) - 7.1$ to $7.7(5H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2940, 1581, 1552, 1387, 1374, 1.180\text{ cm}^{-1}$

Dimethylcarbamoyl-N-phenyl-N',N'-dimethyl-acetamidine XIV

Yield: 54%; mp $73-4^\circ C^*$ (ether/hexane) ^{10}NMR ; $CDCl_3/TMS$: $\delta = 2.62(3H,s) - 2.85(3H,s) - 2.98(6H,s) - 3.27(2H,s) - 6.43$ to $7.23(5H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 3000, 1650, 1617, 1592, 1400\text{ cm}^{-1}$

N,N'-tetramethyl-N,N'-diphenyl-malon-bis-amidine XIII

Yield: 68% mp $139-140^\circ C$ (CH_2Cl_2 /hexane) NMR: $CDCl_3/TMS$: $\delta = 3.04(12H,s) - 3.58(2H,s) - 6.77$ to $7.83(10H,m)$ ppm
IR: $CHCl_3$: $\nu = 2940, 1607, 1587, 1478, 1390\text{ cm}^{-1}$

* Lit. [10] indicates mp $75^\circ C$.

Bibliography

- 1 Phosgeniminium chemistry, part 18; part 17, G. Germain, J. P. Declercq, M. Van Meerse, F. Hervens, H. G. Viehe and A. Michel. Bull. Soc. chim. Belge 84, (1975) 10.
- 2 H. G. Viehe and Z. Janousek: Angew. Chem. (Internat. Ed.) 10 (1971) 574.
H. G. Viehe and Z. Janousek: Angew. Chem. (Internat. Ed.) 12 (1973) 806.
- 3 G. J. de Voghel, T. L. Eggerichs, Z. Janousek and H. G. Viehe: J. Org. Chem. 39 (1974) 1233.
- 4 B. Caillaux, P. George, F. Tataruch, Z. Janousek and H. G. Viehe: to be published.

- 5 W. Ried and P. Weideman: Chem. Ber. 104 (1971) 3329.
- 6 C. Jutz and R. M. Wagner: Angew. Chem. (Internat. Ed.) 11 (1972) 315.
- 7 A. H. A. Tinnemans and W. H. Laarhoven: Tetr. Letters 11 (1973) 817.
- 8 L. Ghosez and C. de Perez: Angew. Chem. (Internat. Ed.) 10 (1971) 184.
- 9 J. Marchand-Brynaert and L. Ghosez: J. Am. Chem. Soc. 94 (1970) 2869.
- 10 H. Brederick and K. Brederick: Chem. Ber. 94 (1961) 2278.

Facile Synthesis of 2-Dimethylamino-4-1-Azirine Derivatives by Thermal or Photo-Isomerization of Isoxazoles [1] *

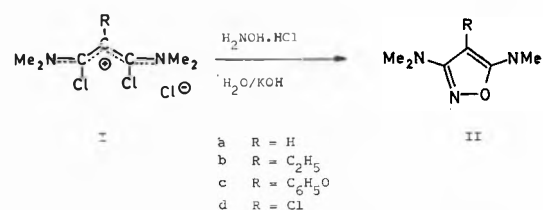
G. J. de Voghel, T. L. Eggerichs, Brigitte Clamot, H. G. Viehe **

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain, Belgium

Summary

3,5-Bisdimethylamino-isoxazoles II are obtained easily from 1,3-dichloro-trimethinecyanine I and a water solution of hydroxylamine. Besides preceded photo-isomerization of 4-substituted isoxazoles II b,c to azirines III b,c near quantitative thermal isomerization of 4-unsubstituted-isoxazole IIa to amino-azirine IIIa is reported.

Azirines have become accessible by several routes including photo or thermal isomerization of isoxazoles [2,3]. We found an easy synthesis of new 3,5-bis-(dimethylamino)-isoxazoles II from the readily accessible [4] 1,3-dichloro-trimethinecyanines I and an alkaline or buffered aqueous solution of hydroxylamine.



Apparently favored by the aminosubstituents, complete isomerization of the isoxazole IIa to amino-azirine IIIa occurs during distillation at 110°C (0.1 mmHg). Although this easy thermal rearrangement is limited to the isoxazole IIa, the new amino azirines IIIb and IIIc can be obtained by photo-isomerization.

Table 1: Isoxazoles II

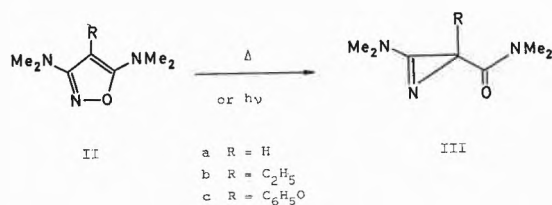
Compound	R	Yield %	Mp or Bp °C (mmHg)	IR (CHCl ₃) cm ⁻¹ C=N	H-NMR (8) -NMe ₂
II a	H	90	97-8	1620	2.73 (s) 2.80 (s)
II b	C ₂ H ₅	79	104 (0.02)	1620	2.74 (s) 2.86 (s)
II c	C ₆ H ₅ O	55	125	1648	2.75 (s) 2.97 (s)
II d	Cl	66	80 (0.05)	1630	2.85 (s) 3.04 (s)

Table 2: Azirines III

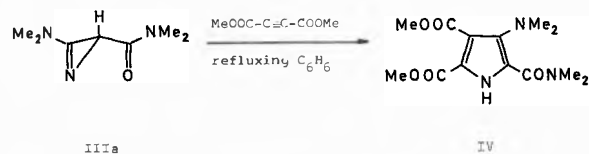
Compound	R	Yield	Mp or Bp °C (mmHg)	IR (CHCl ₃) cm ⁻¹ C=N C=O	H-NMR δ (ppm) NMe ₂
IIIa	H	~ 100	97-8	1802 1635	3.01 (6H,s) 2.91 (3H,s) 3.21 (3H,s)
IIIb	C ₂ H ₅	83	140 (0.15)	1783 1627	2.90 (3H,m) 3.28 (3H,m) 3.03 (3H,s) 3.13 (3H,s)
IIIc	C ₆ H ₅ O	80	86	1790 1645	3.06 (6H,s) 2.93 (3H,s) 3.40 (3H,s)

* Received November 13, 1975

** Prof. Dr. H. G. Viehe, Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique, Place L. Pasteur, 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium



To our knowledge, IIIa represents the first example of a 3-monosubstituted amino-azirine non-obtainable by the usual route [5]. III should be preparatively useful by analogy with this recently discovered reactive class of compounds [6]. Azirine IIIa was characterized by spectroscopic data (Table 2 and by its addition to dimethylacetylene dicarboxylate yielding the new pyrrole [7] IV whose structure is proven by X-ray analysis [8].



This reaction contrasts with the already known photo-addition of acetylene dicarboxylate to azirines [2].

Experimental

General procedure for the synthesis of isoxazoles II

0.01 mole of cyanine I in 50 ml of dry dichloromethane is added to an aqueous solution of 0.08 mole of KOH and 0.03 mole of hydroxylamine hydrochloride under efficient stirring and kept below 0°C. After the addition is finished, the solution is allowed to attain room temperature. Isoxazole II is extracted with small portions of dichloromethane. After drying over MgSO₄ and evaporation of the solvent, the residue is purified as indicated below.

3,5-bis-(dimethylamino)-isoxazole IIa

Yield: 1.40 gr (90%), mp 97–8°C (cyclohexane). NMR: CDCl₃/TMS; δ = 2.73 (6H,s); 2.80 (6H,s); 4.34 (1H,s) ppm

2-Ethyl-3,5-bis-(dimethylamino)-isoxazole IIb

Yield: 1.65 gr (79%), bp 104°C/0.02; NMR: CDCl₃/TMS, δ = 1.06 (3H,t); 2.34 (2H,q); 2.74 (6H,s); 2.86 (6H,s) ppm

2-Phenoxy-3,5-bis-(dimethylamino)-isoxazole IIc

Yield: 1.38 gr (55%), mp 125°C (methanol); NMR: CDCl₃/TMS; δ = 2.75 (6H,s); 2.86 (6H,s); 6.66 to 7.50 (5H,m) ppm
Isoxazole IIc was chromatographed on silica gel (cyclohexane ethyl acetate 60/40)

2-Chloro-3,5-bis-(dimethylamino)-isoxazole II d

Yield: 1.25 gr (66%); bp 80°C (0.05 mmHg); NMR: CDCl₃/TMS; δ = 2.85 (6H,s); 3.04 (6H,s) ppm

2-Dimethylamino-3-dimethylcarbamoyl-Δ-azirine IIIa

Azirine IIIa is produced in quantitative yield from isoxazole IIa by simple horizontal bulb distillation at 110°C/0.1

Mp 97–8°C (diisopropyl ether); NMR: CDCl₃/TMS; δ = 2.91 (3H,s); 3.01 (6H,s); 3.07 (1H,s); 3.21 (3H,s) ppm

2-Dimethylamino-3-ethyl-3-dimethylcarbamoyl-Δ-azirine IIIb

Azirine IIIb is produced on irradiation of IIb with UV light λ = 3000 Å. The reaction was performed during three days in a quartz NMR tube in CD₃CN

Yield: 83%; bp 140°C/0.15 mm; NMR: CDCl₃/TMS; δ = 2.90 (3H,m); 3.28 (3H,m); 3.03 (3H,m); 3.13 (3H,m); 1.83 (1H,m); 1.95 (1H,m) ppm

2-Dimethylamino-3-phenoxy-3-dimethylcarbamoyl-Δ-azirine IIIc

Azirine IIIc is produced upon irradiation of IIc at 2800 Å in CD₃CN for 3 hrs. Yield: 80%; mp 86°C (methanol); NMR: CDCl₃/TMS; δ = 2.93 (3H,s); 3.06 (6H,s); 3.40 (3H,s); 6.80 to 7.60 (5H,m) ppm

This structure was also confirmed by X-ray analysis [8].

2,3-bis-(methoxycarbonyl)-4-dimethylamino-5-dimethylcarbamoyl-pyrrole IV

0.155 gr of azirine IIIa (1 mmole) and 0.5 gr of ethyl acetylenedicarboxylate (3 mmole) are reacted in 20 ml of dry benzene under reflux during 4 hours. The solvent is evaporated and the pyrrole IV is distilled in Kugelrohr at ~180°C/0.008. Yield: 0.198 gr (68%); mp 110°C (diisopropylether); NMR: CDCl₃/TMS, δ = 2.71 (6H,s); 3.07 (6H,s); 3.80 (3H,s); 3.87 (3H,s) ppm

IR: CHCl₃; C = O vibrations at 1710 (ester) and 1615 (amide) cm⁻¹

The structure of IV is proved by X-ray analysis [7].

Bibliography

- 1 Phosgeniminium Chemistry, Part 19, Part 18: preceding.
- 2 D. Anderson, A. Hassner and the references cited therein: Synthesis (1975) 483–95.
- 3 T. Nishiwaki and the references cited therein: Synthesis (1975) 20–37.
- 4 Z. Janousek and H. G. Viehe: Angew. Chem. (Internat. Ed.) 10 (1971) 574; G. J. de Voghel, T. L. Eggerichs, Z. Janousek and H. G. Viehe: J. Org. Chem. 39 (1974) 1233.
- 5 M. Rens and L. Ghosez: Tetr. Letters 43 (1970) 3765.
- 6 P. Vitorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet and L. Ghosez: Tetrahedron 30 (1974) 3737; F. Schaumann, E. Kausch and W. Walter: Chem. Ber. 107 (1974) 3574; A. Demoulin, H. Gorissen, A. M. Hesbain-Frisque and L. Ghosez: J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 4409; F. Schaumann, E. Kausch and W. Walter: Chem. Ber. 108 (1975) 2500
- 7 M. Van Meerssche and G. Germain: unpublished results.
- 8 J. Galloy, J. P. Putzeys, G. Germain, J. P. Declercq and M. Van Meerssche: Acta Cryst. B 30 (1974) 2462.

Asymmetric Olefins Hydrocarboxylation

III. Influence of Some Reaction Variables on the Optical Yield

in the Asymmetric Hydrocarboxylation Catalyzed by Chiral Palladium Complexes [1] *

G. Consiglio ** and P. Pino **

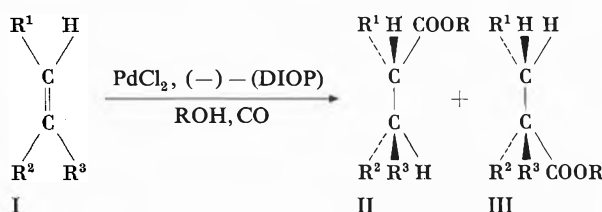
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

Summary

The influence of some reaction variables on the asymmetric induction in the synthesis of esters catalyzed by palladium has been investigated; with α -methylstyrene as substrate, optical yields up to 59% have been reached.

In connection with our investigation in the field of asymmetric reactions catalysed by chiral transition metal complexes [2,3] we have briefly described the first example of asymmetric carboxylation of olefins [4] (Scheme 1), which occurs according to a *cis* stereochemistry [5].

Scheme 1:



The chiral catalyst was prepared "in situ" from PdCl_2 and $(-)$ -2,2-dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphinomethyl)-1,3-dioxolane (DIOP). The highest asymmetric

induction ($\sim 14\%$) was achieved in the hydrocarboxylation of α -methylstyrene ($\text{I}, \text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}^3 = \text{CH}_3$) at 400 at initial pressure of carbon monoxide and 100°C , using isopropylalcohol as hydrogen donor and a molar ratio $\text{PdCl}_2/\text{DIOP} = 1/2$. Because of the potential synthetic interest of this reaction [6], we have attempted to improve the optical yields varying some of the reaction conditions. The substrate chosen to examine the influence of the reaction variables was α -methylstyrene, because of the lack of interfering olefin isomerisation and because it gives rise, in the presence of the catalytic system used, substantially to only one reaction product ($> 95\%$), namely the ester corresponding to the alcohol used of the 3-phenylbutanoic acid. The results obtained (Table 1) can be summarized as follows:

The alcohol used as hydrogen donor does influence the extent of the asymmetric induction; the optical yield reaches a maximum in the case of *t*.butanol (19,3%). No effect on the optical yield has been noticed increasing the catalyst concentration in the reaction mixture from $2.5 \cdot 10^{-3}$ to $1 \cdot 10^{-2}$ m.

The presence of a solvent in the reaction brings about a remarkable improvement of the optical yield: as a

Table 1: Asymmetric Hydrocarboxylation of α -Methylstyrene under Different Reaction Conditions ^a

Alcohol	Solvent	$\text{PdCl}_2/\text{DIOP}$ molar ratio	Total pressure ^d at	Optical purity ^e of the recovered ester, %
CH_3OH ^b	—	1/2	385–360	3.0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ^b	—	1/2	387–368	14.2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ^b	—	1/2	386–347	8.2
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ^b	—	1/2	400–364	19.6
CH_3OH ^c	benzene	1/2	391–367	19.3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ^{c, f}	benzene	1/2	400–364	40.6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ^{c, f}	THF	1/2	390–365	41.1
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ^c	benzene	1/2	400	37.0
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ^c	benzene	1/2	50	3.5
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	benzene	1/2	700	50.4
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ^c	benzene	1/1	400	48.3
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ^c	benzene	1/0.4	400	58.6

^a Reaction temperature 100°C

^b 50 ml of alcohol were used; olefin 0.1 mol; PdCl_2 0.5 mmol

^c 40 ml of solvent and 0.15 mol of alcohol were used; olefin 0.1 mol; PdCl_2 0.5 mmol

^d The experiments for which only one value is given were carried out at constant pressure

^e The optical purity was determined either on the (+) (S)-3-phenylbutanoic acid [7] obtained through saponification or on the (+) (S)-3-phenyl-1-butanol obtained through reduction with LiAlH_4

Racemic 2-butanol has been used; the recovered alcohol was optically inactive

* Received December 19, 1975

** Dr. G. Consiglio and Prof. Dr. P. Pino, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Universitätsstr. 6, CH-8006 Zürich

matter of fact, using benzene as solvent, the optical purity of the esters becomes much higher than without solvent, the increase being different with different alcohols. Benzene or tetrahydrofuran show about the same influence.

The extent of the asymmetric induction increases by increasing the pressure of carbon monoxide: a variation of the pressure from 50 to 700 at causes an increase of the optical yield from 3.5 to 50.4%. A similar effect is observed by decreasing the diphosphine to palladium ratios, the optical yield being higher by smaller ratios. The highest asymmetric induction has been observed for a ratio 0.4 ($\sim 59\%$). In these conditions, however, the reaction rate is much lower and some byproducts are formed: PdCl_2 without ligands is unable to catalyze the hydrocarboxylation of α -methylstyrene under the reaction condition used.

In all conditions examined the prevailing configuration of the ester produced is the same [(S)].

The influence of the different variables of the optical yield seems to be rather general as shown by the results obtained using aliphatic terminal or internal olefins or styrene (Table 2).

Other experiments are in progress to clarify the mechanistic implications of the reported results.

We wish to thank M. Marchetti for his skilled experimental assistance.

Literature

- 1 G. Consiglio: Part II, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 124.
- 2 P. Pino, G. Consiglio, C. Botteghi and C. Salomon: *Adv. Chem. Ser.* 132 (1974) 295.
- 3 G. Consiglio and C. Botteghi: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 460.
- 4 C. Botteghi, G. Consiglio and P. Pino: *Chimia* 27 (1973) 477.
- 5 G. Consiglio and P. Pino: *Gazz. chim. ital.* 105 (1975) 1133.
- 6 K. Bittler, N.v. Kutepow, D. Neubauer and H. Reis: *Angew. Chem.* 80 (1968) 352.
- 7 D. J. Cram: *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2137.

Table 2: Asymmetric Hydrocarboxylation of Some Olefins under Different Reaction Conditions ^a

Substrate	Alcohol ^b	Solvent ^b	$\text{PdCl}_2/\text{DIOP}$ ^b molar ratio	Total pressure ^c (at)	Recovered ester, optical purity, % ^d
1-butene	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	1/2	450–355	(+)(S)-ethyl 2-methylbutanoate 7.6
1-butene	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	benzene	1/1	700	(+)(S)-t. butyl 2-methylbutanoate 20.2
cis-butene	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	1/2	540–458	(-)(R)-ethyl 2-methylbutanoate 7.2
cis-butene	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	benzene	1/1	700	(-)(R)-t. butyl 2-methylbutanoate 20.7
styrene	CH_3OH	—	1/2	463–439	(+)(S)-ethyl hydratropate 3.2
styrene	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	benzene	1/1	700	(+)(S)-t. butyl hydratropate 10.0

^a Reaction temperature 100°C

^b For the quantities used see table 1

^c See table 1

^d Determined through saponification to the corresponding acid or through reduction to the corresponding alcohol

Anion Exchange Properties of $\beta\text{-FeOOH}$ *

J. Ellis **, R. Giovanoli ***, W. Stumm ****

Summary

Ion exchange processes within the hollandite structural tunnels of $\beta\text{-FeOOH}$ are very slow. Chloride ion is specifically adsorbed and stabilizes the crystal lattice. Consequently, it is not possible to reduce the chloride content of synthetic $\beta\text{-FeOOH}$ to less than $\sim 2\%$; the chloride-free nature of a product described in the literature is doubtful.

In the six years since the publication in *Chimia* of the paper by Gallagher and Phillips [1] on $\beta\text{-FeOOH}$, interest in this unusual compound has intensified. It has been examined by Mössbauer spectroscopy [2,3] and neutron diffraction [4] ¹. It has been identified as a product of the rusting of iron in marine atmospheres [5] and as an artefact in lunar rocks from the Appollo 16 mission [6]. While the adsorption behaviour of $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) towards both anions [7, 8] and cations [9] has been examined in some detail, no simi-

* Received December 22, 1975

** Chemistry Department, University of Wollongong, Wollongong NSW 2500, Australia

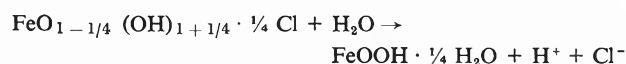
*** PD Dr. R. Giovanoli, Laboratory of Electron Microscopy, Institute of Inorganic Chemistry, University of Berne, Freiestr. 3, P.O. Box 140, CH-3000 Bern 9 (Author to whom correspondence may be addressed)

**** Swiss Federal Institute for Water Resources and Water Pollution Control (EAWAG), CH-8600 Dübendorf

¹ The H positions proposed in [4] do not seem compatible with the structure or with the IR spectrum, which shows very little hydrogen bonding.

lar studies have been reported for β -FeOOH, despite the potentially interesting ion-exchange properties predicted for this substance [10].

The vital role of chloride in β -FeOOH, which is commonly prepared by the slow hydrolysis of ferric chloride solutions (preferably at low pH and below 80°C) [11], has been explained by a mechanism for nucleation where four $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ dimers (one of the early hydrolysis products of a Fe(III) solution) cluster around the Cl^- -ion [12]. Further deprotonation and replication leads to the tubular hollandite units [13] which become themselves aligned to give the pores of ca. 30 Å diameter described by Gallagher [1, 2, 10]. It has been reported that the Cl^- content of the material so obtained may be reduced to ca. 1 ppm by prolonged washing with distilled water according to



We wish to report results of ion exchange studies which suggest that Cl^- ion is specifically adsorbed on β -FeOOH and cannot be fully eluted by washing with water or by exchange with inert (NO_3^-) or specifically interacting (F^-) anions. Thus, the low Cl^- -content previously reported [1] for β -FeOOH may be in error.

Materials and Methods

All solid reagents were analytical reagent grade. Acids were Merck Suprapur. Electron microscopy samples were dispersed in distilled water and prepared on a carbon film for direct observation or embedded in a methacrylate monomer liquid which, after polymerization, was cut by means of a Reichert Om U2 ultramicrotome. Direct preparations and thin cuts were investigated in a Hitachi HU-12A electron microscope. For XRD analysis, the substance was prepared in Bedacryl (ICI) on a Scotchtape supporting film and X-rayed in a Guinier-de Wolff mark 1 camera with focusing quartz monochromator and FeK_α radiation (exposure time ca. 3–5 h). Thermoanalysis was performed with a Mettler TA1 thermobalance in vacuo (p below 0.0001 Torr) at a heating rate of 2°C/min up to 170°C and 6°C/min from 170 to 1000°C. A flat Pt crucible of 16 mm dia. was used. The decomposition products were recorded with an attached Balzers QMG 311 quadrupole mass spectrometer using a Balzers QPG 101 programming unit. The range $m = 35$ –40 was printed out with 3 sec/mass.

Washed and dried β -FeOOH was prepared as described by Gallagher [1]. Chloride rich β -FeOOH was obtained by collecting the original precipitate on a 0.45 μm membrane filter and washing it quickly three times with distilled water. The washed material was dried at 105°C for 2 h, crushed, and dried for 1 h at 105°C.

For the Cl^- and F^- exchange, a Cl^- -rich β -FeOOH (0.9 g) was suspended in 0.1 M KF (1 l) using an ultrasonic bath to facilitate dispersion. After 10 min, 100 ml of the suspension was withdrawn with a pipette and filtered (0.45 μm). A 50 ml aliquot of the filtrate was analyzed for chloride using an ion selective electrode. The precipitate was briefly washed, dried for 2 h at 105°C, then analyzed for Cl^- and F^- as described below. The suspension was kept at 25°C and further 100 ml aliquots analyzed at weekly intervals over 5 weeks.

For halide analysis, β -FeOOH (ca. 80 mg) was weighed in a glass ampoule and treated with 2 ml of 20% sulphuric acid. The ampoule was sealed in a flame and heated at 100°C in a water bath until a clear solution was obtained. The ampoule was cooled and the contents immediately diluted to 50 ml with 1 M monosodium

citrate. The chloride content was determined by a standard addition technique using an Orion 94-17A electrode; a correction was applied for the chloride content of the reagents. The pH was then adjusted to ~ 5.5 with solid sodium hydroxide and the fluoride concentration determined by standard addition using an Orion 94-09 electrode. A Metrohm E-500 digital voltmeter and Orion 90-02-00 double junction reference electrode with 1 M sodium sulphate outer filling solution were used in both cases (these conditions of pH and halide concentration conform closely to the optimum conditions established by Duff and Stuart [14] for the sequential determination of halide ions in a single sample). Alkalimetric titrations were performed as described in the literature [8], using 0.01 M HX (NaOH)/0.09 M NaX reagent solutions and suspensions of β -FeOOH which had been equilibrated for two weeks with 0.1 M NaX ($X = \text{Cl}, \text{NO}_3$). A Metrohm E-576 Potentiograph was modified by the addition of two time switches to control titrate and equilibration periods and permit unattended operation for periods up to 48 h. pH was measured with a Metrohm EA 120 glass electrode which was calibrated before and after each titration run with two buffer solutions.

Results and Discussion

Acidimetric and alkalimetric titration curves in presence of electrolytes aid characterizing the amphoteric and surface charge properties of β -FeOOH and illustrate how these are affected by ions. Fig. 1 gives acidimetric and alkalimetric titration curves for varying equilibration times (between successive additions of acid or base) for a NO_3^- and a Cl^- medium. In presence of Cl^- the slope of the titration curve is less steep than in NO_3^- -medium indicating specific (surface potential determining) adsorption (i.e., including adsorption through other than coulombic forces) of Cl^- ion, thus rendering the β -FeOOH surface less acidic. While

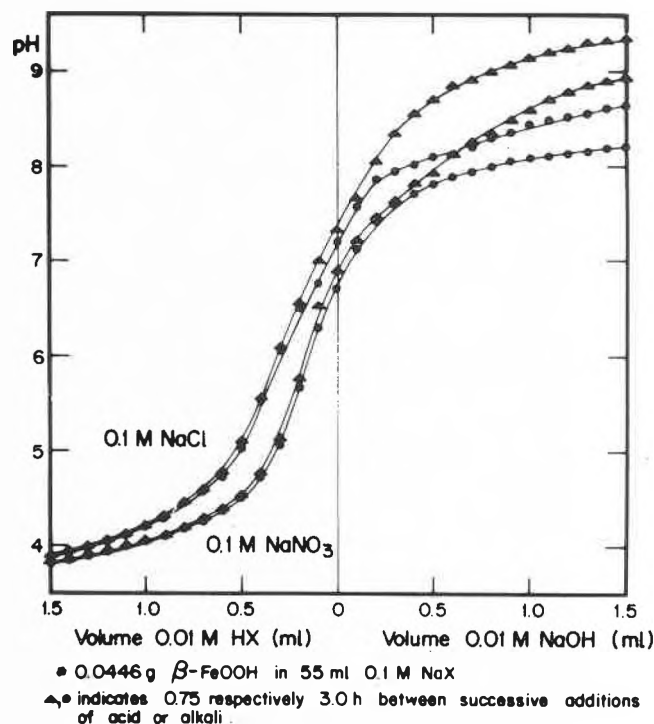


Fig. 1: Titration of β -FeOOH with H^+ and OH^- : 0.0446 g β -FeOOH in 55 ml 0.1 M NaX

little difference between fast and slow equilibration is observed in the titration curves in the acid range, equilibration time has a pronounced effect in the alkaline range. Here the curve becomes progressively flattened out by increasing equilibration time, suggesting that the reaction of OH^- with the $\beta\text{-FeOOH}$ surface is a very slow process, which is presumably diffusion controlled as the incorporation of tritium reported earlier [1]. Thus, it appears that Cl^- , but not NO_3^- , may penetrate the hollandite tunnels and displace H_2O .

This is also confirmed by the fact that neither extended washing with H_2O nor anion exchange with OH^- or

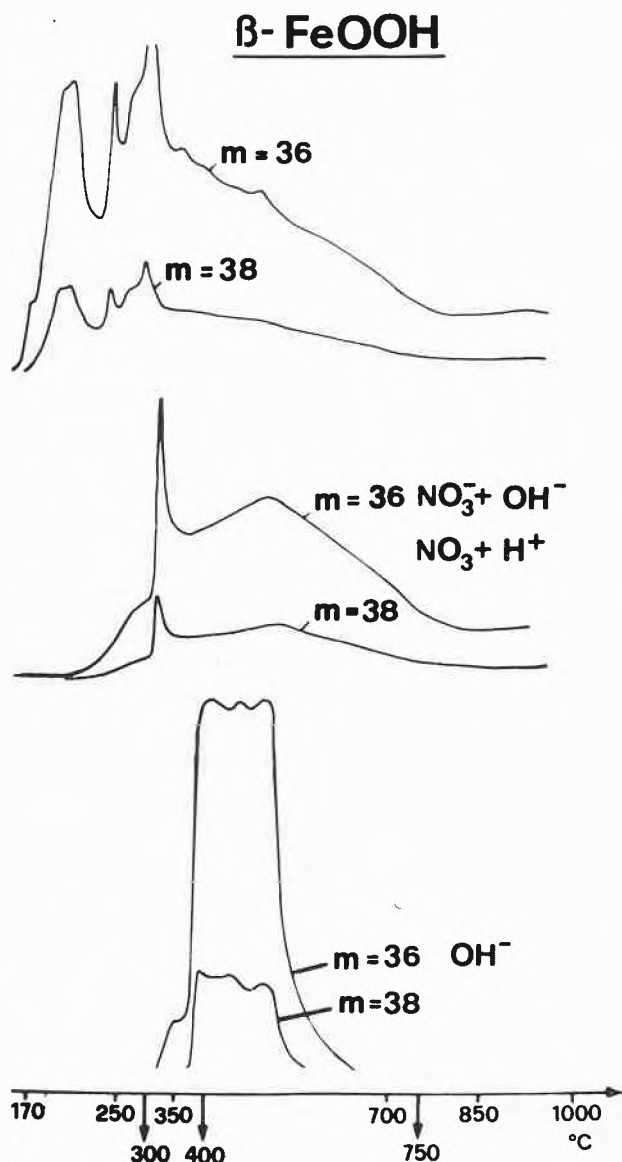


Fig. 2: Thermogravimetric/Mass Spectrometric Analysis of $\beta\text{-FeOOH}$

From top:

- $\beta\text{-FeOOH}$ washed 12 times with H_2O bidest
 - Washed $\beta\text{-FeOOH}$ after 48 hrs with H^+ or OH^- in 0.1 M NaNO_3
 - Washed $\beta\text{-FeOOH}$ after 48 hrs at pH 9 in NaOH
- $m = 36$ is H^{35}Cl and $m = 38$ is H^{37}Cl

F^- reduced the Cl^- content to below ca. 2% (i.e., ca. 25% of the original Cl^- content cannot be removed under these conditions). In an effort to characterize the distribution of Cl^- ions in $\beta\text{-FeOOH}$ crystals, materials aged for 48 h in solutions of various NO_3^- and OH^- concentrations were examined with thermal gravimetry/mass spectrometry. As Fig. 2 illustrates, crystals aged seemingly under conditions favorable for Cl^- elution, at pH = 9 (no salts added) still contain substantial Cl^- ; this residual Cl^- content may reasonably be attributed to Cl^- ions remaining in the hollandite tunnels.

As shown in Table 1, suspension of a Cl^- -rich $\beta\text{-FeOOH}$ in 0.1 M KF leads initially to a fast elution of some Cl^- (release of ca. 50% of the Cl^- content within 1 minute) which is then followed by a progressively slower exchange of Cl^- with F^- . After 6 weeks, a residual Cl^- content of 30,000 ppm (release of ca. 65% of the original Cl^- content) remains. The rapidly displaced Cl^- is presumably associated with the external surfaces of the crystals while the slowly exchanged Cl^- comes from the hollandite tunnels and perhaps the larger structural tunnels as well. In this connection, the accessibility of the surfaces of the larger tunnels to oxalate ion has been postulated recently to account for the abnormally rapid dissolution of $\beta\text{-FeOOH}$ in ammonium oxalate compared with the other iron oxide hydroxides [15].

Table 1: Replacement of Chloride in $\beta\text{-FeOOH}$ by Fluoride

Time (h)	00	0.17	90	258	426	594	762
Cl Concentration *	100	53	43	36	35	37	35

* as % of original Cl concentration (8.6%); F concentration of material equilibrated for 762 h in 0.1 M KF , then washed with 1 M Na_2SO_4 , was 2.5%.

It is not unreasonable that the removal of chloride from the hollandite tunnels should be such a slow process. If they run the length of the crystal as suggested [10], they are in effect long pipes in which the chloride ion is a close fit; it cannot escape through the walls of



Fig. 3: Electron micrographs of exhaustively washed $\beta\text{-FeOOH}$

From left:

- Direct picture of 30 Å pore system
 - Cr shadowed $\beta\text{-FeOOH}$ crystals
 - Thin cuts showing 30 Å pores cut vertically to c axis
- Some crystals show effects of sintering in the e beam about to begin

the pipe. Replacement of Cl^- by H_2O , OH^- or by F^- ion requires that these species enter one end of the pipe while chloride ion leaves the other end.

Cl^- ion is not only vital for the formation of $\beta\text{-FeOOH}$, but it also seems to stabilize the structure. Specimens which had been depleted in Cl^- by extensive washing were noticeably less stable in the electron beam of the microscope and tended to develop a mottled appearance (Fig.3). Lower Cl^- content is also associated with selective line broadening in the XRD pattern (Fig.4). However, none of the ageing or exchange experiments described above altered the overall morphology or size of the crystals (confirmed by thin section EM examination) and the XRD line positions and intensities remained virtually identical with those of the starting material (Fig.3).

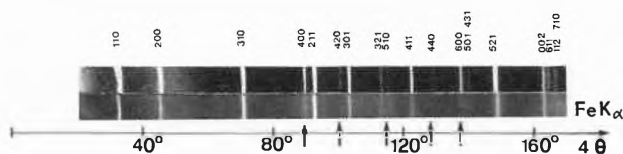


Fig. 4: Guinier powder pattern of:
 – $\beta\text{-FeOOH}$, exhaustively washed
 – Washed $\beta\text{-FeOOH}$ after 48 hrs with H^+ or OH^- in 0.1 M NaNO_3
 Mind the selective broadening of $h00$ and $hk0$ reflections (arrows)

The slowness of ion exchange within the crystals of $\beta\text{-FeOOH}$ may impose severe restrictions on those surface-chemical studies with this compound (adsorption isotherms, determination of isoelectric point and pH-dependent surface potential) that require equilibrium or reversibility for proper interpretation.

These investigations corroborate that it may not be possible to prepare a Cl^- -free $\beta\text{-FeOOH}$ from preparations originally made by hydrolysis of Fe(III) in Cl^- -media. The report of a near Cl^- -free material [1] may be in error, possibly because of HCl evolution during digestion of the samples with HNO_3 . We lost 99% of the original Cl^- content by warming a sample of $\beta\text{-FeOOH}$ in a beaker with 30% w/v HNO_3 just

long enough to dissolve the solid (in order to prevent such loss, our samples were digested in sealed ampoules). With respect to previous work it should also be noted that certain differences between the Mössbauer spectral data of Howe and Gallagher [2] and that of earlier workers [3] were ascribed to the change in Fe^{3+} coordination due to additional protons needed to balance the charge of the chloride in the small tunnels of the unwashed material used in the earlier study. These differences are perhaps more correctly attributed to a difference in chloride abundance in the respective preparations, rather than the presence of chloride in one case and its absence in the other.

We thank Dr. K.J. Gallagher for a reference specimen of $\beta\text{-FeOOH}$ and for valuable discussions. Authors are indebted to Emma Ettinger for electron microscopy work and to the Swiss National Fund for financial support.

References

- 1 K.J. Gallagher and D.N. Phillips: *Chimia* 23 (1969) 465.
- 2 A.T. Howe and K.J. Gallagher: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1975) 22.
- 3 P.O. Voznyuk and V.N. Dubinin: *Fiz. Tverd. Tela* 15 (1973) 1897 (*Sov. Phys. Solid State* 15 [1973] 1265).
- 4 A. Szytula, M. Balanda and Z. Dimitrijević: *Phys. Stat. Sol. (a)* 3 (1970) 1033.
- 5 T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira: *Corrosion Sci.* 14 (1974) 131.
- 6 L.A. Taylor, H.K. Mao and P.M. Bell: *Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.* 4.1 (1973) 829.
- 7 F.J. Hingston, R.J. Atkinson, A.M. Posner and J.P. Quirk: *Nature* 215 (1967) 1459.
- 8 D.E. Yates and T.W. Healy: *J. Colloid Interf. Sci.* 52 (1975) 222.
- 9 E.A. Forbes, A.M. Posner and J.P. Quirk: *J. Co. Interf. Sci.* 49 (1974) 403.
- 10 K.J. Gallagher: *Nature* 226 (1970) 1225.
- 11 J. Babčan: *Geologica Carpathica* 22 (1971) 11.
- 12 W. Feitknecht, R. Giovanoli, W. Michaelis and M. Müller: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2847.
- 13 A.L. Mackay: *Min. Mag.* 32 (1960) 545.
- 14 E.J. Duff and J.L. Stuart: *Analyst* 100 (1975) 739.
- 15 K. Kauffman and F. Hazel: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 1139.

Die Horner-Variante der Wittig-Reaktion: unter milden Bedingungen durchführbar und mit stereochemischen Optionen ausgestattet *

M. Schlosser ** und Huynh Ba Tuong

Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne

Summary

Olefin syntheses by means of metallated phosphine oxides may be carried out at room temperature. The configuration of a double-bond present in the starting material can be conserved throughout the whole reaction sequence. Moreover the new

double-bond forms with extreme trans-selectivity, provided that the "PO-ylid" reagent is stabilized by an electron attracting group such as vinyl or phenyl.

Soeben ist eine Mitteilung erschienen über den Einsatz metallierter Crotyldiphenylphosphinoxide zur Synthese des 3-Desoxy-Vitamin D_2 sowie einfacherer Modellverbindungen [1]. Sie enthält zwei bemerkenswerte Feststellungen:

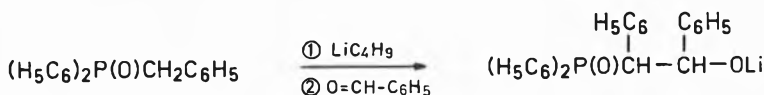
* Eingegangen am 31. Dezember 1975

** Prof. Dr. M. Schlosser, Institute de chimie organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

1. Die Horner/Wittig-Methode [2] führt bereits bei Raumtemperatur rasch und mit guten Ausbeuten zu den Endprodukten, auch wenn Butyllithium zur Metallierung des Phosphinoxids diene und somit das die Olefinbildung am stärksten bremsende Alkalimetall im Spiel ist.
2. Die in der Alkenyl-Seitenkette der Ausgangsverbindung vorgegebene Konfiguration (cis- oder trans-Crotenyl) taucht unverändert im Dien, dem Zielpunkt der Reaktionsfolge, wieder auf.

Beide Befunde überraschen, wenn man sie vor dem Hintergrund anderer Erfahrungen betrachtet. Wir können sie jedoch vollauf bestätigen, sie erweitern und Widersprüche, wo sie zu bestehen scheinen, beseitigen.

Lithium-Derivate grundsätzlich aller PO-Ylide, die in α -Stellung elektronenanziehende Liganden tragen, vermögen schon bei Raumtemperatur das Olefin zu bilden. Dies gilt nicht nur für 2-Alken-1-yl-diphenyl-phosphinoxide, sondern unter anderem auch für das *Methoxymethyl*-diphenyl-phosphinoxid (z. B. mit Cyclohexanon nach 20 Std. 35 % Methoxymethylen-cyclohexan) und insbesondere für Arylmethyl-diphenyl-phosphinoxide. So erhielten wir aus Benzyl-diphenyl-phosphinoxid, mit Butyllithium metalliert, und Benzaldehyd 78 % trans-Stilben (1), wenn wir 20 Std. nach Vereinigung der Reaktionspartner hydrolysierten. Auf den ersten Blick erscheint dieses Ergebnis kaum vereinbar mit einem Bericht [3], wonach unter sehr ähnlichen Bedingungen nur das (1,2-Diphenyl-2-hydroxy-äthyl)-diphenyl-phosphinoxid (2) gewonnen wird. Indessen hatte die Reaktionsdauer damals [3] nur 3 Std. betragen. Ausserdem hatte man zur Metallierung Phenyllithium verwendet; dieses – auf übliche Weise dargestellt – enthält ein Äquivalent Lithiumbromid, dessen hemmender Salzeinfluss bekannt ist [4, 5].

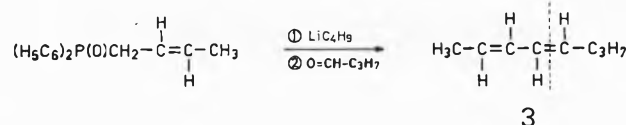


Lithium-Derivate von *Methyl*- und *Alkyl*-diphenyl-phosphinoxiden lagern sich zwar rasch an Aldehyde und Ketone an; aber die so erhaltenen Addukte sind bei 25°C beständig. Um zu den Olefinen zu gelangen, muss man sie entweder hydrolysieren, als β -Hydroxyphosphinoxide abtrennen und dann mit Natriumhydrid in Dimethylformamid behandeln [6] oder – weit einfacher – sie durch Zugabe von Kalium-*t*-butanolat «aktivieren» [7].

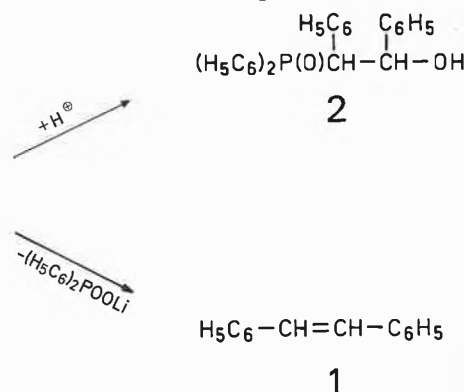
Die Konfigurationsbewahrung in der Alkenyl-Seitenkette des PO-Ylids steht in auffälligem Gegensatz zur Behendigkeit, mit welcher Organolithium-Verbindungen sonst cis/trans-isomerisieren [8]. Damit wird unsere Vermutung [9], das Metall sei in den PO-Yliden gar nicht an ein Kohlenstoff-, sondern an das Sauerstoffatom gebunden, weiter untermauert. Die konfigurative Integrität der Alkenyl-Seitenkette bleibt bei Horner/Wittig-Reaktionen auch dann gewahrt, wenn die un-

gesättigte Kette in 2-Stellung verzweigt ist (z. B. aus E-2-Methyl-2-buten-1-yl-diphenyl-phosphinoxid und Cyclohexanon $\rightarrow$ 10 % E-2-Methyl-2-buten-1-yliden-cyclohexan). Da die benötigten Alkenyl-Bausteine neuerdings einfach zugänglich sind [10–13] lassen sich nunmehr erstmals Diene eines bestimmten Strukturtyps bequem und stereoselektiv aufbauen.

Bei dieser Sachlage war eine weitere Entdeckung höchst willkommen: auch die Konfiguration der neu zu knüpfenden Doppelbindung kann vorausgeplant werden. Denn unabhängig von der vorgegebenen räumlichen Lage der Liganden in der ungesättigten Seitenkette des PO-Ylids, entsteht bei dessen Kondensation mit einem Aldehyd die neue Olefin-Gruppierung unweigerlich mit trans-Anordnung der Kohlenstoff-Reste (z. B. aus E-2-Buten-1-yl-diphenyl-phosphinoxid und Butanal $\rightarrow$ 28 % E,E-2,4-Octadien (3), das allenfalls spurenweise die E,Z-, Z,E- und Z,Z-Isomere enthält).



Man kennt bereits seit langem eine ausgeprägte trans-Selektivität der Horner/Wittig-Methode, wenn es darum geht, Alkene vom Stilben-Typ oder α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen darzustellen [3, 14]. Bislang durfte man annehmen, die ungewöhnlich grossen Unterschiede in der thermodynamischen Stabilität ($\Delta G^0 > 2$ kcal/mol) der betroffenen cis- und trans-Isomere seien dafür verantwortlich. Künftig muss man zusätzliche Faktoren zur Erklärung heranziehen, so



etwa die Gibbs-Energiedifferenzen der cis- und trans-3,4-disubstituierten Oxaphosphetane, den energiereichen Zwischenstufen [15] der Reaktionsfolge. Denn, wie sich jetzt herausstellt, liefert die Horner-Variante auch solche Alkene mit extrem hoher trans-Selektivität, deren cis-Isomer thermodynamisch nicht so wesentlich benachteiligt ist (z. B. aus Äthyl-diphenyl-phosphinoxid und Benzaldehyd in Äther bei 25°C $\rightarrow$ 67 % 1-Phenyl-1-propen, Z/E = 0,5: 99,5; dagegen Gleichgewichtszusammensetzung [16] 2,2: 97,8 in Dimethylsulfoxid bei 25°C; 5,7: 94,3 in *t*-Butanol bei 97°C).

Finanzielle Unterstützung gewährte der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern (Projekte 2.0530.73 und 2.293.74).

Literatur

- 1 B. Lythgoe, T. A. Moran, M. E. N. Nambudiry, S. Ruston, J. Tideswell und P. W. Wright: Tetrahedron Lett. (1975) 3863.
- 2 Übersichten: A. W. Johnson: Ylid Chemistry, Academic Press, New York 1966, Kap. 5;
L. Horner: Fortschritte chem. Forschung 7 (1966) 1;
M. Schlosser: Topics in Stereochemistry 5 (1970) 1.
- 3 L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Klahre: Chem. Ber. 92 (1959) 2499;
vgl. auch L. Horner und W. Klink: Tetrahedron Lett. (1964) 2467.
- 4 G. Wittig und E. Benz: Chem. Ber. 91 (1958) 874.
- 5 Übersicht: M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Kap. 3.3.4, Springer Verlag, Heidelberg 1973.
- 6 A. J. Bridges und G. H. Whitham: Chem. Commun. (1974) 142.
- 7 Vgl. M. Schlosser und K. F. Christmann: Angew. Chem. 76 (1964) 683; Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964) 636.
- 8 P. West, J. I. Purmort und S. V. McKinley: J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 797.
- 9 M. Schlosser: in: Methodicum Chemicum, Band 7, S. 543, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- 10 M. Schlosser, J. Hartmann und V. David: Helv. Chim. Acta 57 (1974) 1567.
- 11 J. Hartmann, R. Muthukrishnan und M. Schlosser: Helv. Chim. Acta 57 (1974) 2261.
- 12 M. Schlosser und E. Hammer, Helv. Chim. Acta 57 (1974) 2547.
- 13 G. Rauchsvalbe und M. Schlosser: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 1094.
- 14 W. S. Wadsworth und W. D. Emmons: J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 1733;
D. H. Wadsworth, O. E. Schupp, E. J. Seus und J. A. Ford: J. Org. Chem. 30 (1965) 680.
- 15 M. Schlosser, A. Piskala, C. Tarchini und Huynh Ba Tuong: Chimia 29 (1975) 341.
- 16 S. W. Ela und D. J. Cram: J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 5791.

Ketoin from Primary Alkylhalides, Grignard Compounds and Carbonmonoxide in Ether-HMPT*

W. J. J. M. Sprangers, A. P. van Swieten and R. Louw**

Department of Organic Chemistry, Gorlaeus Laboratories, The University of Leiden

Summary

Whereas carbonylation of primary Grignard compounds in ether-HMPT leads to ketones **1**, reaction in the presence of an additional amount of alkylhalide results in the formation of hydroxyketones **2** and **3**. When using neat HMPT as solvent, **2** is the main product (up to 55% yield).

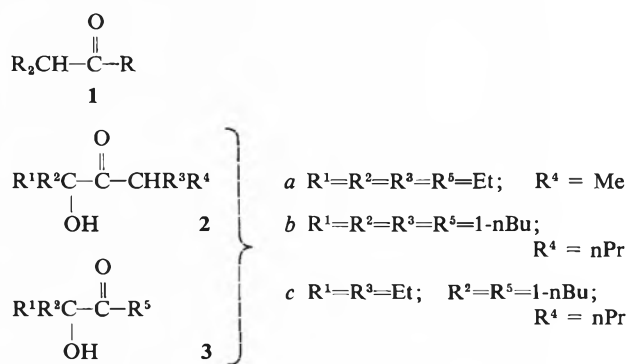
The carbonylation of a variety of organometallic compounds is known to be of great synthetic value [1]. Remarkably, the reaction of Grignard derivatives with CO has received relatively little attention. Recently we described the carbonylation of (primary) Grignard reagents in ether; addition of one mole of hexamethylphosphoric acid triamide (HMPT) led to a greatly enhanced rate of CO uptake. At room temperature and at 30 atm, the reaction is completed within 1 to 3 min [2]. Primary alkylhalides RX led to ketones **1** in an essentially one-step procedure [2]. We now wish to report that when conducting the reaction of RMgX in neat HMPT in the presence of an—additional—equivalent of RX, totally different results are obtained. Ketoin **2** are now produced, with compounds **3** as side products.

The yield of **2** (and the **2**:**3** product ratio) is much lower when ether-HMPT is used. Alternatively, carbonylation of RMgX in pure HMPT without additional RX invariably led to complex reaction mixtures of different composition, in rather low yields (30–40% by weight).

* Received January 7, 1976. Preliminary communication

** Dr. Robert Louw, Gorlaeus Laboratories, University of Leiden, P.O. Box 75, Leiden, The Netherlands

Yields of **2** are 30–55%; the simple one-step procedure, exemplified below, adds to the synthetic value of this reaction.



A Grignard reagent was prepared from 0.2 mole of EtBr in 250 ml of dry ether; 0.6 mole of HMPT was slowly added and the ether stripped off in vacuo. The resulting solution was transferred to a 1 l autoclave and 0.2 mole of EtBr added. The autoclave was pressurized with CO (35 atm). Upon stirring, the temperature rapidly rose to 35°C and the pressure fell to ca. 24 atm within 5 minutes. After 4 h the pressure was reduced to 20 atm at 20°C, corresponding to an uptake of 0.18 mole of CO. After work-up (addition of 200 ml 1 N aq. hydrochloric acid, extraction with ether (4 × 200 ml), drying over CaCl₂ and evaporation in vacuo) 15.8 g of oil was obtained. By comparison with standard mixtures¹, VPC analysis showed **2a** (54%)². Side products were **3a**

¹ Reference compounds were isolated from crude reaction mixtures via preparative VPC.² Yields are based on starting alkylhalide and are not corrected for e.g. Wurtz coupling, occurring after addition of HMPT and RX.

(10%), Et₂CO (3%), Et₂CHOH (3%), EtCOCOEt (5%) and EtCH(OH)COEt (7%). Pure **2a** could readily be isolated via distillation (or via preparative VPC); bp. 76°C/50 mm Hg, $n_D^{20} = 1.4414$.

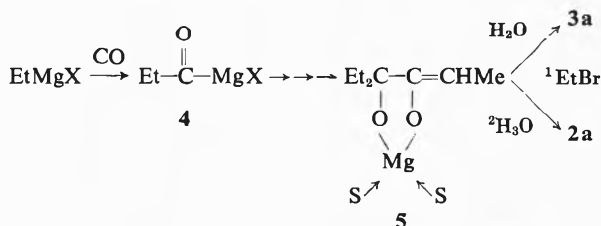
Analogously, **2b** was obtained in 33% yield from 0.2 mole of n-butylbromide. When employing ether-HMPT (1:1 v/v) rather than neat HMPT as solvent, the yield dropped to ca. 10%, that of **3b** amounting to 35%.

The mixed products **2c** (20%) and **3c** (50%) were formed upon reacting nBuMgBr with one equivalent of EtBr in HMPT—ether (1:1 v/v), HMPT:RMgX = 3. In neat HMPT, a **2c/3c** ratio of 1.0 was attained. The novel compounds **2** (and **3**) showed spectral properties (NMR, including lanthanide-induced shifts; IR, MS³) in full accord with the proposed structures. As formation of especially **2** must involve a considerable number of steps, this reaction may be considered

³ Mass spectra were as expected for ketoin, showing primary fragmentation between the R₂C(OH) and C(O)R functions [3]. For example, **3c** gave M⁺ = 200, m/e = 115 (C₇H₁₆O), 85 (C₆H₉O) as the main components.

⁴ Such an acylmagnesiumhalide has been shown to occur as an intermediate for R = phenyl (hydrolysis leading to benzaldehyde as a side product) and for R = 1-n-butyl (in situ reduction with NaBH₄ resulting in 1-n-pentanol as one of the products) [2a].

as rather selective. Starting with carbonylation to give **4**⁴, it can be rationalized on the basis of **5**—or (an) equivalent(s) thereof—as the “last” intermediate. As depicted for the ethyl derivative, hydrolysis gives **3a**, but C-alkylation [4] leads to **2a**.



Literature

- 1 a *J. Falbe*: Carbon Monoxide in Organic Synthesis, Springer Verlag, Berlin 1970;
- b *C. W. Bird*: Transition metal Intermediates in Organic Synthesis, Acad. Press, 1966;
- c *H. C. Brown*: Accounts Chem. Res. 2 (1969) 65;
- d *G. P. Chiusoli*: Accounts Chem. Res. 6 (1973) 422
- 2 a *W. J. J. M. Sprangers*: Thesis, Leiden 1975;
- b *W. J. J. M. Sprangers, A. P. van Swieten and R. Louw*: Tetrah. Letters (1974) 3377.
- 3 *K. Biemann*: Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, McGraw-Hill, New York 1962.
- 4 a *J. Fauvarque and J-F Fauvarque*: C.R. Acad. Sci; Sér. C., 263 (1966) 488;
- b *J. Fauvarque and J-F Fauvarque*: Bull. Soc. Chim. France (1969) 160.

The Isotherms of Ethane on Ni-Surfaces *

V. Almazan and T. Gäumann **

Département de Physical Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne

Summary

The isotherms of ethane were determined at 20°C, 65°C and 105°C in a flow system with He or H₂ as carrier gas. The latter reduces the plateau value of the Langmuir isotherm by a factor of 0.7, but increases the heat of adsorption of ethane from 19 to 27 kJ/mol.

Hydrogen and paraffins can both be chemisorbed on Ni-surfaces. This effect can be used to deuteriate substances in a continuous process using deuterium as carrier gas [1]. It has been shown that the reactivity depends on the fraction of the surface covered [2]. In order to gain a better understanding of the isotopic exchange between hydrogen and the paraffin [3], we measured the isotherm of ethane on a Ni-surface in a flow system. Two carrier gases were used: He, which does not chemisorbe on the catalytic surface [4] and H₂ which competes with ethane. The isotherms are shown in Fig. 1. They are reversible and correspond nearly, but not completely, to Langmuir isotherms with a plateau value of 5.5 mg ethane/g catalyst and 3.9 mg/g for He and H₂ as carrier gas resp. This shows that

ethane competes favorably with hydrogen. It might also be mentioned that the plateau value is the same below and above the critical temperature of ethane (32.3°C). The specific surface of our Ni-catalyst has been measured by BET-measurements to be about 60 m²/g [5]. Assuming a surface of 6.8 Å² for a Ni-atom, we can estimate that 8–12 Ni-atoms of a “BET-surface” are needed to adsorb one ethane molecule.

A closer inspection of the isotherms showed that they deviate slightly but systematically from the form of a Langmuir isotherm. Other types of isotherms were tried, but without better success. Assuming a Langmuir isotherm, we can estimate the isosteric heat of adsorption q_{st} of ethane from the following equation [6]:

$$q_{st} = -RT^2 (\delta \ln P / \delta T)_x$$

where P is the partial pressure of ethane at a constant surface coverage x and the temperature T . The values thus obtained vary slightly with the surface coverage, but since we find it difficult to estimate the influence of systematic errors, we limit ourselves to an average value of 19 kJ/mol for He and 26 kJ/mol for H₂ as carrier gas. However, we consider the difference between these two values to be real.

* Received January 11, 1976

** Prof. Dr. T. Gäumann, Institute de Chimie Physique de l'EPF, Avenue des Bains 31, CH-1007 Lausanne

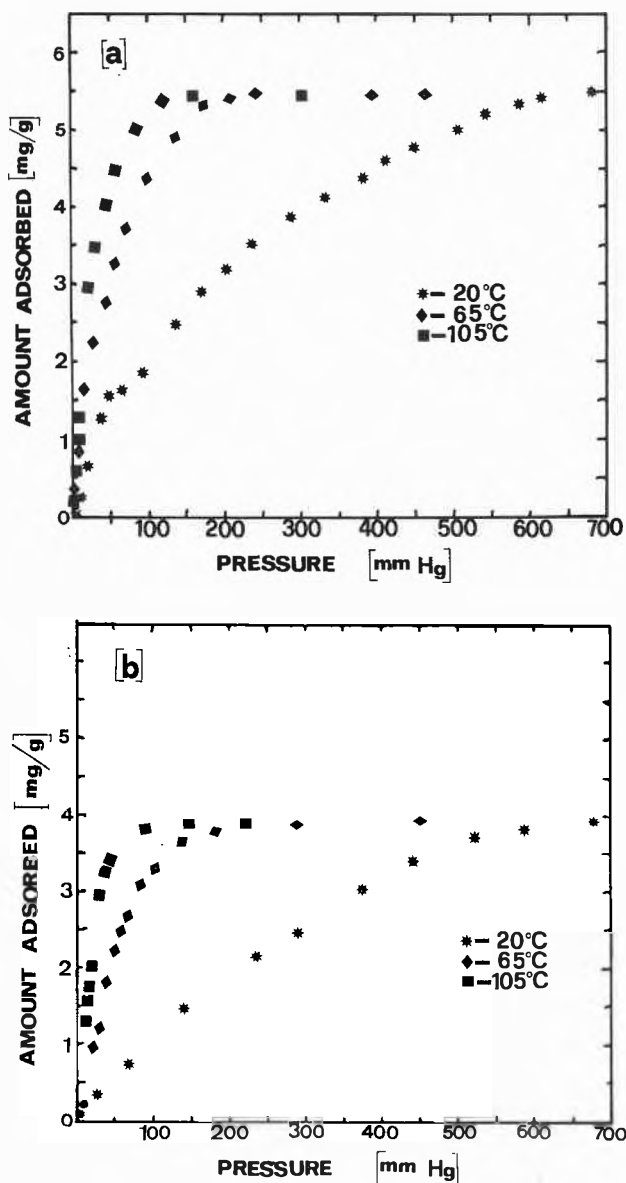
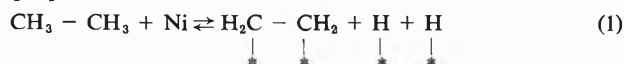


Fig. 1: Isotherms of ethane on Ni as a function of the partial pressure of ethane. Carrier gas used: a) He; b) H_2

It is generally assumed that ethane adsorbs on Ni-films according to a dissociative mechanism [7]. According to Kemball the following reaction takes place [7b]:



where * stands for the Ni-surface with sites which probably have a wide variety of activity. For the sake of simplicity, we distinguish only two kinds of sites: about one third adsorbs ethane relatively weakly; hydrogen competes favorably for these sites. Two thirds tend to adsorb ethane more strongly than hydrogen allowing reaction (1) to take place even in the presence of hydrogen or deuterium. In order to explain the exchange properties of our catalyst we have to assume however that the adsorbed hydrogen atoms of reaction (1) either exchange with hydrogen in the gas phase or with hydro-

gen adsorbed on sites of the first kind. The existence of two different kinds of surfaces (however in the approximate ratio of 1 : 1) on Ni has also been postulated by Taylor and Creasey [9a] and Martin et al. [8c].

Experimental

The catalyst (85 weight % Ni) was prepared from $Ni(NO_3)_2$ and $Al(NO_3)_3$ with a final granulation of 0.2 to 0.3 mm [5]. It was activated by passing hydrogen during 12 h at 200°C. Hydrogen is desorbed by letting pass He during 24 h over the catalyst. It is not probable that this procedure eliminates all the hydrogen adsorbed [9]. Ethane was of Philips Research Grade quality; the purity of hydrogen and helium was > 99.9%. The apparatus

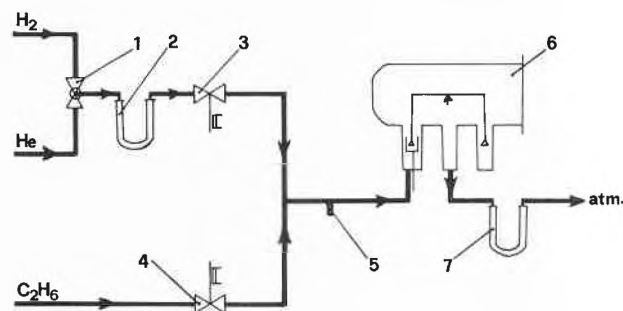


Fig. 2: Apparatus used

used is shown in Fig. 2. The carrier gas passed through column "2" filled with active catalyst in order to remove any nocive trace impurities. The electromagnetic regulation valves "3" and "4" maintained a chosen flow rate to better than 1% over long periods of time. Samples for gas chromatographic analysis were taken through septum "5". About 0.1 g of catalyst was placed on the thermobalance "6" (Cahn, long time stability of $\pm 2 \mu g$). This stability was not sufficient for measuring the isotherms of H_2 in helium, however these have been obtained by Morgan and King [8b]. A column "7" filled with catalyst was added to avoid any backdiffusion of air from the gas outlet.

We thank the Swiss National Science Foundation for a grant.

References

- 1 C. Bosshard, G. Dessauges, H. Öz, O. Piringier and T. Gäumann: to be published.
- 2 K. Tamaru: Adv. in Catalysis 15 (1964) 67.
- 3 G. Dessauges and T. Gäumann: Helv. Chim. Acta, in press.
- 4 A. J. Halley: J. Appl. Chem. 15 (1963) 392.
- 5 Al. Olariu and P. Mărgineanu: Rev. Roum. Physique 13 (1968) 823.
- 6 C. Létouart, F. Rouquerol and J. R. Rouquerol: J. chim. phys. 70 (1970) 559.
- 7a P. Q. Wright, P. Q. Ashmore and C. Kemball: trans. Farad. Soc. 54 (1958) 1692;
b K. Galway and C. Kemball: ibid. 55 (1959) 1959
c G. C. Bond and P. B. Wells: Adv. in Catalysis 15 (1964) 91.
- 8a N. Taylor and R. Creasey: p. 297 in Adsorption-Desorption Phenomena, ed. by F. Ricca, Academic Press, 1972;
b A. M. Morgan and D. A. King: ibid. p. 329;
c G.-A. Martin, Q. Dalmay-Imelik and B. Imelik: ibid p. 433.
- 9 J.-P. Candy, J.-A. Dalmon, P. Fouilloux and Q. A. Martin: J. chim. phys. 72 (1975) 1075.

Photo-electron Spectra of Germanate, Tellurite and Tungstate Glasses Especially Apt to Show Lanthanide Luminescence *

Renata Reisfeld **, C. K. Jørgensen *** and H. Berthou

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève

Summary

The photo-electron spectra of vitreous samples are essentially similar to comparable crystalline compounds, and the local ordering of neighbour oxygen atoms inferred from europium (III) emission spectra of certain glasses containing both tungstate and phosphate has no perceptible effect. The chemical shifts and semi-quantitative analysis are interesting.

Since the major non-radiative decay of excited $4f^n$ states of trivalent lanthanides, competing with the luminescence, is a multi-phonon de-excitation [1, 2] it is a great advantage to use crystalline chlorides or bromides with as heavy atoms and weak force constants as possible, producing a low wave-number of the highest normal mode phonon. Interestingly enough, the phonon spectra of vitreous materials do not enhance the multi-phonon de-excitation if the conventional silicon oxide glasses are replaced by germanium (IV) and tellurium (IV) with distinctly lower phonon energies [2]. Thus, the Einstein coefficients of spontaneous emission and rate constants for energy transfer and other non-radiative processes have recently been determined [3] for $4f^{11}$ erbium (III) and $4f^{12}$ thulium (III) in tellurite glasses, incorporating parameters of the Judd-Ofelt theory of absorption band intensities [4]. We are convinced that the Judd-Ofelt parameters, and in particular the hypersensitive pseudoquadrupolar transitions [5] are determined by chemical bonding much more than by local symmetry, as elaborated in our book [6]. Since vitreous materials do not allow several techniques available to the study of crystals, it is of interest to obtain as much information as possible about the chemical bonding with accessible data.

One applicable technique [7] is the photo-electron spectra induced by soft X-rays (in our case 1253.6 eV photons from a high-intensity magnesium anti-cathode in a Varian IEE-15 spectrometer) where two of us [8] previously measured above 600 compounds containing 77 elements, to which xenon (VIII) recently has been added [9]. Though the chemical shifts of the ionization energies I of inner shells are not exclusively determined by the combined Hartree + Madelung potential [10] but contain strong relaxation effects [9, 11] in the electronic density of the adjacent atoms, and though the semi-quantitative analysis [12, 13] of the relative concentration of the elements in the outermost

20 Å of the sample encounters well established difficulties [10, 14] the results for the glasses are of some interest, already because very few solids containing germanium [8, 15], tellurium [8, 16] and tungsten [8, 17] have been studied. Table 1 gives the two carbon signals [18] indicating the quasi-stationary positive potential ($C_{st}-C'_{st}$) where C_{st} is the difference between 290 eV and the I^* recorded by the photo-electron spectrometer for the unperturbed hydrocarbon on the scotch tape and C'_{st} the difference between 290 eV and I^* recorded for the tiny amount of hydrocarbon in electric contact with the isolating sample. If the surface of the sample contains carbonate, a third Cls signal is observed with I^* close to 291.5 eV, and the negative quantity given in parenthesis is the difference between 290 eV and the latter I^* . The other elements in Table 1 have I' values (corrected for charging effects) being each time the sum of I^* of the signal and C'_{st} . The chemical compositions known of the glasses are compared with the semi-quantitative results [13] expressed as ratios between atomic concentrations in the superficial layer. Sometimes, two kinds of oxygen atoms are distinguished.

The borate glass has I' (B1s) considerably below 200.8 eV known [8] for KBF_4 . This shift 4.8 eV can be compared with the variation of I' (P2p) between 143.6 eV for KPF_6 and 138.7 eV for $CePO_4$ and 138.6 eV for Li_3PO_4 which are comparable to the phosphorus content in our tungstate glasses, and slightly below the straightforward phosphate glass. Our I' (Na1s) close to 1076.5 eV are similar (within experimental uncertainty) to NaF and Na_2WO_4 but slightly below NaCl, NaBr and NaI (1077.2 eV). I' ($Ge3p_{3/2}$) = 130.8 eV for K_2GeF_6 and 130.3 eV for GeO_2 , whereas these two substances have I' ($Ge3d$) = 38.9 and 38.4 eV, both slightly above our germanate glass. There is a specific problem with our nominal admixture of 1 percent Sm(III) and 1 percent Bi(III). Though the strong Bi4f signals [13] could not be perceived, signals at $I^* = 138$ and 134 eV suggested the presence of several percent samarium, which may be enhanced in the surface layer by atmospheric attack. The samples arrived as molten, coin-shaped disks, and were crushed to a fine powder in the last moment before the measurement. Nevertheless, carbonate was frequently detected. For comparison, tellurium (IV) oxide and sodium tellurite are included in Table 1, the chemical shift from the tellurite glasses and the oxides to Na_2TeO_3 can be compared to the decrease [15] of I' 1.2 eV from GeO_2 to Na_2GeO_3 . If 5 eV are added to I^* ($Te3d_{5/2}$) reported [16], 581.7 eV for $(NH_4)_2TeO_4$, 581.8 eV for TeO_3 , 580.7 eV for

* Received January 15, 1976

** Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Hebrew University, Jerusalem, Israel

*** Prof. Dr. Ch. K. Jørgensen, Département de Chimie minérale, analytique et appliquée de l'université, 30, quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4

K_2TeO_3 and 577.9 eV for the element show a regular dependence on the oxidation state, which is not always the case when the surrounding ligands are varied [10]. For comparison with the barium (II) in glasses, it may be noted that a sample of $BaCO_3$ shows the two I' ($Ba3d$) = 800.5 and 785.2 eV, and previously [8] measured BaF_2 800.3 and 785.0 eV.

In tungstate glasses made from mixtures of WO_3 and Na_2HPO_4 the emission spectrum [19] of europium (III) show interesting details of relative intensity of the magnetic dipole transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ and of the pseudo-quadrupolar [4, 5] transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ as previously discussed in terms of radiative and non-radiative transition probabilities in phosphate glasses [20]. Another striking effect is that phosphotungstate glasses [19] containing 75 weight percent WO_3 show distinct sub-levels, two for 7F_1 and three for 7F_2 suggesting microcrystallites suspended in the truly amorphous matrix, whereas 68 weight percent WO_3 show broad features compatible with a rather random distribution of neighbour oxygen atoms from tetrahedral tungstate and phosphate groups. Among the samples in Table 1, the first with 37 molar percent WO_3 is genuinely vitreous, whereas the three subsequent samples show luminescence of microcrystallites, but the photo-electron spectra are virtually identical, showing the negative result that formation of microcrystallites and other instances of local ordering has very small influence on

ionization energies. Quite generally, the optical spectra are more sensitive to local distortions than crystallographic evidence based on diffraction of X-rays. Thus, Faucher and Caro [21] report increasing sub-level separations of 7F_1 in $Eu_xLa_{1-x}AlO_3$ decreasing the temperature from 500 to 77°K in spite of the fact that this crystal goes through a phase transition at 700°K from a low-temperature rhombohedral form to a cubic perovskite, where the tetrakaidecahedral $Eu(III)O_{12}$ is not expected to separate the three states belonging to 7F_1 . The Auger signals of sodium perturb our $W4d_{3/2}$ signals; the positions of $W4d_{5/2}$ and $W4f$ are marginally higher than $I' = 252.4, 42.5$ and 40.7 eV observed [8] for Na_2WO_4 . ($I^* + 5$ eV) [17] for $W4d_{5/2}$ and $W4f_{7/2}$ are 253.4 and 41.8 eV for WO_3 and 252.8 and 41.2 eV for Li_2WO_4 to be compared with 249.2 and 36.8 eV for the element.

Acknowledgments

We would like to thank L. Boehm (phosphate), Y. Eckstein (germanate), J. Hormodaly and E. Muranovich (tellurite) and H. Mack (tungstate) for assistance in preparing the glass samples. The photo-electron spectrometer was provided with the grant (2323 - 70) from the Swiss National Science Foundation.

Literature

- 1 R. Reisfeld: Structure and Bonding 13 (1973) 53.
- 2 R. Reisfeld: Structure and Bonding 22 (1975) 123, and in press.
- 3 R. Reisfeld and Y. Eckstein: J. Chem. Phys. 63 (1975) 4001.

Table 1: Photo-electron spectra of glasses with ionization energies I' corrected for charging effects [8,18] relative to vacuo. Values connected with "&" correspond to two j -values of the same nl -shell; values separated by a comma refer to non-equivalent atoms of the same element

Chemical composition Semi-quantitative ESCA analysis	C_{st}	C'_{st}	I' (MnI) values in eV
0.35 Na_2O :0.65 B_2O_3 3 B:1 CO_3^{2-} :7 O:1 Na	4.5 (-1.5)	2.3	B 1s:196.0; O 1s:535.8; O 2s:28.5; Na 1s:1075.8; Na 2s:67.4; Na 2p:34.5
0.5 Na_2O :0.5 P_2O_5 1 CO_3^{2-} :7 (+3.5) O:1 Na:2 P	4.9 (-2)	3.5	O 1s:(538.3), 536.6; O 2s:29.7; Na 1s:1076.8; Na 2s:68.4; Na 2p:35.4; P 2p:139.2
0.17 K_2O :0.17 BaO :0.66 GeO_2 5 (+1) O:1 K:1 Ge:0.5 Ba	4.5	2.6	O 1s:(538), 536.0; K 2p:300.4 & 297.7; Ge 3p:129; Ge 3d:37.1; Ba 3d:799.7 & 784.4; Ba 4d:96.85 & 94.2
0.2 Na_2O :0.8 TeO_2 0.4 CO_3^{2-} :2 O:0.5 Na:0.8 Te	4.7 (-1.5)	2.2	O 1s:535.9; Na 1s:1076.7; Te 3d:591.8 & 581.5; Te 4d:49.3
0.35 ZnO :0.65 TeO_2 5 O:1 Zn:2 Te	4.45	2.0	O 1s:535.8; Zn 2p:1049.8 & 1026.8; Zn 3p:96.5 & 93.7; Te 3d:591.7 & 581.4
0.15 BaO :0.85 TeO_2 11 O:5 Te:1 Ba	4.7	2.7	O 1s:535.7; Te 3d:591.7 & 581.3; Te 4d:49.35; Ba 3d:800.3 & 784.7; Ba 4d:97.1 & 94.65
Solid TeO_2	4.4	2.5	Te 3d:592.0 & 581.55; Te 4d:49.2
Na_2TeO_3 (+ CO_3^{2-})	4.7 (-1.4)	3.1	Te 3d:591.4 & 580.95; Te 4d:48.35
0.37 WO_3 :0.42 Na_2O : 0.21 P_2O_5 :0.01 $EuO_{1.5}$ 7 O:1.3 Na:1 P:1 W	4.7	3.3	O 1s:536.2; Na 1s:1076.5; P 2p:138.6; W 4d:265 & 252.8; W 4f:43.0 & 40.9
0.48 WO_3 :0.34 Na_2O : 0.17 P_2O_5 :0.01 $EuO_{1.5}$ 0.8 CO_3^{2-} :5 O:0.9 Na:0.7 P:1 W	4.6 (-1.4)	3.1	O 1s:536.1; Na 1s:1076.4; P 2p:138.6; W 4d:265 & 252.7; W 4f:42.9 & 40.9
0.46 WO_3 :0.32 Na_2O : 0.16 P_2O_5 :0.06 $EuO_{1.5}$ 0.7 CO_3^{2-} :4 O:0.7 Na:0.5 P:1 W	4.4 (-1.4)	3.1	O 1s:535.9; Na 1s:1076.4; P 2p:138.5; W 4d:265 & 252.6; W 4f:42.8 & 40.7
0.44 WO_3 :0.30 Na_2O : 0.15 P_2O_5 :0.10 $EuO_{1.5}$ 0.7 CO_3^{2-} :4 O:0.6 Na:0.3 P:1 W	4.5 (-1.2)	3.1	O 1s:535.9; Na 1s:1076.6; P 2p:138.7; W 4d:265 & 252.8; W 4f:42.8 & 40.7

- 4 R.D. Peacock: *Structure and Bonding* 22 (1975) 83.
- 5 C.K. Jørgensen and B.R. Judd: *Mol. Phys.* 8 (1964) 281.
- 6 R. Reisfeld and C.K. Jørgensen: *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin, in preparation.
- 7 C.K. Jørgensen: *Structure and Bonding* 24 (1975) 1.
- 8 C.K. Jørgensen and H. Berthou: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* 38 (1972) No. 15.
- 9 C.K. Jørgensen and H. Berthou: *Chem. Phys. Letters* 36 (1975) 432.
- 10 C.K. Jørgensen: *Chimia* 29 (1975) 53.
- 11 C.K. Jørgensen: *Adv. Quantum Chem.* 8 (1974) 137.
- 12 C.K. Jørgensen and H. Berthou: *Disc. Faraday Soc.* 54 (1973) 269.
- 13 H. Berthou and C.K. Jørgensen: *Analyt. Chem.* 47 (1975) 482.
- 14 K.T. Ng and D.M. Hercules: *J. Electron Spectr.* 7 (1975) 257.
- 15 W.E. Morgan and J.R. Van Wazer: *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 964.
- 16 W.E. Swartz, K.J. Wayne and D.M. Hercules: *Analyt. Chem.* 43 (1971) 1884.
- 17 G.E. McGuire, G.K. Schweitzer and T.A. Carlson: *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2450.
- 18 C.K. Jørgensen and H. Berthou: *Chem. Phys. Letters* 31 (1975) 416.
- 19 R. Reisfeld, H. Mack, A. Eisenberg and Y. Eckstein: *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 273.
- 20 R. Reisfeld, R.A. Velapoldi and L. Boehm: *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 1293.
- 21 M. Faucher and P. Caro: *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 446.

Neutral Carrier Ca^{2+} -Microelectrode *

M. Oehme, M. Kessler ** and W. Simon ***

Departement of Organic Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich

Summary

The use of a synthetic electrically neutral ion carrier in Ca^{2+} -selective microelectrodes is described. High ion-selectivities especially in respect to Na^+ and Mg^{2+} as well as a long lifetime of the electrodes open new possibilities for a wide range of intracellular measurements of ion activities.

Certain natural as well as synthetic, neutral, lipophilic organic complexing agents, which selectively complex cations, open new possibilities for the local potentiometric measurement of ion activities [1-3]. Such ion carriers have been used as ion selective components in macroelectrodes for the measurement of Ba^{2+} [2, 4, 5], Ca^{2+} [3, 6], K^+ [3, 7, 8, 9], Na^+ [10], Li^+ [11], and NH_4^+ [12, 13] (see also [2, 3]).

Microelectrodes with tip diameters of about $1\ \mu\text{m}$ may be used for the intracellular measurement of ion activities in living cells [14-16]. Using glass micropipets filled with solutions of classical, electrically charged ion exchangers, the intracellular study of Cl^- [17, 19], K^+ [18, 19] and Ca^{2+} [17, 19] became possible. By incorporating solutions of neutral carriers into such micropipets, the rather poor selectivity of these electrodes may be improved and microelectrodes with ion selectivities suitable for a wide range of intracellular studies may be obtained.

In this paper the use of the neutral carrier $\text{N,N}'$ -di(11-ethoxycarbonyl)undecyl- $\text{N,N}'$,4,5-tetramethyl-3,6-dioxaoctane diacid diamide [6, 20] as ion selective component in microelectrodes of high Ca^{2+} selectivity will be discussed.

* Received January 21, 1976

** Max-Planck-Institut für Systemphysiologie, Rheinlanddamm 201, D-46 Dortmund

*** Prof. Dr. W. Simon, Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Universitätsstr. 16, CH-8006 Zürich

Experimental

Electrode system

Cells of the type
 Ag/AgCl , KCl (std.)/1 M CH_3COOLi /sample solution/membrane/0.1 M CaCl_2 , AgCl ; Ag
 have been used. The external reference electrode was a double junction half cell Philips Type R44/2/SD1.

Microelectrodes

Micropipets were drawn from double barreled (see [21]) pyrex glass tubing (W. Krannich KG, D-34 Göttingen, Germany). The tip diameter of these micropipets was about $2\ \mu\text{m}$. The two channels of these micropipets were filled with 0.1 M CaCl_2 and 0.1 M KCl solutions respectively. The large bore ends were closed by introducing Teflon (Du Pont) tubes (outer diameter 0.5 mm) and sealing them with dental wax (Deiberit 502, L. Böhme KG, D-3423 Bad Sachsa/Harz, Germany). After placing the tip into a solution of 5% w/w dichloro-dimethyl-silane in CCl_4 and simultaneously applying air pressure on the KCl channel as well as intermittent air pressure and vacuum on the CaCl_2 channel the inner walls of the latter are hydrophobised.

A solution of 10% w/w of the neutral carrier and 1% w/w of sodium tetraphenylborate (NaTPB) in o-nitro-phenyl-octyl-ether (o-NPOE) was introduced by applying vacuum on the CaCl_2 channel up to a height of about $200\ \mu\text{m}$.

After removing the Teflon (Du Pont) tubes, chlorinated silver wires were introduced into both channels and the upper ends sealed with dental wax. In the experiments described below the reference channel (KCl) was not used.

EMF-measurements

The EMF measurements were performed at 20°C using a varactor bridge operational amplifier (Burr Brown 3431 J) having an input impedance of $10^{14}\ \Omega$ and an input capacitance of 2 pF in common mode operation (see also [18]). With a source resistance of $10^{10}\ \Omega$ the response time (10 to 90%) amounts to 0.6 sec. The amplifier output is connected to a digital voltmeter. The electrode assembly as well as the other high impedance components were located in a faraday cage.

Results and Discussion

The response of the electrode assembly is linear in the range of $1 \cdot 10^{-1}$ to at least $1 \cdot 10^{-5}$ M CaCl_2 (see fig. 1) giving a slope of 31.0 ± 0.4 mV (theoretical: 29.1 mV) for the linear regression of the calcium ion activity. In

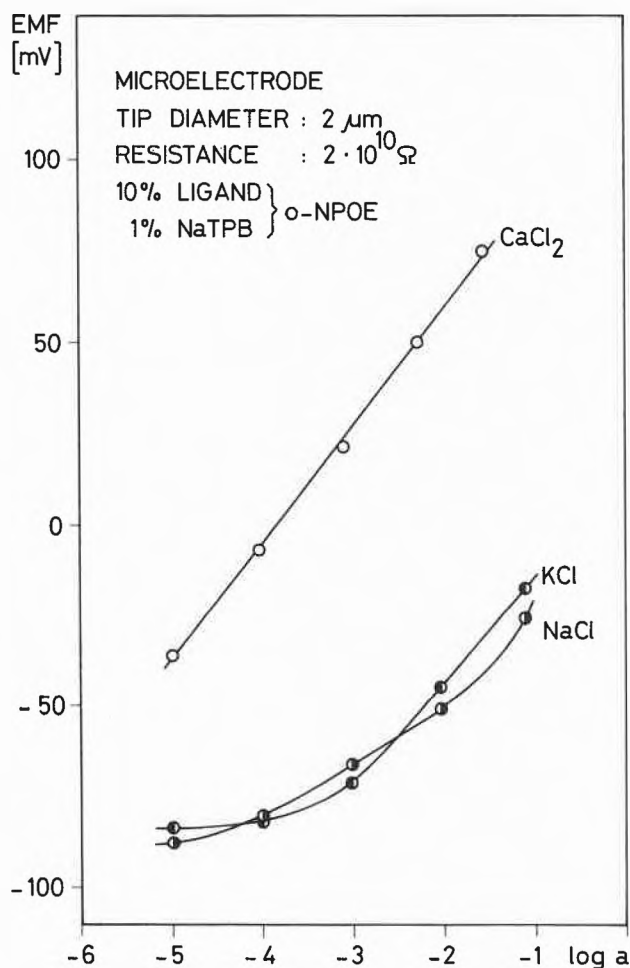


Fig. 1: EMF Response of the Ca^{2+} Microelectrode Cell Assembly to Aqueous Solutions of the Chlorides of Ca^{2+} , Na^{+} and K^{+} . Activities were calculated by using the activity coefficients suggested by Bates [22] (see [6])

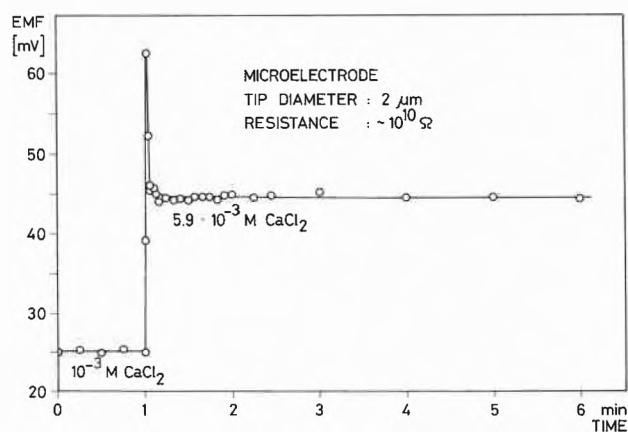


Fig. 2: Response Time of a Ca^{2+} Microelectrode Obtained by Changing the Concentration through Injecting a CaCl_2 Solution

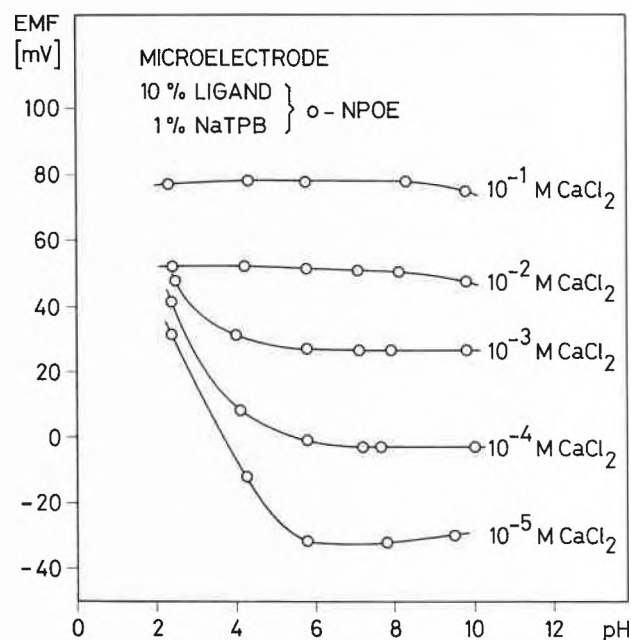


Fig. 3: Dependence of the EMF of a Ca^{2+} Microelectrode Cell Assembly on the pH of the Sample Solution for Different CaCl_2 concentrations. The pH was adjusted by adding 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH solutions respectively

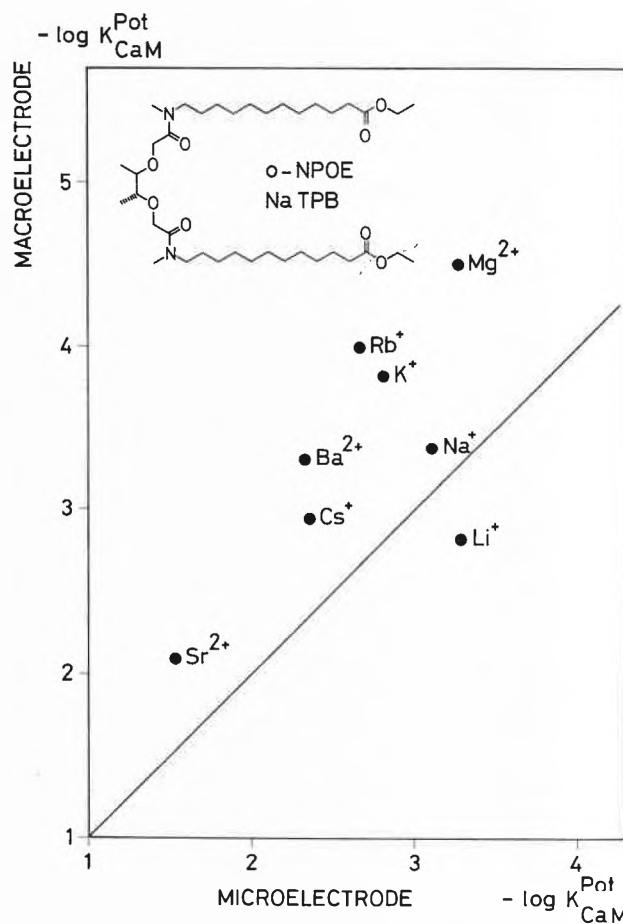


Fig. 4: Comparison of the Selectivity Coefficients Obtained by the Separate Solution Technique for a Ca^{2+} -Macro- and Microelectrode Using 0.1 M Solutions of the Chlorides (see also [6])

10^{-3}M solutions of CaCl_2 the EMF is constant within $\pm 0.3\text{ mV}$ (standard deviation) over periods of 12 hours. This corresponds to the noise of the electronic system. Comparable EMF stabilities were obtained by using undiluted blood serum as sample. An example of the dynamic response of the electrode is given in fig. 2.

In comparison to the rather classical Ca^{2+} selective liquid-membrane electrodes [17, 23, 24] the selectivities of Ca^{2+} relative to Mg^{2+} , H_3O^+ , Na^+ and Zn^{2+} [6] are very high (see fig. 1, 3 and 4). A loss in selectivity of the microelectrode was observed when compared with a corresponding macroelectrode using the same ligand in a PVC matrix [6] (see fig. 4).

The neutral carrier microelectrodes have life times of at least one month. In some cases life times of 4 months have been obtained.

Acknowledgment

This work was partly supported by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

Literature

- 1 J. Koryta: Ion-selective Electrodes, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York 1975.
- 2 E. Pretsch, D. Ammann and W. Simon: Research/Development 25 (3) (1974) 20.
- 3 D. Ammann, R. Bissig, Z. Cimerman, U. Fiedler, M. Güggi, W. E. Morf, M. Oehme, H. Osswald, E. Pretsch and W. Simon: Proceedings of the International Workshop on Ion Selective Electrodes and on Enzyme Electrodes in Biology and in Medicine, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, Wien 1975, in press.
- 4 R. J. Levins: Anal. Chem. 43 (1971) 1045.
- 5 R. J. Levins: Anal. Chem. 44 (1972) 1544.
- 6 D. Ammann, M. Güggi, E. Pretsch and W. Simon: Anal. Letters 8 (1975) 709.
- 7 L. A. R. Pioda, V. Staňková and W. Simon: Anal. Letters 2 (1969) 665.
- 8 J. Petránek and O. Ryba: Anal. Chim. Acta 72(1974) 375.
- 9 M. S. Frant and J. W. Ross: Science 167 (1970) 987.
- 10 D. Ammann, E. Pretsch and W. Simon: Anal. Letters 7 (1974) 23.
- 11 M. Güggi, U. Fiedler, E. Pretsch and W. Simon: Anal. Letters, 8 (1975) 857.
- 12 R. E. Cosgrove, I. H. Krull and C. A. Mask, Anal. Letters 3 (1970) 457.
- 13 R. D. Scholer and W. Simon: Chimia 24 (1970) 372.
- 14 M. Lavallée, O. F. Schanne and N. C. Hebert (Ed.): Glass Microelectrodes, Wiley, New York, London 1969.
- 15 N. C. Hebert and R. N. Khuri (Ed.): Ion Selective Microelectrodes, Dekker, New York, in press.
- 16 H. J. Berman and N. C. Hebert (Ed.): Ion Selective Microelectrodes, Plenum Press, New York, London 1974.
- 17 F. W. Orme: in M. Lavallée, O. F. Schanne and N. C. Hebert (Ed.), Glass Microelectrodes, Wiley, New York, London 1969.
- 18 J. L. Walker, Jr.: Anal. Chem. 43 (1971) 89 A.
- 19 J. L. Walker, Jr.: in N. C. Hebert and R. N. Khuri (Ed.), Ion Specific Microelectrodes, Dekker, New York, London, in press.
- 20 D. Ammann, R. Bissig, M. Güggi, E. Pretsch, W. Simon, I. J. Borowitz and L. Weiss: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 1535.
- 21 J. S. Coombs, J. C. Eccles and P. Fatt: J. Physiol. 130 (1955) 291.
- 22 R. G. Bates: in R. A. Durst (Ed.) Ion-Selective Electrodes, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington 1969.
- 23 J. W. Ross: Science 156 (1967) 1378.
- 24 J. Ružička, E. H. Hansen and J. Ch. Tjell: Anal. Chim. Acta 67 (1973) 155.

Vortragsreferate

Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne

Prof. H. F. Stoeckli, Institut de Chimie de l'Université, Avenue de Bellevaux 51, 2002 Neuchâtel

17. Dezember 1975

Physical Adsorption of Gases and the Study of Porosity in Solids

Physical adsorption of gases can be used to gain informations on meso- and microporosity in solids. In the case of pores having radii or widths between $16\text{--}20\text{ \AA}$ and $300\text{ \AA}$ approximately, it is possible to derive pore-size distributions from the hysteresis loop of the adsorption isotherms. This is usually done by using the equation of Kelvin [1]

$$\ln(P_d/P_0) = -2V_m \gamma \cos \theta / RT r_k, \quad (1)$$

where r_k is the so-called Kelvin radius of the pores being desorbed at the pressure P_d , V_m , γ and P_0 are respectively the molar volume of the liquid-like adsorbate, its surface tension, and the saturation pressure at temperature T . The contact angle θ is usually unknown, and therefore arbitrarily assumed to be equal to zero. Equation (1) can also be applied for slit-shaped mesopores

and r_k represents the Kelvin width L_k of these pores. The real pore radii or widths are obtained after applying a correction which takes into account the natural thickness t of the layer adsorbed on the walls of the pores, after desorption of a core having dimensions r_k or L_k . The complete procedure for the calculation of pore-size distributions is found in the literature [1, 2].

In the case of microporous solids, where the cavities have widths or radii of less than $15\text{--}20\text{ \AA}$, capillary condensation no longer occurs and adsorption is reversible (in principle at least). Other properties have therefore to be used, in order to characterize this type of porosity. In view of the small dimensions of the cavities, the adsorption energies will be enhanced, with respect to the same but non-porous solid. Adsorption potentials, which are at the origin of physical adsorption, can be used to gain useful informations on the geometry of the micropores. The essential features of adsorption potentials have been described in another lecture [3] (Fribourg 1975), and therefore we shall only deal with their application in the specific case of microporous carbons [4, 5]. The effect of the geometry of the surface of solids on the adsorption potential of simple molecules has been dealt with recently, in the case of crystalline sulfur [6].

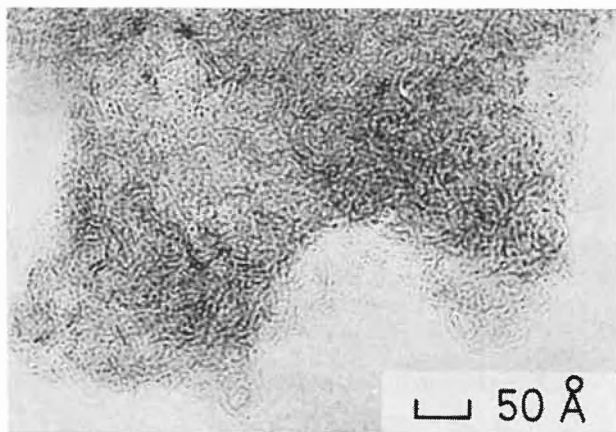
In principle, it could be possible to compute adsorption potentials and their distributions by using methods like the one proposed by Ross and Olivier [7] or even more general treatments [8] which are all based on the interpretation of adsorption isotherms. However, the inclusion of lateral interactions in the adsorbate involves more parameters, which may prove to be too complicated for the present type of investigation.

The influence of the geometry of the micropores is reflected in the interactions of the isolated molecule with the solid. The so-called virial approach to adsorption [9,10] provides the ideal background for the determination of gas-solid interactions at low coverage of the surface. Gas-solid chromatography at relatively high temperatures and with an inert carrier gas, on the other hand, provides the necessary experimental background. It has been shown that the retention volume V_R of the test gas is related to Φ_0 , the minimum of the adsorption potential, through a function

$$V_R = V_R(T, \Phi_0), \quad (2)$$

which is given explicitly in the literature for a simple pair-potential of the Lennard-Jones type [1,4,6,7] integrated over a continuous and flat solid. The quantity Φ_0 can therefore be derived from the knowledge of V_R at different temperatures. Sets of experiments carried out with microporous and non-porous samples of the same material (carbons, silica, etc.) provide the informations needed for a theoretical interpretation.

In the case of activated carbons, which consist almost exclusively of micropores, there is strong but indirect evidence in favour of slit-shaped micropores. This is suggested by various molecular-sieve experiments and by the interpretation of X-ray scattering at small angles. It is therefore logical to use the corresponding model, in which micropores are treated as spaces between graphitic crystallites [4,5]. The results show that widths of 6–7.5 Å are found for various samples and for a range of simple test gases such as N_2 , Ar, Kr, Xe and CH_4 . Since the original model, on which equation (2) rests, assumes a single value for the adsorption potential Φ_0 , it is not possible to state clearly how representative the corresponding pore-widths are [5]. The inclusion of a simple Gaussian distribution [10] for the adsorption potentials in the theory leads to a slightly modified expression for equation (2). The subsequent treatment of the results with the theoretical model for slit-shaped micropores [4] shows that over 50% of these pores should be found in the region of 6–8 Å (unpublished results of the author).



The fast development of transmission electron microscopy has made it possible to observe directly solids like active carbons, at a very high resolution. Recent micrographs taken at Neuchâtel (Department of Metallurgy) show a typical pattern common to thin regions of strongly activated carbons, of mineral and vegetable origin. As seen on the micrograph, narrow and approximately parallel-walled channels (clear regions) can be distinguished between the crystallites (dark regions). The widths are in the region of 5 Å, a fair agreement with the theoretical values. It is possible, however, that the thin regions observed by electron

microscopy are denser than the bulk of the solid, and that they exist because of their greater cohesion. Their structure is very similar to the one observed for carbon films, which are commonly used in electron microscopy.

References

- 1 S.J. Gregg and K.S.W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London 1967.
- 2 B.G. Linsen: Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Academic Press, New York 1970.
- 3 H.F. Stoeckli: Chimia 30 (1975) 272.
- 4 H.F. Stoeckli: Helv. Chim. Acta 57 (1974) 2195.
- 5 E.A. Perret and H.F. Stoeckli: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 2318.
- 6 H.M. Stoeckli-Evans and H.F. Stoeckli: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 2291.
- 7 S. Ross and J.P. Olivier: On Physical Adsorption, Interscience, New York 1964.
- 8 G.F. Cerofolini: Thin Solid Films 23 (1974) 129.
- 9 R. Hansen, J. Murphy and T. McGee: Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 597.
E.A. Boucher and D.H. Everett: Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 2720.
- 10 W.A. Steele: The Interaction of Gases with Solids, Oxford 1974.

Summarized by the author

Berner Chemische Gesellschaft

Prof. Dr. Th. A. Kaden, Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, Spitalstrasse 51, 4056 Basel

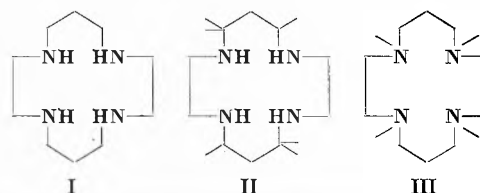
Komplexe mit makrozyklischen Liganden

Neben offenkettigen aliphatischen Polyaminen, wie Triäthylentetramin (Trien), und zyklischen Heteroaromaten, wie Porphyrinen und Phthalocyaninen, haben in den letzten 10 Jahren auch zyklische aliphatische Amine, wie 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (I), als Komplexbildner mehr und mehr an Bedeutung gewonnen [1].

An Hand von drei Beispielen sollen einige Aspekte der Chemie dieser makrozyklischen Metallkomplexe dargestellt werden.

a) Kinetik und Mechanismus der Komplexbildung

Aus der Reihe der von uns durchgeführten Untersuchungen sollen die drei Liganden I, II und III und deren Ni^{2+} und Cu^{2+} -Komplexe besprochen werden. Während der gelbe und diamagnetische Ni^{2+} -Komplex von I quadratisch planar ist, weist der Ni^{2+} -Komplex von III drei Banden im sichtbaren Bereich des Spektrums auf [2]. Auch bei den Cu^{2+} -Komplexen sind deutliche Unterschiede vorhanden: der Komplex mit I zeigt die typisch rot-violette Farbe eines quadratisch planaren Chromophors, während derjenige von III blau gefärbt ist [2]. Gleichgewichtsmessungen in Lösung zeigen, dass sowohl im Ni^{2+} - wie im Cu^{2+} -Komplex von III neben den vier Stickstoffatomen des Makrozyklus noch eine Wassermolekel koordiniert ist, welche hydrolysieren kann oder durch einzähnige Liganden substituierbar ist [3]. Diese Beobachtungen zusammen mit der Röntgenstrukturanalyse des Ni^{2+} -Komplexes von III [4] weisen darauf hin, dass diese Verbindung sowohl in Lösung wie auch im Festkörper pentakoordiniert ist.



Bei der Reaktion von Cu^{2+} mit II bildet sich zunächst ein blaues Zwischenprodukt aus, das sich dann langsam in das rotviolette Endprodukt umwandelt [5]. Das Endprodukt ist quadratisch planar gebaut, während im blauen Zwischenprodukt das Cu^{2+} fünffach koordiniert ist [6].

Obschon die Komplexe der drei Liganden I–III in ihrer Struktur so verschieden sind, folgt die Kinetik der Komplexbildung in allen drei Fällen dem Geschwindigkeitsgesetz (1) mit sehr ähn-

$$v_1 = k_1 [\text{M}^{2+}] [\text{LH}_2] / [\text{H}^+] = k_{\text{ML}}^{\text{ML}} [\text{M}^{2+}] [\text{LH}] \quad (1)$$

lichen bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 1)

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung von I–III mit Cu^{2+} und Ni^{2+} bei 25°C und $I = 0,5$

	Cu^{2+}			Ni^{2+}	
	I	II	III	I	III
$k_{\text{ML}}^{\text{ML}} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$2,6 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	7,4	1,4
$\Delta E^* (\text{kcal}/\text{Mol})$	19,4	22,1	19,6	18,7	18,4
$\log A (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	19,7	20,6	19,9	14,6	13,7

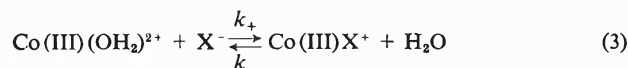
[7]. Im Falle von II bezieht sich $k_{\text{ML}}^{\text{ML}}$ auf die erste Stufe der Reaktion. Die zweite Stufe ist basenkatalysiert und folgt dem Gesetz (2) [5].

$$v_2 = k_2 [\text{Cu}(\text{II}), \text{blau}] [\text{OH}^-] \quad (2)$$

Sowohl die Strukturen der Komplexe wie die Kinetik können erklärt werden, wenn man annimmt, dass für alle Systeme zunächst immer ein pentakoordinierter Komplex entsteht, der in einem zweiten Schritt in die thermodynamisch stabilere quadratisch planare Form übergeht. Ist die Bildung des pentakoordinierten Komplexes geschwindigkeitsbestimmend, so versteht man, dass die drei Liganden gleich rasch reagieren. Im Falle von I ist die Folgereaktion so rasch, dass das Zwischenprodukt nicht beobachtet werden kann. Bei der Komplexbildung von II mit Cu^{2+} tritt die fünffach koordinierte Partikel intermediär auf und lagert sich über die konjugierte Base in das Endprodukt um. Die Hypothese einer konjugierten Base als reaktive Partikel bei der Umlagerung basiert einerseits auf dem Geschwindigkeitsgesetz (2), wird aber zusätzlich durch die Beobachtung bekräftigt, dass die Komplexe von III, die wegen der Substitution der H-Atome durch Methylgruppen keine konjugierte Base mehr bilden können, tatsächlich nur bis zur pentakoordinierten Partikel reagieren. Diese Komplexe von III sind also kinetisch bestimmt, da der Reaktionsweg zum quadratisch planaren Produkt verschlossen ist.

b) Substitutionskinetik an pentakoordinierten Komplexen

Die Komplexe von III bilden eine besonders interessante Klasse von Verbindungen, da sie zu den wenigen in Wasser stabilen fünffach koordinierten Komplexe gehören, an welchen man sowohl Gleichgewichtsmessungen wie kinetische Untersuchungen durchführen kann. Wir haben am Beispiel der Co^{2+} -Komplexe von III die Reaktion (3) mit einzähnigen Liganden X^- , wie OCN^- , SCN^- und N_3^- untersucht [8].



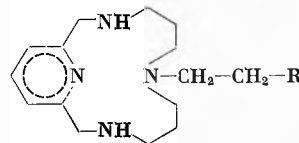
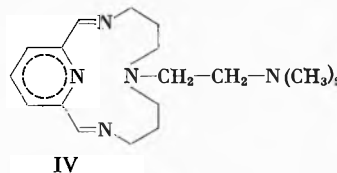
Die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Erstaunlicherweise ist k_+ um 2–3 Größenordnungen kleiner als die an den meisten oktaedrischen Komplexen gemessene Substitutionsgeschwindigkeiten. Der Grund dafür ist zu suchen in der langsamen Wasseraustauschgeschwindigkeit, die wir [9] aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite durch ^{17}O -NMR Messung zu $3,8 \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$ ermittelt haben. Ob die Verminderung der Austauschgeschwindigkeit eine spezifische Eigenschaft dieses Komplexes darstellt, oder ob dies für pentakoordinierte Systeme allgemein gültig ist, muss weiter aufgeklärt werden.

Tabelle 2: Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion (3) bei 25°C und $I = 0,5$

X^-	$\log K$	$k_+ (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_- (\text{s}^{-1})$
OCN^-	3,82	$2,2 \cdot 10^3$	0,54
SCN^-	3,07	$4,9 \cdot 10^3$	3,9
N_3^-	2,57	$1,6 \cdot 10^4$	56,1

c) pH-kontrollierte Koordinationsgeometrie

Lässt man N,N-Bis(3-aminopropyl)-N', N'-dimethyl-äthylen-diamin mit 2,6-Diacetylpyridin reagieren, so erhält man den Ni^{2+} -Komplex IV, der nach Reduktion der Iminogruppen in V übergeht [10]. Von V kann man ein gelbes diamagnetisches Triperchlorat (Va) und ein violettes paramagnetisches Dipерchlorat (Vb) isolieren und charakterisieren.



Va, $\text{R} = \text{NH}(\text{CH}_3)_2$; Vb, $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$

Im IR-Spektrum von Va sind die typischen Interkombinationsbanden einer protonierten Aminogruppe bei $2700\text{--}2400 \text{cm}^{-1}$ zu erkennen, während diese im IR-Spektrum von Vb fehlen. Die beiden Formen sind durch ein Säure-Basen-Gleichgewicht mit $pK_H = 6,5$ miteinander verknüpft, wobei Va bei tiefem und Vb bei hohem pH die stabile Form darstellen. Diese Beobachtungen können wie folgt gedeutet werden. Im sauren Bereich liegt ein quadratisch planar koordinierter Ni^{2+} -Komplex mit protonierter Dimethylaminogruppe vor. Durch Zugabe von Base wird die Dimethylammoniumgruppe deprotoniert und der Aminostickstoff kann jetzt an eine der axialen Positionen koordinieren. Dabei wechselt die Geometrie von quadratisch planar zu oktaedrisch, was sich im Farbwechsel von gelb zu violett deutlich bemerkbar macht. An diesem System kann man also die Koordinationsgeometrie durch den pH-Wert der Lösung steuern.

Literaturverzeichnis

- 1 L.F.Lindoy und D.H.Busch: in Preparative Inorganic Reactions (Ed. W.L.Jolly), Vol.6, S.1, New York 1971.
- 2 R.Buxtorf und Th.A.Kaden: Helv.Chim.Acta 57 (1974) 1035.
- 3 W.Steinmann, R.Buxtorf und Th.A.Kaden: Chimia 28 (1974) 15.
- 4 M.D'Aniello, M.Mocella, F.Wagner, E.K.Barefield und J.Paul: J.Amer.Chem.Soc. 97 (1975) 192.
- 5 Th.A.Kaden: Helv.Chim.Acta 54 (1971) 2307.
- 6 R.Bauer, W.Robinson und D.Margerum: Chem.Comm. (1973) 289.
- 7 Th.A.Kaden: Proc.XVI ICCC, S.3.46, Dublin 1974.
- 8 S.Bürki: Dissertation, Basel 1976.
- 9 In Zusammenarbeit mit Prof.Merbach, Université de Lausanne.
- 10 T.Lotz: Dissertation, Basel 1976.

Autorreferat

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

Dr. A. Daniel, Dianastrasse 15, 4310 Rheinfelden

Zum Mechanismus der Entwicklung Photographischer Silberhalogenidkristalle (Anwendung von Elektrodenvorgängen zum Studium der Entwicklung)

Die 1970 von G. Möller anlässlich des Photographischen Kongresses von Moskau (1970) vorgeschlagene Methode zur Teilchengrößenbestimmung von Silberhalogenidemulsionskristallen durch elektrochemische Reduktion wurde zum Studium des Reduktionsverhaltens photographischer Silberhalogenidemulsionskristalle adaptiert. Dazu wurden die Silberhalogenidkristalle auf einem feinporigen Filter geeignet verteilt, so dass die einzelnen Kristalle frei liegen und mit der Elektrode einer Abtasteinrichtung, ähnlich dem Tonarm eines Plattenspieters, einzeln erfasst werden können. Abb. 1 (Diss.: Abb. 6, S. 13) zeigt schematisch die dazu verwendete Versuchseinrichtung.

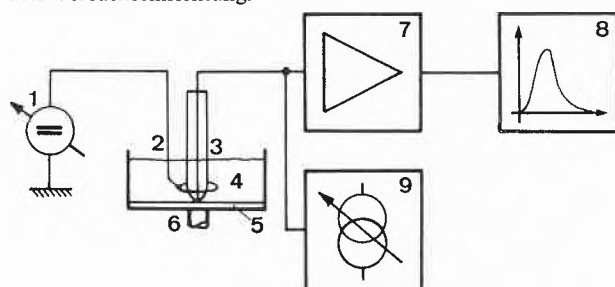


Abb. 1: Messanordnung zur Reduktion von Silberhalogenidkristallen

- 1 Reduktionsspannung
- 2 Referenzelektrode
- 3 Platinelektrode
- 4 Elektrolyt
- 5 Probe
- 6 Drehteller
- 7 Verstärker
- 8 Aufzeichnungsgerät (KO, Transientenrecorder)
- 9 Konstantstromquelle (Reststromkompensation)

Dabei zeigte sich, dass mit dieser Elektrodenreduktion die belichteten und die unbelichteten Silberhalogenidkristalle unterschieden werden können, da die belichteten Silberhalogenidkristalle einerseits schneller reduziert werden, andererseits sich mit einem kleineren Betrag des Potentials gerade noch reduzieren lassen als die unbelichteten. Diese Unterscheidung ist selbst für Belichtungen, die bei der chemischen Entwicklung eine Dichte im Kurvenfuss ergeben, noch möglich. Bei geeigneter Durchführung der Reduktion lassen sich in der Anfangsphase der Reduktion zwei aufeinanderfolgende, lineare Anstiege unterscheiden. Der Schnittpunkt der beiden Geraden tritt auf, wenn jeweils etwa 1 % der Silbermenge des Kristalls reduziert worden ist (Abb. 2; Diss.: Abb. 17, S. 30). Es wurde spekuliert, dass dieser Knick mit dem Übergang vom Wachstum der Entwicklungskeime zur Prolife-

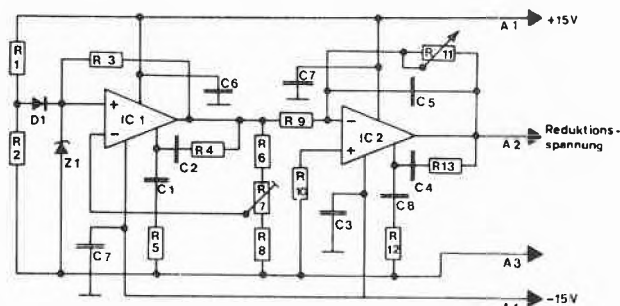


Abb. 2: Konstantspannungsquelle (Reduktionsspannung)

ration neuer Zentren und/oder der Fadenbildung bei der chemischen Entwicklung entspricht. Diese Annahme wird durch Elektronenmikroskopieaufnahmen partiell (Abb. 3) und voll reduzierter (Abb. 4 und 5) Silberhalogenidkristalle unterstützt.

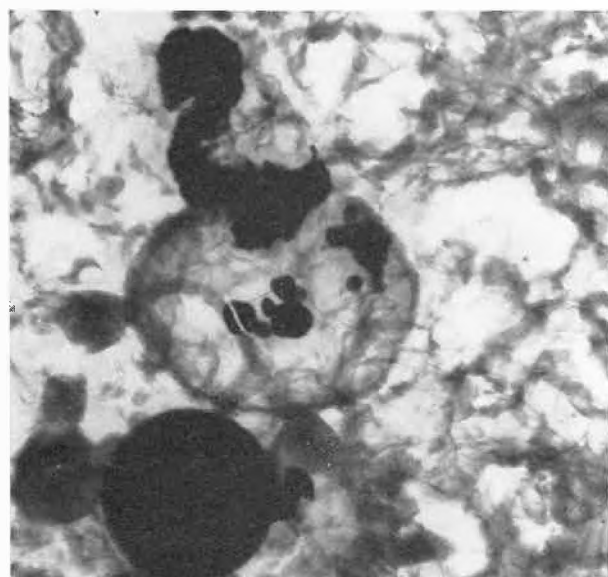


Abb. 3

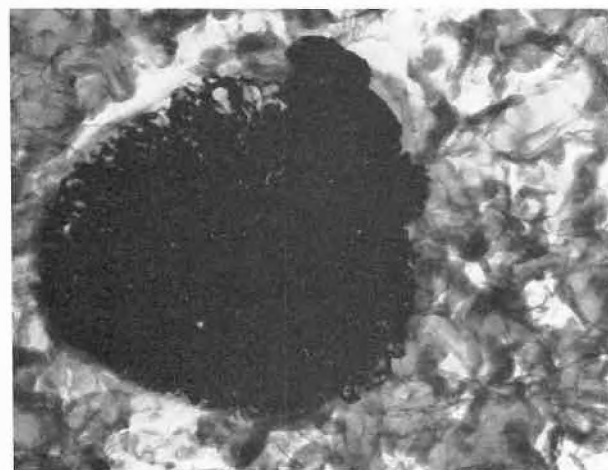


Abb. 4



Abb. 5

Aufgrund der vorliegenden Daten scheint kein Kontakt zwischen der Elektrode und dem Kristall zur Reduktion notwendig zu sein, vielmehr werden die Elektronen durch einen «Carrier» übertragen. Dies würde das analoge Verhalten der chemischen und der Elektrodenreduktion plausibel erscheinen lassen. Autorreferat

Praxis, Technik

«Tag der offenen Türen» an der Chemieabteilung der ETH Zürich



Zum «Tag der offenen Türen» an der ETH Zürich fanden sich nach vorsichtigen Schätzungen rund 10000 Personen bei den Chemieinstituten ein. Der Besucherstrom verteilte sich diszipliniert auf die weitläufigen alten und neuen Chemiegebäude an der Universitätsstrasse, so dass es nicht zu Stauungen kam. So fanden die Besucher meist Zeit zum Gespräch mit den Wissenschaftlern an den rund 100 Demonstrationsplätzen, wo sie zum Teil selber experimentieren konnten. Wenn auch in den Diskussionen die Geheimnisse moderner Chemie kaum völlig aufgeheilt werden konnten, so wurden doch häufig sachkundige Fragen gestellt, die in eigentliche Fachgespräche mündeten.

Der Drang nach grundlegender Aufklärung zeigte sich in dem schon kurz nach Türöffnung überfüllten Hörsaal mit der Demonstrationsvorlesung «Was ist Chemie?», die Professor *Walter Schneider* zweimal wiederholen musste.

Einen ähnlichen Andrang verzeichneten die kurzen Einführungen in die Institutsfachgebiete Anorganische Chemie (Prof. L. M. Venanzi), Biochemie (Prof. G. Se-

menza), Organische Chemie (Prof. A. Eschenmoser), Physikalische Chemie (Prof. A. Bauder) und Technische Chemie (Prof. N. Ibl).

An der Presseorientierung zum Informationstag ging Professor Schneider, früherer Abteilungsvorstand, auf die Entwicklung der Chemieabteilung und die neuen Anforderungen an Lehre und Forschung in der heutigen Zeit ein.

«Die neuen Chemiegebäude sind der bauliche Ausdruck einer Expansionsphase, welche auf eine wissenschaftliche Entwicklung der letzten Jahrzehnte zurückgeht. Die Chemieinstitute der ETH sind damit weltweiten Entwicklungen gefolgt und haben mit ihnen so weit wie möglich Schritt gehalten. Die Forschungsthematik ist dabei vielgestaltiger geworden, Instrumente und Methoden sind aufwendiger und leistungsfähiger geworden, und das Lehrangebot hat an Diversifizierung erheblich zugenommen.

Die fünf Chemieinstitute der ETH gliedern sich in natürlicher Weise nach Aufgaben und Zielsetzungen: Die Institute für *anorganische, organische und physika-*

lische Chemie repräsentieren jenen Grundlagenbereich, der einerseits in der *Biochemie* gesamthaft benötigt wird und andererseits zur industriellen Chemie geführt hat, deren Bedeutung sich im *Institutskomplex Technische Chemie* niedergeschlagen hat (Kunststoffe, Farben- und Textilchemie, Chemie-Ingenieur-Wesen). Diese Strukturierung gewährleistet heute drei zentrale Funktionen im Gesamtbereich Chemie, nämlich Verarbeitung der immensen wissenschaftlichen Information, Durchführung eines modernen Angebotes an Studiengängen, und ein breites Spektrum aktiver Forschung. Diese Funktionen müssen als unerlässlich erkannt werden und bedingen eine räumliche und personelle Dotierung, die nicht primär durch den Zustrom von Studierenden fixiert sein kann, andererseits erhebliche Schwankungen der Studentenzahlen aufzufangen vermag. Die Änderungen der Studentenzahlen wirken sich vor allem personell im mittleren Kader (Zahl der Assistenten) und räumlich im Bedarf an Praktikumsräumen aus.

Die Phase der Expansion ist aus bekannten Gründen in eine Anhaltphase übergegangen, und die äusserlich sichtbare Entfaltung wird einer Phase der inneren Entwicklung weichen, d.h. der Optimierung im Einsatz der Mittel, der Verteilung der Aufgaben, der Gestaltung des Unterrichts und der Konzepte im Forschungsbetrieb. Dabei werden die Fragen nach der Rolle der Chemie in der Begegnungszone Naturwissenschaft-Umwelt bzw. Naturwissenschaft-moderne Gesellschaft neue Akzente in die grundsätzlich dynamisch orientierte Hochschule bringen. Was die Ausbildung anbetrifft, so ist unwidersprochen, dass die berufliche Tätigkeit des Chemikers von morgen neuartige Ansprüche stellen wird. Insbesondere wird das Problem des individuellen Beitrages im vielgliedrigen Team an erste Stelle rücken. Eines der aktuellsten Probleme der verantwortlichen Träger von Lehre und Forschung ist in der heutigen Phase eindeutig die Vielgestaltigkeit der wissenschaftlichen, didaktisch-pädagogischen, organisatorischen und administrativen Aufgaben.»

Aus dem Programm:

Die Chemieabteilung und ihre Institute – Kurz vorgestellt

Die Abteilung für Chemie (Abteilung IV)

An der Chemieabteilung studierten 1974/75 rund 600 zukünftige Chemiker, Chemie-Ingenieure, Werkstoff-Ingenieure und Doktoranden; davon waren 30 weibliche, rund 150 ausländische Studierende. Der Anteil an den gesamten ETH-Studenten blieb lange konstant, ist aber in den letzten Jahren mit etwa 9% kleiner geworden, ebenso wie die Zahl der Neueintretenden. Diese ist jedoch im Herbst 1975 bereits wieder auf 84 angestiegen (Vorjahr: 75). Die Absolventen finden Beschäftigung nicht nur in der chemischen Industrie, die von allen schweizerischen Wirtschaftsbranchen weitaus am

Die Besucher konnten sich bei einzelnen der rund hundert Demonstrationen überzeugen, dass erst die moderne chemische Forschung die Methoden liefert, um Umweltbelastungen präzise zu messen und zu analysieren. Ein Beispiel war in der *Anorganischen Chemie* zu sehen, wo der Bleigehalt der Zürcher Luft mittels Röntgenfluoreszenz gemessen und die Ergebnisse auf einem Stadtplan dargestellt wurden; weiter die Messung des Kupfergehaltes in Getränken mittels Atomabsorption. Die *Technische Chemie* zeigte eine Versuchsanlage zur elektronischen Entfernung schädlicher Stoffe aus Industrieabwässern, ausserdem mit der Polarographie eine elektrochemische Analysenmethode zur Bestimmung von Metallspuren in Flüssigkeiten unter dem provokativen Titel: «Gibt es giftige Metalle im Zürcher Trinkwasser?»

Auch in den andern Instituten waren populär gestaltete Themen zu sehen: In der *Biochemie* stiessen die Erklärungen über Enzyme («Isolierung eines Enzyms aus einer biologischen Membran») und die Demonstration «Selektive Aufnahme der Nahrungsstoffe im Dünndarm» auf besonderes Interesse.

Die *Organische Chemie* stellte die harte Frage: «Wer hat Drogen eingenommen?» Dabei konnten Doping-Substanzen, Alkohol und andere Drogen in Körperflüssigkeiten mittels der Koppelung von Gaschromatographie mit Massenspektrometrie demonstriert werden. Grossen Anklang fanden auch das Thema «Organische Geruchsstoffe» und die Laborgeräteschau.

In der *Physikalischen Chemie* war die Anwendung der Demonstration «Atmosphärische Absorption im Vakuum-Ultraviolett» besonders eindrücklich (Registrierung der ultravioletten Absorptionsspektren atmosphärischer Gase): Absorption von Sonnenlicht in der Erdatmosphäre, Nachweis von Stickoxiden in verunreinigter Luft; weiter die «Blitzlichtphotolyse», die Untersuchung der kurzzeitigen Farbänderungen, die Moleküle beim Anregen mit einem intensiven Lichtblitz zeigen.

meisten Forschung betreibt. Stichworte für zunehmenden Einsatz von Chemikern sind Umweltschutz, (z.B. Gewässerschutz), Toxikologie, Ernährungsforschung (Kantonale Laboratorien), Recycling, Energieforschung; ausserdem auch Mittelschullehrer-Stellen. An der Abteilung IV werden ausser den eigenen Diplomanden und Doktoranden auch andere Studenten ausgebildet, u.a. der Abteilungen für Naturwissenschaften sowie der Abteilung für Pharmazie, die bis 1908 in die Chemieabteilung integriert war. Die Zahl der Professoren betrug 1975 35, die der übrigen Dozenten 43.

Die sehr rasche Entwicklung der angewandten und der Grundlagenforschung in der Chemie hat laufend Anpassungen der Studiengänge notwendig gemacht. Mehr als in andern Abteilungen mussten angesichts der steigenden Ansprüche die Studiengänge frühzeitig spezialisiert werden. Schon nach dem 2. Semester (1. Vordiplomprüfung) trennen sich die Studienrichtungen für diplomierte *Chemiker* (1974: 48 Diplome; Vorjahr 31) und diplomierte *Chemie-Ingenieure* (1974: 21 Diplome; Vorjahr 39) erwerben. Die dritte Studienrichtung der *Werkstoff-Ingenieure*, in der 1974 nur 2 (3) diplomierten, liegt im Grenzgebiet zum Maschinen-Ingenieurwesen (Materialwissenschaften). Die zunehmende Verzweigung der Chemie in andere, rasch wachsende Gebiete, u. a. auch in Biochemie, Biologie (Molekularbiologie) und die Lebensmittelwissenschaften, zeigt erst die wahre Bedeutung der modernen Chemie in Hochschule und Forschung.

Laboratorium für anorganische Chemie

Im Laboratorium für anorganische Chemie arbeiten 5 Professoren, 6 Oberassistenten, 3 Post-Doktoranden, 29 Doktoranden (die meisten mit Assistentenfunktion) und 13 Angestellte. In Unterricht und Praktika werden rund 300 Neueintretende und 40 bis 50 Studierende höherer Semester pro Jahreskurs betreut.

Das Unterrichtsprogramm umfasst:

1. Allgemeine Chemie für Chemiker, Biologen, Erdwissenschaftler und Pharmazeuten.
2. Systematische Koordinationschemie, d. h. Chemie der 70 Metalle inklusive metallorganische Chemie.
3. Vorlesungen über Metallkomplexe von besonderem Interesse in der angewandten Chemie oder in der Umwelt und über Elektronenstruktur von Metallkomplexen.

Die Forschungstätigkeit konzentriert sich auf Koordinationschemie.

- Zielsetzung: Entwicklung von neuartigen Komplexen; Aufklärung der Mechanismen spezifischer und katalytischer Wirkungen von bekannten und selbst entworfenen Metall-Komplexen; Einblick in die Elektronenstruktur von metallorganischen Komplexen; Erfassung der Veränderung der Anordnung von Atomen während Reaktionen. Modellstudien zum Kreislauf natürlicher Metallkomplexe.
- Methoden: Synthese von Liganden und Komplexen; analytische Bestimmung aller Metalle; Bestimmung thermodynamischer Größen in Lösung; Erfassung der Geschwindigkeit von Reaktionen; Spektroskopie; Kristallstrukturbestimmung.

Die Ergebnisse sind interessant für die Molekülphysik, die Gewässerchemie, Geochemie und Biologie, für die organische und industrielle Synthese.

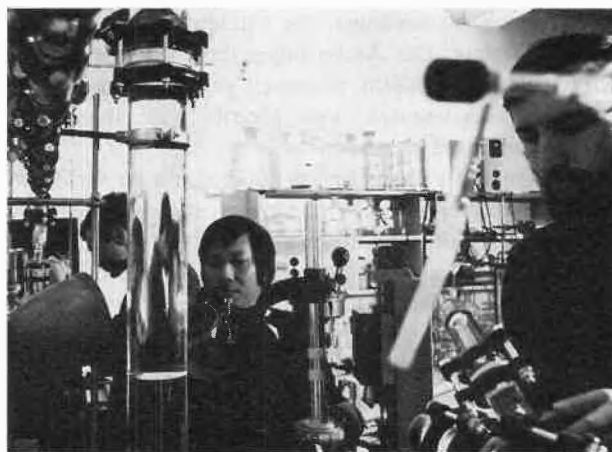
Beispiele aus dem Demonstrationsprogramm*

Kerne als Kompass in Molekülen – Wie macht man Elektronenbahnen in Molekülen sichtbar? – Moleküle sind nicht starr – Ein kompliziertes Netzwerk bildet sich in wässriger Lösung – Eine Fallstudie aus der anorganischen

Chemie, gestaltet von Studenten des 3. Semesters (Molybdän, vom Erz zum Metall und seinen Verbindungen) – Doktoranden synthetisieren neuartige Metallkomplexe – Gekoppelte Gleichgewichte in wässriger Lösung – Schnelle Reaktionen und ihr Mechanismus.

Technisch-Chemisches Laboratorium

Im Technisch-Chemischen Laboratorium sind 8 Forschungsgruppen mit 11 Professoren, 47 wissenschaftlichen Mitarbeitern und 94 Doktoranden tätig. Die Arbeiten erstrecken sich über ein weites Gebiet, das von der chemischen Verfahrens- und Reaktionstechnik über das System Engineering, die Grenzflächenphänomene und die angewandte Elektrochemie zur Farbstoff- und Textilchemie und den makromolekularen Wissenschaften (Kunststoffe) reicht.



Die Trennung von Öl-Wasser Emulsionen ist ein Problem, das sowohl für den Gewässerschutz wie für die chemische Verfahrenstechnik von Bedeutung ist. In dieser Anlage werden die grundlegenden Mechanismen der physikalischen Trennung von solchen Emulsionen untersucht.

Das Technisch-Chemische Laboratorium (TCL) befasst sich mit den industriellen Anwendungen der Chemie und deren Grundlagen. Im Unterricht betreuen die Dozenten des TCL hauptsächlich die Ausbildung der *Chemie-Ingenieure*. Das Studium dauert vier Jahre und hat einen gemeinsamen Stamm von zwei Semestern mit der Studienrichtung für Chemiker. Der Chemie-Ingenieur hat zur Aufgabe, die zunächst im Laboratorium durchgeführte Synthese einer chemischen Verbindung im technischen Massstab zu realisieren und einen optimalen Prozess zu entwickeln. Er plant die nötigen industriellen Anlagen und ist später in deren Betrieb tätig. Neuerdings befasst er sich auch in zunehmendem Masse mit der Verwertung von Abfällen, der Abwasserreinigung und anderen Problemen, die mit dem Umweltschutz zusammenhängen.

In der Studienrichtung für *Chemiker* wird in den höheren Semestern im Rahmen von Wahlfächern ein Unterricht in Technischer Chemie, in Textil- und Farbstoffchemie sowie in Makromolekularer Chemie angeboten. Es sollen dabei jedoch nicht Chemie-Ingenieure ausgebildet, sondern vor allem der Forschungschemiker auf ein «Teamwork» mit dem Chemie-Ingenieur bei der technischen Realisierung von Entdeckungen in der *Forschung* besser vorbereitet werden.

Die moderne industrielle Chemie stellt hohe Anforderungen bezüglich der Automation, der Wirtschaftlichkeit, der Betriebssicherheit, der Reinheit der Produkte und der Schonung der Umwelt. Sie erfordert eine auf ihre spezifischen Probleme ausgerichtete theoretische und experimentelle Forschung.

* Das vollständige Programm der Demonstrationen musste teilweise gekürzt werden. Es ist erhältlich gegen Einsendung eines adressierten Couverts beim Pressedienst ETH, 8092 Zürich.

Beispiele aus dem Demonstrationsprogramm

Systems Engineering

Prozessentwicklung und Prozessentwurf – von der Forschung zur Produktion in industriellem Massstab. Abwasserbehandlung durch Aktivkohle – Entwicklung einer Entwurfsmethode. Computerüberwachte Experimente. Prozess-Computer – der auch Experimente in verschiedenen Laboratorien gleichzeitig kontrolliert.

Verfahrenshalle

Industrielle Anlagen in halotechnischem Massstab.

Chemische Reaktionstechnik

Reaktionskinetisches Modell mit Analogrechner. Reaktionstechnisches Verhalten von Rohr- und Schlaufenreaktoren für die heterogene Gaskatalyse. Rückmischung in verschiedenen Strömungsreaktoren. Wirbelschichtreaktor.

Grenzflächen-Phänomene

Experimentelle Bestimmung von Oberflächen- bzw. Grenzflächen-spannung, Oberflächenzähigkeit.

Hochdrucklabor

Chemische Reaktionen unter Druck.

Makromolekulare Wissenschaften

Fluoreszenz. Polarisation der Fluoreszenz. Rheologische Eigenschaften von Kunststoff-Schmelzen.

Eigenschaften nicht-Newtonscher Flüssigkeiten: Strukturviskosität bei der Rohrströmung. Normalspannungseffekt bei elastischen Flüssigkeiten. Eingefrorene gummiartige Deformationen (Molekülorientierungen) in Kunststoff-Fertigteilen. Kunststoff-Synthese.

Charakterisierung von Kunststoffen: Ultrazentrifugierung, Lichtstreuung, Osmometrie, Differentialthermoanalyse.

Chemische Verfahrenstechnik

Heterogene Katalyse: Apparaturen zur Reinigung giftiger Abgase durch katalytische Redox-Prozesse; Beispiel 1: Reduktion von Stickoxiden an einem Platin-Katalysator.

Kristallwachstum: Apparaturen zum kontrollierten Wachstum von Kristallen, z.B. Wirbelschicht, Rührkessel, einzelne Kristalle.

Textil- und Farbstoff-Chemie

Wie werden Textilien farbig gemacht? Vorführung eines Textildruckers (Mehrfarbenfilmdruck) als Beispiel eines Praktikumsversuches.

Elektrochemie

Arbeitsweise des Bleiakkumulators – Herstellung eines galvanischen Schutzüberzuges.

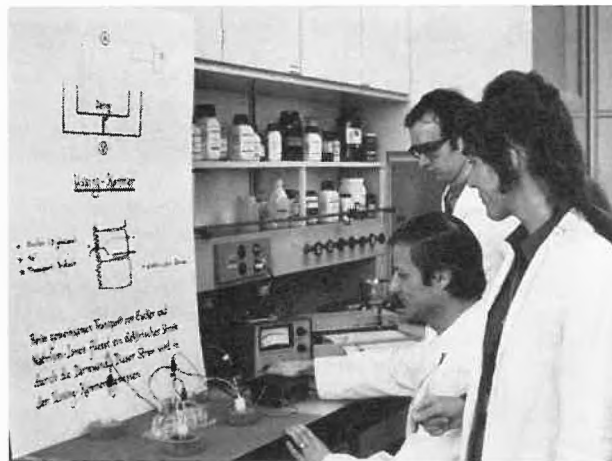
Laboratorium für Biochemie

Die Biochemie gehört nach ihrer Problematik zur Biologie, nach ihrer Methodik zur Chemie. Sie ist eine junge Wissenschaft, deren Entwicklung nach dem Zweiten Weltkrieg einen exponentiellen Verlauf nahm – gemessen an der Zahl der Biochemiker, der Forschungsstätten und der fachspezifischen Publikationen (etwa 200 bis 250 Seiten täglich). Erkenntnisse und Arbeitsmethoden der Biochemie finden in zunehmendem Masse Eingang in weite Bereiche der biologischen und medizinischen Disziplinen. Die Grundlagenforschung in den Biowissenschaften beruht in grossem Umfang auf Biochemie. Sie ist dementsprechend Pflichtlehrfach

in der Ausbildung der Ärzte und Biologen, und eine zunehmende Zahl von wissenschaftlich interessierten Medizinern und Naturwissenschaftlern erstrebt auf dem Wege mehrjähriger Post-Doktorate eine vertiefte Zusatzausbildung in Biochemie. Der interdisziplinäre Charakter dieses Faches erfordert ein breites Fundament von wissenschaftlichen Kenntnissen.

Personalbestand: Am Institut sind rund 40 Personen beschäftigt, darunter drei Professoren. Ungefähr die Hälfte der Assistenten- bzw. Laborantinnenstellen werden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung finanziert.

Unterricht: Seit 1962 besteht im Rahmen der Abteilung für Naturwissenschaften ein Studiengang, der zum Diplom in Biochemie führt. Jährlich diplomieren etwa 20 Studenten an unserem Institut. Biochemie-Vorlesungen und zum Teil auch Praktika werden aber auch von Studenten anderer Studienrichtungen besucht, z.B. von Studenten der Abteilungen für Pharmazie, Landwirtschaft, Naturwissenschaften (z.B. Biologen, Mikrobiologen, Zellbiologen, Chemikern) und Chemie. Die Hauptvorlesungen werden durchschnittlich von 100 bis 140 Studenten besucht.



Zuckerresorption im Dünndarm

In der Ussing-Kammer wird die Aufnahme von Traubenzucker durch die Darmwand untersucht. Zusammen mit dem Zucker werden elektrisch geladene Teilchen (Natriumionen) durch die Zellen des Darmes geschleust. Der dadurch entstehende elektrische Strom kann mit einem empfindlichen Ampèremeter gemessen werden.

Auf unserem Bild wird der Verlauf dieser Stromkurve nach Zugabe von Traubenzucker verfolgt.

Forschung: Die Hauptthemen der Forschung an unserem Institut sind Stoffwechsel und Funktion der Vitamine K und E; Funktion biologischer Membranen, insbesondere Transport von Zuckern und anderen Nahrungsmitteln durch Zellmembranen des Dünndarmes und Transport von Kalzium durch die Membranen von Mitochondrien und anderen Organellen des Muskels.

Beispiele aus dem Demonstrationsprogramm

Zelldifferenzierung, Stimulierung von Lymphozyten.

Struktur und Funktion der Bürstensaummembran. Isolierung verschiedener Membrankomponenten. Rekonstitution künstlicher Membranen aus Membrankomponenten.

Atmung der Zelle und Erhaltung der Energie. Atmung von Hefezellen und isolierten Mitochondrien. Bildung von ATP und Ca-Transport.

Spektroskopie an biologischem Material.

Reinigung von Membranen der Zellorganellen. Auftrennung und biochemische Charakterisierung von Membranen der Zelle.

Flash Photolysis, eine physikalische Methode zur Strukturaufklärung biologischer Membranen.

Experimente an roten Blutkörperchen. Gewinnung roter Blutkörperchen und Charakterisierung eines Transportsystems.

Laboratorium für organische Chemie

Es befasst sich mit Unterricht und Forschung im Bereiche der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Im *Unterricht* wird einerseits eine Einführung in die theoretischen und praktischen Grundlagen der organischen Chemie für Studenten der Chemie, Biologie und Pharmazie (1. bis 5. Semester) erteilt, andererseits erfolgt eine vertiefte organisch-chemische Betreuung in theoretischer, analytischer, synthetischer und bio-organischer Richtung für angehende Chemiker und Biochemiker (5. bis 8. Semester). Durch Doktorarbeiten im Anschluss an das Diplom wird in etwa dreijährigen Promotionsarbeiten eine Einführung in die organisch-chemische Forschung vermittelt.

Zur Zeit sind am Laboratorium für organische Chemie 8 Professoren, 2 Titular-Professoren, 16 promovierte Assistenten, 96 Doktoranden, 20 Post-Doktoranden, 4 akademische Gäste und 20 wissenschaftliche Mitarbeiter tätig. Es werden pro Semester etwa 150 bis 170 Studierende betreut.

Die *Forschung* am organisch-chemischen Laboratorium umfasst in 8 Forschungsgruppen vor allem Richtungen wie:

- Ermittlung der molekularen Struktur von natürlich vorkommenden und künstlichen organischen Verbindungen durch physikalische und chemische Methoden.
- Studium des Mechanismus organischer Reaktionen mit chemischen und physikalisch-chemischen Methoden.
- Studium des Mechanismus biologisch-chemischer Reaktionen mit stereochemischen, spektroskopischen und kinetischen Methoden.
- Synthese von komplizierten, biologisch wirksamen organischen Naturstoffen.
- Erfindung neuer synthetischer Methoden für den Aufbau und Umbau organischer Verbindungen.
- Studium der biologischen Synthese von organischen Naturstoffen.
- Entwicklung neuer analytischer Methoden für die organisch-chemische, biochemische und medizinische Forschung.
- Isolierung und Strukturaufklärung von antibiotisch wirksamen Stoffwechselprodukten von Mikroorganismen.



Demonstration eines organisch-chemischen Praktikumbetriebes

Beispiele aus dem Demonstrationsprogramm

Kinetische Untersuchung schneller enzymatischer Reaktionen mit Hilfe des Computers. – Röntgenstrahlen durchleuchten Kristalle (Strukturbestimmung organischer Verbindungen mittels Kristallstrukturanalyse). – Moderne Methoden zur Bestimmung der Struktur chemischer Verbindungen – kernmagnetische Resonanz. – Isolierung von neuen Antibiotika. – Neue Wege der Konzentrationsmessung (Demonstration des Einsatzes von Flüssig-Membran-Elektroden für Konzentrationsmessungen.) – Demonstration der Leistungsfähigkeit von in der automatischen Datenauswertung verwendeten Kleincomputern. – Gewinnung und Verwendung von Steroiden und Sexualhormonen.

Laboratorium für physikalische Chemie

Unterricht und Forschung im Bereich der physikalischen Chemie sind die Hauptaufgaben des Laboratoriums für physikalische Chemie. Gegenwärtig sind hier 5 Professoren, 15 wissenschaftliche Mitarbeiter und 38 Doktoranden tätig.

Die Dozenten erteilen *Unterricht* an den Abteilungen für Maschineningenieurwesen, Chemie, Physik und Naturwissenschaften über chemische Thermodynamik, Reaktionskinetik, Elemente der statistischen Thermodynamik, Grundlagen der chemischen Bindung, chemische Spektroskopie und Quantenchemie.

Die Betonung bei diesen Unterrichtsveranstaltungen liegt auf der Vermittlung solider Grundlagen für den gesamten Bereich der Chemie und angrenzender Gebiete der Naturwissenschaften. Die Ausbildung umfasst sowohl eine Einführung in experimentelle Arbeitsmethoden wie auch eine Diskussion der theoretischen Grundlagen und Zusammenhänge.

Forschung an der Hochschule erfüllt unter anderem eine wichtige Ausbildungsfunktion für Doktoranden, die eine Promotionsarbeit ausführen. Die Forschungstätigkeit verteilt sich auf sieben Arbeitsgruppen:

- Theoretische Quantenchemie; Bearbeitung von Problemen, die sich bei der Anwendung quantenmechanischer Gesetze auf biologische Objekte ergeben.
- Infrarot- und Raman-Spektroskopie; Untersuchungen über Struktur von Molekeln und über Schwingungen von Atomkernen innerhalb einer Molekel.
- Elektronenspinresonanz; Erarbeitung neuer Erkenntnisse über den Verlauf chemischer Reaktionen und über Eigenschaften chemischer Bindungen.
- Kernspinresonanz; Entwicklung neuer Arbeitsmethoden und Anwendung zur Ermittlung der Struktur von Flüssigkeiten und Festkörpern.
- Mikrowellenspektroskopie; Untersuchungen zur Struktur und stabiler Konformationen von Molekeln durch Messung der Molekülrotationen.
- Photochemie; Studium der primären Prozesse bei der Absorption von Licht in chemischen Verbindungen.
- Strahlungschemie; Aufklärung der elementaren chemischen Prozesse, die sich in der Materie bei Bestrahlen mit energiereichen Röntgen- und Elektronenstrahlen abspielen.

Beispiele aus dem Demonstrationsprogramm

Leuchten von eingefrorenen Atomen bei flüssig-Helium-Temperaturen. Lichtemission von Molekülbruchstücken (Radikalen) in bestrahlten, tiefgeköhlten Molekülkristallen. Anwendungen: Untersuchungen über Speicherung, Transport und Umwandlung chemischer Energie.

Laser-Lumineszenz-Spektroskopie. Messung der Lebenszeit von Molekülzuständen, die durch Lichtabsorption erzeugt wurden (elektronisch angeregte Zustände). Es können Lebenszeiten bis unterhalb einer milliardstel Sekunde erfasst werden.

Computer-gesteuertes Spektrometer. Bestimmung von Absorptionsspektren von Molekülen im sichtbaren und ultravioletten Licht.

Untersuchung von chemischen Reaktionen mit Infrarotspektroskopie. Hochreaktive Teilchen werden bei tiefer Temperatur in Edelgas-Festkörpern eingefroren und spektroskopisch untersucht (Matrixspektroskopie).

Zweidimensionale Kernresonanz-Spektroskopie. Es wird eine Methode zur Aufnahme zweidimensionaler Kernresonanz-Spektren demonstriert. Sie erlaubt die Vereinfachung komplexer Spektren, wie auch die Gewinnung von zusätzlicher Molekül-Information.

Tieftemperatur ENDOR-Spektroskopie. Elektronen-Kern-Doppelresonanz-Apparatur erlaubt die Messung von magnetischen Eigenschaften beispielsweise von Saphir.

Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie bei rasch ändernder (modulierter) Anregung der Teilchen.

Mikrowellen-STARK-Spektrometer. Untersuchung der Molekülrotation und damit Bestimmung der Struktur von Molekülen.

Emissionsspektroskopie: Ein Praktikumsversuch. Beobachtung atomarer Linienspektren.

Schallgeschwindigkeit in Gasen: Ein Praktikumsversuch. Stehende Schallwellen in einem Rohr. Deren Ausmessung gestattet die Bestimmung thermodynamischer Daten.

Kritische Konstanten: Ein Praktikumsversuch. Demonstration des Phasenüberganges flüssig-gasförmig in der Nähe des sogenannten kritischen Punktes.

Spektroskopie mit Infrarot-Laserdioden. Untersuchung kleinster Substanzmengen mit hoher Empfindlichkeit und Auflösung.

Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation.

Elektronenbeschleuniger mit 2 Millionen Volt: Pulsradiolyse. Auslösung und Untersuchung von extrem raschen chemischen Reaktionen.

Laboratorium für Radiochemie*

Radiochemie im Dienste des Umweltschutzes (Radioaktivierungsanalyse, die empfindlichste aller Analysenmethoden).

* Die *Chimia* wird in einer der nächsten Nummern ausführlicher über dieses Laboratorium berichten.

Notizen

Deutsches Konzept für Beseitigung radioaktiver Abfälle

Eine klare Antwort auf die Frage nach der Beseitigung der radioaktiven Abfälle von Kernkraftwerken gab ein Symposium des Deutschen Atomforums in Mainz (19./20. Januar 1976), auf dem Fachleute von Regierung, Forschung und Industrie einen Überblick über den Stand der internationalen Arbeiten zu diesem Thema vermittelten und das Konzept für Wiederaufbereitung und Endlagerung in der Bundesrepublik Deutschland darlegten. In Deutschland werden im Jahre 1985 aus etwa 50 Kraftwerken mit Leichtwasserreaktoren insgesamt rund 1500 Tonnen abgebrannter Brennelemente anfallen. Diese und alle übrigen radioaktiven Abfälle werden in einer bis dahin zu erstellenden zentralen Anlage gesammelt, in der Zwischenlager, eine Wiederaufbereitungsanlage sowie das Endlager für die hochaktiven Abfälle an einem Ort vereinigt sind. Alles in der Wiederaufbereitungsanlage nach bewährten Methoden gewonnene Uran und Plutonium soll dann als Brennstoff in die Kernkraftwerke zurückgeführt werden. Das Endlager, bei dessen Bau die Erfahrungen mit der deutschen Versuchsanlage im ehemaligen Salzbergwerk Asse herangezogen werden, wird in einer geologisch sicheren Salzformation rund 1000 m tief eingerichtet.

Bei der Verwirklichung dieses Konzepts wird der deutsche Staat die Rolle des Koordinators übernehmen und verschiedene Teilvorhaben finanzieren. Er fühle sich ausserdem verpflichtet, kleineren Nachbarländern seine Erfahrungen bezüglich Aufarbeitung und Endlagerung zur Verfügung zu stellen und unter Umständen auch deren abgebrannte Brennelemente für eine gewisse Zeit aufzuarbeiten.

SVA

Abraumhalden als Rohstoffquelle?

Elektrochemie mobilisiert ungenutzte Rohstoffreserven. Die begrenzten Vorräte an mineralischen Rohstoffen in heute bekannten Lagerstätten und die steigende Nachfrage zwingen uns, in Zukunft auch Vorkommen mit geringen Konzentrationen und minderwertigen Mineralien zu erschliessen. Die bakterielle Laugung mit anschliessender Elektrolyse ist ein teilweise schon mit Erfolg erprobter Weg, wirtschaftlichen Erfolg versprechende Verfahren zur Nutzbarmachung solcher Vorkommen zu finden. Die Aluminium-Schmelzflusselektrolyse, klassisches Gewinnungsverfahren für dieses Leichtmetall, leidet unter steigenden Preisen für das Mineral Bauxit und die verfahrenstechnisch notwendigen Zuschlagstoffe. Durch Verbesserung des spezifischen Energieverbrauchs der Elektrolyse versucht man diese Nachteile auszugleichen.

Die Abraumhalden des Steinkohlenbergbaus und viele minderwertige Kohlevorkommen enthalten die Rohstoffe Aluminium, Silicium und Eisen. Die moderne Elektrochemie arbeitet an Verfahren, diese metallischen Werkstoffe zu gewinnen und damit gleichzeitig die Abraumhalden zu verkleinern.

Ganz allgemein gewinnen Verfahren an Bedeutung, Rohstoffe aus den Abfällen zurückzugewinnen, das sogenannte «Recycling». Auf den Müllkippen, insbesondere den Sondermülldeponien, lagern grosse Mengen metallischer Rohstoffe in sehr verdünnter Form. Mit Hilfe der Elektrolyse wäre es möglich, die gelösten, giftigen Schwermetallsalze aus Abwässern zurückzugewinnen und so gleichzeitig die Umwelt zu entlasten.

GDCh

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wintertagung und Generalversammlung 1976

Am 31. Januar 1976 führte der Schweizerische Chemiker-Verband unter dem Vorsitz seines Präsidenten, Dr. Max Rutishauser (Attisholz), die diesjährige Wintertagung und Generalversammlung in Nyon durch.

Die Tagung war mit einem Besuch der als Fabrik pharmazeutischer Spezialitäten bekannten ZYMA S.A., Nyon, verbunden, für die Dr. P.E. Grumbach, Direktor der Forschungsabteilung dieser Firma, die zahlreich erschienenen Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes willkommen hiess.

Nach einer audiovisuellen Vorstellung der ZYMA S.A. im Auditorium der Firma, deren Gründung im Jahre 1900 erfolgt ist, referierten als deren Mitarbeiter die Herren M. Von der Mühl, A. Weith, B. Bichsel und H. Kurer über die Organisation der von ihrer Firma betriebenen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sowie über die für den wirtschaftlichen Erfolg der hierfür eingesetzten Mittel erforderliche Beachtung anerkannter Grundsätze des Marketing. Ein Rundgang durch die verschiedenen Forschungs- und Produktionsabteilungen des in neuzeitlichen Zweckbauten untergebrachten und mit den modernsten Einrichtungen ausgestatteten Unternehmens vermittelte instruktive Einblicke in seine zielgerichtete Tätigkeit auf den von ihm gepflegten Arbeitsgebieten.

An der von der Wintertagung umrahmten Generalversammlung erfolgte die Erledigung der statutarischen Traktanden. Vizepräsident Prof. Dr. T. Gäumann (EPF Lausanne) führte die Verleihung und Übergabe des Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes für 1975 an Dr. Werner E. Morf (ETH Zürich) sowie eines Fernunternehmenspreises an Rolf Keil (Eidg. Institut für Reaktorforschung, Würenlingen) durch.

In einem Ausblick auf die Tätigkeit 1976/77 konnte Dr. J. Druet (Basel), Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, u.a. auf das unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. R. Scheffold (Bern) für die Zeit vom 23./24. September 1976 in Interlaken in Vorbereitung befindlichen Symposium über «Aktuelle Syntheseverfahren in der Organischen Chemie» hinweisen.

Die Preisträger

Wohl als Referenz an den Tagungsort verlas Prof. T. Gäumann die Laudationes in französischer Sprache:

Dr. Werner E. Morf

Le comité de l'Association Suisse des Chimistes attribue son prix 1975 à M. le Dr. Werner E. Morf pour ses remarquables travaux dans le domaine de la chimie des complexes. Ses études ont porté sur les ions des métaux alcalins et alcalinoterreux formant des complexes avec des ligands électriquement neutres. Il a réussi à élucider la sélectivité de ces ionophores et à développer par là même des membranes et des électrodes sélectives. M. le Dr. Morf a donné un nouvel essor à la synthèse organique en utilisant de ses découvertes pour de nouvelles applications analytiques et pour améliorer la compréhension des phénomènes de transport des ions métalliques dans les systèmes biologiques.



Dr. Werner E. Morf

Dr. Werner E. Morf ist am 22. Dezember 1945 in Zürich geboren, absolvierte die Schulen in seiner Vaterstadt und bezog nach der Maturität 1964 die ETH-Z. Das Diplom als Chemiker erwarb er sich 1969 und doktorierte 1972 mit einer Promotionsarbeit unter Prof. Dr. W. Simon am organisch-chemischen Laboratorium der ETH. Seither ist er dort als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig. Dr. Morf ist verheiratet und Vater einer Tochter und widmet sich in seiner Freizeit der Jazzmusik.

Rolf Keil

En examinant les travaux soumis, nous avons constaté qu'il était très difficile sinon impossible de les comparer vu que le niveau de départ des concurrents et les possibilités mises à leur disposition étaient très différents. N'oublions pas que l'Association Suisse des Chimistes compte parmi ses rangs de nombreux membres sans degré universitaire. En conséquence, c'est avec un plaisir particulier que je vous annonce la décision unanime du jury de décerner également un prix d'encouragement à M. Rolf Keil, laborant à l'Institut Fédéral de Recherche en matière de réacteurs. M. Keil a publié une trentaine de travaux sur différentes méthodes analytiques. Ses publications se distinguent par la clarté de leur conception et par les précisions de la description des procédés. M. Keil, ce prix d'encouragement vous montre que nous reconnaissons votre travail et nous espérons qu'il incitera d'autres chercheurs à vous suivre.

Rolf Keil wurde am 13. Mai 1938 in Schaffhausen geboren, besuchte in Neuhausen am Rheinfluss die Elementar- und Sekundarschule. 1957 erwarb er nach einer Lehre bei der Alusuisse den Fähigkeitsausweis (Richtung Chemie, A) als Laborant. Nach der weiteren Tätigkeit im gleichen Unternehmen wechselte er 1960 in das Eidgenössische Institut für Reaktorforschung und entwickelte dort eine äusserst fruchtbare Tätigkeit, für die ihn der Schweizerische Chemikerverband heute auszeichnet.

Neue Mitglieder

Peter Medilanski, dipl. Biochemiker, 20, rue de Vermont, 1202 Genève

Jörg Schneider, dipl. Chem. HTL, Freiburgstrasse, 3150 Schwarzenburg

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

Chronik

Ernennungen

Universität Basel. Prof. Dr. Matthys Staehelin, ausserordentlicher Professor am Biochemischen Institut, erhielt einen Lehrauftrag für «Physiologische Chemie für Pharmazeuten und Zoologen».

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. Yves Baer, Oberassistent am Laboratorium für Festkörperphysik, wurde zum Privatdozenten ernannt. Seine Habilitationsschrift trägt den Titel: «Perspectives et limites de la photoémission par rayons X dans l'étude de la structure électronique des solides». – Dr. Günther Rist, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Laboratorium der Firma Ciba-Geigy, erhielt aufgrund seiner Habilitationsschrift «Elektron-Kern- und Elektron-Elektron-Doppelresonanz-Untersuchungen von nicht orientierten paramagnetischen Verbindungen im Festkörper» den Titel eines Privatdozenten. – Die *venia legendi* wurde im weiteren an PD Dr. Roland K. Wehner, Laboratories RCA, Zürich, für seine Habilitationsschrift «Theory of Vibrations in Anharmonic Crystal Lattices» verliehen.

Beförderungen

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. Ernesto Caraffoli, Laboratorium für Biochemie, ist vom ausserordentlichen zum ordentlichen Professor für Biochemie befördert worden. – Dr. Hans Melchior, Forschungsingenieur bei den Bell Telephone Laboratories in Murray Hill, New Jersey/USA, ist zum ausserordentlichen Professor ernannt worden.

Ehrungen

Die F. C. Dwyer-Medaille der Universität von New South Wales, Sydney/Australien, wurde am 29. Oktober 1975 an Prof. em. Dr. G. Schwarzenbach, Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich verliehen.

Geburtstag



Prof. Carl Martius

Prof. Carl Martius 70jährig

Lieber Herr Kollege Martius, Am 1. März haben Sie Ihren 70. Geburtstag feiern können. Wir möchten Ihnen im Namen Ihrer Kollegen und Schüler an dieser Stelle noch nachträglich unsere herzlichsten Glückwünsche entbieten und Ihnen für alles danken, was Sie in fast 20jähriger Tätigkeit an der ETH geleistet haben.

Nach dem Chemiestudium und Assistentjahren in Breslau, München und Stockholm (bei von Euler) kamen Sie als junger Assistent – wie Sie mir einmal erzählt haben, fast zufällig – an das Institut von Prof. Knoop in Tübingen. Dadurch gewann ein noch in den ersten Anfängen bestehendes Fach Sie, der später zu seinen klassischen Vertretern zählen sollte.

Das frühere Interesse Knoops hatte dem Abbau der Fettsäuren gegolten. Er hatte diejenige Arbeiten durchgeführt, die zum Begriff der Beta-Oxidation führten. Zusammen mit Knoop haben Sie die Entstehung der Citronensäure aus Oxalessigsäure und Brenztraubensäure beschrieben, eine Entdeckung, die klassisch wurde und die auch Ihre weitere Forschung prägte. Ihre spätere Tätigkeit, die nach Tübingen führte, konzentrierte sich in den dreissiger Jahren auf den Stoffwechsel der Citronensäure, den Sie in äusserst klar durchdachten und durchgeführten Arbeiten bis zur α -Ketoglutaräure abklären konnten. Diese klassisch gewordenen Entdeckungen, die die Substanz Ihrer Habilitationsschrift bildeten, waren die Basis für Deutung dieser Reaktionen als Citronensäurezyklus, wie von Krebs vorgeschlagen wurde. Es folgten bald die historischen Wirren und Tragödien der dreissiger und vierziger Jahre, die für Sie wie für so viele Andere Ihrer Generation und Ihres Landes zwangsläufig eine Zäsur in der wissenschaftlichen Produktion und in der akademischen Laufbahn brachten.

1953 folgten Sie dem Ruf als ordentlicher Professor für physiologische Chemie an der Universität Würzburg, und im Herbst 1956 kamen Sie an den auf Anregung von Prof. Ruzicka neu geschaffenen Lehrstuhl für Biochemie an die Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich. Ihr Interesse während der letzten 25 Jahre galt vor allem dem Stoffwechsel der fettlöslichen Vitamine, einem Gebiet, das wegen seiner Komplexität viele andere Forscher abgeschreckt hatte.

Als Inhaber des ersten Lehrstuhles für Biochemie an einer schweizerischen naturwissenschaftlichen Fakultät waren Sie am Aufbau des ersten Curriculums zu einem Diplom in Biochemie massgebend beteiligt. Unter den zahlreichen Ehrungen, die Ihnen verliehen wurden, seien vor allem folgende hervorgehoben:

Dr. h.c. der Universität Tübingen; Warburg-Medaille 1969 der Gesellschaft für Biologische Chemie; Ad. Fick-Medaille; Ehrenmitgliedschaft der American Society of Biological Chemists; Mitgliedschaft der Leopoldina Akademie der Wissenschaften, Halle/Saale und der bayerischen Akademie der Wissenschaften. Ihre Kollegen und Schüler wünschen Ihnen, lieber Herr Martius, viele weitere Jahre der Freude und des Erfolges in der Forschung.

G. S.

Buchbesprechungen

Advances in Polymer Science

Vol. 16: The Entanglement Concept in Polymer Rheology. Editors: H.-J. Cantow et al., W. W. Graessley. 179 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 68,-. Unter Kettenverschlaufungen (chain entanglements) in makromolekularen Systemen versteht man eine in weiten Abständen auftretende starke Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen derart, dass diese Verschlaufungen – zumindest für kurze Zeiten – wie temporäre Vernetzungen wirken. Mit ihnen lassen sich wichtige Erscheinungen beim mechanischen Verhalten elastomerer vernetzter und – bei entsprechend hohem Molekulargewicht – unvernetzter Systeme (Polymer-Lösungen und -Schmelzen) erklären; so spielen sie für den Betrag des Gleichgewichtsmoduls eines vernetzten Systems, für das zeit- und frequenzabhängige linear-viskoelastische Verhalten und für die nicht-linearen Eigenschaften bei stationärer Scherströmung von Lösungen und Schmelzen eine grosse Rolle.

Die Monographie von Graessley fasst die experimentellen Fakten und die theoretischen Ansätze zusammen, die zu dem Begriff der Kettenverschlaufung als physikalisches Strukturelement polymerer Systeme führen. Da sich die Kettenverschlaufungen in den deformationsmechanischen Eigenschaften niederschlagen, ist die Monographie gleichzeitig ein kurzer Abriss des heutigen Standes der Rheologie der Hochpolymeren. Die Hauptkapitel spiegeln das deutlich wider: Nach einer Einführung und der Betrachtung der Kettenkonfiguration (hier ist die «Konfiguration der Physiker» gemeint, für die Chemiker handelt es sich um die Kon-

formation des gesamten Makromoleküls) werden die das viskoelastische Verhalten charakterisierenden Materialparameter vorgestellt und ein Überblick über die molekularen Modelle in der Polymer-Rheologie gegeben. Die auch dem Umfang nach wichtigsten Kapitel behandeln das linear-viskoelastische Verhalten (experimentelle Ergebnisse und molekulare Verschlaufungstheorien), Verschlaufungen in vernetzten Systemen und nicht-lineare viskoelastische Eigenschaften.

Das Buch zieht Bilanz über den heutigen Stand der Polymer-Rheologie. Es stellt Aspekte und Fakten dieser Disziplin zusammen und ist allen Lesern zu empfehlen, die nach einer Verbindung der phänomenologischen Erscheinungen und der makroskopischen Theorien mit dem strukturellen Aufbau makromolekularer Systeme suchen. Es ist insofern kein «leichtes» Buch, weil in dieser Gesamtschau nur die Ansätze und Ergebnisse zusammengefasst sind; doch ist es andererseits kein «schweres» Buch, weil stets die physikalischen Gedankengänge betont werden und nicht (wie bei manchen Publikationen über Rheologie) im mathematischen Formalismus verborgen bleiben. Der umfangreiche Quellennachweis gestattet auch dem Fachfremden das Eindringen in die verschiedensten Aspekte der behandelten Thematik.

J. Meissner

Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy

Edited by G.C. Levy. Vol. 1. VIII + 287 pages. Verlag John Wiley & Sons Ltd., Chichester 1974. Bound £ 9.45.

«Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy» ist ein gar mutiges Unternehmen des Herausgebers G.C. Levy, eine weitere Serie von Fortschrittsberichten über NMR-Spektroskopie zu starten. Dass sie auf nur einen Kern, Kohlenstoff-13, beschränkt ist, unterstreicht die Bedeutung, welche diesem Zweig der Kernresonanz heute und für die Zukunft beigemessen wird. Der Referent kann sich einer solchen Ansicht nur anschließen.

Ein Team von acht auf diesem Gebiet bekannten Autoren legt sechs Kapitel über die folgenden Themen vor: 1) Theorie der chemischen Verschiebung (51 S.), 2) Substituenteneffekte (24 S.), 3) Kernspin-Relaxation (67 S.), 4) Synthetische Hochpolymere (58 S.), 5) Hochfeld-Spektroskopie (17 S.) und 6) Anwendungen von C-13 NMR in reaktionsmechanistischen Studien (56 S.). Wenn man bereits erschienene Übersichtsartikel berücksichtigt, dürften die Kapitel (2), (4) und (6) auf besonderes Interesse stossen. Die Literatur ist bis ungefähr Mitte 1973 berücksichtigt, und vieles noch Unveröffentlichte wird vorgelegt, was besonders zu begrüßen ist. Das Niveau der Darstellung ist, wie nicht anders zu erwarten, durchwegs hoch, und ein nützliches Gesamtregister ist beigegeben.

W. von Philipsborn

pH- und pCl-Werte

«pH- und pCl-Werte, Handbuch mit Interpretationen und einer Einführung in die pX-Messtechnik». Von W. W. Wirz. 272 Seiten. Verlag Vogt-Schild AG, Solothurn 1975. Broschiert Fr. 29.-.

Es handelt sich um das Buch eines routinierten Praktikers für den in pH-Angelegenheiten weniger Erfahrenen. Dieser letztere kann Chemiker, Naturwissenschaftler, Techniker, Laborant oder z.B. auch ein eifriger Gartenbesitzer sein. Wie schon der Titel erahnen lässt, liegt das Schwergewicht in einer umfangreichen Sammlung von pH- und pCl-Richtwerten aus folgenden Gebieten: Wasser aller Art (vom hochreinen H₂O über Trink- und Badewasser bis zum schlimmsten Abwasser)

Lebensmittel

Biologie, Medizin, Pharmazie

Gartenbau, Landwirtschaft

Analytik, technische Chemie

Industrielle Verfahren, Veredlungsbäder

Beim Durchblättern staunt man, wie viele Angaben auf den rund 150 Seiten des Hauptteils des Buches zu finden sind. Doch der Autor hat nicht nur Werte zusammengetragen: er erklärt auch, welche Schlüsse daraus im konkreten Fall gezogen werden können und gibt viele wertvolle Ratschläge.

Das kleine Werk schliesst mit einer bemerkenswert vollständigen – aber natürlich kurzlebigen – Zusammenstellung des internationalen Angebots von pH-Metern samt Preisen (Stand Mitte 1974). Da der Autor selber Inhaber eines Unternehmens für pX-Messtechnik ist, hat er in diesen Abschnitt mit Recht auch die eigenen Geräte aufgenommen.

Das mag jedoch andererseits der Hauptgrund sein, warum die vier Einführungskapitel (total rund 50 Seiten) des Handbuches weniger gut gelungen sind als der Rest: es gerieten dort zu viele Angaben hinein, die in eine Firmenschrift gehörten (z.B. die «Formierungslösungen A ... R»). Zum Schluss noch eine sprachliche Frage: Sagt man *das* pH oder *der* pH? Bis jetzt war der sächliche Artikel richtig. Will das Buch auch hier neue Wege beschreiten?

M. Brönnimann

Ion-selective Electrodes

By Jiri Koryta. Cambridge Monographs in Physical Chemistry 2 (J.W. Linnet and J.H. Purnell, eds.). VII + 207 pages. Cambridge University Press, Cambridge/London/New York/Melbourne 1975. Bound £ 10.50.

Die Messtechnik, beruhend auf ionenselektiven Membranelektroden, hat insbesondere nach etwa dem Jahre 1966 eine geradezu stürmische Entwicklung erfahren und beeinflusste denn auch die analytische Chemie und eine Reihe anderer Disziplinen entsprechend. In der vorliegenden Monographie wird ein zwar knapper, jedoch ausgewogener und wohldokumentierter Überblick über den Stand auf diesem Arbeitsgebiet gegeben. Etwa ein Drittel des Werkes wird theoretischen Grundlagen und fundamentalen Eigenschaften von Sensoren gewidmet, der Rest umfasst die verschiedenen Elektrodentypen und ihre analytische Anwendung. Im Gegensatz zu anderen Werken wird in der vorliegenden Monographie einerseits eine erfrischend objektive Beurteilung des Wissensgebietes der ionenselektiven Elektroden geboten und andererseits mit total 1238 Literaturstellen (Literatur bis zum Jahre 1973, vereinzelt auch für 1974 berücksichtigt) Zugang zu früher kaum erwähnten bzw. übersehenen Arbeiten gegeben. Diese Tatsachen allein rechtfertigen den zur Diskussion stehenden und von einem besonders belesenen Autor verfassten Band. Die Monographie kann unumwunden zur Lektüre empfohlen werden. Sie wird als Nachschlagewerk auch für Leute mit grosser Erfahrung auf dem Gebiete ionenselektiver Elektroden von Nutzen sein.

W. Simon

Weitere eingegangene Bücher

Hochdrucktechnik. Von W. Witschakowski. 101 Seiten. Aus der Schriftenreihe des Unternehmensarchivs der BASF Aktiengesellschaft.

Micro Memo. Memento der Mikroskopie. 134 Seiten. 1975. 4sprachig. Zu beziehen bei der herausgebenden Firma: Wild Heerbrugg AG, CH-9435 Heerbrugg/Schweiz.

Analyse der Metalle. Band 3: Probenahme. Herausgegeben vom Chemikerausschuss der GDMB (Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e.V.), Clausthal-Zellerfeld. XII + 523 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 162,-.

The Elementary Language of Solid State Physics. Ba M. H. B. Stiddard. XII + 188 pages. Academic Press, London/New York/San Francisco 1975. Gebunden £ 5.40.

Statistical Mechanics and its Chemical Applications. By M. H. Everdell. XIV + 301 pages. Academic Press Inc. (London) Ltd., London 1975. Gebunden £ 8.80.

Grundlagen der Wirbelschicht-Technik. Von J. Beranek, K. Rose und G. Winterstein. 207 Seiten, Krausskopf-Verlag, Mainz 1975. DM 94,-.

Chemische Reaktionstechnik. Von K. Dialer und A. Löwe. 106 Seiten. Carl Hanser Verlag, München 1975. Broschiert DM 22,-.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Thermogravimetrie-System Stanton Redcroft TG 770

Die Thermowaage TG 770 wurde entwickelt, um dem Benutzer die Aufzeichnung der prozentualen Gewichtsänderung einer Probe direkt als Funktion der Proben temperatur zu ermöglichen. Das kompakte Gerät besteht aus einem wassergekühlten Ofen in Verbindung mit einer elektronischen Mikrowaage und aus einem Temperaturprogrammer.



Die besondere Ofenkonstruktion gewährleistet eine ausserordentlich schnelle und präzise Temperaturführung im Bereich zwischen Kühlmediumtemperatur (normalerweise Kühlwasser) und 1500°C. Es lassen sich Heizraten zwischen 1,0 und 100°C/min vorwählen und ausserordentlich kurze Abkühlungszeiten erreichen (z.B. von 1000°C auf 100°C in 4 min). Da somit Versuche in schneller Folge ausgeführt werden können, eignet sich das Gerät nicht nur für Forschung und Entwicklung, sondern auch für die Qualitätskontrolle im Betrieb.

Die elektronische Mikrowaage hat einen Empfindlichkeits-Bereich von 1–250 mg Vollausschlag auf einem Kompensationsschreiber und ermöglicht somit die Untersuchung von Proben auch im Milligramm-Bereich. Das Gerät liefert auch die Gewichtsänderung pro Zeiteinheit (DTG), was die Auswertung von komplexen Reaktionen erlaubt.

Der kleine Probenraum mit den dafür vorgesehenen Anschlüssen ermöglicht die Durchführung von Versuchen unter kontrollierten Atmosphären sowie die Kopplung an gasanalytische Systeme (z.B. Massenspektrometer).

Leserdienst 25

Neue Laborzentrifuge BHG

Diese neue Tischzentrifuge Z 420 mit ihrem formschönen robusten Stahlgehäuse und ihren übersichtlich angeordneten Bedienungselementen kann in ihrer Klasse, was technischen Komfort, Qualität und Preis betrifft, als führend bezeichnet werden.

Das Gerät ist funktentstört. Mit einem max. Fassungsvermögen von 6 × 100 ml erreicht die Zentrifuge eine Drehzahl von 4000 UpM (3220 × g).

Die Zentrifuge ist standardmässig bestückt:

1. mit Hauptschalter: Durch Abschalten wird das Gerät vollständig vom Netz getrennt
2. mit elektronischer Drehzahlregelung: Die eingestellten Drehzahlen bleiben auch bei unterschiedlicher Belastung sowie Netzspannungsschwankungen konstant
3. mit Zeitschaltuhr: Einstellbereich 0–60 min
4. mit stufenloser Drehzahlvorwahl
5. mit stufenloser Bremsvorwahl
6. mit automatischer Deckelzuhaltung welches versehentliches Öffnen während des Laufs verunmöglichlicht

Das neue Laborzentrifugenprogramm enthält 4 weitere kleinere Modelle ab 4 × 15 ml und grössere Modelle mit bis 1000 ml-Bechern sowie Kühl-, Siebtrommel- und Hämatokritzentrifugen.

Leserdienst 26

Digital-pH-Meter zu erschwinglichem Preis

Mit dem neuen Typ 643 bietet «Knick» jetzt ein Digital-pH-Meter zu einem günstigen Preis an. Trotzdem enthält das Gerät einen modulierten «Knick»-Messverstärker, der bei vernachlässigbaren Driftwerten Absolutspannungsmessungen mit Registrierung über unbegrenzte Zeiträume gestattet.

Die Digitalanzeige (7-Segment-Sperry mit 13 mm hohen Leuchtziffern) gewährleistet eine ermüdungsfreie Ablesung. Der Eingang nach DIN 19262 und die getrennten Einstellregler für Nullpunkt, Steilheit und Temperatur ermöglichen die Verwendung aller handelsüblichen Elektroden.

Wie für alle «Knick»-Geräte wird auch für das Modell 643 eine Garantie von 3 Jahren geleistet.

Befristeter Spezial-Einführungspreis.

Leserdienst 27

Neue Nitrat-Elektrode von Orion Research Inc.

Eine neue Elektroden-Technologie ermöglicht wesentliche Verbesserungen der bekannten Flüssigmembran-Elektroden: Die Nitrat-Elektrode, Mod. 93-07 ist nach Aufschrauben des präparierten und vorgeprüften Nitrat-Sensors vollständig gegen elektrostatische Felder geschützt und sofort einsatzbereit. Weiter konnte die Selektivität und die untere Grenzem-pfindlichkeit verbessert werden. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von 1 M bis 6×10^{-6} M.

Applikationsvorschriften über die einfache Analyse von Nitrat-Ionen in Proben wie Abwasser, Grundwasser, Erdproben und Pflanzenmaterial stehen zur Verfügung. Mit dem Ionenmeter, Modell 407 A, oder den

digitalen Instrumenten (Mod. 701 und 801A) können Nitrat-Bestimmungen im Felde, im Betrieb oder im Labor durchgeführt werden.

Möchten Sie nicht Nitrat, sondern Calcium, Wasserhärte, Chlorid, Perchlorat oder sogar Fluorborat bestimmen: durch einfachen Sensor-Wechsel ist auch das möglich.

Leserdienst 28

Neuer Industrie- und Laborschreiber mit 1–6 Kanälen

In diesen Tagen kommt eine neue Generation von Flachrahmen-Laborschreibern (oft auch Vertikal-schreiber genannt) auf den Markt, die das Programm der W+W-Flachbettschreiber ergänzt. Das neue Gerät (Serie 300) wird sich überall dort bewähren, wo der Schreiber als Bestandteil einer Mess- oder Registrieranlage in ein 19-Zoll-Rack eingebaut werden soll, oder wo prekäre Platzverhältnisse die Nutzung der Schreiber-Oberfläche nahelegen.



Bei der 2-Kanal-Ausführung schreiben beide Federn ohne Abstand, d. h. auf der gleichen Zeitachse, über die volle Schreibbreite von 250 mm. Die übrigen Geräte (1–6 Kanäle) schreiben mit einem Federnabstand von nur 2 mm, und zwar mittels Wegwerfpatronen mit Fiberspitzen auf Z- oder Rollenpapier. Der Aufbau ist modular, es stehen 1, 12 oder 18 Messbereiche von 1 mV–500 V zur Verfügung. Auch für den Papiervorschub können 16 Geschwindigkeiten (1–60 cm/min oder cm/h) gewählt werden. Zu erwähnen sind noch die schnelle Abgleichgeschwindigkeit und die Möglichkeit der X-Y-Applikation.

Leserdienst 29

Elektronisches Digital-Thermometer

Das Digital-Thermometer Serie 3001 ist eines der preisgünstigsten und modernsten Geräte auf dem Markt. Es ist klein, leicht und einfach in der Handhabung.

Der Messbereich des Gerätes reicht von -50 bis $+1000^{\circ}\text{C}$. Die Genauigkeit wird mit $\pm 0,2\%$ der Ablesung $\pm 1^{\circ}\text{C}$ angegeben. Im Bereich $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ ist die Genauigkeit auf $\pm 0,5\%$ reduziert.

Die Anzeige erfolgt durch 8 mm grosse 7-Segment-Anzeigeeinheiten (4 Ziffern, 1 Kommastelle) von $0,5$ zu $0,5^{\circ}\text{C}$. Als Fühler wird ein Mantelthermoelement NiCrNi mitgeliefert, für Messungen in Flüssigkeiten, Luft und pulverförmigen oder körnigen Stoffen. Der Messfühler wird über einen Spezialstecker mit Stiften aus Thermolement-Material an das Gerät angeschlossen. Zusätzlich können auch Einsteckfühler, Oberflächenfühler, Drahtfühler und weitere Spezialausführungen geliefert werden. Die Kaltlötstellen-Kompensation ist im Thermometer eingebaut. Gespeist wird das Gerät durch vier Trockenbatterien oder wahlweise durch vier aufladbare NiCd-Akkumulatoren. Ein passendes Netzanschlussgerät wird mitgeliefert. Der Ladezustand der Batterien wird automatisch überwacht. Sobald die Batteriespannung unter die zulässige Grenze absinkt, leuchten alle Dezimalpunkte auf. Dadurch wird angezeigt, dass die Trockenbatterien ausgetauscht bzw. die NiCd-Akkumulatoren aufgeladen werden müssen.

Leserdienst 30

Netzfrie Registrierung von Temperatur und pH, O_2 und Leitfähigkeit

Der neue Chemograph M 256 ist ein netzfrie operierendes, tragbares Registriergerät, welches je nach Ausrüstung mit austauschbaren System-Einschüben neben der Wassertemperatur als zweite Komponente wahlweise pH/mV-Werte, O_2 -Konzentration oder die Elektrolytbelastung als elektrische Leitfähigkeit aufschreibt. Die für den Gewässer-

kundler besonders interessante tragbare Konstruktion ist in einem stabilen schlagfesten PVC-Gehäuse untergebracht. Eine massive, wasserdicht verschliessbare Plexiglastür auf der Frontseite gestattet freie Sicht auf die Bedienungselemente und Schreiberstreifen. Gewicht: 19 kg, Abmessungen $205 \times 345 \times 395$ mm. Alternative Energieversorgung umschaltbar auch auf Netz.

Leserdienst 31

Neues 12fach-Filtrationsgerät

Das neue Millipore 1225 Vielfach-Filtrationsgerät bietet eine einfache und schnelle Methode zur Anreicherung von Präzipitaten, Zellen oder Organellen.

Das Gerät kann für die gleichzeitige Filtration von bis zu 12 Proben durch Membranfilter oder Filter aus Glasfasermaterial mit einem Durchmesser von 24 mm oder 25 mm eingesetzt werden und eignet sich hervorragend für die Anreicherung von T.C.A.-Präzipitaten, für die Durchführung von R.I.A. oder Bindungsstudien, für die Präparation von Proben für die Flüssigkeits-Szintillationstechnik, zur Anreicherung von Nucleinsäuren für die Mikroanalyse sowie für eine Vielzahl anderer Anwendungen.

Eine Filtration über das 1225 Vielfach-Filtrationsgerät nimmt weniger Zeit in Anspruch als die Zentrifugation und bietet eine einfache Methode mit hoher Reproduzierbarkeit, da bei der Filtration der Arbeitsaufwand auf ein Minimum beschränkt wird: die Proben werden auf demselben Filter isoliert, präzipitiert, gespült, getrocknet und gezählt.

Das 1225 Vielfach-Filtrationsgerät hat eine runde Form und besteht aus säure- und lösungsmittelbeständigem Polypropylen. Die oberste Platte enthält 12 Probezylinder mit einem Fassungsvermögen von 15 ml. Das darunter liegende Reservoir dient als Vakuumkammer und Sammelbehälter. Alle Zylinder und Stützsiebe sind nummeriert, um eine Verwechslung auszuschliessen. Ein mit Nummern versehenes Gestell für Teströhrchen,

Das umfangreiche Nachschlagewerk in zwei Bänden

BAG CHEMIE- LEXIKON

Redaktion Dr. Hans P. Stauffer, Chemiker, Burgdorf
Urs von Arx, dipl. Chemiker HTL, BAG
**BAG Chemie-Lexikon, Postfach 1040,
CH-8036 Zürich, Tel. (01) 39 73 30**

Band A Verfahrenstechnik

Technische Daten und Informationen über:
Werkstoffe, Bauteile und allgemeine Einrichtungen –
Einrichtungen zur Durchführung von Grund-
operationen – Einrichtungen zur Reaktionstechnik –
Mess-, Regel- und Automationstechnik –
Verpackung und Transport

Band B Laboratoriumstechnik

Technische Daten und Informationen über:
Bau von Laboratorien und spezielle technische
Installationen – Apparative Einrichtungen und Ver-
brauchsmaterial – Messgeräte und Instrumente –
Datenverarbeitung

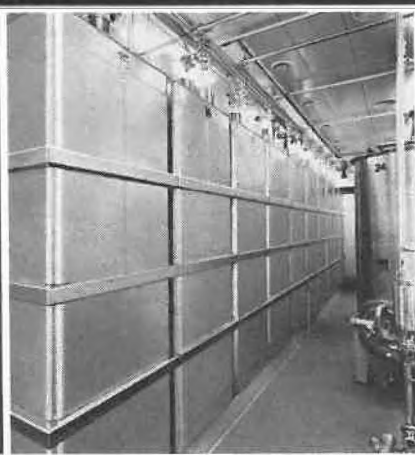
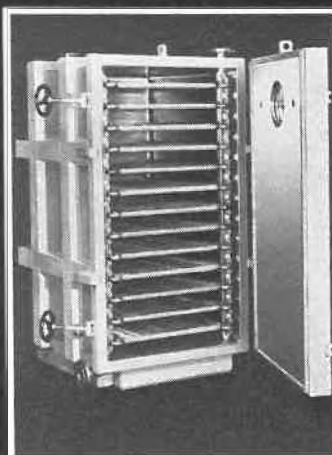
Preis Band A und B zusammen: sFr./DM 190.–
je Doppelband plus Porto und Verpackung
Band A und B einzeln: sFr./DM 115.–
je Einzelband plus Porto und Verpackung

Verlag **BAG Brunner Verlag AG, Stauffacherstr. 5
Postfach, CH-8036 Zürich, Tel. (01) 39 73 30**

Ausführlicher Prospekt kann beim Verlag bezogen werden

Leserdienst 15

Serien- und Einzelanfertigungen aus rostfreiem Stahl



Vakuum- und Druckkessel,
Rührwerke, Klimaschränke, Misch-
trommeln, Lagertanks, Behälter,
Container und Apparateile aus
rostfreiem und säurebeständigem
Chromnickelstahl nach den
Normen und Vorschriften der
Basler Chemie.

**Rolf
Baumgartner AG**
Fabrik für rostfreien
Apparatebau und Metallwaren
4665 Oftringen
Telephon 062 41 27 44

Leserdienst 16

Chimia A 29

Für Routine
und Forschung

Auswertung von

- Mikrotrennungen
- Makrotrennungen
- Papiertrennungen
- Flachgeltrennungen
- Disktrennungen

Acht Blenden

Acht Farbfilter

Verstärkung stufenlos

Deutliche Kurve

Maximale
Kurvenhöhe 9 cm

Resultate digital
oder ausgedruckt

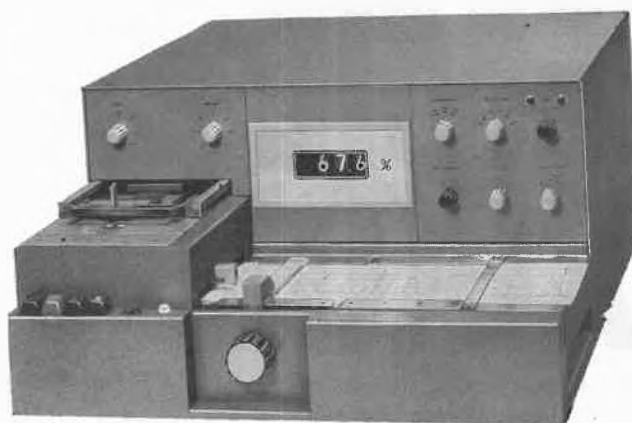
Zeitbedarf pro Aus-
wertung weniger als
eine Minute

Robuste Bauart und
moderne Elektronik,
daher servicefreundlich

Elektrophorese-Auswertung

schneller und bequemer

Integraph CH



Dr. Bender & Dr. Hobein AG CH-8042 Zürich

Leserdienst 17

DYNO-MILL

**wirtschaftlicher
als
bisher!**



**Willy A. Bachofen
Maschinenfabrik**

CH-4005 Basel/Schweiz Utengasse 15/17

Tel. 061/33 55 55 Telex 62 564



Vertretung: Schweiz und Liechtenstein
H.T. Hauenstein AG
CH-4144 Arlesheim
Finkelerweg 32, Telefon (061) 72 10 60

das in den Behälter passt und der Aufnahme der einzelnen Filtrate dient, wird mitgeliefert.

Leserdienst 32

Quellkammer Typ TK 125

Die Quellkammer eignet sich zur Untersuchung von Quellungserscheinungen an Farben, Lacken, Holz und Kunststoffen, zum Studium von Feuchtigkeitseinflüssen auf Papier, Textilien, Leder usw., zur Durchführung von Korrosionsprüfungen im Schwitzwasserklima nach Kesternich sowie für biologische Untersuchungen.

Das Gerät liegt in seiner Verwendung zwischen den eigentlichen Korrosionsprüfkammern und den Klimaschränken. Seine Prüfatmosphäre wird durch Erwärmung eines Wasserbades im Kammerboden erzeugt, wodurch Luft ständig mit Wasserdampf gesättigt ist. Die Temperatur im Prüfraum wird mittels eines Kontaktthermometers auf einen gewünschten Wert zwischen Raumtemperatur und $+50^{\circ}\text{C}$ eingestellt und konstant gehalten. Für Korrosionsprüfungen können zusätzlich korrosive Gase in den Prüfraum eingeleitet werden. Das Gerät besteht aus einer durchsichtigen Acrylgaskammer mit einem Inhalt von 125 Litern und einem Untersatz mit eingebauter elektrischer Steuervorrichtung, welche Schutzschaltungen für Übertemperatur und Wasserniveau enthält.

Zum Betrieb der Quellkammer ist ein Netzanschluss von 220–240 Volt

mit einem Anschlusswert von etwa 300 Watt erforderlich.

Leserdienst 33

Neue Tierwaagenmodelle

Das genaue Wägen von lebenden Versuchstieren war bisher meistens stark erschwert (oder gar unmöglich), weil sich die Tierbewegungen auf die Waagenskala übertragen haben. Jetzt hält Mettler zwei neue Tierwaagenmodelle bereit, welche eine rationelle Tierwägung sicherstellen und sich bei zweckmässigem Einsatz rasch amortisieren.

Die PS1200 ITE hat einen Wägebereich von 1200 g (Ablesbarkeit 0,1 g) und die PS15 ITE einen solchen von 15 kg (Ablesbarkeit 1 g). Bei beiden Waagen kann der Benutzer an einem Schalter die Integrationszeit einstellen. Von der Normalstellung 0,4 Sekunden (für das Wägen von Futter, Medikamenten usw.) verlängert er auf 2 oder 4 Sekunden (für das Wägen von Tieren). In diesen Schalterpositionen wird das Gewicht des Tieres 2 oder 4 Sekunden lang gemessen, der Durchschnitt automatisch errechnet und dieser Wert während des nächsten Messzyklus von der Digitalanzeige und vom BCD-Ausgang übernommen. Der Messzyklus lässt sich durch eine angeschlossene Fusstaste auslösen, so dass der Benutzer für seine Tätigkeit beide Hände frei hat. Die PS1200 ITE ist mit einer speziell geformten Waagschale bestückt, welche das Entweichen der Kleintiere praktisch verunmöglicht. Überdies



lässt sie sich leicht auswechseln und gut reinigen.

Bei den meisten Langzeitversuchen werden die Tiere oder die Käfige mit einer Identifikationsnummer versehen, welche zusammen mit anderen Angaben (Datum, Uhrzeit usw.) sowie dem Wägeresultat festgehalten werden soll. Der Hersteller kann je nach Bedürfnis verschiedene halb- oder vollautomatische Protokollieranlagen anbieten. Selbst das Eintippen der Identifikationsnummer kann dem Benutzer dank einem Lochkartensystem abgenommen werden. Schliesslich ist es möglich, für Organwägungen die gleiche Protokollieranlage an eine andere Waage (Mettler PT200) anzuschliessen. Dadurch lassen sich die gespeicherten Werte aus früheren Wägeserien (mit den lebenden Tieren) automatisch statistisch verrechnen. Die Bedienung der Tierwägeanlage beschränkt sich auf wenige einfache Handgriffe, so dass auch Hilfskräfte nach sehr kurzer Anlernzeit beträchtliche Stundenleistungen erbringen.

Leserdienst 34

Verfahrenstechnik

Off-Line-Messdatenerfassung für Wang-Systeme

Zu den Wang-Computer-Systemen, die im technisch-wissenschaftlichen Sektor seit langem eingeführt und erprobt sind, wird jetzt eine Off-Line-Messdatenerfassungsstation an-

geboten. Es handelt sich dabei um ein Gerät, das zum Aufzeichnen der Daten auf Magnetbandkassette dient. Diese Kassetten sind kompatibel zum Wang-Rechnerkassetten-Laufwerk. Die Daten, die off-line aufgenommen wurden, können also anschliessend ohne Wiedergabegerät

direkt in den Computer Wang 2200 eingelesen und dann verarbeitet werden. Die Aufnahme der Daten erfolgt in Blöcken von max. 256 Bytes zu je 8 Bytes, entsprechend dem Wang-Format. Über Schalter lassen sich Blockgrössen von weniger als 256 Bytes einstellen. Proben, die Da-

ten von weniger als 256 Bytes liefern, können dadurch blockweise erfasst werden. Der nicht beschriebene Rest des Blockes wird mit Nullen aufgefüllt.

Das Messdatenerfassungsgerät ist ein selbständiges Gerät. Es besteht aus einer Bandaufzeichnungsstation und einem tragbaren Gehäuse mit Stromversorgung, Bedienungstafel und Ein-/Ausgabestecker.

Leserdienst 35

Mechanische Phasentrennung flüssig/flüssig

Die zweistufigen Phasentrenner der Faudi Feinbau GmbH sind als Filter/Wasserabscheider zur Feinstfiltration und zum Abscheiden von freiem Wasser aus Flugkraftstoffen entwickelt worden.

Die ausgezeichneten Trenneigenschaften dieser Geräte macht man sich indessen nicht allein bei der Flugzeugbetankung zunutze, sondern auch in der Industrie, insbesondere in chemischen und petrochemischen Anlagen, um flüssige Phasen niedriger Viskosität zu trennen, die in ihrem spezifischen Gewicht und ihrer Oberflächenspannung verschieden sind. Die Geräte können zur Abscheidung sowohl der schwereren als auch der leichteren Phase konzipiert werden.

Beim Durchströmen der ersten Stufe, der Coalescerstufe, wird die Emulsion gebrochen; die feinstverteilte nicht erwünschte Phase koalesziert zu grossen Tropfen. Gleichzeitig werden feinste Feststoffe ausgefiltert

(Feinheit je nach Anwendung von unter 1 bis 30 μm). In der zweiten Stufe, der Separatorstufe, werden die Phasen voneinander getrennt.

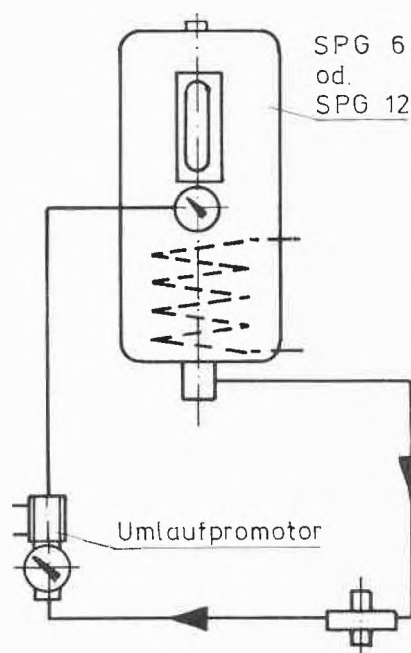
In den zylindrischen Elementen der Coalescerstufe sind filtrierende und grenzflächenaktive Materialien kombiniert, wie zum Beispiel behandelte Filterpapiere, Glasfasermatten, Kunststoffmatten, Filze oder Baumwollgewebe. In der Separatorstufe dienen behandelte Filterpapiere oder teflonisierte Edeldahlgewebe als verfahrenstechnisch wirksame Stoffe.

Zum Ausschleusen der nicht erwünschten Phase können automatisch arbeitende Einrichtungen vorgesehen und in die Steuerung der Gesamtanlage einbezogen werden.

Leserdienst 45

Belatec Sperrsystem mit Umlaufpromotor

Belatec-Sperraggregate werden nun auch mit thermischen Umlaufpromotoren in rostfreiem Stahl angeboten. Der Umlaufpromotor erzwingt anstelle einer mechanischen Umwälzpumpe den Umlauf des Sperrmediums.



Im Rücklaufast des Sperrsystems ist eine kleine Heizstrecke, der sogenannte Umlaufpromotor eingebaut,

welcher mit Dampf, Heisswasser oder HT-Öl betrieben wird, Kalorienverbrauch etwa 500 bis 1000 kcal/h. Es entsteht so eine warme Flüssigkeitssäule und eine kalte Flüssigkeitssäule, und infolge des grösseren Gewichts der kalten Säule wird eine Umlaufströmung erzeugt, welche der Gleitringdichtung kaltes Sperrmedium zuführt.

Die Vorteile dieser Umlaufsperrung sind sehr augenfällig:

1. Die mechanische Pumpe ist durch den verschleiss- und wartungsfreien und unvergleichlich billigeren thermischen Umlaufpromotor ersetzt.
 2. In der Kombination mit rostfreien Sperraggregaten können Sperrmedien zugelassen werden, welche mit Aggregaten aus gewöhnlichem Stahl zu Schwierigkeiten führen würden, z.B. Wasser oder stark wasserhaltiges Glycerin, sowie Reaktionskomponenten oder sonstwie geeignete Chemikalien.
 3. Das vom Umlaufpromotor angewärmte Medium überschichtet das kalte Medium im Sperrgefäss und schafft so eine Sperre für das Polstergas. Das warme Sperrmedium nimmt weniger Gas auf als das kalte und verhindert die volle Sättigung des kalten Sperrmediums mit Gas.
- Wenn voll gasgesättigtes Sperrmedium zwischen die Gleitringe kommt und sich dort anwärmt, kommt es zum Ausgasen. Die Folge davon sind kavitationsartige Schläge, welche zu erhöhter Leckage und zur Zerstörung der Gleitringe führen.

Es gibt natürlich noch eine ganze Menge wichtiger Kriterien zu beachten, wenn man um ein langes Leben der Gleitringeinheiten und um wartungsfreien Betrieb bekümmert ist.

Die Druckschriften des Herstellers der Sperraggregate geben entsprechende Hinweise.

Wichtig ist noch zu wissen, dass die Geräte mit Signalgebern für Niveau, Temperatur und Druck (eigensichere Steuerkreise) geliefert werden können. Diese automatische Überwa-



chung der kritischen Betriebsgrößen erhöht die Betriebssicherheit und prädestiniert die Geräte für die Verwendung in automatisierten Anlagen mit zentraler Überwachungswarte.

Leserdienst 46

Neues Druckluft-Aufbereitungssystem

Die Firma Wilkerson stellt ihr neues Luftaufbereitungssystem Dew-Rite vor. Es handelt sich dabei um eine Kompakteinheit zur Erzeugung sauberer, ölfreier und trockener Druckluft. Das Gerät filtert 99,9998 % aller flüssigen und festen Schmutzpartikel, grösser als $0,03 \mu\text{m}$ aus der Druckluft und trocknet sie auf einen atmosphärischen Taupunkt bis zu -18°C .

Der Betrieb des Dew-Rite-Systems erfordert praktisch keinerlei Wartung, denn es enthält weder bewegliche Teile, noch sind zu seinem Betrieb ein Kühlmittelkreislauf, elektrische Anschlüsse oder chemische Trocknungsmittel notwendig. Nach Abschluss der Zu- und Ableitung ist zur Inbetriebnahme lediglich eine einfache Reglereinstellung erforderlich. Das im Wärmeaustauscher ausgetauschte Kondensat wird vollautomatisch entleert.

Die Geräte sind für einfache Wandmontage vorgesehen. Es sind verschiedene Modelle für Volumenströme bis $35 \text{ m}^3/\text{h}$ bei Drücken bis 10 bar für intermittierenden oder kontinuierlichen Luftverbrauch erhältlich. Eingesetzt wird der Dew-Rite überall dort mit Vorteil, wo an die Luftaufbereitung höchste Ansprüche gestellt werden, wie z. B. in der pneumatischen Mess- und Regeltechnik, für fluidische Steuerungen, für medizinische und zahntechnische Geräte usw.

Leserdienst 47

Uhde baut Versuchsanlage zur Vergasung von Braunkohle

Die Friedrich Uhde GmbH, Dortmund, erhielt von der Rheinischen Braunkohlenwerke Aktiengesell-

schaft, Köln, den Auftrag für Planung und Bauleitung einer Versuchsanlage zur Vergasung von Braunkohle mit Sauerstoff bzw. Luft.

Die Anlage wird nach dem Hochtemperatur-Winkler-Verfahren arbeiten. Das in vielen Anlagen bereits bewährte Winkler-Verfahren wurde von Rheinbraun weiterentwickelt, wobei durch Zugabe von Kalk eine höhere Vergasungstemperatur möglich ist und gleichzeitig eine Entschwefelung erreicht wird. Beides ist für einen wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Betrieb von Bedeutung.

In der geplanten Pilot-Anlage soll die praktikable Durchführung des bereits in einer halbtechnischen Anlage erprobten Verfahrens demonstriert werden.

Uhde ist für das Engineering und für die Leitung der Bau- und Montagearbeiten verantwortlich. Die Inbetriebnahme erfolgt im April 1977. Das Vorhaben wird aus Mitteln des deutschen Bundesministeriums für Forschung und Technologie im Rahmenprogramm Energieforschung gefördert.

Leserdienst 48

Mantel-Thermoelemente Thermocoax für Messungen bis 2200°C

Temperaturen bis 2000°C und darüber können mit den neuen Hochtemperatur-Mantel-Thermoelementen Thermocoax gemessen werden. Als Thermoelemente werden für Temperaturen bis 2200°C Wolfram/Rhenium und bis 1600°C Platin/Rhodium verwendet. Die beiden Leiter sind im Mantel und gegeneinander durch hochtemperaturfestes und stark komprimiertes Magnesiumoxyd oder Berylliumoxyd isoliert. Die Mantel-Materialien sind Platin und Inconel bzw. Tantal, Niobium und Molybdän. Der Aussendurchmesser dieser Mantel-Thermoelemente kann in Abstufungen zwischen 1 mm und 3,5 mm gewählt werden. Das Hochtemperatur-Thermoelement (bis 2200°C) weicht in der Bau-

art von den übrigen Mantel-Thermoelementen ab. Dem Hochtemperatur-Fühler schliesst sich eine Hochtemperatur-Ausgleichsleitung (bis max. 800°C) mit gleichem Manteldurchmesser an. Die Montagestelle ist durch ein Kupplungsstück geschützt. Die stahlarmierte Ausgleichsleitung ist biegsam und über einen Stecker oder eine Direktverbindung mit der abgeschirmten, flexiblen Ausgleichsleitung verbunden.

Der Einsatz dieser Hochtemperatur-Thermoelemente erfolgt meistens in der Forschung, wo Temperaturen zwischen 1000 und 2200°C unter definierten Versuchsbedingungen (Schutzgas oder Vakuum) gemessen werden.

Leserdienst 49

Ein i/p-Umformer mit minimaler Linearitäts-Abweichung

Der neue pneumatische Messumformer für Einheits-Gleichstrombereiche der Samson AG, Mess- und Regeltechnik, dient der Verbindung zwischen elektrischem Gleichstromsystem und pneumatischem Einheitssystem. Das Gerät wird als Einschubausführung für die Montage in 19"-Trägergestellen oder in Gehäusen für Feldeinsatz geliefert.

Hervorzuheben ist die äusserst geringe Linearitäts-Abweichung $< 0,25$ Prozent. Die Luftleistung kann bis zu $2 \text{ m}^3/\text{h}$ betragen. Ferner ist das die Schutzart (Ex)isG5 ausgelegte Gerät durch hohe Grenzfrequenzen und Lageunabhängigkeit gekennzeichnet. Auch für splitrange-Betrieb ist dieser i/p-Umformer geeignet.

Das Gerät gehört zum Samson-System 6000, dem kompakten elektropneumatischen Bausteinsystem für die Automation industrieller Prozesse. Durch Einschubtechnik für 19"-Trägergestelle und Feldgehäuse ist das System servicefreundlich und flexibel. Der i/p-Umformer fügt sich in die Palette der übrigen Geräte des Systems, wie elektrische Messumformer, Regler, Grenzsignalegeber und Analoganzeiger nahtlos ein. Insbesondere ist dadurch die Kompatibilität zum pneumatischen Samson-Einheitssystem gegeben.

Leserdienst 50

Berichte, Informationen

Statistik der Studienanfänger mit Hauptfach Chemie oder Biochemie an schweizerischen Hochschulen

Die Statistik, herausgegeben vom Schweizerischen Komitee für Chemie, erstreckt sich auf den Zeitabschnitt Sommersemester 1975 und Wintersemester 1975/76.

Hochschule	Chemie Stud.	%	Biochemie Stud.	%	Total Stud.	%
Basel Uni	33	11,0	19	20,0	52	13,2
Bern Uni	32	10,7	*		32	8,1
Fribourg Uni	24	8,0	6	6,3	30	7,6
Genève Uni	33	11,0	16	16,8	49	12,4
Lausanne Uni	12	4,0	—	—	12	3,1
Lausanne EPFL	14	4,7	—	—	14	3,5
Neuchâtel Uni	17	5,7	—	—	17	4,3
Zürich Uni	35	11,7	9	9,5	44	11,1
Zürich ETH					145	36,7
— Abt. IV	87**	29,0				
— Abt. X						
a) Biochemie/Mikrobiochem.			45	47,4		
b) Chemiker kristallogr. Rtg.	(13)	4,3				
Schweiz total	300	100	95	100	395	100
% (WS 71/72 = 100%)	87,7%				(115,5%)	

* In Chemie eingeschlossen

** inkl. Werkstofflehre/Metallurgie

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

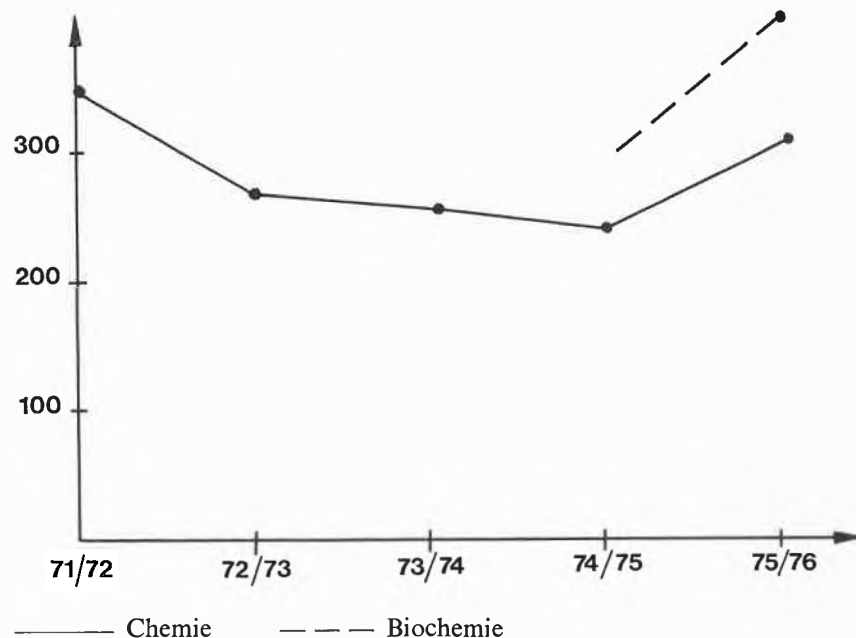
Die Stiftung zur Förderung der Ernährungsforschung in der Schweiz stellt jungen Ärzten und Naturwissenschaftlern Stipendien zur Verfügung zwecks Besuch des «Postgraduate Diploma Course in Nutrition» an der Universität Cambridge, England. Der nächste Kurs beginnt im September 1976; Dauer ein Jahr. Dieser vermittelt den Absolventen eine Grundausbildung auf dem Gebiet der experimentellen Ernährungsforschung. Gute Englischkenntnisse sind unerlässlich. Die Höhe des Stipendiums entspricht den an Schweizer Universitäten üblichen Ansätzen, plus Reisekosten. Bewerbungen für den nächsten Kurs sind bis zum 15. März 1976 an den Präsidenten der Stiftung, Prof. Dr. med. H. Aebi, Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern, Postfach, 3000 Bern 9, zu richten.

Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie

Unter dem Namen «Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie» wurde am 8. Dezember 1975 in Zürich eine Vereinigung zur Förderung der wissenschaftlichen und technologischen Erkenntnisse in den Gebieten der Thermoanalytik, der Kalorimetrie und der chemischen Thermodynamik gebildet. Eine Gruppe von Forschern aus Hochschule und Industrie bereitet die Gründung vor. So wurde eine Umfrage über bereits vorhandene Arbeitsrichtungen und das eventuelle Interesse an einem solchen Zusammenschluss unter Forschern, die in den erwähnten Gebieten tätig sind, durchgeführt. Die Auswertung der Antworten und eine eingehende Diskussion über Aufgaben, Zweck und Ziele einer solchen Vereinigung führte zu der Gründung.

Als Gründer waren die folgenden Herren versammelt: Prof. G. Bayer, Zürich, Dr. A. Delay, Lausanne, Dr.

Entwicklung der Studienanfängerzahlen (Chemie) an allen schweizerischen Hochschulen von 1971/72 bis 1975/76 (Mitgeteilt vom Schweizerischen Komitee für Chemie).



E. Dubler, Zürich, Prof. *P. Lerch*, Lausanne, Dr. *E. Marti*, Basel, Dr. *M. Müller-Vonmoos*, Zürich, Prof. *H. R. Oswald*, Zürich, Prof. *W. Richarz*, Zürich und Dr. *H. G. Wiedemann*, Greifensee.

Sie wählten für die erste dreijährige

Prof. *P. Lerch*, Beisitzer

Dr. *M. Müller-Vonmoos*, Beisitzer

Dr. *H. G. Wiedemann*, Beisitzer

Am 26. März 1976 wird in Zürich die Generalversammlung und die erste Fachtagung der Gesellschaft stattfinden.

Amtsdauer einstimmig die folgenden Herren in den Vorstand der Gesellschaft:

Prof. *H. R. Oswald*, Präsident

Dr. *E. Marti*, Vizepräsident

Prof. *W. Richarz*, Quästor

Prof. *G. Bayer*, Beisitzer

Chemie-Wirtschaft

Die chemische Industrie der Schweiz im Jahr 1975

Die chemische Industrie, die rund 85% ihrer Produktion exportiert, erlitt in den ersten neun Monaten 1975 eine wertmässige Ausfuhr einbusse um rund 14%. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass das entsprechende Vorjahresergebnis wegen Hortungskäufen ungewöhnlich hoch ausgefallen war. Gegenüber den ersten neun Monaten 1973 erzielte der Export immerhin noch eine Zunahme um 12,6%. Als Folge des beträchtlichen Exportrückgangs musste die Produktion 1975 gegenüber dem Vorjahr um etwa 20% gedrosselt werden. Sie ist damit auf das Niveau von 1972 zurückgefallen. Die Preise lagen im August 1975 im Durchschnitt aller chemischen Erzeugnisse um 13,2% unter dem Stand des Vorjahresmonats.

Chemische Grundstoffindustrie

Die ungünstige Wirtschaftsentwicklung hat sich in der chemischen Grundstoffindustrie, deren wertmässiger Anteil an der schweizerischen Chemieproduktion etwa 5 bis 10% beträgt, mit einer zeitlichen Verzögerung sehr stark bemerkbar gemacht. Die Umsätze erlitten im Durchschnitt einen Rückgang um 15%. Durch die Frankenaufwertung ist die Ausfuhr erschwert, die Einfuhr dagegen begünstigt worden. Demzufolge hat sich auf dem Inlandmarkt der Wettbewerb verschärft und der Preisdruck erhöht. Die schlechte Absatzlage bewirkte bei den Produzenten eine Zunahme der Fertigwarenlager. Obwohl die Produktionsanlagen nicht mehr voll ausgelastet waren, konnte die Einführung von Kurzarbeit bisher vermieden werden.

Im Gegensatz zur allgemeinen Abschwächung des Preisniveaus auf den Rohstoffmärkten haben sich die Preise der beiden wichtigsten Rohchemikalien, Schwefel und Phosphat, trotz rückläufiger Nachfrage nicht ermässigt. Gegen Ende 1975 zeichnete sich sogar erneut eine Tendenz zum Preisanstieg ab.

Unterschiedliche Absatzrückgänge

Unter den verschiedenen Produktgruppen war die Absatzeinbusse bei Schwefelsäure am ausgeprägtesten. Die bereits im ersten Semester 1975 rückläufige Tendenz der Käufe verstärkte sich in der zweiten Jahreshälfte. Die Aushilfslieferungen ins Ausland, die in früheren Jahren ein beachtliches Ausmass erreicht hatten, sind praktisch vollumfänglich weggefallen. Die bestehenden Kontrakte wurden teilweise sogar annulliert.

Im Inland machte sich nebst der nachlassenden Nachfrage einer breitgefächerten Kundschaft vor allem der Bedarfsausfall einiger Grossabnehmer bemerkbar. Bei Aluminiumsulfat gingen die Verkäufe parallel zum ungünstigen Geschäftsgang in der Papierindustrie zurück. Die Lie-

ferungen von Chlorderivaten (Salzsäure, Javelwasser, Natronlauge) wurden vom Nachfragerückgang in etwas geringerem Masse betroffen als der Absatz der übrigen Produkte. Der Verkauf von Fällmitteln auf Basis von Eisenchlorid und Aluminiumsulfat, die bei der Phosphatausfällung in Kläranlagen Verwendung finden, blieb praktisch unverändert. Da sukzessive weitere Kläranlagen mit der dritten Reinigungsstufe ausgerüstet werden, ist für die Zukunft mit einer stetigen Zunahme des Fällmittelabsatzes zu rechnen.

Die Nachfrage nach Zwischenprodukten für die Herstellung von Pigmenten und Farben war gedämpft. Demgegenüber gestaltete sich der Verkauf der Zwischenprodukte für den Pharma- und Agrobereich zufriedenstellend. Der Absatz von Düngemitteln, der sich vorwiegend auf Stickstoffdünger konzentrierte, erfuhr eine namhafte Ausweitung. Auch das Siliciumcarbid profitierte von der verbesserten Marktlage. Obwohl sich die Konjunkturlage in der chemischen Grundstoffindustrie gesamthaft gegen Ende 1975 stabilisiert hat, ist eine wesentliche Erholung der Nachfrage kaum vor Mitte 1976 zu erwarten.

Exporte der schweizerischen chemischen Industrie

Produkte	1972	1973	1974	Januar–September 1974	1975	Veränderung
	Millionen Franken					%
Farbstoffe	1315,0	1496,7	1688,7	1351,9	852,6	— 36,9
Pharmazeutika	1346,9	1492,8	1811,5	1392,7	1261,8	— 9,4
Kosmetika und Parfümerieartikel	52,0	65,1	71,4	54,5	49,0	— 10,1
Andere Chemikalien	3058,5	3283,6	4317,6	3292,2	3104,5	— 5,7
Total	5772,4	6338,2	7889,2	6091,3	5267,9	— 13,5

Farbstoffindustrie

Der stark verminderte Farbstoffbedarf der Textil-, Automobil- und Kunststoffindustrie führte in den ersten neun Monaten 1975 zu einer wertmässigen Exportabnahme um 39%. Dabei war der Rückgang der Ausfuhr nach den Ostblockstaaten, deren Märkte noch stark ausbaufähig sind, mit 23% wesentlich niedriger als in den meisten anderen Ländern. Ausnahmen bildeten die Exporte nach dem Iran, die im Vorjahresvergleich stabil blieben, und die Ausfuhren nach Nigeria, die sogar um 62% zugenommen haben.

Aus Kostengründen konzentrierte sich die Nachfrage auf Farbstoffe geringerer Qualität. Demzufolge sind die hochwertigen schweizerischen Produkte auf besonders grosse Absatzschwierigkeiten gestossen. Unter dem Druck verschärfter Konkurrenz mussten die Grosshandelspreise der Farbstoffe im August 1975 gegenüber Februar 1975 um rund 4% gesenkt werden. Da einerseits im Automobilsektor Ende 1975 die ersten Belebanungszeichen festgestellt werden konnten und andererseits die Lager von Farbstoffen bei den Abnehmern weitgehend abgebaut worden sind, dürfte sich die Absatzlage 1976 leicht verbessern.

Pharmazeutische Industrie

Bei den Pharmazeutika, deren wertmässiger Anteil an der schweizerischen Chemieproduktion rund 45% beträgt, war in den ersten neun Monaten 1975 ein Exportrückgang von 9,4% zu verzeichnen. Besonders ausgeprägt war die Abnahme bei Handelschemikalien, insbesondere bei den in der Futtermittelindustrie verwendeten Vitaminen. Demgegenüber blieb der Export von Medikamenten – wertmässiger Anteil an der Pharmaproduktion rund drei Viertel – dank der weitgehenden konjunkturellen Unempfindlichkeit praktisch stabil. Die abgeschwächte Nachfrage bei den Handelschemikalien bewirkte eine Verschärfung des Konkurrenzkampfes, so dass die Preise teilweise gesenkt werden mussten. Zudem ist die pharmazeutische Industrie seit ungefähr drei Jahren in

vielen Ländern verstärkten staatlichen Preiskontrollen unterworfen. Die Erhaltung der Auslandsmärkte breitete angesichts der Überbewertung des Schweizerfrankens zusätzliche Schwierigkeiten. Der Marktanteil konnte vielfach nur durch Preisreduktionen gesichert werden. Da die Produktionskosten jedoch weiterhin ansteigen, hat sich die Ertragslage tendenziell verschlechtert. Im Jahre 1976 dürfte sich die Absatzlage dank den weitgehend abgebauten Lagerbeständen, die als Folge der Erdölkrise angelegt worden waren, etwas verbessern.

Seifen- und Waschmittelindustrie

Erstmals in der Nachkriegszeit war der Absatz der vorwiegend für den Inlandmarkt produzierenden Seifen- und Waschmittelindustrie rückläufig. Im ersten Semester 1975 betrug die mengenmässige Absatzeinbusse 14,7%. Hingegen erreichten die Umsätze infolge von Preiserhöhungen etwa das Vorjahresniveau. Die ungünstige Entwicklung des Absatzes war im wesentlichen bedingt durch die verminderte Zahl der ausländischen Arbeitskräfte und durch das erhöhte Preisbewusstsein der Konsumenten. Da der Handel vorerst seine Lager aus Liquiditätsgründen abbauen musste, wurde die Nachfrage zusätzlich beeinträchtigt. Vom Absatzrückgang waren sämtliche Produktionsgruppen betroffen. Die stärksten Einbussen erlitten die festen und flüssigen Dual- und Universalwaschmittel. Bei den Waschhilfsmitteln und den traditionellen Erzeugnissen auf Seifenbasis gingen die Umsätze um 18,5% bzw. 12% zurück. Trotz verschlechterter Absatzverhältnisse waren die Arbeitsplätze in dieser weitgehend automatisierten Industrie gesichert. Auch die Einführung von Kurzarbeit liess sich vermeiden. Hingegen wurde in einzelnen Firmen weniger Hilfspersonal beschäftigt oder auf die Ersetzung von ausgeschiedenen Arbeitskräften verzichtet.

Im Jahre 1976 dürfte sich trotz veränderter Kaufgewohnheiten der Verbraucher eine leichte Wiederbelebung der Nachfrage durchsetzen.

Kunststoffindustrie

Der Absatz der kunststofferzeugenden Industrie wurde wegen der rückläufigen Nachfrage des Baugewerbes, der elektrotechnischen und der Verpackungsindustrie erheblich beeinträchtigt. Anfangs Oktober 1975 trat zwar eine spürbare Umsatzbelebung ein. Diese war jedoch nicht durch eine konjunkturelle Tendenzumkehr, sondern dadurch bedingt, dass die Weiterverarbeiter angesichts erschöpfter Lagerbestände und bevorstehender Preiserhöhungen vermehrte Vorratskäufe tätigten. Dennoch verminderte sich der Umsatz 1975 gegenüber dem Vorjahr um etwa 40%, was zu einer Drosselung der Produktion um rund 35% führte. Die Preise der Endprodukte waren wegen des Überangebots einem erheblichen Druck ausgesetzt. Allerdings machte sich im Oktober eine Tendenz zum Preisanstieg bemerkbar, so dass die Rentabilität eine leichte Verbesserung erfuhr. Andererseits setzte sich die Teuerung bei den petrochemischen Ausgangsstoffen trotz zum Teil verminderter Nachfrage fort. Für 1976 rechnen die Unternehmer mit einem gegenüber 1975 unveränderten Umsatz- und Produktionsvolumen.

Kunststoffverarbeitung

Als Zulieferant verschiedener von der Rezession stark betroffener Industriezweige musste die Kunststoffverarbeitung einen Umsatzrückgang um etwa 30% und eine Produktionsverminderung um rund 25% hinnehmen. Dies hatte in den meisten Betrieben eine Reduktion der Schichtarbeit und bei einzelnen Unternehmen sogar die Einführung von Kurzarbeit zur Folge. Die während der Erdölkrise angelegten Rohstofflager wurden in der ersten Hälfte 1975 weitgehend abgebaut. Die erwarteten Preiserhöhungen haben indessen anfangs Oktober zahlreiche Unternehmer zu einer Wiederaufstockung der Lager veranlasst. Nach mehrheitlicher Auffassung der Unternehmer dürfte die Absatzlage auf den traditionellen Märkten der Kunststoffverarbeitung im Jahre 1976 keine wesentliche Besserung erfahren.

SBG

Forschung, Wissenschaft

Nuclear Magnetic Resonance Studies of Coordination Compounds*, **

L. M. Venanzi ***

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Switzerland

Summary

The applicability of donor and metal atom nmr to coordination chemistry is briefly reviewed. The following structural studies are discussed: (1) the use of ^{31}P resonances for the determination of molecular geometry of complexes $[\text{RuCl}_2(\text{QP})]$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{QP})]$ and $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{QP})]$ ($\text{QP} = [\text{o-Ph}_2\text{P}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{P}$); (2) the use of ^{13}C resonances for the formulation of the carbon moiety $\text{C}_8\text{H}_{11}\cdot\text{OCH}_3$ coordinated to a palladium atom and (3) the use of ^{14}N to establish the nature of the donor atom in a number of thiocyanato-complexes. It is further shown that proton-noise decoupled ^{31}P spectra can be conveniently used to obtain activation parameters for ligand exchange in complexes $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OR})_3\}_4]$. A possible interpretation of changes in $^1J_{^{105}\text{Pt}-^{15}\text{N}}$ parameters, in platinum complexes containing primary amines, in terms of selective hybridization at the platinum atom is presented. Finally, possible future developments in nmr studies of coordination compounds are briefly outlined.

Introduction

Nuclear magnetic resonance spectroscopy has now established itself as the most valuable physical technique for the study of coordination compounds. This development is largely due to the availability of the so-called "third generation" nmr spectrometers which have the advantages of being truly multi-nuclear as well as simultaneously employing broad-band ^1H -decoupling and pulse-techniques in conjunction with Fourier-Transform (FT) methods.

The commercial spectrometers most suitable for the studies described in this review are of the types Bruker HX-90, Varian XL-100 and Jeol PS-100. The work actually discussed was carried out using a Bruker HX-90.

The nuclei most studied by this technique are those with spin $I = 1/2$ because they have the best probability of giving high-resolution spectra. Nuclei with $I > 1/2$ possess electric quadrupole moments which can cause fast relaxation and thus broad resonances in all but few favourable cases.

The choice of nuclei to be observed is also conditioned by the nuclear sensitivity which effectively controls the potential signal-to-noise ratio for any given number of "active" nuclei. It is here that the advent of pulse-

techniques and FT-methods has made its major contribution by allowing rapid accumulation of spectral data.

Another factor of great practical importance is the natural abundance of the nucleus to be observed. While it is more convenient to obtain spectra of a given nucleus in a compound containing it in its natural abundance, it is often possible to overcome this limitation by the use of enriched materials.

Finally, even for nuclei with $I = 1/2$ the quality of the spectra can be unfavourably influenced by their relaxation times, T_1 and T_2 , in the compounds under examination.

For details about the principles and practice of nmr spectroscopy the reader is referred to the monograph by Emsley, Feeney and Sutcliffe. [1]

The usefulness of the nmr technique for the coordination chemist can be gauged by perusing Tables 1 and 2. Table 1 summarizes the nuclear properties of a number of common donor atoms and Table 2 gives the corresponding data for some metal atoms with $I = 1/2$. As can be seen, donor atoms such as hydrogen, carbon, nitrogen, fluorine, phosphorus, selenium, tin and tellurium all have isotopes with $I = 1/2$ which, with the exception of ^{15}N , can be studied at least as easily as the now commonly observed ^{13}C . In practice, this means that, given a spectrometer of the type mentioned above, one can conveniently measure solutions which are ca. 10^{-3}M for ^1H , 10^{-2}M for ^{31}P and 10^{-1}M for ^{13}C although in many instances it is generally possible to lower these concentrations by a factor of 10 if necessary. As is apparent from Table 2, of the acceptor atoms, direct observation of the appropriate isotopes of silicon, cadmium, tin, platinum, mercury and thallium will often be possible while chemical shift data for ^{103}Rh , ^{109}Ag and ^{183}W must be largely obtained by indirect methods, e.g. heteronuclear double-resonance (INDOR).

Finally mention should be made that nmr measurements are generally carried out on diamagnetic compounds as the presence of unpaired electrons usually induces fast relaxation and, therefore, poorly resolved spectra. On the other hand, many paramagnetic compounds afford nmr spectra containing much valuable information. Their mention, however, would go beyond the scope of this review and, therefore, the reader is

* Received February 3, 1976

** Based on lectures given during 1974-75

*** Prof. Dr. L. M. Venanzi, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Universitätsstr. 6, CH-8006 Zürich

Table 1: NMR Parameters for the more common donor atoms

Isotope	"Nuclear" Relative sensitivity (A)	Natural abundance (%)	"Scaled" Relative sensitivity (B)	Spin <i>I</i> ($\times h/2\pi$)	El. quadrupole moment, <i>Q</i> ($\times e \times 10^{-24} \text{ cm}^2$)
^1H	1.000	99.984	1.000	1/2	—
^{13}C	1.59×10^{-2}	1.108	1.76×10^{-4}	1/2	—
^{14}N	1.01×10^{-3}	99.635	1.01×10^{-3}	1	2×10^{-2}
^{15}N	1.04×10^{-3}	0.365	3.80×10^{-6}	1/2	—
^{17}O	2.91×10^{-2}	3.7×10^{-2}	1.08×10^{-5}	5/2	-4×10^{-3}
^{19}F	0.834	100.00	0.834	1/2	—
^{31}P	6.64×10^{-2}	100.00	6.64×10^{-2}	1/2	—
^{33}S	2.26×10^{-3}	0.74	1.67×10^{-5}	3/2	-6.4×10^{-2}
^{35}Cl	4.71×10^{-3}	75.4	3.35×10^{-3}	3/2	-7.97×10^{-2}
^{75}As	2.51×10^{-2}	100.00	2.51×10^{-2}	3/2	0.3
^{77}Se	6.97×10^{-3}	7.50	5.23×10^{-4}	1/2	—
^{81}Br	9.84×10^{-2}	49.43	4.86×10^{-2}	3/2	0.28
^{119}Sn	5.18×10^{-2}	8.68	4.50×10^{-3}	1/2	—
^{121}Sb	0.160	57.25	9.16×10^{-2}	5/2	-0.8
^{125}Te	3.16×10^{-2}	7.03	2.22×10^{-3}	1/2	—
^{127}I	9.35×10^{-2}	100.00	9.35×10^{-2}	5/2	-0.75

A = For equal number of nuclei at constant field.

B = For equal number of atoms in which the magnetic nucleus in question is present in natural abundance.

Table 2: NMR Parameters for some metal atoms with nuclear spin $I = 1/2$ and comparison data

Isotope	"Nuclear" Relative sensitivity (A)	Natural Abundance (%)	"Scaled" Relative sensitivity (B)
^1H	1.000	99.984	1.000
^{13}C	1.59×10^{-2}	1.108	1.76×10^{-4}
^{15}N	1.04×10^{-3}	0.365	3.80×10^{-6}
^{29}Si	7.85×10^{-2}	4.7	3.69×10^{-3}
^{103}Rh	3.12×10^{-5}	100.000	3.12×10^{-5}
^{109}Ag	1.01×10^{-4}	48.65	4.91×10^{-5}
^{113}Cd	1.09×10^{-2}	12.34	1.35×10^{-3}
^{117}Sn	4.53×10^{-2}	7.67	4.50×10^{-2}
^{183}W	6.98×10^{-5}	14.28	9.97×10^{-6}
^{195}Pt	9.94×10^{-3}	33.67	3.35×10^{-3}
^{199}Hg	5.72×10^{-3}	16.86	9.64×10^{-4}
^{205}Tl	0.192	70.48	0.135

A = For equal number of nuclei at constant field.

B = For equal number of atoms in which the magnetic nucleus in question is present in natural abundance.

referred to a specialized text for a discussion of this type of application. [2]

The bulk of the nmr studies of coordination compounds are based on the observation of proton resonances. This type of application will not be discussed here. In fact, the main purpose of these pages is to stress the advantages consequent upon the direct observation of nmr spectra of donor and/or acceptor atom.

The major advantage of the direct observation of one of the atoms forming the coordinate bond is that one can relate changes in nmr parameters more directly to changes in the nature of such bonds. Furthermore, there are also practical advantages in the observation of "heavy nuclei": (1) they generally give a wider range of chemical shifts, (2) they are more sensitive to small changes in the geometric and/or electronic structures

and (3) they normally give rise to simpler, more directly interpretable spectra. This last circumstance comes about because (a) the observation of "heavy nuclei" is usually carried out under conditions of proton broad-band decoupling, a technique which removes all coupling between the hydrogen atoms present in the molecule and the nucleus under observation, (b) there are usually relatively few "active" nuclei and (c) the differences in their chemical shifts relative to their coupling constants, e.g., phosphorus-phosphorus coupling, is usually such that one observes "first-order" spectra.

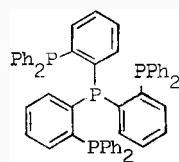
As for proton nmr studies, the desired information is obtained in the form of chemical shifts, nuclear spin-spin coupling constants and, last but not least, by comparing the values obtained with empirical data on related compounds.

The types of applications to be discussed here are meant to show how one obtains information about molecular geometry, solution dynamics and electronic effects. The examples chosen to illustrate each type of application will be taken from the work done in our laboratory. This, however, should not be taken to imply that these are, in any way, more significant than the very extensive studies done by other groups.

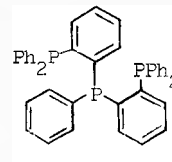
Structural Applications

Determination of coordination numbers and geometries

The examples chosen make use of ^{31}P -resonances and relate to the complexes of the quadridentate ligand QP.

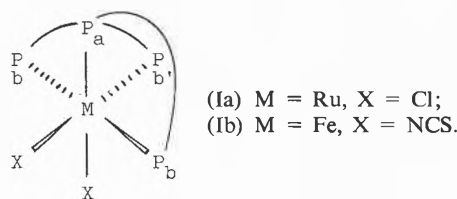


QP



TP

This ligand gives a wide range of coordination compounds [3] and ^{31}P -nmr has been extensively used for structural assignments. [4] The complex $[\text{RuCl}_2(\text{QP})]$ has been assigned structure (Ia) on the basis of its ^{31}P -nmr spectrum [5] which is shown in Fig. 1a.



This spectrum, which is of AMX_2 -type, clearly shows the three types of inequivalent donor atoms. The assignment of the resonances due to P_a and P_b was made empirically [4] and the parameters given in Table 3 were obtained after allowing for the coupling between phosphorus atoms.

Table 3: ^{31}P -NMR Parameters for complexes $[\text{RuCl}_2(\text{QP})]$ and $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{QP})]$

	$[\text{RuCl}_2(\text{QP})]$	$[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{QP})]^a$
δ_a^b	137.9	173.3
δ_b^b	60.9	62.8
$\delta_{b'}^b$	83.2	77.6
J_{PaPb}^c	16.2	35.2
$J_{\text{PaPb}'}^c$	19.9	35.2
$J_{\text{PbPb}'}^c$	22.4	40

^a Calculated values that reproduce the spectrum given in Fig. 1c.

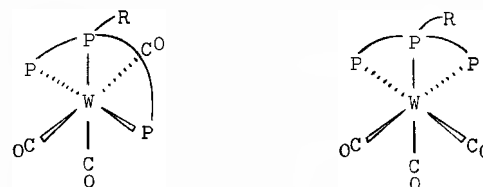
^b In ppm relative to external H_3PO_4 and estimated to be correct to ± 0.5 ppm.

^c In Hz, ± 1 .

While, as mentioned earlier, "first order" spectra are the rule, "second order" spectra are frequent exceptions as can be seen from the ^{31}P -nmr spectrum of $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{QP})]$, [5] (Ib), which is shown in Fig. 1b. The difference in spectrum between this compound and that of the ruthenium complex largely arises because the ratio $(\nu_{\text{Pb}} - \nu_{\text{Pb}'})/^2J(\text{P}_b\text{P}_{b'})$ is larger for the former compound.

The nmr parameters, however, are obtainable from the spectra using iterative methods based on computer-simulation of the observed spectra. The computed spectrum of the iron complex is shown in Fig. 1c and the parameters used to obtain it are given in Table 3. The third and last example to be discussed in this section relates to the assignment of coordination number and structure to the complex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{QP})]$. [6] This complex could be either seven-coordinate or, more likely, six-coordinate, with one of the phosphorus atoms of QP not coordinated to the tungsten atom. The ^{31}P -nmr spectrum of this compound is shown in Fig. 2. Despite its complex appearance, this spectrum is easily analysed. If one considers only the positions of the four sets of intense resonances one can identify each set as arising from one phosphorus atom in a

given and known environment: (1) resonances at ca. -15 ppm are typical of the phosphorus atoms in the free ligand QP; (2) those at ca. 45 ppm fall in the region of coordinated terminal phosphorus atoms in $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{TP})]$ and (3) those at ca. 70 ppm are diagnostic of a coordinated central phosphorus atom of QP as they have δ -values close to those of the central phosphorus atom in $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{TP})]$ (see Table 4).



(IIa) $\text{R} = \text{Ph} = \text{mer-}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{TP})]$

(IIb) $\text{R} = \text{Ph} = \text{vic-}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{TP})]$

(IIIa) $\text{R} = \text{o-Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4 = \text{mer-}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{QP})]$

(IIIb) $\text{R} = \text{o-Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4 = \text{vic-}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{QP})]$

Table 4: ^{31}P -NMR Parameters for the ligand QP and for complexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{TP})]$ and $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{QP})]$

	$\text{P}_c, (\text{P}_c)_3$	$\text{P}_b, \text{P}_a, \text{P}_b$	$\text{P}_c, \text{P}_a, \text{P}_b$
δ_a^*	—	+ 68.0	+ 76.0
δ_b	—	+ 43.6	+ 43.2
$\delta_{b'}$	—	—	+ 50.2
δ_c	— 13.1	—	— 14.4
$\delta_{c'}$	— 19.5	—	—
$J_{\text{W-P}_a}^{**}$	—	223	228
$J_{\text{W-P}_b}$	—	224	224
$J_{\text{W-P}_{b'}}$	—	—	217

* In ppm, relative to external H_3PO_4 .

** In Hz, ± 1 .

Thus, one can conclude that one of the terminal phosphorus atoms is not coordinated to the tungsten atom and that the two coordinated terminal phosphorus atoms are not equivalent.

The other spectral features can be accounted for as follows: (1) the multiplicity in each set arises from P-P coupling and (2) the low-intensity satellites are due to the coupling of tungsten-183 ($I = 1/2$, natl. abund. 14%) to phosphorus-31. This latter information is particularly valuable as it has been established [7] that the values of $^1J_{^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}}$ fall in the range 220–230 Hz for compounds $\text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{R}_3\text{P})_2]$ and in the range 265–275 for the corresponding trans-isomers. Thus, inspection of the data shown in Table 4 allows the assignment of structure (IIIb) to $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{QP})]$.

The inequivalence of the two coordinated terminal phosphorus atoms is likely to arise from steric interactions: Examination of molecular models indicates that, having coordinated P_a and two P_b atoms, it is sterically impossible to arrange the "trailing" $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ group symmetrically around the coordination polyhedron leading to the inequivalence of the

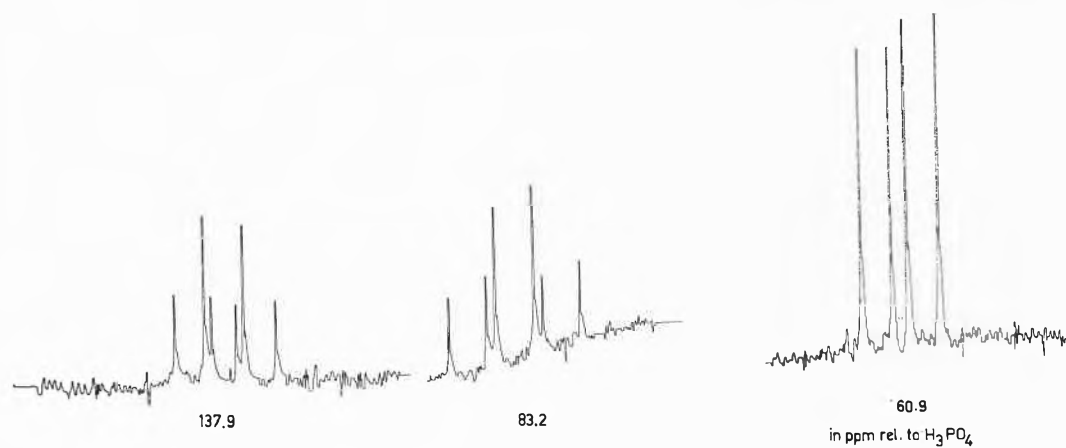


Fig. 1a: ^{31}P -NMR Spectra of $[\text{RuCl}_2(\text{QP})]$

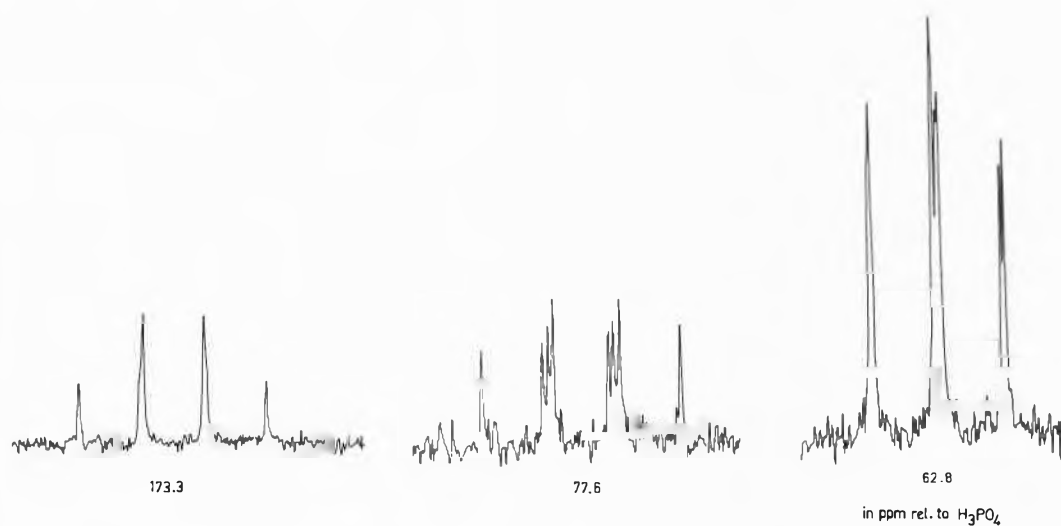


Fig. 1b: ^{31}P -NMR Spectra of $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{QP})]$ (observed)

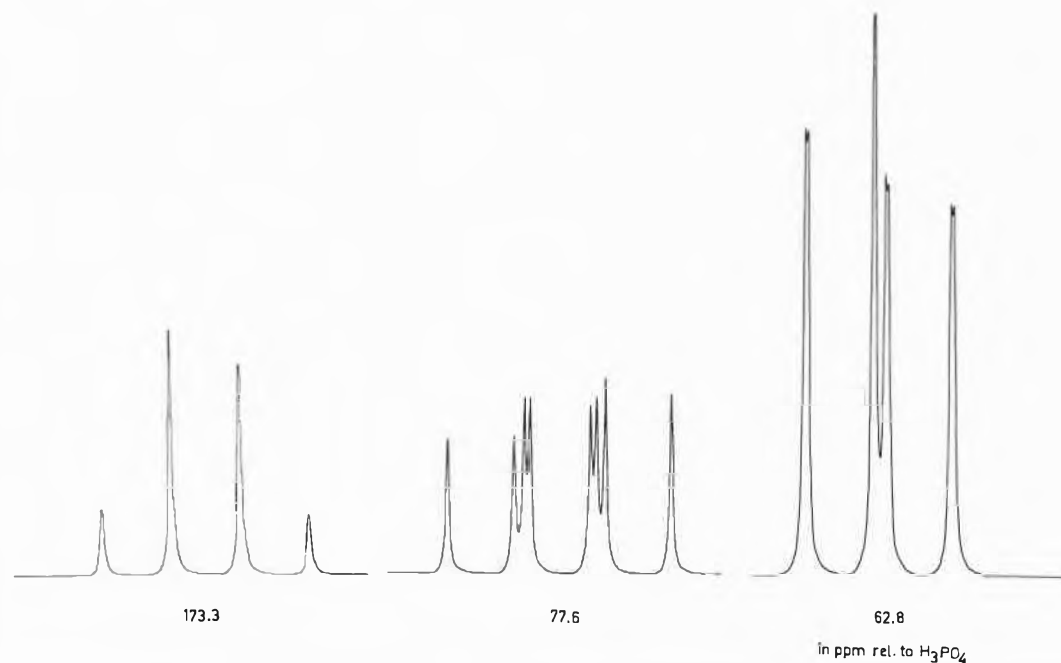


Fig. 1c: ^{31}P -NMR Spectra of $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{QP})]$ (computed)

two coordinated P_b atoms. This hypothesis still awaits confirmation by an X-ray structure determination. The final point to be made about this compound is that such a structural assignment would not have been possible using proton nmr!

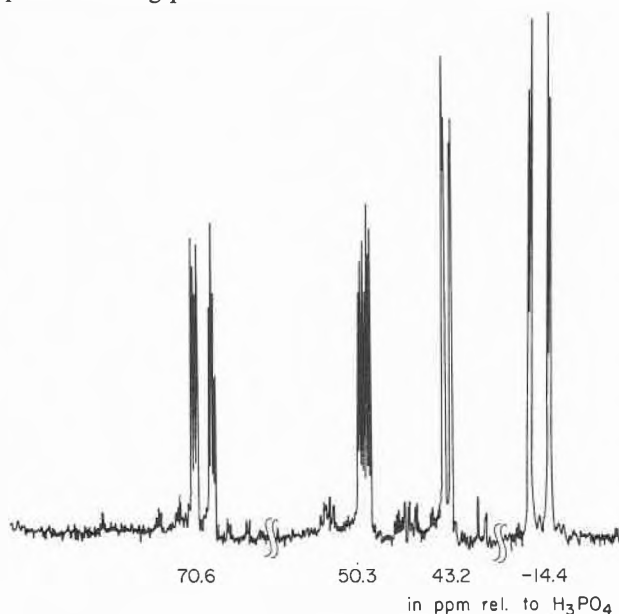
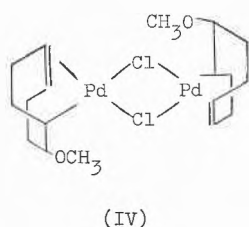


Fig. 2: ^{31}P -NMR Spectrum of $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{QP})]$

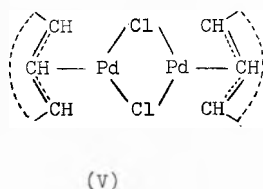
Determination of ligand structure

There are now innumerable reactions occurring at coordinated ligands. While it is often possible to postulate structures for the products from their proton nmr spectra, it is generally more reliable and, at times, essential to base structural assignments on carbon-13 spectra. An example of this type of application is provided by the assignment of structure to the product of the reaction: $[8] \ 2[\text{PdCl}_2(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})] + 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow [\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OCH}_3)_2] + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

The product was originally assigned structure (IV) but



(IV)



(V)

later developments [9] raised the possibility that this product might be a π -allylic complex containing a structural unit of type (V).

Carbon-13 nmr is ideally suited for a structural assignment of this type. Literature data [10] indicate that carbon atoms of olefins coordinated to palladium resonate above 100 ppm while carbon atoms σ -bonded to metals resonate at much higher fields. On the other hand π -allyl complexes show a pattern of carbon

resonances [10] consisting of one signal in the 'olefinic' region due to the central carbon atom of one or two signals at higher fields. The spectrum of the product shown above is reproduced in Fig. 3. As can be seen, one observes two resonances in the 'olefinic' region indicating that this spectrum is consistent with structure (IV). The remaining resonances can be assigned as follows: $\text{H}-\text{C}-\text{O}$, $\delta = 81.5$ ppm, OCH_3 , $\delta = 56.7$ ppm, $-\text{Pd}-\text{C}-$, $\delta = 52.4$ ppm, CH_2 , $\delta = 26.7 - 34.7$ ppm confirming the structural assignment.

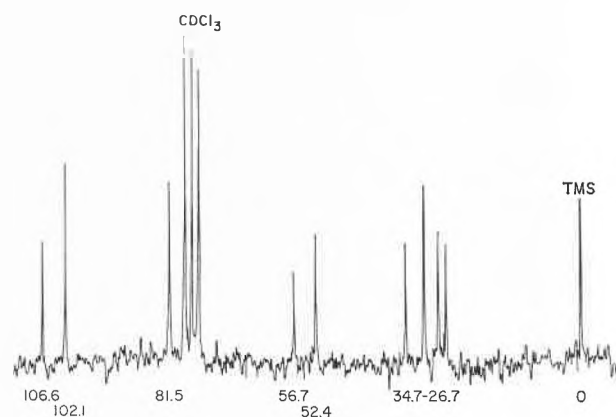


Fig. 3: ^{13}C -NMR Spectrum of $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OCH}_3)_2]$

Study of quadrupolar nuclei

Mention was made earlier of strong preference for the observation of nuclei with $I = 1/2$. In a number of favourable instances, however, structural information can be obtained even by observing quadrupolar nuclei. [11] An example of this is provided by nitrogen-14 which has $I = 1$ and a relatively small nuclear quadrupole. The observed line-widths vary considerably and the narrowest lines are obtained in compounds which contain this nucleus in a symmetrical environment. However, one can get usable data even for compounds in which the nitrogen atom is in an envi-

Table 5: ^{14}N -Chemical shifts, δ (ppm), of thiocyanate complexes

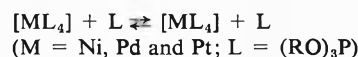
KSCN(pH = 4.5)	$\delta(\text{NO}_3^-)$ + 166	$\delta(\text{KSCN})$ 0	Solvent
<i>S-Bonded Complexes</i>			
$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$	+ 148	- 18	H_2O
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$	+ 166	0	H_2O
$\text{K}_3[\text{Rh}(\text{SCN})_6]$	+ 158	- 8	H_2O
$\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{SCN})_6]$	+ 163	- 3	H_2O
$\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	+ 157	- 9	H_2O
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}$	+ 98.5	- 67.5	CHCl_3
<i>N-Bonded Complexes</i>			
cis- $[\text{Pt}(\text{NCS})_2(\text{Bu}_3\text{P})_2]$	+ 302	+ 136	CHCl_3
trans- $[\text{PtH}(\text{NCS})(\text{Et}_3\text{P})_2]$	+ 239	+ 73	CHCl_3
cis- $[\text{Pt}(\text{NCS})_2(\text{Bu}_3\text{As})_2]$	+ 303	+ 137	CHCl_3
trans- $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Et}_3\text{P})_2]$	+ 293	+ 127	CHCl_3
$\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{NCS})_4]$	+ 220	+ 54	CH_3OH
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{NCS})_4]$	+ 255.5	+ 60	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NCS})_6]$	+ 245	+ 79	H_2O
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$	+ 268	+ 102	liquid

ronment of low symmetry, e.g., the complexes of the thiocyanate ion. [12] As can be seen from Table 5, nitrogen-14 resonances can be used to distinguish the two types of linkage isomers M-NCS and M-SCN. It should be pointed out here that the data given in Table 5 were obtained many years ago and that if this type of study were to be done using modern spectrometers one could significantly lower the concentrations required, thus widening the applicability of the method.

Kinetic applications of nmr to coordination chemistry

Such applications are possible because the nmr method is sensitive to dynamic processes and, therefore, shows variations in position and width of resonances on rates of chemical reactions. Although most of these studies have been carried out using proton magnetic resonance, there are many advantages of observing donor atom nmr parameters. One of the major gains of this is due to the fact that, as mentioned earlier, differences in chemical shifts between free and coordinated ligands are larger than in the case of protons. Thus, reactions which are too fast for the nmr method when followed observing proton resonances become accessible by this method if the donor atom is observed. Furthermore, donor atom observation becomes essential when the proton spectra and/or their changes are too complex for a detailed interpretation.

An example of this type of application is provided by the determination of the activation parameters for the ligand-exchange reaction:



The activation parameters for the reactions, where M = Pd and Pt and L = (C₂H₅O)₃P, were obtained by Meier et al [13] following changes in the line-shape proton spectra. While the extension of this type of study to a wide range of other ligands complexes, e.g. triarylphosphines or triarylphosphites, would have been either difficult or impossible, the temperature-dependence of the broad-band decoupled phosphorus-31 spectra of the exchanging ligands proved to be of "textbook" simplicity. [14] Some of the data obtained by this method are shown in Table 6.

Table 6: Activation Parameters for exchange between L and [NiL₄]

L	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)	Ref.
CO	22.3 ± 0.2	8.4 ± 1	[15]
(EtO) ₃ P	26.2 ± 1.0	2 ± 3	[13]
(<i>n</i> -PrO) ₃ P	21.6 ± 1.0	15 ± 3	[14]
(<i>i</i> -PrO) ₃ P	20.7 ± 1.0	17 ± 3	[14]

NMR parameters and the nature of the coordinate bond

Many attempts have been made, and are still being made, to obtain information about bonding from nmr parameters. The results obtained to date range from partial successes to complete failures. The main reasons for this state of affairs are attributable to the complex nature of the equations expressing the nmr parameters and to the practical impossibility of obtaining reasonable estimates of most of the terms occurring in these equations.

A typical example of the difficulties inherent in this type of study is provided by the interpretation of changes in $^1J_{^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}}$ coupling constants ($^x\text{L} = ^{31}\text{PR}_3$ or $^{15}\text{NH}_2\text{R}$) in terms of changes in the nature of the Pt-L bonds.

Earlier work [16] on complexes of the types cis-[PtX₂(R₃P)₂] and trans-[PtX₂(R₃P)₂] clearly showed that the $^1J_{^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}}$ values are strongly influenced by the ligand in trans-position to the nucleus being observed. Thus, the J-values for arrangements A and B differ by as much as 50 %.



One can write expressions for such one-bond coupling constants but it is only after very drastic simplification that one obtains equations in forms that might be of practical use. The standard type of equation used for this purpose is: [16]

$$J_{(A-B)} \approx \gamma_A \gamma_B \Delta E^{-1} \alpha_A^2 \alpha_B^2 |\psi_{(ns)_A}(0)|^2 |\psi_{(ns)_B}(0)|^2,$$

where γ_A and γ_B are the magnetogyric ratios of the two nuclei, ΔE is an average singlet-to-triplet excitation energy, the α^2 -terms represent the s-character of the hybrids used by each atom to bind to the other and the $|\psi_{(ns)}(0)|^2$ terms express the electron densities of the orbitals indicated, evaluated at the appropriate nucleus.

This expression was arrived at by making the following assumptions:

1. that the dominant contributions to J comes from the so-called "Fermi Contact Term";
2. that all the singlet-to-triplet excitation energies can be adequately expressed by an average term;
3. that of the many $|\psi_{(ns)}(0)|^2$ terms only those due to the outermost s-orbitals need be considered.

Even after making such drastic assumptions the simplified equation for $J_{(A-B)}$ cannot be used except in the most empirical way and, in any case, only after testing its applicability to the problem under study.

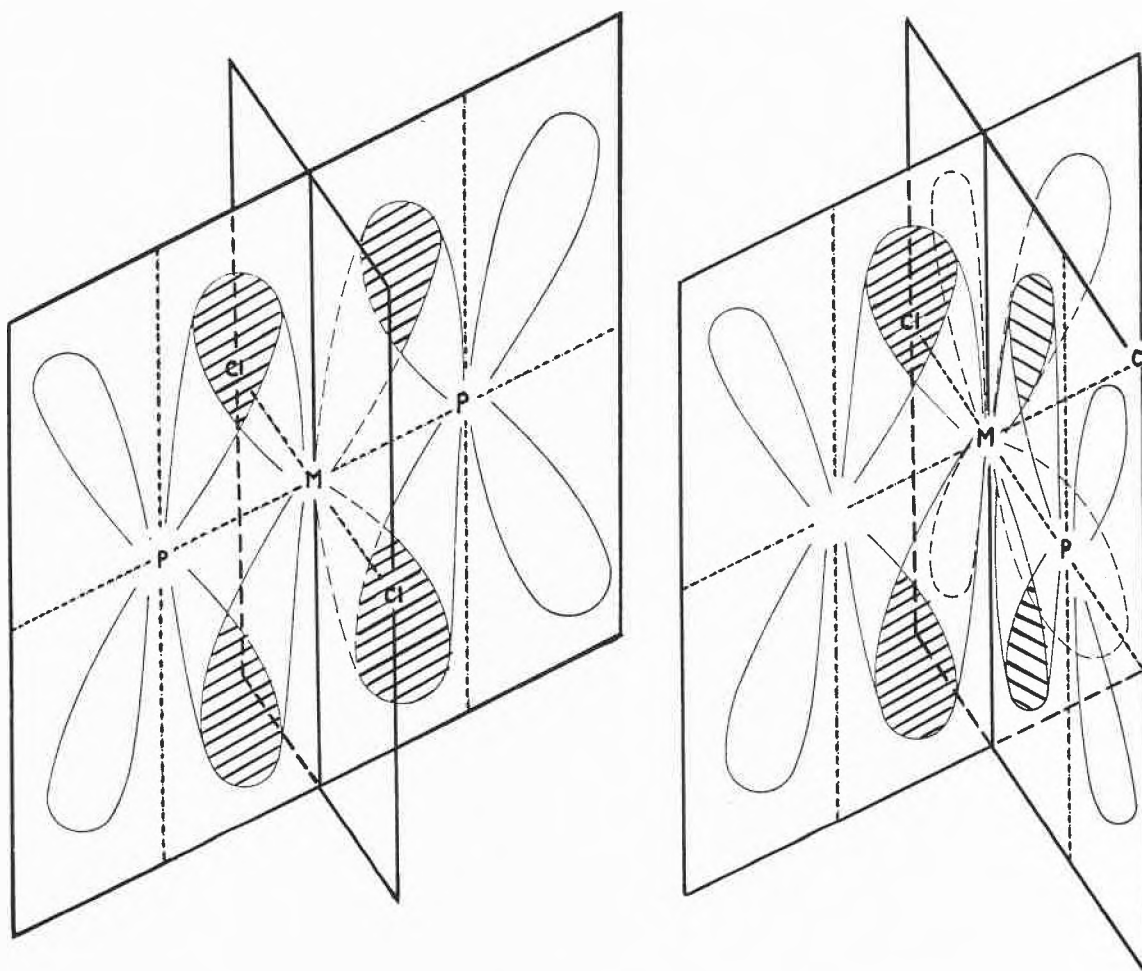


Fig.4: π -Bonding Scheme for complexes *cis*- and *trans*-[PtCl₂(R₃P)₂]

A number of such tests [16] were carried out using a variety of platinum-phosphine complexes, and one reached the conclusion that if one compared different isomeric complexes of the same phosphine and the same anionic ligand, the α^2_{Pt} -term in the above equation was dominant. Thus, one concluded that the large differences in J_{Pt-P} arising from changes in the nature of the ligand in *trans*-position to the Pt-P bond, whose J -value was being considered, could be attributed to changes in the s -character of the hybrid used by the platinum atom to bind the phosphorus atom; i.e., that there is a greater amount of s -character in the hybrid used by platinum in the Pt-P-bond in *cis*-[PtCl₂(R₃P)₂] than there is in the corresponding *trans*-isomer.

It has been experimentally established that Pt-P-bonds in *cis*-complexes are stronger than in the corresponding *trans*-isomers and this difference is generally attributed to the difference in d_π - d_π character between such bonds, i.e., in a *trans*-complex the main π -interaction arises from overlap between one filled metal d -orbital and the two empty d -orbitals, one on each of the phosphorus atoms; on the other hand, in a *cis*-complex two metal d -orbitals are available for overlap with the two phosphorus d -orbitals.

One can use this bonding scheme to explain the observed differences in $J_{(Pt-P)}$ in *cis*- and *trans*-complexes by assuming:

1. that an increase in π -character of the Pt-P bond, by a synergic effect, strengthens the σ -component of that bond and
2. that the differential strengthening of the σ -component occurs mostly through s -orbital contributions.

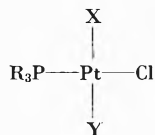
This explanation, however, is not unique and the differences in Pt-P bond strengths in *cis*- and *trans*-platinum complexes can also be rationalized exclusively in terms of σ -effects. This idea is based on a hypothesis put forward by Syrkin [17] which can be roughly stated as follows:

1. the relative order of the platinum d -energy levels is $5d < 6s < 6p$;
2. the strongest covalent bond in the complex will be formed using more of the low-energy platinum orbitals.

In complexes [PtCl₂(R₃P)₂] we expect the Pt-P bonds to have more covalent character than the Pt-Cl bonds

and, therefore, we suppose that the platinum hybrids used by platinum for bonding to phosphorus have greater d- and s-character than the platinum hybrids used for the Pt-Cl bonds.

For illustrative purpose, let us discuss a limiting, hypothetical case, i.e., that where the platinum atom uses only d- and s-orbitals to bond to the phosphorus atom in a complex of the type



The directional properties of the appropriate ds-hybrids are shown in Fig. 5. Thus, in terms of this model, the Pt-P bond would use one of the ds-hybrids, e.g. (s + d), and the Cl ligand would be restricted to the use of a pure p-orbital. This is clearly a limiting model, but the directional properties are clear: the two most strongly covalent bonds should prefer a mutually cis-orientation. In their original publication Pidcock et al., preferred this latter model for the interpretation of the differences in $J_{(\text{Pt-P})}$ -values between cis- and trans-complexes.

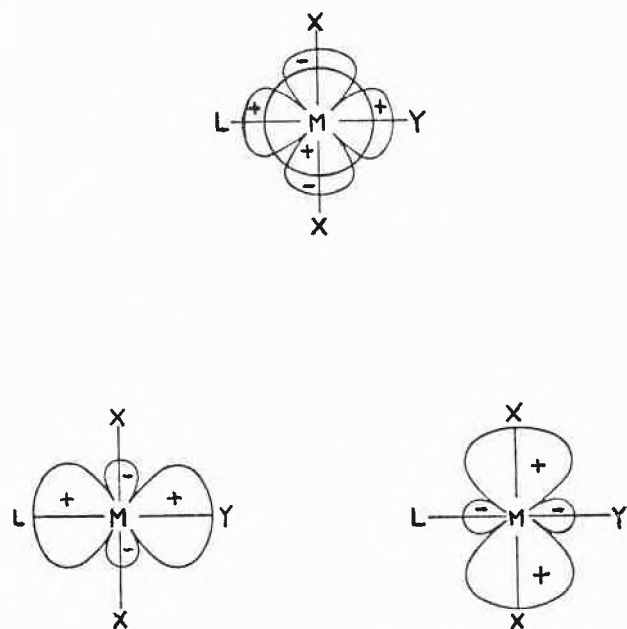


Fig. 5: Directional properties of s-d-hybrids

In an attempt to gain more information about the applicability of the "selective hybridization" idea outlined above Pregosin et al. [18], conducted a similar study on complexes containing ligands which could not form π -bonds, i.e., primary amines.

As mentioned earlier, nitrogen-15 has $I = 1/2$ but suffers from low "nuclear" relative sensitivity and very low natural abundance (see Table 1). Therefore, for this study the complexes containing 96% nitrogen-15 enriched n-dodecylamine, am, were chosen. The complexes cis- and trans- $[\text{PtX}_2(\text{am})_2]$ as well as $[\text{PtX}(\text{am})_3]\text{X}$

Table 7: $^1J_{^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N}}$ Coupling constants in some platinum complexes of n-dodecylamine (am)

Complex	J (Hz)	$J_{\text{cis}}/J_{\text{trans}}$
cis- $[\text{PtBr}_2(\text{am})_2]$	334	1.20
trans- $[\text{PtBr}_2(\text{am})_2]$	279	
$[\text{PtBr}(\text{am})_3]\text{Br}$	242 ¹ 288 ²	1.19

¹ For the nitrogen atom in trans-position to bromine.

² For the nitrogen atoms in trans-positions to each other.

(X = Cl and Br) were prepared and their spectra recorded. Some of the data collected are presented in Table 7. For the interpretation of $^1J_{^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N}}$ an expression analogous to that used for the phosphorus study was used. The usual checks about the applicability of this expression were made and, as in the case of the phosphorus work, it could be shown that, within the framework of this approximation, the dominant contribution appeared to come from the α^2_{Pt} -term.

As can be seen from the data in Table 7, $J_{\text{Pt-N}}(\text{cis}) > J_{\text{Pt-N}}(\text{trans})$ and it was concluded that, also in the case of the nitrogen complexes, the hybrid used by platinum to bind to that nitrogen with a halogen atom in trans-position has a greater s-character than that of the platinum hybrid used to bind to a nitrogen having another nitrogen atom in trans-position. In other words, as found for the corresponding phosphine complexes, cis-trans-isomerization in complexes $[\text{PtX}_2(\text{am})_2]$ is accompanied by a significant amount of re-hybridization which, in this case, can only be attributed to σ -effects. The ratio $J_{\text{cis}}/J_{\text{trans}}$ in the amine complexes is 1.2 (see Table 7) as compared with 1.5 in the phosphine complexes. [16] This, however, cannot be taken as an indication that the extent of the re-hybridization is smaller in the amine complexes because of the nature of the equations used to interpret the results. Thus, while our nitrogen-15 study provides evidence which supports the "selective hybridization" hypothesis, it does not answer the question whether the observed changes in $J_{\text{Pt-P}}$ are due, at least in part, to the indirect operation of π -bonding effects.

Future Developments

It is clear that the greater availability of nmr spectrometers operating in the Fourier mode will widely extend the range of structural applications of all types. We are also likely to see rapid development in the use

of metal-resonances for "analytical" and dynamic applications. An example of a nucleus which will receive increasing attention is platinum-195. This isotope has very reasonable nmr characteristics (see Table 2) and the very extensive coordination chemistry of the element will benefit greatly from the direct observation of resonances for this nucleus. Our present knowledge of the nmr parameters of platinum compounds shows many interesting and valuable features, e.g., the range of chemical shifts observed to date encompasses ca. 15.000 ppm as can be seen from

Table 8: Some ^{195}Pt NMR chemical shifts (in ppm)

Compound	δ_{Pt}	Ref.
$\text{K}_2[\text{PtF}_6]$	-7326	[19]
$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$	0	[20]
$[\text{PtBr}_2(\text{RNH}_2)_4]\text{Br}_2^1$	793	[5]
$\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]^2$	1647	[20, 21]
trans- $[\text{PtBr}_2(\text{RNH}_2)_2]^1$	2485	[5]
cis- $[\text{PtBr}_2(\text{RNH}_2)_2]^1$	2544	[5]
trans- $[\text{PtCl}_2(\text{Pr}_3\text{P})_2]$	3727	[22]
cis- $[\text{PtCl}_2(\text{Pr}_3\text{P})_2]$	4344	[22]
$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$	4770	[20]
$\text{H}_2[\text{PtI}_6]$	6300	[20]

¹ R = $n\text{-C}_{12}\text{H}_{24}$.

² δ for this compound is concentration-dependent [19] and this value refers to ca. 2 M H_2O -solutions.

Table 8. Furthermore, it has also become apparent that its nmr parameters are very sensitive to changes of chemical and, in some types of complexes, even physical environment [21] and thus platinum-195 nmr will provide a very sensitive probe for the study of the coordination chemistry of this element. Similar considerations will apply to the direct observation of resonances due to silicon-29, cadmium-113, tin-117, mercury-199 and thallium-205.

We are also likely to see an increasing amount of work based on the observation of quadrupolar nuclei. Mention has already been made of some early work on nitrogen-14. The use of "Fourier-spectrometers" will widely extend the range of applications. The observation of resonances due to oxygen-17 is also likely to become more common. Both of these nuclei have small nuclear quadrupoles and thus, while they give broad resonances, these are still chemically useful. The limits of the solution studies on quadrupolar nuclei can be clearly seen from some recent nmr studies of arsenic-75 compounds. Here, broad but observable resonances are observed only for very symmetrical species, e.g. $[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$ etc. [23]

Lastly, further extension of the use of the nmr technique will come from instrumental advance. The availability of spectrometers using increasingly higher fields is unlikely to be of major benefit to the coordination chemist interested in "heavy nuclei". Fields of 90–100

MHz are sufficient to resolve most of the resonances in which he is interested. More useful, however, will be the availability of spectrometers using larger sample tubes, e.g. that recently produced by Bruker-Spectrospin, working at a field of 180 MHz, which takes 30 mm-diameter tubes! This is the "dream" instrument of coordination chemists. For most of us, however, it will remain a dream because in addition to the substantial cost of the spectrometer and its recurrent expenditure for liquid helium, it will need vast-amounts of very high-quality deuterated solvents!

Dreams apart there is still a vast amount of most interesting chemistry that can be done with the present generation of spectrometers.

The author is particularly indebted to Dr. P. S. Pregosin for his essential role in the development of most of the work described in this article and for his assistance with the preparation of this manuscript.

References

- 1 J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe: "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", Pergamon Press, Oxford 1965, Vol. 1.
- 2 "NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications", Eds. G. N. La Mar, W. de W. Horrocks, Jr., and R. H. Holm, Academic Press, New York 1973.
- 3 L. M. Venanzi: Angew. Chem. 76 (1964) 621; Angew. Chem. Internatl. Edit. 3 (1964) 453.
- 4 J. W. Dawson and L. M. Venanzi: J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 7229.
- 5 P. S. Pregosin and L. M. Venanzi: unpublished observation.
- 6 R. J. Mynott, P. S. Pregosin and L. M. Venanzi: J. Coord. Chem. 3 (1973) 145.
- 7 S. O. Grim and D. A. Wheatland: Inorg. Chem. 8 (1969) 1716.
- 8 J. Chatt, L. M. Vallarino and L. M. Venanzi: J. Chem. Soc. (1957) 3413.
- 9 P. M. Maitlis: "The Organic Chemistry of Palladium", Academic Press 1971, see Chapter V.
- 10 B. E. Mann: Adv. Organomet. Chem.: 12 (1974) 135.
- 11 J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe: "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press, Oxford 1966, Vol. 2, Chapter 12.
- 12 O. W. Howarth, R. E. Richards and L. M. Venanzi: J. Chem. Soc. (1964) 3335.
- 13 M. Maier, F. Basolo and R. G. Pearson: Inorg. Chem. 8 (1969) 795.
- 14 J. S. Bradley: D. Phil. Thesis, Oxford 1971.
- 15 J. P. Day, F. Basolo and R. G. Pearson: J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 6927.
- 16 A. Pidcock, R. E. Richards and L. M. Venanzi: J. Chem. Soc. (A) (1966) 1707.
- 17 Y. K. Syrkin: Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Classe sci. chim. (1948) 69.
- 18 P. S. Pregosin, H. Omura and L. M. Venanzi: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 2979.
- 19 R. J. Goodfellow et al.: private communication.
- 20 A. v. Zelewski: Helv. Chim. Acta 51 (1968) 803.
- 21 W. Freeman, P. S. Pregosin, S. N. Sze and L. M. Venanzi: J. Mag. Res., in press.
- 22 A. Pidcock, R. E. Richards and L. M. Venanzi: J. Chem. Soc. (A) (1968) 1970.
- 23 G. Balimann, P. S. Pregosin and L. M. Venanzi: unpublished observations.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

A General Computer Program for the Simulation of Reaction Kinetics by the Monte Carlo Technique*

J. Weber** and F. Celardin

Department of Chemistry, University of Geneva

Summary

A general computer program for reaction kinetics simulation by the Monte Carlo technique, capable of handling any reaction sequence up to ten elementary steps, without modifying the program structure and thus requiring no knowledge of programming for its use, is reported. The program may be obtained upon request.

Techniques for the resolution of sets of differential equations which are adaptable to automatic computation (i.e. Runge-Kutta predictor corrector or the stiffly stable numerical integration techniques of Gear [1]) are presently in current use by kineticists.

From a totally different point of view, the stochastic Monte Carlo approach achieves the same results in a manner which we find satisfying from phenomenological as well as theoretical aspects of reaction kinetics. Here, the problem is not solving mathematical expressions as in the above mentioned techniques. This simulation consists in reproducing the physical phenomenon of discrete random encounters between reacting particles with the simplifying assumption that each encounter leads to products. The encounter frequency is determined by the rate constant, while the probability of encounter is dependant on the concentrations of the species. The total event or the macroscopic view is obtained by the sum of discrete events. A very illustrative explanation of this procedure is given by Rabino-vitch. [2]

Most computer programs using this technique and published up to now, are written either for a particular reaction mechanism or require more than elementary knowledge of computer language.

The following program written in Fortran is designed to simulate any complex reaction sequence not exceeding ten elementary steps without any modification in the program structure. Thus, it requires no knowledge of computer programming for its use.

Program description

The original program by Schaad [3] for Monte Carlo simulation of reaction kinetics, requires a considerable

computer memory space and hence it hasn't been much favoured.

More recently, Dixon and Shafer published a basic program unit circumventing this drawback. [4] The program presented here is written based on the original ideas of these workers, with the main computing effort consisting in the generalization procedure in order to include most of all possible reaction sequences.

The program operation may be grossly subdivided into two main operations: a) random selection of the reaction step to be considered, b) testing for reaction occurrence.

a) Simulating complex reaction sequences, the order according to which each reaction step is considered influences greatly the evolution of the whole system. Randomization of this order is therefore necessary for a good simulation. This implies a choice among n factorial permutations for an n step reaction with the accompanying increase of computing time. Here, this problem is solved by dividing the reactions into three groups: 1) consecutive and independent reactions, 2) two step concurrent reactions and 3) three step concurrent reactions. Randomization is then achieved in

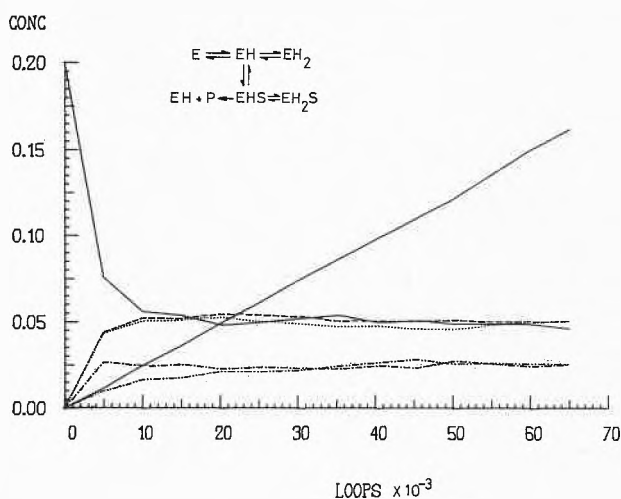


Fig. 1: Monte Carlo simulation of an enzymatic reaction mechanism $[EH]_0 = 0.2$; $[E]_0 = [EH_2]_0 = [EHS]_0 = [EH_2S]_0 = [P]_0 = 0.0$. All rate constants are taken equal to 1

(—): EH; (···): E; (---): EH_2 ; (· · · ·): EHS; (— · — ·): EH_2S ; (—): P

* Received February 24, 1976

** Dr. Jacques Weber, Section de Chimie, Université de Genève, Quai Ernest Ansermet 30, CH-1211 Genève 4

each of these three groups, the order in which the different groups are selected being also randomized. This procedure leads to a substantial decrease in the number of the possibilities among which a random selection has to operate and allows important savings in computer time.

b) Testing for reaction occurrence is accomplished according to Dixon and Shafer's basic program. Thus, if a computer generated normalized random number is less than the product of the normalized rate constant times the reactant concentrations, the reaction is said to occur and the concentrations of the reactants are decreased by a desired amount while those of the products are increased by the same amount. The reaction is said not to occur if the random number is greater than the above product.

The total number of events considered is proportional to the time scale for the reaction.

With this program the reproduction of very complex reaction sequences becomes a rather simple matter. As an example of this versatility the graphic output for a pH dependent enzyme reaction [5] is presented in Fig. 1. A listing of the program with instructions for its use is available upon request.

The Computer Center of the University of Geneva is gratefully acknowledged for a grant of computer time.

References

- 1 C. W. Gear: "Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1971, Chapter 11.
- 2 B. Rabinovitch: J. Chem. Educ. 46 (1969) 262.
- 3 L. J. Schaad: J. Amer. Chem. Soc. 85 (1963) 3588.
- 4 D. A. Dixon and R. H. Shafer: J. Chem. Educ. 50 (1973) 648.
- 5 A. Williams: "Introduction to the Chemistry of Enzyme Action", McGraw-Hill, London 1969, p. 25.

Séparations rapides de traces métalliques sur goutte de mercure *

E. Mérat ** et W. Haerdi ***

Laboratoire Cantonal et Université de Genève

Summary

Fast separations of traces of metals on a mercury drop. The proposed method is based on the adsorption of uncharged complexes of the metals to be separated on the mercury drop. We have demonstrated how the calculation of the various possible complexes allows the determination of the selectivity of the separation. Some examples are given regarding the metal ions Co^{++} , Cu^{++} , Fe^{+++} , Mn^{++} , Pb^{++} and the ligands OH^- and I^- .

Introduction

Dans de précédents travaux [1-3], nous avons décrit la séparation du cuivre par adsorption de complexes peu ou pas chargés sur du mercure métallique.

Afin d'étudier de plus près le mécanisme de la séparation et d'en déterminer les conditions optima, nous avons envisagé d'appliquer la méthode à la séparation d'ions métalliques à potentiel redox petit, ne pouvant pas être réduits par le mercure métallique: Co^{++} et Mn^{++} .

Les résultats de cette étude nous ont permis d'établir les conditions nécessaires pour effectuer des extractions successives de divers ions en solution et de prévoir les interférences possibles.

Nous ne reviendrons pas ici sur le principe de la méthode et sur le mode opératoire, cela ayant déjà été fait [1-3].

* Reçu le 5 mars, 1976

** Dr. E. Mérat, Laboratoire Cantonal de chimie, 22, Quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4

*** Prof. Dr. W. Haerdi, Département de chimie minérale et analytique, sciences II, 30, Quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4

Résultats

Le complexant utilisé pour l'étude de la séparation du cobalt et du manganèse est l'ion OH^- , toujours présent en milieu aqueux. Les dosages sont effectués par mesure de l'activité des traceurs radioactifs ^{60}Co et ^{54}Mn .

Rendements d'extractions en fonction du pH

Les conditions expérimentales sont les suivantes: solutions aqueuses (4 ml) dont le pH est établi par addition de NaOH et mesuré avant et après chaque extraction. On n'utilise pas de tampons pour ne former que des hydroxo complexes.

volume de la goutte de mercure: 0,5 ml

température: 23 °C

temps d'agitation: 1 min

Les résultats sont donnés sous forme de graphiques sur les fig. 1 et 2. Les courbes expérimentales sont superposées aux courbes calculées de répartition des divers complexes hydroxylés en solution (constantes provenant de [4]).

Comme dans le cas de l'extraction du cuivre en milieu iodure [3], on note des maxima d'extraction aux pH où la particule dominante en solution est non chargée (correspondant aussi au domaine d'insolubilité des hydroxydes). Les zones de faibles rendements coïncident avec la prédominance en solution des particules chargées Co^{++} et $\text{Co}(\text{OH})_3^-$, respectivement Mn^{++} et $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$.

Etude cinétique

Les résultats obtenus ci-dessus, particulièrement en ce qui concerne les solutions diluées, ne sont pas toujours

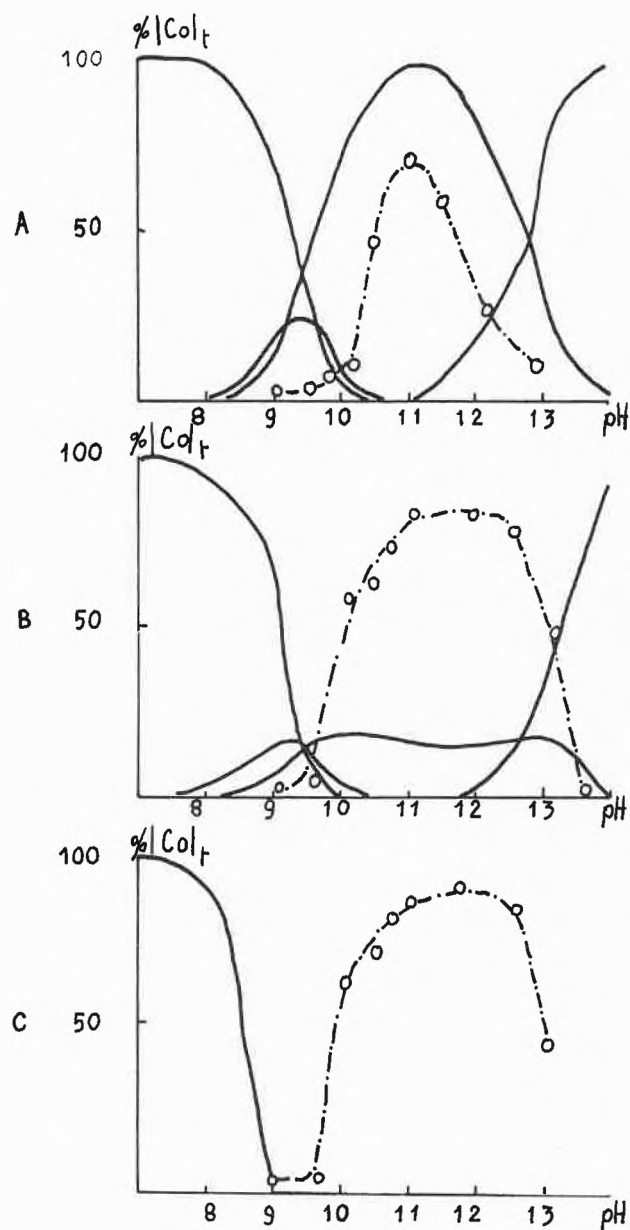


Fig. 1: Extraction de Co(II), rendements en fonction du pH

[Co]_{total} = 10⁻⁶ M (A), 10⁻⁵ M (B), 10⁻⁴ M (C)

— courbes calculées, concentrations relatives des complexes en solution pH < 8 Co⁺⁺
 9-10 CoOH⁺ (max.)
 ~11 Co(OH)₂ (max.)
 > 13 Co(OH)₃⁻
 somme des conc. relatives < 100% = Co(OH)₂ précipite
 courbes expérimentales

très satisfaisants. L'étude cinétique doit permettre d'une part de déterminer les conditions d'extraction permettant d'obtenir des rendements plus favorables, d'autre part d'obtenir des précisions sur le mécanisme de la réaction. Nous avons repris les solutions diluées de Co⁺⁺ à différents pH et effectué des extractions en variant le temps d'agitation. Les résultats obtenus sont donnés sur la fig. 3. Les paliers obtenus indiquent l'existence d'un état d'équilibre des particules entre la

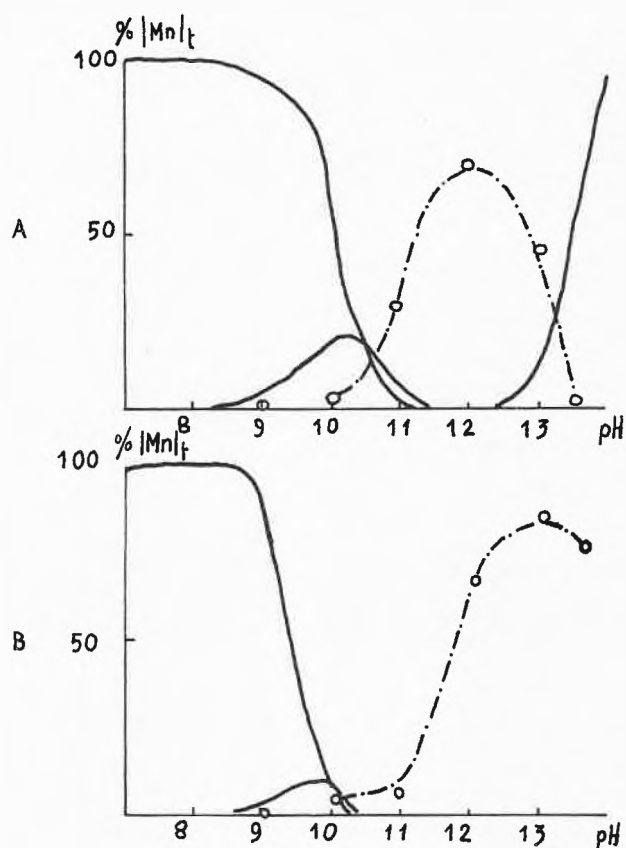


Fig. 2: Extraction de Mn(II), rendements en fonction du pH

[Mn]_{total} = 10⁻⁵ M (A), 10⁻⁴ M (B)

— courbes calculées, concentrations relatives des complexes en solution pH < 8 Mn⁺⁺
 10 MnOH⁺ (max.)
 > 13 Mn(OH)₃⁻
 somme des conc. relatives < 100% = Mn(OH)₂ précipite
 courbes expérimentales

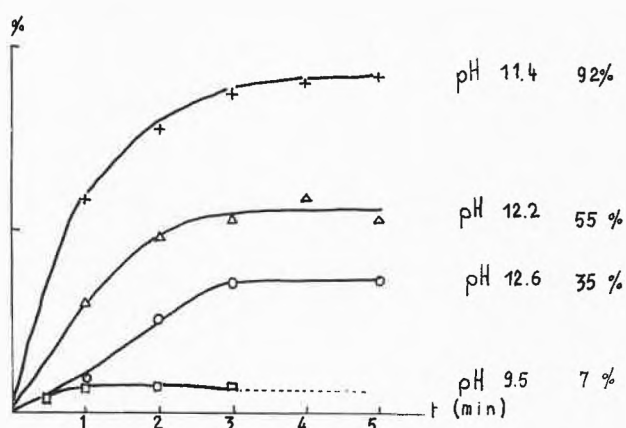


Fig. 3: Extraction de Co(II), rendements en fonction du temps d'agitation

[Co]_{total} = 10⁻⁶ M

surface de la goutte de mercure et la solution après un temps d'agitation donné. Ces rendements d'extraction à l'équilibre sont très proches des valeurs des concentrations relatives des particules en solution (valeurs calculées).

Bibliographie

- 1 J. Brand et W. Haerdi: séparation radiochimique rapide du cuivre par réduction et adsorption sur le mercure; Anal. Chim. Acta 63 (1973) 139–146.
- 2 W. Haerdi et E. Mérat: séparation de traces métalliques sur

goutte de mercure; application à la préconcentration du cuivre; Z. Anal. Chem. 264 (1973) 376–377.

- 3 E. Mérat et W. Haerdi: quelques considérations sur la séparation du cuivre en milieu iodure par adsorption sur surface de mercure; Chimia 27 (1973) 220.
- 4 L.-G. Sillen: Stability constants of metal-ion complexes; The Chem. Soc. London, special publ. No 17 (1964).

Vortragsreferate

Berner Chemische Gesellschaft

30. Januar 1976

Prof. Dr. D. Reinen, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, BRD

Verzerrte Koordinationspolyeder in der Übergangsmetallchemie

Völlig reguläre Koordinationspolyeder findet man in der Regel nur, wenn das Zentralion in der vorgegebenen Koordinationsgeometrie eine kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung, d. h. eine abgeschlossene oder halbgefüllte Valenzschale besitzt. Abweichungen von dieser Kugelsymmetrie führen zu niedriger-symmetrischen Varianten der regulären Koordinationsgeometrien als Folge des «Jahn-Teller-Theorems». Dieses Theorem sagt aus, dass ausser in einer linearen Koordination (Renner-Effekt) keine bahnentarteten Grundzustände möglich sind. In oktaedrischer Koordination sind insbesondere Übergangsmetallionen mit σ -antibindenden E_g -Grundzuständen Jahn-Teller-instabil: Cr^{2+} , Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$); low-spin Co^{2+} , Ni^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^1$); Cu^{2+} , Ag^{2+} ($t_{2g}^6 e_g^2$). Im Falle des Cu^{2+} -Ions führt der Jahn-Teller-Effekt stets zu einer tetragonalen Weitung (oftmals mit o-rhombischer Komponente), wenn sichergestellt ist, dass im Wirtsgitter eine regulär-oktaedrische Gitterposition vorgegeben wurde. Sind also die CuL_6 -Oktaeder einer Kupferverbindung verzerrt, während die entsprechenden Verbindungen des Zn^{2+} und Ni^{2+} (stabile nicht-bahnentartete Grundzustände) regulär sind, muss der Jahn-Teller-Effekt als Ursache des Übergangs zur niedrigeren Symmetrie angenommen werden. In der Elpasolith-Mischkristallreihe $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_6$ z. B. erfolgt ein Wechsel der Gitterstruktur von kubisch zu tetragonal mit $c/a > 1$ bei $x \approx 0,2$. Der kombinierte Einsatz von Ligandenfeld- und EPR-Spektroskopie ergibt, dass bei kleinen Cu^{2+} -Konzentrationen der Jahn-Teller-Effekt lokal ist, und zwar bei tiefen Temperaturen statisch, bei höheren Temperaturen dynamisch. Mit steigendem x setzen elastisch-kooperative Wechselwirkungen zwischen den verzerrten CuO_6 -Polyedern ein, die zu einer Ausrichtung der langen Achsen aller dieser Polyeder in eine gemeinsame Vorzugsrichtung – die c-Achse der Elementarzelle – sowie zu einer zunehmenden tetragonalen Dehnung der Einzelpolyeder führen.

Wir wollen zunächst fragen, wie stark sich ein Jahn-Teller-instabiles Kation mit seiner Verzerrungstendenz gegenüber dem geometrischen Zwang einer vorgegebenen Wirtsgittermatrix durchzusetzen vermag. Während Perowskit- und Elpasolith-Strukturen mit linear eckenverknüpften Oktaedern sich als für einen optimalen Jahn-Teller-Effekt günstig erweisen (z. B. Ba_2CuWO_6 : $a(\text{CuO}) = 1,98 \text{ \AA}$ (4x), $2,42 \text{ \AA}$ [2x]), ist das Ausmass der Verzerrung im $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$ mit partiell flächenverknüpften Oktaedern stark eingeschränkt. In der Verbindungs-

$\text{A}_{1/4}\text{Cu}_{3/4}\text{BO}_3$ [A: Ca, Cd; B: Ti; bzw. $\square_{1/4}\text{Cu}_{3/4}\text{Ta}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ oder $\square_{1/2}\text{Cu}_{1/2}\text{TaO}_3$] verändert das Cu^{2+} -Ion 75% der 12-koodinierten Plätze des Perowskitgitters so stark, dass eine planar-quadratische CuO_4 -Koordination ($\approx 1,95 \text{ \AA}$) mit acht weiteren O-Liganden in grosser Distanz resultiert, ohne dass die kubische Gitterstruktur verlorengeht.

Eine zweite Fragestellung ist die nach den geometrischen Mustern, in denen sich die verzerrten CuL_6 -Oktaeder in einer Struk-

tur zueinander anordnen können. In linear eckenverknüpften Oktaeder-Strukturen vom Perowskit-Typ ist die antiferrodistortive Ordnung energetisch begünstigt (KCuF_3 – $c/a < 1$), in Elpasolith-Gittern die ferrodistortive (Ba_2CuWO_6 – $c/a > 1$) [Abb.]. Nitrokomplexe $\text{A}_2^I \text{B}^{II} \text{Cu}(\text{NO}_2)_6$ [A^I : K, Tl, Rb, Cs; B^{II} : Ca, Sr, Ba, Pb] kristallisieren in elpasolith-ähnlicher Struktur. Die Richtung der Jahn-Teller-Verzerrung ist mit $c/a > 1$ für die Erdalkali-Verbindungen erwartet, mit $c/a < 1$ für die Bleikomplexe hingegen überraschend. Die Bleikomplexe zeigen zweistufige Phasenübergänge von der tetragonalen Tieftemperatur-Modifikation zur kubischen Hochtemperatur-Struktur mit dynamisch verzerrten $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6$ -Oktaedern. Die im Zwischenbereich auftretende gleichfalls tetragonale Phase ist durch eine planare Dynamik in den Ebenen $\perp c$ gekennzeichnet, wie Einkristall-EPR- und Neutronenbeugungsdaten ergaben. Die alternierenden langen und kurzen Cu-N-Abstände in den Ebenen $\perp c$ equilibrieren und ergeben im zeitlichen Mittel tetragonal gestauchte CuN_6 -Oktaeder [vgl. Abb.].

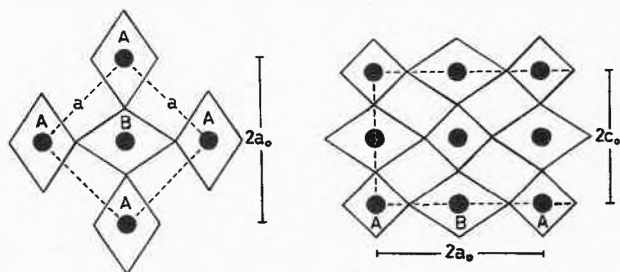


Abb.: Tetragonale geweitete CuL_6 -Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung in den (001)- (links) und (110)-Ebenen (rechts) eines tetragonalen Perowskits mit $c/a < 1$ (ferrodistortive Ordnung: lange Achsen der CuL_6 -Oktaeder liegen in [001]-Richtung $\rightarrow c/a > 1$)

Obwohl die tetragonale Weitung energetisch bevorzugt ist, gelingt es, den Jahn-Teller-Effekt des Cu^{2+} -Ions in der gestauchten Koordination «einrasten» zu lassen, wenn das Wirtsgitter bereits leicht tetragonal gestauchte Oktaeder vorgibt

($\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_6$ mit $x < 0,3$: $g_{||} = 1,99$, $g_{\perp} = 2,36$).

Bei hohen Cu^{2+} -Konzentrationen führen kooperativ-elastische Wechselwirkungen zwischen benachbarten CuF_6 -Polyedern zu azentrischen Verschiebungen der verknüpfenden F⁻-Liganden zwischen den Cu^{2+} -Zentren und damit zur Ba_2CuF_6 charakteristischen antiferrodistortiven Ordnung geweiteter CuF_6 -Oktaeder.

Schliesslich können die High-Spin-Low-Spin-Übergänge von d^7 -konfigurierten Kationen in oktaedrischer Koordination entscheidend durch den Jahn-Teller-Effekt mitbestimmt werden. So lässt sich für Elpasolithe wie z. B. $\text{Rb}_2\text{NaNiF}_6$ zeigen, dass die Low-Spin-Konfiguration der Ni^{3+} -Ionen erst durch die erhebliche energetische Aufspaltung des 3E_g -Zustandes (ca. 7000 cm^{-1}) gegenüber dem $t_{2g}^5 e_g^2$ -Zustand stabilisiert wird. Im $\text{Cs}_2\text{NaNiF}_6$ hingegen, in dem die Ni^{3+} -Ionen je zur Hälfte ecken- bzw. flächenverknüpfte Oktaeder besetzen, sind die letzteren high-spin-konfiguriert; die geometrischen und energetischen Möglichkeiten für einen starken Jahn-Teller-Effekt sind in diesem Fall (vgl. oben: $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$) nicht gegeben, so dass die $t_{2g}^6 e_g^1$ -Konfiguration für diesen Gitterplatz nicht erzwungen werden kann.

Autorreferat

Praxis, Technik

60 Jahre Schweizer Mustermesse



M. Trottmann *

Die Schweizer Mustermesse kann dieses Jahr ihr sechzigjähriges Bestehen feiern. Gegenüber den Vertretern einer so exakten Wissenschaft wie der Chemie wird man zwar gleich zugeben müssen, dass die Formulierung mit den 60 Jahren nicht in jeder Hinsicht hieb- und stichfest ist. Seit der ersten Messe im Jahre 1917 bis heute sind genau genommen erst 59 Jahre vergangen. Aber der Gründungsbeschluss wurde 1916 gefasst; das mag auch etwas gelten.

Eine der ältesten Messen

Wir haben in Basel guten Grund, von «60 Jahren», statt von der 60. Messe zu sprechen. Manche ausländischen Messen, die zweimal jährlich stattfinden, prunken mit höheren Veranstaltungszahlen und sind doch jüngeren Datums als die Schweizer Mustermesse, die sich – zusammen mit den Messen von Lyon und Utrecht – mit Stolz als eine der ältesten Mustermessen bezeichnen darf. Wesentlich älter ist nur jene von Leipzig, wo die neue Form der Mustermesse gegen Ende des letzten Jahrhunderts aus der älteren Warenmesse heraus entwickelt wurde.

Das eigenständige Grundkonzept

Während andernorts das Leipziger Vorbild einfach kopiert wurde, darf Basel für sich in Anspruch nehmen, durch die Verbindung mit der Idee einer nationalen Leistungsschau einen neuen, eigenständigen Messtypus geschaffen zu haben, der zu neuen Entwicklungen im Messewesen führte. So wurden z. B. in Basel erstmals auch die technischen Industrien zur Beteiligung einge-

laden, während sich die Leipziger Messe bis nach dem Ersten Weltkrieg auf Konsumgüter beschränkt hatte. Neben den in Leipzig üblichen geschlossenen Ständen, wie wir sie bei uns – in allerdings weit attraktiverer Form – heute noch bei der Uhren- und Schmuckmesse kennen, wurden in Basel auch die publikumswirksamen offenen Stände eingeführt, die sich heute fast allgemein durchgesetzt haben, wo nicht besondere Bedürfnisse etwas anderes gebieten. Zu beiden Neuerungen kam man nicht deshalb, weil man einfach etwas anderes machen wollte, sondern weil man für die besondere Aufgabe und Zielsetzung der Mustermesse als Markt und Leistungsschau adäquate Lösungen suchte. Nicht blinde Neuerungs sucht, sondern ein sorgsames Eingehen auf besondere Bedürfnisse, führt zu Lösungen, die über den Tag hinaus bestehen und wegweisend wirken.

Ein kurzer Blick in alte Bücher

Die Versuchung läge nahe, jetzt noch etwas mehr «in Geschichte zu machen». Es gäbe dabei recht interessante Dinge zu berichten oder in Erinnerung zu rufen. So etwa das memorable Faktum, dass die Idee zu einer schweizerischen Landesmesse nicht etwa von einem Schweizer, sondern von dem aus Belgien stammenden damaligen Direktor der Basler Gewerbeschule, Jules de Praetere, entwickelt wurde. Zusammen mit Regierungsrat Fritz Mangold, dem wohl das Hauptverdienst an der schliesslichen Verwirklichung zukommt, versuchte de Praetere seine Idee zuerst auf privater Basis in direktem Kontakt mit den schweizerischen Industrie- und Gewerbekreisen zu verwirklichen. Die Initiative blieb aber im Gestrüpp der eidgenössischen «Wenn und Aber» hängen. Regierungsrat Mangold vermochte dann die Basler Regierung für die Sache zu gewinnen, und diese fasste dann am 15. Juli 1916 den Entschluss, im Frühling 1917 die erste Schweizer Mustermesse durchzuführen. Damit wäre auch die bemerkenswerte Tatsache in Erinnerung gerufen, dass unsere grosse Landesmesse dem entschlossenen Handeln einer einzelnen Kantonsregierung zu verdanken ist. Erst nach bestandener Bewährungsprobe wurde das Unternehmen mit der Gründung der Genossenschaft Schweizer Mustermesse im Jahre 1920 auf eine breitere, gesamtschweizerische Basis gestellt, indem sich alle Kantone und vor allem auch die Aussteller aus allen Industriezweigen und allen Landesteilen am Genossenschaftskapital beteiligten.

Der Gegenwart und der Zukunft verpflichtet

Genug der Historie! Die Mustermesse ist ihrem Wesen nach der Gegenwart und der Zukunft verpflichtet. Und

* Dr. Martin Trottmann, Vizedirektor und Pressechef der Schweizer Mustermesse

diese Gegenwart und Zukunft verlangen gerade heute – wie einst zur Gründungszeit während des Krieges – die Sammlung und Anspannung aller Kräfte, die Besinnung auf die gegenseitige Abhängigkeit und Solidarität zwischen allen Wirtschaftszweigen und Wirtschaftspartnern – Landwirtschaft, Industrie und Gewerbe, Handel und Dienstleistungsbetrieben, Produzenten und Verbrauchern – und ein gemeinsames intensives Suchen nach neuen Möglichkeiten wirtschaftlicher Entfaltung.

Die diesjährige Messe

Die diesjährige «Jubiläums»-Mustermesse dient dieser Aufgabe zunächst einmal durch die Sammlung eines immensen Angebots von Gütern der verschiedensten Industriezweige, vorab der Konsumgüterindustrien sowie der Bürobranche und Werkstatt-Einrichtungen sowie weiterem technischem Bedarf besonders für kleinere und mittlere Betriebe. Es ist zugegebenermassen nicht mehr die umfassende Leistungsschau des Landes, wie sie den Gründern einst vorschwebte und wie sie während des Zweiten Weltkrieges und in den ersten Nachkriegsjahren einige Zeit zur Wirklichkeit wurde. Die Spezialisierung hat auch im Messewesen zu neuen Wegen geführt, und bei der heutigen Entfaltung der schweizerischen Wirtschaft vermöchten die Gebäude ohnehin nicht alles miteinander zu fassen.

Was da ist, ergibt aber einen gültigen Querschnitt durch die einzelnen Sektoren und eine *Leistungsschau*, auf die wir als Schweizer stolz sein dürfen, wenn sie auch nur einen Ausschnitt aus dem ganzen Schaffen des Landes bildet. Es wäre zu wünschen, dass jene Industriezweige, welche ihre direkten Marktkontakte heute aus guten Gründen eher auf Fachmessen suchen, Mittel und Wege finden könnten, sich künftig auch an der Mustermesse in geeigneter Form wieder darzustellen, so wie es etwa die SANDOZ AG und zeitweise auch die CIBA-GEIGY AG während vieler Jahre stellvertretend für den ganzen, für unser Land so bedeutenden und doch weiten Bevölkerungskreisen zu wenig vertrauten Industriezweig der Chemie so erfolgreich getan haben.

Die Messe ist aber nicht nur Leistungsschau, sondern wesentlich auch *Marktveranstaltung*, und als solche verbunden mit der Einladung an die Besucher, sich das alles nicht nur anzusehen, sondern sich auch als Käufer zu orientieren und nach ihren Bedürfnissen aus der Fülle des Gebotenen zu bedienen. Ja, die Messe ist heute ein eigentlicher *Appell an die Verbraucher*, ein Appell, hinter dem nicht nur die Erwartungen der Unternehmer, sondern auch die Hoffnungen aller ihrer Mitarbeiter stehen. Und noch weiter dahinter stehen auch Hoffnungen und Erwartungen in Industriezweigen, die gar nicht an der Messe in Erscheinung treten und doch auch von den Ergebnissen an dieser Verkaufsfrent abhängig sind. In der modernen Wirtschaft sind alle Zweige so miteinander verbunden, dass keiner für

sich allein florieren kann; alles ist wie ein grosses Kreislaufsystem, und jeder einzelne ist daran interessiert, dass dieser Kreislauf reibungslos funktioniert und keine Stockungen erleidet. Die Sparbüchse hilft den meisten nicht weit, wenn der Einkommensstrom versiegt. «Spare in der Zeit», heisst ein guter Rat, aber verhängnisvoll für das Ganze ist der Versuch, zur Unzeit nachzuholen, was man versäumt hat, als die Zeit dafür gewesen wäre. Weder Angst noch Leichtsinns sind der heutigen Lage angemessen, nur Vernunft und Zuversicht können uns weiterführen, eine gesunde Zuversicht, wie sie das Schweizervolk an der letztjährigen Messe mit ihrem grossen Besucherstrom und ihren erfreulichen Ergebnissen für die Aussteller an den Tag gelegt hat. Möge dem auch dieses Jahr so sein!

Viele Sonderschauen

Die Mustermesse beschränkt sich schon lange nicht mehr darauf, nur Markt und Leistungsschau zu sein, nur Güter zu zeigen und Angebot und Nachfrage zusammenzubringen. Sie will auch allgemein aufklärend wirken und über wirtschaftliche, soziale, wissenschaftliche und technische Fragen Auskunft geben, für die Zusammenhänge Verständnis wecken. Diesem Ziel dienen namentlich die vielen Sonderschauen. Sie sind dieses Jahr noch zahlreicher als sonst.

Zu den alljährlichen Präsentationen, wie Gestaltendes Handwerk, Création, Erfinderschau, Schweizer Jugend forscht, Holzmesse der Lignum usw., die unter vertrautem Titel und an ihren angestammten Plätzen jedes Jahr viel Neues zeigen, kommen eine Reihe weiterer aktueller Themen hinzu.

So ist beispielsweise die ganze Ausstellungshalle im Parkhaus-Erdgeschoss, wo letztes Jahr die «Mexiko»-Schau zu sehen war, dem Thema «Altbau-Renovation» gewidmet. Eine grosse Ausstellung «Zivilschutz – unser Schutz» beleuchtet im Untergeschoss des gleichen Hallenkomplexes die Vorkehrungen, die heute getroffen werden müssen und getroffen werden, um für alle Notfälle gewappnet zu sein. In Verbindung mit dieser Sonderschau werden auch die grossen Zivilschutzanlagen unter dem Parkhaus der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Dem friedlichen Hobby der Markensammler ist gleich daneben der Briefmarkensalon «Mubaphil 76» gewidmet.

Im Sektor der Dienstleistungen tritt dieses Jahr der Tourismus besonders hervor. Neben einer markanten Beteiligung der Bahnen (SBB, DB und SNCF) werben Reisebüros und ausländische Verkehrsbüros in der Schweiz für Ferienzeile in aller Welt. Für Reisen und Ferien in der Schweiz wirbt auf dem Messeplatz zudem der Pavillon der SBB, der Swissair und der Schweizerischen Verkehrszentrale.

Neues Suchen und Forschen, aber auch schon einsatzbereite Entwicklungen auf dem Energiesektor zeigt die Sonderschau «Sonnenenergie» in der Halle 7. Um einen allgemein wissenschaftlich, technisch und wirt-

schaftlich informierenden Teil gruppieren sich an dieser ersten umfassenden Darstellung in unserem Land nicht weniger als 26 Firmen mit ihren Entwicklungen auf diesem Gebiet.

Auf thematisch und räumlich ganz anderer Ebene liegt die Sonderschau «Thema: Schmuck» in der Halle 48, im zweiten Stock über der Uhrenmesse. Bewusst als Kontrapunkt zum kommerziellen Angebot im Rahmen der Europäischen Uhren- und Schmuckmesse konzipiert, versucht die Schau mit 100 ausgewählten Arbeiten von 44 jungen Künstlern aus zwölf Ländern, neue oder in den letzten Jahren zum Teil vernachlässigte oder ganz vergessene Formen und Möglichkeiten des Schmucks in seiner Beziehung zum Menschen als

Träger aufzuzeigen, um damit zum Nachdenken anzuregen und vielleicht auch dem kommerziellen Schaffen neue Anregungen zu vermitteln.

So wird die kommende Messe nicht nur eine Fülle von neuen Erzeugnissen an die Käufer herantragen, sondern auf vielen Gebieten neue Informationen vermitteln und Anlass geben, sich mit den Problemen und Aufgaben der Zeit auseinanderzusetzen. Man kann vieles sehen, vieles lernen und sich an vielem freuen. Freude und Entspannung gehört wesentlich mit zum Erlebnis des Messebesuchs. Auch diese Seite kommt an der Mustermesse nicht zu kurz. Das wird jeder mit Vergnügen erleben, der vom 24. April bis 3. Mai dieses Jahres nach Basel kommt!

Economics of Digital Control—How, Why and Where—A Case History

D. J. Fraade and R. C. Smith, CIBA-GEIGY *



D. J. Fraade

Summary

This paper presents the economics of a large dual process computer system from the standpoint of comparing the benefits originally foreseen in a feasibility study with those actually realized in day-to-day operations. In addition, the original control strategies are compared to those as finally implemented.

Introduction

This computer control system previously has been discussed in two papers; the first [1] dealt with its design concept and the second [2] dealt with its problems. Our management feels that we may discuss our wins and

losses now that the installation has its start-up phase far behind it.

The basis on which this system's current economics are judged is a feasibility study that was made at the beginning of the project. This shall be discussed in detail to show in which areas the original system concept was maintained and in which aspects it had to be revised to accommodate the facts of daily plant operating life.

The system uses two IBM computers in a laboratory data processing and process automation system that was designed and installed during plant construction. Fig. 1 shows this system. The on-line 1130 is dedicated to analytical work and routinely handles 1000 analyses per day from both process and laboratory gas chromatographs. This data is transmitted to the 1800 process computer which also monitors some 450 analog signals from the process area.

Feasibility Study

The idea of applying a process computer to this new plant came relatively late in the project; after the instrumentation and control concepts already had been involved and crystalized. This meant that the plant had been completely designed for electronic analog instrumentation, plus several digital blending systems. As neither the engineering contractor nor GEIGY (at that time) had any in-house process control computer capability, it was decided to employ a systems consulting company to develop a feasibility study. This was to be based upon examination of operating data from other older, non-continuous units. The final report presented projected benefits deemed possible from the noted areas it studied, as well as the system concept shown in Fig. 1. This activity was called Phase 1.

* D. J. Fraade, CIBA-GEIGY AG
CH-4002 Basel, Switzerland
R. C. Smith, CIBA-GEIGY Chemical Corporation,
St. Gabriel, La., U.S.A.

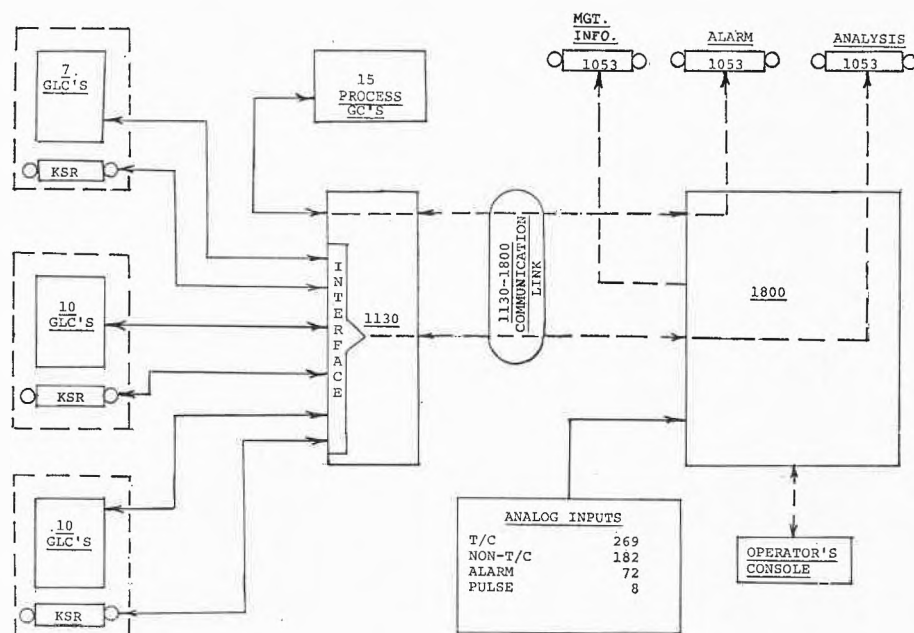


Fig. 1: Dual Computer Configuration

The objectives of Phase 1 were:

1. Prepare the initial design of a computer control system, including hardware and software, for efficient application in the herbicide plant.
2. Review the engineering contractor's instrumentation drawings to determine that the various types of monitoring and control devices were compatible with the computer system's input/output requirements.
3. Estimate the technical and economic benefits and all associated costs to the user.
4. Prepare a comprehensive schedule for Phase II implementation of the dual computer system.

As shown, the final computer system was a dual one; one process computer and one dedicated to gas chromatographs, both laboratory and process types. The following is a summary of their recommended functions:

A. Process Computer

Broadly speaking, this system was to—

- monitor the process variables
- prepare predetermined logs and reports for management information
- do statistical analyses of analytical data
- provide closed loop supervisory control of a product reactor train

Some functions common to all of the processing sections were—

- scan all analog inputs and convert to engineering units
- alarm out-of-limit variables
- display, as applicable for analog inputs, current value, maximum limit, minimum value, set point status, target value and delta change on the operator's console

- print hourly operator's logs
- print management information daily log
- print out on-demand the engineering values of selected process variables

Other functions specific only to particular processing sections were—

- calculate material balances, conversions, yields, duty and performance (stripper reboiler and column cooler)
- compute solvent tank inventories
- totalize all boiler flows
- compute boiler efficiencies
- compute electrical power consumption
- in reaction section, calculate periodically via a mathematical model and control strategy the optimum set points or target values for the various controlled variables
- output new flows to the analog controllers after verifying the desired changes
- initiate control action (supervisory, or set point correction) to correct deviation between current value of the process variable and its target value
- predict and print out dryer regeneration schedules
- monitor moisture and temperature across dryers and alarm on high values

B. Chromatograph Computer

This particular process is strongly dependent upon analysis results for successful control and operation. One high priority goal was to develop on-line process gas chromatograph systems to replace laboratory analyses. The first requisite (at that time) for control was the availability of certain critical on-line process chromatographs. In general, this computer automatically was to—

- read analog voltage outputs from the chromatograph detectors

- detect and identify peaks
 - calculate analysis results and report these results
- All to be done with a minimum of laboratory and control room personnel involvement.

Specifically, this system was to—

- read-in (scan) chromatograph analog voltage outputs from up to 42 chromatographs (maximum 60), both laboratory and process
- digitally filter noise from the analog signals received from the detector circuits
- detect and integrate peaks in realtime so that peak data (area, elution times and heights at critical points) are saved for later processing
- provide for fast-scan analysis that corrects for baseline drift and separates fused peaks, including shoulders
- identify peaks based upon comparison of actual peak elution times with the expected elution times of the components analyzed
- provide for analysis reporting to include the noted information for each detected peak: elution time, relative retention time, area, weight or volume percent and mole percent
- provide for automatically compensating column aging and variable operator injection times
- provide for automatic method response factor updating to be implemented by an operator (from three locations) initiating an analysis with a calibrated sample
- provide for on-line operator/computer communication (from three locations via an operator's keyboard) to allow analysis set-up, method entry, method deletion and method modification using a conversational dialogue having syntactical simplicity
- provide for communication with the process computer for the purpose of transmitting results from each process chromatograph analysis

The feasibility study presented the economic benefits, system costs and payout for each computer system. These were identified as direct and indirect benefits. Table 1 lists these for the direct benefits for the process computer; Table 2 for the indirect benefits for the process computer; Table 3 for the direct benefits for the chromatograph computer and Table 4 for the indirect benefits for the chromatograph computer.

Table 1: Process Computer Direct Economic Benefits

1. Monitoring of Steam Plant

The design steam capacity = 2000 lbs./hr. By close monitoring of the boiler's performance, it is reasonable to expect a 1% benefit in the steam production. Hence,

$$200,000 \text{ lbs./hr.} \times 0.01 = 2,000 \text{ lbs./hr. increase}$$

$$\text{yearly savings} = 2000 \frac{\text{lbs.}}{\text{hr.}} \times 8000 \frac{\text{hrs.}}{\text{yr.}} \times \frac{35\text{¢}}{1000 \text{ lbs.}} = \$5,600/\text{yr.}$$

2. Monitoring of Refrigeration System

Total refrigeration load = 2 (1500) = 3000 tons of refrigeration
1 ton of refrigeration = 12,000 BTU/hr.

$$1 \text{ kW} = 3,415 \text{ BTU/hr.}$$

The theoretical kilowatts per ton of refrigeration is defined by:

$$\text{Theo. KW} = \frac{12000}{3415}$$

where β = coefficient of performance.

For the average refrigeration system $\beta \cong 4.85$, overall efficiency = 85%, hence:

$$\text{Actual KW} = \frac{12000}{(3415 \times 4.85 \times 0.85)} = 0.855 \text{ KW/ton.}$$

$$\text{Total KW} = 3000 \text{ tons} \times 0.855 = 2565 \text{ KW.}$$

$$5\% \text{ savings} = 0.05 (2565) = 128.25 \text{ KW.}$$

$$\text{Yearly saving} = 128.25 \text{ KW} \times 8000 \frac{\text{hrs.}}{\text{yr.}} \times \frac{\$0.005}{\text{KWH}} = \$5,130/\text{yr.}$$

3. Computer Control of Product Reactor Section

Analysis of pilot plant study data indicates that uncontrolled fluctuations in any of the key parameters could result in significant production losses. Because of these considerations, suffice it to say that a conservative estimate of computer control in this section would result in approximately 1/2 to 1% more product. Thus, using a conservative 0.005% yield improvement, the yearly benefit would be \$125,000.

4. Computer-Optimized Catalyst Replacement Schedule

Catalyst life = 60 to 90 days, thus, 4 changes/yr. are foreseen
8 reactors $\times$ 4 changes/yr. = 32 changes.

Time to replace catalyst = 16 hours.

Assume computer will schedule one-half of the changes so as to avoid lost production; then, $(16) \times (32) \times (1/2) = 256$ hours of production saved.

For the 6 reactors in this section the total flow is used to arrive at the production saved = 550,000 lbs.

Assuming a value of 25 ¢/lb.* for the product, the net profit resulting from improved scheduling of catalyst replacement is:

$$550,000 \text{ lbs.} \times \frac{25\text{¢}}{\text{lb.}} = \$137,500/\text{yr.}$$

5. Savings on Manual Data Gathering and Engineering Calculation Time

It is estimated that manual recording of data will consume approximately one hour per shift, or 4 hours per day. Hence, a yearly savings on manpower would be:

$$4 \frac{\text{hrs.}}{\text{day}} \times 7 \frac{\text{days}}{\text{week}} \times 48 \frac{\text{weeks}}{\text{yr.}} \times \frac{\$10}{\text{hr.}} = \$13,440/\text{yr.}$$

It is estimated that 5 days/month would be spent preparing material balances, plant performance, etc. Hence, the savings on this function would be:

$$5 \frac{\text{days}}{\text{month}} \times \frac{\$110}{\text{day}} \times 11 \frac{\text{months}}{\text{year}} = \$5,500/\text{yr.}$$

During start-up, extensive performance calculations will be made to establish to plant's operating characteristics. For this period, a one-time saving would result from using the computer. Assuming 2 hours/day for these calculations:

$$2 \frac{\text{hours}}{\text{day}} \times 7 \frac{\text{days}}{\text{week}} \times \frac{\$10}{\text{hr.}} \times 26 \text{ weeks} = \$3,640.$$

6. Elimination of Recorders and Recorder Maintenance

The computer would take over the function of 30 recorders, thereby eliminating them. Hence:

$$30 \times \$500/\text{recorder} = \$15,000.$$

It was estimated that the resulting savings on the corresponding recorder maintenance costs would be \$5,000/yr.

* Note: Value subsequently changed

7. Elimination of Square-Root Extractors

For computation of flows, the computer program library will contain accurate conversion equations to relate the measured (analog) variable to the flow. The resulting savings in square root hardware was estimated to be \$1,000.

8. Elimination of Annunciator Panel

The ability of the computer to scan and alarm any selected process variable would result in a savings on applicable electrical hardware. 100 analog input signals were to be alarmed. At \$ 500/point—

\$ 500 × 100 points = \$ 50,000.

Table 2: Process Computer Indirect Benefits

1. More Complete and Accurate Operating Data

Since the computer system accurately logs all the important process variables and gives the results of important calculations such as yield, efficiencies, and flow rates, these derived data can assist the plant operators, supervisors and accounting departments in having a better feel for the actual operation of the plant.

2. More Accurate Process Technical Information

In addition to providing more accurate and frequent data, the computer can collect information about the plant during upsets. Usually during this upset period, the operators are too busy looking after the plant to record process information. However, it is precisely at such a time that this process information can be extremely valuable in obtaining a better insight into the process mechanisms. It can give one a good insight as to what the driving mechanisms in the process are.

The development of system models and the process analysis required for implementing computer control often results in gaining more exact knowledge of the operation. This, in turn, can lead to permanent improvements in yield and efficiency.

3. Automatic Indication of Malfunctions

A control computer typically logs up to 400 to 500 signals from the process measuring instruments. By combining information from various sources, each of these signals can be used to check on the proper operation of the instrument, determine whether the variable is out of limits, determine how rapidly the variable is changing, and check for operating difficulties and process equipment malfunctions.

4. Improved Control

A computer has the ability to change more than one variable at a time and can readily take into account the interaction of these variables. This is something that is very difficult for the operator to do. For example, in order to compensate for uncontrolled variations in feed rate to the reactors, the operator may vary the temperature or the volume to avoid unstable operation. The computer system, on the other hand, can alter both temperature and V/F *simultaneously* to achieve optimum operation.

5. Data Analysis and Complex Calculations

An on-line computer collects, measures, and records large amount of data. By the use of specialized techniques, the computer filters and smooths the data, resulting in much more accurate process information than that obtainable by manual means. The computer can also perform complex calculations to determine such catalyst efficiencies, heat transfer coefficients, etc.

6. Improved Plant Safety

In plants where there exists potential explosions hazards or the possibility of runaway reactions, the computer substantially can improve the safety of operations since it continually scans and monitors critical variables in the process and can instantly indicate when hazardous conditions are imminent. It can also perform material balance calculations as a cross check on the process stream analyzers for flammable limit conditions. Alarms can be given far enough in advance so that corrective measures can be taken to avoid catastrophies.

7. Improved Scheduling and Inventory Control

The computer output can be used as an integral part of an overall management information system to obtain accurate scheduling and inventory control. This information can be punched out on paper tape or cards and then fed to business computers for further processing. This enables plant managers to schedule production more accurately and maintain closer inventory control in a multi-product operations. Not only can raw material costs be lowered by eliminating surplus inventory, but considerable savings in space, equipment, and manpower can also be effected by using these techniques.

Table 3: Chromatograph Computer Direct Benefits

1. Elimination of three "black box" components supplied by the process chromatograph vendor with his conventional configuration. The components (programmer, peak picker, and recorder) cost about \$ 4,000 per analyzer.

Savings = \$ 4,000 × 15 = \$ 60,000.

2. Use of computer to monitor laboratory chromatographs from three locations should reduce plant operating staff by 2 to 3 shift positions.

Savings = 2 men/shift × \$ 40,000/shift position = \$ 80,000/yr.

3. Reduced maintenance on process chromatographs. Computer program includes diagnostics for checking that each analysis is within the normalizing tolerances established. If the analyzer is performing correctly, the maintenance requirements can be waived.

Savings = \$ 2,000/instrument/yr. × 15 = \$ 30,000/yr.

Table 4: Chromatograph Computer Indirect Benefits

1. Computer control of process chromatographs reduces panel-board space (fewer components) with accompanying reduction in control room and electrical costs, elimination of components that often cause instrument system failure and lead to downtime and unavailability of key sensing devices.

2. Computer speed and calculating ability allow it to provide peak area integration, summing, normalizing, totalizing, etc., resulting in more accurate analyses. Such data is useful as a basis for closer control.

3. Computer formats each analysis in engineering units for use by process personnel to run the plant, rather than normal output of peak heights that require interpretation.

In summary, then, for the direct benefits accruing from the process computer—

1. Monitoring the steam plant	\$ 5,600	—
2. Monitoring the refrigeration section	5,130	—
3. Control of reactor section	125,000	—
4. Optimizing catalyst replacement	137,500	—
5. Data gathering and calculations	18,940	\$ 3,640
6. Eliminate recorders and maintenance	5,000	15,000
7. Eliminate square-root extractors	—	1,000
8. Eliminate annunciator panel	—	50,000
Total	\$ 297,170	\$ 69,640

Concerning the indirect benefits, they are more intangible. Therefore, no firm amounts could be affixed to them. However, they are real and can be identified by value only after experience has been gained, allowing comparison with the conditions were they not available. The corresponding costs of the two computer systems may be summarized as follows:

For the process computer, including computer equipment and interface hardware, set point stations, signal conditioning for electronic signals (ma to mv), signal cabling installation from computer room to control room and systems engineering contractor's services \$ 370,750

For the chromatograph computer, including computer equipment and interface hardware, signal cabling installation (from labs to computer room and from control lab to computer room) and system engineering contractor's services \$ 207,600

The payout calculations were figured as follows:

For the process computer

1st year's savings	\$ 366,810	(yearly benefit + fixed benefit)
2nd year's savings	297,170	(yearly benefit)
Total	\$ 663,980	
Savings after taxes at 52 %	\$ 345,000	(after 2 years)
Payout time approximately 2.2 years		

For the Chromatograph computer

1st year's savings	\$ 170,000
2nd year's savings	110,000
3rd year's savings	110,000
Total	\$ 390,000
Savings after taxes at 52 %	\$ 203,000
Payout time approximately 3.2 years	

Review of Goals Achieved

What has been presented so far are the functions and projected economics as seen at the time of the computer system conception. Time, existing plant conditions, experiences, personnel, etc. all contributed to the forces responsible for deviations from the original design concept. If we call this a transition, it often produces more impressive results than the methods actually employed. In this next part we want to review the development of the system to its present operating concept, especially from the standpoint of changes to and modifications in the concept and their effects on the realization of the benefits as projected.

There were always three principal performance goals:

- the automation of analytical work
- optimization of yield in a continuous multi-stage reactor unit
- integration of the process computer system as an integral part of the process operations

Automation of Analytical Work

The entire start-up of the plant and subsequent daily operations have been completely dependent upon the chromatograph computer. Its performance more than achieved the earlier benefits foreseen. Its total acceptance from the very beginning by operators, lab tech-

nicians and management enabled the plant to achieve this goal in an economically and technically successful way. Raw detector signals down to a few millionths of a volt are accurately measured and transmitted over a distance of more than 1200 feet. Similarly, the computer programs that convert these electric signals into component concentrations do an excellent job. The techniques used for peak integration and resolution of merged peaks are very simple. Experience with this system and comparison with others indicate that the more sophisticated techniques used by competitive systems would be of no benefit.

Automatic integration of peak areas and calculation of component concentrations eliminate what would be a tedious, less accurate and expensive manual procedure. The computer operates essentially unattended three shifts per day, seven days per week. Routine calibration and use of the system is done by laboratory and production technicians. In the direct benefits area, this gas chromatograph computer system eliminates three shift positions. Firstly, without it one full time lab technician would be required to run and calculate the dichloro and atrazine reaction mass balances. The standard cost of such an atrazine technician is—

$$\text{Std. hourly wage} \times \text{hours/year} \times 4 \text{ shifts} = \$ 63,120/\text{year}.$$

Then, one additional full-time CC lab technician would be required to sample, analyze and calculate the stripper and generator samples on each of the three trains. It would require still an additional CC lab technician to sample, analyze and calculate the required samples from the drier and regenerator area. The standard cost of such a CC technician is—

$$\text{Std. hourly wage} \times \text{hours/year} \times 4 \text{ shifts} \times 2 \text{ men/shift} = \$ 138,880/\text{year}.$$

The savings actually realized, then, are—

- Elimination of Process Analyzer Hardware (Programmer, Peak Picker and Recorder) totaling \$ 4,000/analyzer $\times$ 15 analyzers	\$ 60,000
- Elimination of atrazine lab technician	63,120
- Elimination of CC lab technician	138,880
Total Savings (1st year)	\$ 262,000

Indirect benefits from the chromatograph computer system are—

- increased operating efficiency due to the increased sample frequency obtained from the process chromatographs
- time saved in instrument calibration because the factors are updated automatically after being approved
- overall system reproducibility is improved over hand calculated results, making such results more reliable and, thereby, adding to the efficiency of the plant operation
- allowing process analyzers to be used that otherwise would not be feasible without the computer system because peak integration is required

Optimization of Yield

The primary objective of the control system is to maintain the reactor effluent at a specified composition. This is accomplished by calculating new charge ratios hourly as analytical results are achieved. Essential features of the composition regulation strategy include enforcement of conditions favorable to reaction yield and control stability.

Eventually, this activity gained impressive results, but with little conformity to the approach originally proposed. The optimization software consisted of—

1. a process model derived from pilot plant experience
2. routines to update the model using process analyzers
3. an optimum-seeking strategy

This software was completely designed and tested before plant start-up. Development of and experimentation with the optimizer was formally completed. However, on-line optimization was never accomplished. There were two major reasons for this. Firstly, the requisite on-line process analyzers (gas chromatographs) were never developed because of an extended start-up phase and the resulting unavailability of personnel to do this work. Secondly—and more importantly—the wrong problem had been solved.

The optimizer had been designed to determine the operating conditions that would maximize yield. However, operating experiences proved that these conditions were neither as obscure nor as variable as had been assumed.

In practice, control of product composition was the more immediate and demanding operating objective. This task was very urgent. Satisfying it consistently violated charge ratios and reaction severity balances known to favor yield. Based upon detailed observation and participation in conventional control, a computer control strategy subsequently was implemented that accomplished improved composition control based upon policies essential to good yield.

This strategy, although several levels below the sophistication of the originally planned approach, is saving more than six times what had been expected from optimization.

Computer control of the reactors was a routine part of the operations throughout the 4th quarter of 1972. The improved yield of product during this period was worth \$ 33,000 per month valued at raw material cost.

$$\frac{\text{lbs. product}}{\text{year}} \times 4\% \text{ yield improvement} \times \frac{\text{value}}{\text{lb.}} = \frac{\$ 400,000}{\text{year}}$$

$$\text{or } \frac{\$ 33,000}{\text{month}}$$

Probably of equal significance was that the improved quality control achieved enabled the plant to produce two grades of product simultaneously during this 4th quarter.

In summary, the overall economics of both computer system at this time are—

	Capital	Monthly Cost	Monthly Gross Savings
1130 chromatograph computer		\$ 2,500	\$ 16,800
1800 Control computer		8,500	33,000
	\$ 500,000	\$ 11,000	\$ 49,800

This is an approximate rate of return of 40%.

Integration of Process Computer System

The acceptance and utilization by plant operating personnel of the dual system was immediate with respect to the chromatograph system. Without it, start-up would have been even more protracted and difficult. The process control and information system became an integral part of process operations, albeit more slowly and with few measures of success other than acceptance and usage.

Conclusions

The experiences gained with such a large dual process control computer system proved the validity of the earlier decision to base such a system on a detailed study and analysis. Only in this way was an evaluation possible of the goals—and successes or failures in reaching these.

We saw where it was necessary to depart from the hoped for sophistication and, instead, implement the functions in a way that reflected the hard facts of the real plant situation and conditions. By remaining flexible and able to make such departures, we feel that the economics and benefits conceived in the original feasibility study have more than been realized.

Acknowledgements

The authors are pleased to recognize both the cooperation and kind help of the St. Gabriel plant staff and the patience and understanding of the Agro Divisional Management

References

- 1 "A Look Back on 'The Gestation of a Digital Process Control System'"—by *D.J. Fraade*: Proceedings of the Sixth Annual Conference on the Use of Digital Computers in Process Control; Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana, February 17–19, 1971.
- 2 "A Dual Process Computer Control System—Problems and Answers"—by *D.J. Fraade* and *R.C. Smith*: Proceedings of the 18th Annual Symposium of the Analysis Instrumentation Division (AID) of the Instrument Society of America; San Francisco, California, May 3–5, 1972.

75 Jahre Schweizerische Chemische Gesellschaft

Der bedeutendste wissenschaftliche Zusammenschluss von Chemikern in der Schweiz, die Schweizerische Chemische Gesellschaft, verband ihre Frühjahrsversammlung vom 26. März 1976 in Basel mit einem Symposium zum 75jährigen Jubiläum.

Auf die wissenschaftliche Ausbeute, d.h. die 5 Vorträge:

Prof. *W. Schneider*, ETH, Zürich: «Anorganische Chemie: Von der Analyse zur Synthese»

Prof. *H. Fischer*, Universität, Zürich: «Neuere Aspekte der Physikalischen Chemie: Dynamische Phänomene und instabile Moleküle»

Dr. *K. Weissmerl*, Hoechst, Frankfurt: «Entwicklungstrend angewandter chemischer Forschung, aufgezeigt an ausgewählten Beispielen»

Prof. *A. Pletscher*, Roche, Basel: «Arzneimittelforschung heute und morgen»

Prof. *A. Eschenmoser*, ETH, Zürich: «Organische Chemie»

wird die CHIMIA in ihrem Teil «Forschung, Wissenschaft» zurückkommen.

Zum festlichen Teil gehörte zunächst ein sehr ansprechendes Referat von Altmeister Prof. Dr. *E. Cherbuliez* zum Thema «Trois Quarts de Siècle dans cinq Siècles de Chimie en Suisse», in dem er die Geschichte der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft schilderte, um nachher einige Schwerpunkte aus der chemischen Forschung in der Schweiz im angegebenen Zeitraum hervorzuheben.

Dr. Dr. h.c. *Otto Isler*, der derzeitige Präsident der feiernden Gesellschaft, konnte hierauf eine Reihe von Grussadressen entgegennehmen, aus denen durchwegs das hohe Ansehen, das die Gesellschaft und ihre Publikation, die «*Helvetica Chimica Acta*», geniesst, zum Ausdruck kam. Herzliche Glückwünsche des Schweizerischen Komitees für Chemie (CSC) übermittelte dessen Präsident, Prof. *Hans Schmid*, Universität Zürich, auch im Namen der sechs übrigen dem Komitee angeschlossenen Gesellschaften. Weitere Grussadressen kamen von der Gesellschaft Deutscher Chemiker, von der Société de Chimie en France, von der Società Italiana Chimica, dem Verband österreichischer Chemiker und der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, der die Schweizerische Chemische Gesellschaft als Sektion angehört.

Einen gewichtigen Teil der Festsitzung bildeten die Ehrungen, welche die Schweizerische Chemische Gesellschaft vornahm. Wir führen hier die Preisträger und Geehrten auf. Die Laudationes vermitteln einen aufschlussreichen Einblick in chemische Forschertätigkeit.

Ehrenmitglieder:

Monsieur le Professeur *Guy Ourisson*

pour sa contribution remarquable à la chimie des produits naturels, notamment des terpènes, ses travaux de pionnier sur la biosynthèse dans les cultures de tissus végétaux, son engagement enthousiaste pour la cause de l'enseignement et de la recherche, en France comme ailleurs.

Professore *Massimo Simonetta*

in riconoscimento dei suoi fondamentali contributi alla chimica teorica e particolarmente alla teoria quantistica della reattività, e delle sue vaste e fruttuose ricerche nel campo dei meccanismi di reazione, in riconoscimento infine dei grandi meriti acquistati con l'aver creato, nell'Università di Milano, un fiorentissimo centro per la chimica fisica organica con il quale i chimici svizzeri hanno avuto il piacere di intrattenere frequenti e preziosi contatti.

Herr Prof. Dr. *Feodor Lynen*

in Würdigung seiner hervorragenden Arbeiten über den Fettsäurestoffwechsel, seiner Beiträge zur Cholesterinbiosynthese, besonders der Entdeckung des Isopentenylpyrophosphates als «biologische Isopreneinheit», und in Dankbarkeit für den regen Gedankenaustausch, den er mit schweizerischen Chemikern und Biochemikern pflegt.

Herr Prof. Dr. *Otto Kratky*

in Würdigung seiner grossen Verdienste bei der Entwicklung der Methode der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen, besonders seiner bahnbrechenden Anwendungen und der Perfektionierung dieser Methode für Hochpolymere und kolloidale Systeme, und für die freundliche und uneigennützige Hilfe, die er Schweizer Chemikern immer wieder erwiesen hat.

Die Paracelsus-Medaille erhielten:

Monsieur le Professeur *Emile Cherbuliez*

pour la compétence et le dévouement dont il a fait preuve durant plus de vingt ans à la tête du Comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*.

Herr Prof. Dr. *Vladimir Prelog*

für seine Beiträge zur Entwicklung der organischen Chemie und für seine Verdienste für die Chemie in der Schweiz.

Herr Prof. Dr. *Gerold Schwarzenbach*

in Würdigung seiner grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Komplexchemie, die sich als ausserordentlich fruchtbar für die allgemeine Entwicklung der ganzen Chemie erwiesen haben.

Den Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit der Werner-Medaille erhielten:

Monsieur le Docteur *Paul Müller*, Genève

pour ses travaux sur le mécanisme de l'oxydation des alcools, pour la synthèse de certains composés aromatiques non benzéniques d'un type nouveau, ainsi que pour le développement d'une méthode de scission sélective des esters méthyliques.

Monsieur le Docteur *Pierre Vogel*, Lausanne

pour ses recherches sur l'interaction entre chromophores non conjugués dans des systèmes rigides.

Den Werner-Preis mit Medaille erhielten:

Herr Dr. *Edwin Haselbach*, Basel

für seine Arbeiten auf dem Gebiet der physikalischen organischen Chemie, insbesondere der Anwendung semi-empirischer/quantenmechanischer Verfahren auf Probleme der Struktur und Reaktivität organischer Moleküle.

Herr Dr. *Rolf Meyer*, Zürich

für seine Beiträge zum Problem der Dynamik und Symmetrie von flexiblen Molekülen.

Herr Dr. *Jean Thomas Clerc*, Zürich

für seine Beiträge zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen durch computerunterstützte Spektreninterpretation.

Auszeichnung für Dr. H. R. Christen

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) hat in einer Festsetzung anlässlich ihrer diesjährigen Dozententagung in Regensburg am 30. März drei begehrte Auszeichnungen für besondere wissenschaftliche Leistungen vergeben.

Der 1924 in Bern geborene Prof. Dr. sc. nat. *Hans Rudolf Christen* erhielt die 1954 gestiftete Gmelin-Beilstein-Münze für seine Verdienste um die chemische Literatur. Dr. Christen lehrt in Zürich und Tübingen Didaktik des Chemieunterrichts und gehört dem Vorstand der GDCh-Fachgruppe «Chemieunterricht» seit deren Gründung im Jahr 1970 an. In der Verleihungsurkunde heisst es, Christen habe «der chemischen Literatur in Unterricht und Ausbildung in seinen Büchern durch klare und übersichtliche Anordnung der Grundlagen, losgelöst von überkommenen Darstellungsweisen und orientiert an der inneren Systematik der Chemie, neue Wege gewiesen».

Privat-Dozent Dr. rer. nat. *Konrad Sandhoff* vom Max-Planck-Institut für Psychiatrie München wurde mit dem erneuerten Carl-Duisberg-Gedächtnispreis ausgezeichnet.

Dr. habil. *Manfred Sumper* vom Institut für Biochemie der Universität Würzburg, Jahrgang 1939, erhielt den «Preis der Carl-Duisberg-Stiftung zur Fortbildung von deutschen Studierenden der Medizin».

GDCh

Notizen

Untersuchung von Supraionenleitern am

Brown Boveri Forschungszentrum in Baden, Schweiz

Neben den elektrischen Leitern wie Metallen oder Halbleitern, bei denen der Strom durch die sich bewegenden Elektronen erzeugt wird, gibt es Ionenleiter (oder Elektrolyte), bei denen bewegliche Ionen für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind.

In dieser kurzen Mitteilung befassen wir uns ausschliesslich mit festen Ionenleitern. Im Gegensatz zu flüssigen Elektrolyten (wie z.B. wässrigen Lösungen von Salzen) ist die Leitung in festen Elektrolyten sehr selektiv: nur eine oder sehr wenige Arten von Ionen lassen sich durch einen bestimmten festen Elektrolyten transportieren. Ein bekanntes Beispiel ist die Weiterleitung von Nerven-Impulsen, welche auf der selektiven Leitfähigkeit von Na^+ - und K^+ -Ionen durch die Zellmembranen beruht.

Normale Ionenleiter besitzen eine extrem kleine Ionenleitfähigkeit σ (Beispiel: Kochsalz, NaCl , $\sigma = 10^{-15} [\Omega\text{cm}]^{-1}$ bei 20°C). Es existiert aber eine Anzahl von Verbindungen, welche als Supraionenleiter bezeichnet werden, die eine ungewöhnlich hohe Ionenleitfähigkeit in der Gegend von 10^{-2} bis $1 [\Omega\text{cm}]^{-1}$ zeigen. Verglichen mit der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen ($\sigma \sim 10^6 [\Omega\text{cm}]^{-1}$) ist dieser Wert immer noch klein; er erreicht aber die Leitfähigkeit von frei beweglichen Ionen (welche ca. 10^6 mal schwerer sind als Elektronen) und ist vergleichbar mit der Leitfähigkeit von flüssigen Elektrolyten, wie z.B. Schwefelsäure. Beispiele von Supraionenleitern sind AgI , RbAg_4I_6 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (β -Alumina), bestimmte organometallische Verbindungen und gewisse Polymere. AgI ist ein speziell einfaches und instruktives Beispiel: bei Zimmertemperatur bildet Silberiodid ein reguläres hexagonales Kristallgitter, bei dem sowohl die Ag^+ - als auch die I^- -Ionen auf ihren Gitterplätzen sitzen; entsprechend ist die Ionenleitfähigkeit ziemlich klein. Bei 147°C dagegen wandelt sich AgI in eine neue Phase um, in der die I^- -Ionen immer noch ein festes Gitter bilden, die Ag^+ -Ionen sich aber fast frei durch dieses Gitter bewegen können. Die Erscheinung der Supraionenleitung ist oft gekoppelt mit der Existenz einer solchen Zwischenphase, welche zwischen dem festen und flüssigen Zustand auftritt und in welcher eine Komponente des Kristallgitters gewissermassen vorschmilzt, während die andere Komponente weiterhin ein Gitter bildet und dadurch die mechanische Stabilität des Kristalls gewährleistet.

Dank ihren ungewöhnlichen Eigenschaften sind die Supraionenleiter sowohl für viele technische Anwendungen als auch für die wissenschaftliche Forschung von grossem Interesse. Beispiele von Anwendungen sind Batterien, optische Anzeigelemente, Sensoren, Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff als Energieträger.

Im Brown Boveri Forschungszentrum sind sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen an Supraionenleitern im Gange. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen, optischer Spektroskopie, Röntgenstreuung und Neutronenstreuung werden Informationen über die mikroskopische Struktur und die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte gewonnen. Die komplizierte Dynamik der Ionen bewirkt eine sehr ungewöhnliche und charakteristische Frequenzabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit $\sigma(\omega)$, die sich bis zu den Frequenzen im fernen Infrarot (10^{12} Hz) erstreckt. Wissenschaftlern dieses Laboratoriums ist es kürzlich gelungen, einen wesentlichen Fortschritt zu erzielen, indem es möglich war, mit Hilfe eines einfachen theoretischen Modells die beobachtete Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ zu erklären [1]. Dieses Modell ermöglicht eine einheitliche Behandlung der Ionenbewegung in Supraionenleitern, welche sowohl das rein oszillatorische Verhalten der Leitungsfunktion bei hohen Frequenzen (Reststrahl-Absorption) als auch das diffusive Verhalten bei tiefen Frequenzen beschreibt.

- 1 P. Brüesch, S. Strässler and H. R. Zeller: *Physica Status Solidi* (a) 31 (1975) 217.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Pierre Venetz, dipl. Ing.-Chimiste, 3957 Granges

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

Chronik

Ehrungen

Professor Dr. *D. Arigoni*, Institut für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ist zum Ehrenmitglied der Société Chimique de France in Paris ernannt worden.

Ernennungen

Universität Basel. *Dieter Walz*, bisher Lektor für Biophysik, ist zum Privatdozenten ernannt worden.

Universität Lausanne. *William Paul Purcell*, Professor an der Universität von Tennessee, wird als Gastdozent vom 1. Juli 1976 bis 30. Juni 1977 an der «Ecole de Pharmacie» einen Kurs in pharmazeutischer Chemie geben.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. *Hans Georg Weder*, Oberassistent und Privatdozent, wurde vom Bundesrat zum Assistenzprofessor für Pharmazeutische Chemie ernannt.

Prof. Dr. Peter von Tavel tritt in den Ruhestand



Am 30. April dieses Jahres tritt Professor Peter von Tavel als Direktor des Theodor-Kocher-Institutes der Universität Bern zurück. Dieser Zeitpunkt fällt zusammen mit der Feier zum 25-jährigen Bestehen dieses Forschungsinstitutes, dem er seit Beginn vorgestanden ist und dessen Geist zu prägen er wesentlich mitgeholfen hat. Peter von Tavel wurde 1911 in Bern geboren; hier ging er zur Schule und wandte er sich 1930 dem Chemiestudium zu. Die Wahl seines engeren Fachgebietes, die Chemie und Physikochemie hochmolekularer Verbindungen, ergab sich aus dem Umstand, dass seine Assistentenzeit im Organisch-chemischen Institut zusammenfiel mit dem Einzug, im Jahre 1935, von Professor Rudolf Signer, der aus der Staudingerschen Schule hervorgegangen war und das damals neue Gebiet der

makromolekularen Chemie mit der ihm eigenen Begeisterung betreute. Die im Jahre 1939 abgeschlossene Dissertation über das Lösungsverhalten von Cellulosederivaten erwies sich noch in anderer Hinsicht als zukunftsbestimmend, denn Peter von Tavel blieb nach Abschluss seiner Assistentenzeit der Cellulose treu und wirkte 6 Jahre lang als Forschungschemiker in der Textilindustrie. Inzwischen war in Bern das auf einer Schenkung des Chirurgen und Nobelpreisträgers Theodor Kocher beruhende Forschungsinstitut errichtet worden, und die unter dem Präsidium von Prof. A. von Muralt tagende Verwaltungskommission dieses neuen und in bezug auf seine Struktur und Aufgaben mit keinem andern Universitätsinstitut vergleichbaren Gebildes sah sich vor das Problem gestellt, einen geeigneten Verwalter zu bezeichnen. Ihre Wahl fiel auf Peter von Tavel, der damit, im Jahre 1950, wieder in die Stadt seiner Väter zurückkehrte. Die Habilitation folgte im Jahre 1962, die Beförderung zum ausserordentlichen Professor 1968, und die ursprüngliche Verwalterstelle wurde der Verantwortung und den Kompetenzen entsprechend zur Position des Institutsdirektors aufgewertet. Das Kocher-Institut ist deshalb einzigartig, weil es von Anfang an als Gastinstitut konzipiert wurde: Mit Ausnahme weniger staatlicher Stellen sind alle in diesem Hause tätigen Forscher angehalten, für die benötigten Betriebsmittel selbst aufzukommen. Bei seiner Gründung war aber auch an ein Zentralinstitut gedacht, in dem besonders aufwendige Forschungsgeräte gewissenhaft betreut und einem weiten Kreis von Interessenten zur Verfügung gestellt werden sollten: die gleiche Idee der Dienstleistung lag auch der Angliederung einer Apparatewerkstatt zugrunde, die imstande ist, auch aufwendigste Geräte in eigener Regie zu konstruieren. Es lässt sich leicht ausmalen, wie viele Kenntnisse auf den verschiedensten Gebieten, wieviel Takt im Umgang mit den zahllosen «Kunden» und auch wieviel Überzeugungskraft es brauchte, um die zahlreichen, oft auf völlig divergierenden Gebieten tätigen, selbständigen Forschergruppen zusammenzuhalten und sinnvoll zu integrieren. Alle diese Gaben fanden sich in einzigartiger Weise in der Person von Peter von Tavel vereinigt, und allen, die mit ihm zusammentrafen, werden seine Hilfsbereitschaft, seine Gewissenhaftigkeit und sein restloser Einsatz in jeder Krisenlage unvergesslich bleiben. Trotz erheblicher Belastung durch Administration und Dienstleistungen – er war während mehrerer Jahre auch Verwalter der Hochalpinen Forschungsstation Jungfrauoch – kam die eigene Forschung doch nie zu kurz. Vor allem auf dem Gebiete der Trennmethode hochmolekularer Gemische hat er wesentliche Beiträge geleistet und apparativ originelle Lösungen für die multiplikative Auftrennung flüssiger Phasenpaare beschrieben. Für seine wissenschaftlichen und organisatorischen Leistungen ist er im Jahre 1966 mit dem Theodor-Kocher-Preis ausgezeichnet worden. Wir alle, die ihn kennen, wissen, dass für Peter von Tavel das Ausscheiden aus seinem Amte keineswegs den Abbruch all der Aktivitäten bringen wird, denen er sich so viele Jahre verschrieben hatte. Seine interessanten Forschungsarbeiten werden weiter gehen, und das Institut hofft, noch viele Jahre seines Rates anteilig zu bleiben.

E. F. L.

Gestorben

Am 21. Februar 1976 verstarb im Alter von 78 Jahren Herr Prof. Dr. *Jean-Frédéric Lugeon*, ehemaliger Direktor der Schweizerischen Meteorologischen Zentralanstalt der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Der Verstorbene hat die Messungen in der freien Atmosphäre in entscheidender Weise gefördert und ist auf seinem Spezialgebiet der Fernregistrierung von Gewittern auch durch Erfindung von Apparaten international bekanntgeworden.

Veranstaltungen

Inland

Chemische Gesellschaft Zürich. 28. April 1976: Prof. Dr. N. Wiberg (Universität München), Über das Diimin und andere Stickstoffwasserstoffe. – 5. Mai 1976: Prof. Dr. L. Ghosez (Université de Louvain), New Reagents for Organic Synthesis. – 12. Mai 1976: Prof. Dr. A. Simon (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart), Strukturen und Bindungsverhältnisse in metallreichen Alkaliverbindungen. – 19. Mai 1976: Prof. Dr. F. G. A. Stone (University of Bristol), The Chemical Consequences of Tris(ethylene) platinum and Related Olefin Complexes of Platinum and Palladium. (Jeweils Mittwoch, 17.15 Uhr im grossen Hörsaal 223 der Chemischen Institute der Universität, Rämistrasse 76, 8001 Zürich).

Berner Chemische Gesellschaft: 30. April 1976: PD Dr. D. Ladewig (Psychiatrische Universitätsklinik Basel), Drogen unter uns (Chemische, medizinische und psychologische Aspekte des Drogenproblems). – 15. Mai 1976: Prof. Dr. K. H. Frank (Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Karlsruhe), Das Problem der Mykotoxine in Lebensmitteln. (Jeweils im mittleren Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3.)

Ausland

Sixth Annual Symposium on Recent Advances in the Analytical Chemistry of Pollutants

April 21–23, 1976, Vienna, Austria. Address before and after the Symposium: Sixth Annual Symposium on Recent Advances in the Analytical Chemistry of Pollutants, P. O. Box 182, CH-4013 Basle. Address during the Symposium: Technische Universität Wien, Chemistry Department, Auditorium Maximum, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien.

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 39: Seltenerdmetalle, Teil B: Scandium, Yttrium, Lanthan und Lanthanide. Lieferung 3: Physikalische Eigenschaften der Metalle. Hauptredaktor: Gerhard Kirschstein. VI, VI+344 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 457,-.

Neben den physikalischen Eigenschaften der Metalle Sc, Y, La und Ce bis Lu im festen Zustand werden im vorliegenden Band auch die Eigenschaften der Schmelzen und Dämpfe behandelt. In den Kapiteln 1 und 2 werden die Metalle Scandium und Yttrium gesondert behandelt, während im Kapitel 3 Lanthan und die Lanthanide – trotz zum Teil beträchtlicher Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften – gemeinsam betrachtet werden. Dank der Reproduktion von 250 Figuren aus Originalarbeiten ist die Darstellung übersichtlich und gefällig. Die Literatur ist bis Ende 1973 ausgewertet.

H. U. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil A: Geschichtliches. Vorkommen. Lieferung 2c: Sedimentäre Abfolge. Metamorphe Abfolge. Hydrosphäre. Atmosphäre. System-Nr. 47: Blei. Redaktoren: I. Kubach, W. Töpfer. X+185 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 398,-.

Der vorliegende Gmelin-Band ist der erste der Geochemie und Kosmochemie von Blei gewidmete Teilband. Überschriften der Hauptkapitel – Sedimentäre Abfolge, Metamorphe Abfolge – zeigen deutlich, dass in erster Linie Mineralogen und Geochemiker angesprochen werden. Entsprechend stammt die Literatur auch fast ausschliesslich aus Zeitschriften aus dem Bereich der Erdwissenschaften. Mehr chemisch orientiert ist der relativ kurz gehaltene zweite Teil des Bandes, in dem zunächst Herkunft, Art des Auftretens und quantitative Angaben von Blei in der Hydrosphäre zusammengestellt werden. Die letzten 10 Seiten schliesslich enthalten die analogen Zusammenstellungen über Blei in der Atmosphäre.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil 4: Verbindungen von Elementen der 1. bis 4. Hauptgruppe (ausser Kohlenstoff). Ergänzungswerk. Band 25: Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente. Hauptredaktor: D. Koschel. X+192 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 471,-.

Der vierte, den Perfluorhalogenorgano-Verbindungen gewidmete Band behandelt Darstellung und physikalisch-chemische Eigenschaften dieser Verbindungen mit Elementen der ersten vier Hauptgruppen des periodischen Systems. Auch dieser Band enthält eine Fülle von Detailangaben über eine nicht unbedingt im Zentrum der anorganischen Chemie stehenden Verbindungsklasse. Um so ungeduldiger werden neue Gmelin-Bände über die im anorganischen Laboratorium häufiger vertretenen Elemente erwartet.

A. Ludi

Einführung in die Chemie

Von V. Buss, H. Dieck und J. Rudolph: Teil 1. 192 Seiten. Verlagsgesellschaft Schulfernsehen, Köln 1975. Kart. DM 28,-.

Der vorliegende erste Teil der «Einführung in die Chemie» ist das Begleitbuch zu 13 Fernsehsendungen der ZDF-Sendereihe Chemie. Es ist so konzipiert, dass der naturwissenschaftlich interessierte Erwachsene, aber auch Lehrer und Schüler von Sekundar- und Mittelschulen das Buch als selbständiges Medium verwenden können. In dieser Eigenschaft soll das Buch kurz besprochen werden.

Das Buch geht von der Tatsache aus, dass die Chemie für viele Laien entfremdet ist, indem er in ihr eine Wissenschaft sieht, die mit unverständlichen Symbolen arbeitet und undurchschaubare Veränderungen an Stoffen vornimmt. Diesen emotionalen Vorurteilen will das Buch begegnen – wie mir scheint mit Erfolg – und durch sachliche und klare Darstellung alltagsbezogener chemischer Vorgänge die Denk- und Arbeitsweise der modernen Chemie entwickeln.

Durch die Zusammenarbeit mit dem ZDF konnte viel Bildmaterial verwendet werden, und bekannte deutsche Autoritäten auf dem Gebiet der Chemie – Prof. Dr. H. Kuhn, Prof. Dr. H. Bock, Prof. Dr. U. Hoppe, um ein paar Namen zu nennen – zeichnen für den Text. Im Zentrum der 13 voneinander weitgehend unabhängigen Kapitel steht immer der Zusammenhang zwischen der Struktur der Stoffe («atomare Architektur») und den makroskopisch feststellbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Kapitelüberschriften lauten: Chemie: Wissenschaft, die alles prägt – Wellen, Interferenzen, Atome – Der Aufbau von Kochsalz, Ionenbindung – Das Natrium – Das Chlor – Die Atmosphäre – Die Gastheorie nach Avogadro – Das Wasser – Silikate – Die Chemie des Kohlenstoffs – Das Modellsystem des Lebens – Proteine und Nucleinsäuren – Organismen entwickeln sich, die Entstehung des Lebens.

Es ist also nicht ein Lehrbuch im üblichen Sinne; es geht einzelnen Fragen detailliert nach und führt bewusst exemplarisch ins Reich der Chemie. Der aktiv mitdenkende Leser wird die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Kapiteln leicht erkennen. Das Buch ist nicht nur für den Laien interessant, auch dem Naturwissenschaftler bietet es in ansprechender Form Einblicke in das weitgespannte Gebiet der Chemie.

Es sei mir erlaubt, auf ein paar Unschönheiten aufmerksam zu machen: Es werden immer Kcal statt kJoule, °K statt K, Gewicht statt Masse und der veraltete Begriff des Mols verwendet. Bei der Atomtheorie wäre es wünschbar, auf Seite 41 auf die schematische und symbolhafte «Darstellung» der Atome durch «Scheibenbilder» hinzuweisen und der Ausdruck «Elektronen-gas» (S. 50) sollte nur mit dem Hinweis des bildlichen Vergleichs angewandt werden.

G. Marx

Umwelt und Chemie von A-Z

Ein Beitrag zur Umwelt-Diskussion. Wörterbuch aus dem Verlag Herder, Freiburg. Herausgegeben vom Verband der Chemischen Industrie, D-6 Frankfurt am Main, Karlstrasse 21. 148 Seiten, Taschenbuchformat.

Was bedeutet aerobe bzw. anaerobe Gärung? Was sind Kalkdünger, und was bewirken sie? Was sind Spurenelemente, Schwermetalle, Weichmacher? In der weltweiten Umweltdiskussion begegnet man diesen und vielen anderen Wörtern täglich – aber nicht jeder weiss, was sie bedeuten. Das Wörterbuch «Umwelt und Chemie von A-Z» hilft solche Wissenslücken ausfüllen. Der Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, hat es gemeinsam mit der Lexikon-Redaktion des Verlages Herder, Freiburg, erarbeitet und präsentiert es in umweltfreundlich-grünem Einband für «alle, die über Umwelt-Fragen mitreden wollen oder müssen, ohne selbst Fachleute zu sein», wie es im Vorwort heisst, «also beispielsweise Politiker, Lehrer, Journalisten, Schüler – jeden umweltinteressierten, umweltbewussten Bürger».

Diese Zielgruppe, die man auch mit «interessierte Laien» umschreiben könnte, verlangt eine klare, allgemeinverständliche Darstellung und eine Beschränkung auf das Wesentliche. Vollständigkeit im wissenschaftlichen Sinn kann man von einem Taschenbuch mit 148 Seiten nicht verlangen; sie war offensichtlich auch nicht das Ziel der Autoren. Als knappe, präzise Informationsquelle aber füllt «Umwelt und Chemie von A-Z» sicher eine Lücke.

Structure and Bonding

Herausgegeben von J. D. Dunitz, P. Hemmerich, R. H. Holm, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen, R. J. P. Williams. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Band 24: Photoelectron Spectrometry. IV + 169 pages. Leinen DM 68,-.

Band 24 der Reihe Structure and Bonding ist dem Thema «Photoelektronenspektrometrie» gewidmet und enthält vier Beiträge zu diesem Thema. Ch. K. Jørgensen bespricht in seinem Aufsatz die Photoelektronenspektren von nichtmetallischen Festkörpern. Dabei konzentriert sich das Hauptinteresse auf den Einfluss der elektronenspektroskopischen Daten auf die quantenchemischen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in dieser Klasse von Verbindungen. Ein kurzer Beitrag von P. A. Cox behandelt «Fractional Parentage»-Methoden für die Ionisierung von nicht vollständig aufgefüllten d- und f-Elektronenschalen. Die Ergebnisse dieser theoretischen Analysen für die in der Praxis wichtigsten dⁿ- und fⁿ-Konfigurationen sind in 6 Tabellen übersichtlich zusammengestellt. Ein Beitrag von R. E. Watson und M. L. Perlman behandelt die Anwendung der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie für Studien von Metallen und Legierungen. Die vierte Arbeit ist von A. M. Bradshaw, L. S. Cederbaum und W. Domcke und behandelt experimentelle und theoretische Gesichtspunkte der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie von auf Metalloberflächen absorbierten Gasen. In der Gesamtgestaltung dürfte dieser Band in erster Linie für Forscher von Interesse sein, die in ihrer Arbeit die Photoelektronenspektroskopie praktisch anwenden; die ausführliche Bibliographie und die zahlreichen Tabellen und Abbildungen von Spektren verdienen besondere Erwähnung und dürften den Band zu einem für den Spezialisten sehr nützlichen Nachschlagewerk machen.

K. Wüthrich

Analysis of Water

Von J. Rodier. VIII + 919 Seiten. Verlag John Wiley + Sons, New York, Toronto 1974. Gebunden \$ 33,-.

Den Wasserressourcen kommt in der Weltökonomie eine immer grössere Bedeutung zu; dementsprechend gewinnen auch die Wasseranalyse und die Interpretation der Wasserqualität an Wichtigkeit. Dieser Band enthält eine Sammlung analytischer Vorschriften für die chemische und biologische (vornehmlich bakteriologische) Untersuchung von Süss- und Meerwasser und von Abwasser. Spezifische kochbuchartige Rezepte (man nehme 200 ml Wasser ... und titriere mit 0.065 n Lösung Y usw.) Die Kompilation ist erstaunlich vollständig, indem fast alle gebräuchlichen und früher gebrauchten Analysenvorschriften vorhanden sind, z. B. die Bestimmung der Härtebestandteile durch Titration mit Palmitat, mit EDTA, durch Ausfällen von Oxalat und durch Flammenspektrometrie.

Das Buch wäre wertvoller, wenn die Vorschriften kritisch ausgelesen wären und wenn zu jeder Vorschrift die Originalliteratur zitiert würde. (Wer möchte heute noch die Härte durch Titration mit Seife oder den pH eines natürlichen Wassers mit einer Serie von pH-Indikatoren bestimmen?) Obschon der Interpretation der Resultate ein Kapitel (70 Seiten) gewidmet ist, kann dieses Buch keineswegs als Anleitung zur Beurteilung der Wasserqualität dienen. Wichtige Begriffe werden kaum (z. B. alkalinity) oder teilweise falsch (z. B. biochemischer Sauerstoffbedarf als Mass der Selbstreinigungskapazität) definiert. Trotz diesen Mängeln kommt dieses Buch, gewissermassen als Handbuch zur ersten Orientierung über die analytischen Möglichkeiten der Wasseranalyse, einem Bedürfnis vieler Laboratorien entgegen.

W. Stumm

Diffusion Monographs Series: Ionic Diffusion in Oxide Glasses

By G. H. Frischat. 112 pages. Trans Tech Publications. Clausthal 1975. Bound SFr. 48,-.

The author, who heads the Glass Group and is Professor within the Department of Nonmetallic Inorganic Materials at the Technical University of Clausthal, expresses a hope in his book that he has produced 'a comprehensive and critical review of the published work on self-diffusion and chemical diffusion in oxide glasses'. This he certainly has achieved. There are 111 pages of text, 42 tables and over 420 references. The structures of oxide glasses are initially described followed by experimental techniques to determine both self-diffusion and chemical diffusion in glasses. The strengths and inadequacies of the methods are carefully enumerated, especially when considering the employment of radioactive and stable isotopes and nuclear magnetic resonance measurements for self-diffusion studies. Likewise for chemical diffusion, techniques involving tracers, alkali-exchange, glass attack by both water and aqueous solutions and reactions between glasses are critically described and compared. In subsequent sections the diffusion data obtained by these methods for glassy and crystalline SiO₂, multicomponent silicate and non-silicate oxide glasses are reported. Following this, ionic transport in thin amorphous oxide films is examined and possible diffusion mechanisms in glasses are elucidated. Finally Professor Frischat lists a number of topics which warrant examination in future examinations.

This book is not only of importance to the academic reader but should be welcomed by industrial scientists working in the glass industry. The author goes to pains to emphasize this by giving the strengthening and staining of glass and the cladding of glass by another glass as examples where ionic transport is controlling. A minor criticism can be made with regard to the printing of the equations which detracts from an otherwise good presentation, a particularly bad example being equation (56).

A. B. Pontor

Natural Products Chemistry

Volume 2. Edited by *K. Nakanishi, T. Goto, S. Itô, S. Natori* and *S. Nozoe*. X + 586 pages. Verlag Academic Press Inc., Publishers, New York 1975. Gebunden US \$ 34.-.

Der mit Interesse erwartete abschliessende zweite Band von «Natural Products Chemistry» enthält die sechs Kapitel Fettsäuren und verwandte Verbindungen (*S. Nozoe*), Zucker und Kohlehydrate (*T. Goto*), Aromatische Naturstoffe (*S. Natori*), Alkaloide (*S. Itô*), Nicht-alkaloidartige Stickstoffverbindungen (*T. Goto*) sowie Aspekte der Naturstoff-Photochemie (*K. Nakanishi*). Die bereits bei der Besprechung des vorangegangenen ersten Bandes gemachten positiven Bemerkungen bezüglich Inhalt, Form und Darstellung gelten erfreulicherweise auch für den nun vorliegenden zweiten Teil des Werkes. Wiederum ergibt sich ein ausgewogenes Gleichgewicht zwischen Arbeiten auf den Gebieten Strukturaufklärung, Biogenese und Naturstoffsynthese. Bestechend ist einmal mehr die Bilderband-ähnliche Darstellung, die auf alle nicht notwendigen Begleittexte verzichtet, sowie vor allem auch die Wahl der Stoffbeispiele. Aus der Fülle des Gebotenen sei das Kapitel über aromatische Naturstoffe besonders hervorgehoben, das dem Leser auf eindrückliche Art und Weise die aussergewöhnliche Vielfalt dieses sonst eher etwas vernachlässigten Teilgebietes der Naturstoffchemie aufzeigt. Dann verdienen die mannigfaltigen Synthesebeispiele bei den Alkaloiden und den nichtalkaloidartigen Stickstoffverbindungen eine besondere Erwähnung. So findet man dort u. a. nicht weniger als fünf Colchicinsynthesen. Neben einer umfassenden Darstellung der synthetischen Aktivitäten im Vitamin-B₁₂-Sektor wird selbstverständlich auch die Synthese des Tetrodotoxins in ihren Einzelheiten besprochen. Die Reihe dieser Beispiele liesse sich beliebig vermehren. Im Gegensatz zum bisher Gesagten macht leider das abschliessende Kapitel des Buches, betitelt «Aspekte der Photochemie von Naturstoffen», einen etwas zwiespältigen Eindruck. In seinem ganzen Aufbau und der Stoffwahl wird man den Verdacht nicht los, dass hier ein bereits vorhandenes Manuskript nochmals nutzbringend verwertet worden ist. Nur so kann man sich erklären, wie hier über «Naturstoffe» wie Cyclopentenon, Cyclohexen, Diphenylcyclohexadienon usw. referiert wird. Diese für eine Gesamtwertung des Werkes zugegebenermassen nicht sehr gewichtigen negativen Bemerkungen gewinnen jedoch an Bedeutung, wenn auch das erwähnt wird, was in den zwei Bänden nicht in Erscheinung tritt, nämlich die Chemie der Aminosäuren und Peptide. Es wäre sicher zu begrüßen, wenn eine zweite Auflage um ein Peptidkapitel erweitert würde, notfalls auf Kosten der Photochemie und/oder der im ersten Band kurz gestreiften Instrumentalanalyse.

H. Wehrli

Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics

Volume 8: Protein Sequence Determination. Edited by *S. B. Needleman*. XVIII + 393 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden. Price DM 104.-.

Le Springer-Verlag vient de rééditer le volume n° 8 de la série «Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics», intitulé «Protein Sequence Determination». Cette nouvelle édition comporte 48 pages et 246 références de plus que la précédente datant de 1970; un certain nombre de chapitres a été revu et complété. Un livre sur la détermination de la séquence des protéines garde toujours son intérêt. En effet, la connaissance des enchaînements reste absolument nécessaire à la compréhension des propriétés et du mécanisme d'action des protéines biologiquement actives. C'est ainsi que cet ouvrage s'adresse non seulement au biochimiste des protéines mais à tous ceux qui travaillent en collaboration avec lui et qui ont besoin de ces données, à savoir les physico-chimistes, cristallographes, immunologistes, organiciens, pharmacologistes, chercheurs s'intéressant à l'évolution, etc.

Il y a 5 ans, l'établissement d'une séquence primaire comportait 9 étapes précédemment énumérées. A l'heure actuelle, grâce aux appareils automatiques appelés Séquenceurs, la stratégie consiste à découper de façon spécifique et limitée la molécule préalablement purifiée en des peptides de grande taille (par action du bromure de cyanogène, par action de la trypsine après blocage des groupements ϵ -aminés de la lysine, etc.) et de séquencer automatiquement ces larges peptides.

La réédition du volume n° 8 tient compte en partie de ces nouveaux développements et le lecteur y trouve notamment deux chapitres (8 et 9) relatant en détail les techniques correspondantes. Ils ont été décrits avec beaucoup de soin par Edman (inventeur du Séquenceur en phase liquide), Henschen et Pisano. Par contre, on peut regretter que la question des coupures limitées et spécifiques des chaînes peptidiques ait été trop brièvement traitée. Il en est de même des Séquenceurs en phase solide qui ont fait leur apparition plus récemment.

Les autres chapitres du livre ont en général été complétés en tenant compte des récents développements. On est cependant surpris de l'apparition du nouveau chapitre 4 (Improved tritium-labeling for quantitative C-terminal analysis), car cette méthode n'est pas tellement plus utilisée que les autres et ne méritait pas un si long développement. Il est enfin dommage que le dernier chapitre, consacré à la synthèse des peptides, n'ait pas été modifié à la lumière des dernières recherches. Une étude critique de la méthode de Merrifield et des synthétiseurs y aurait certainement trouvé sa place.

P. Jollès

Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry

By *J. Hine*. XII + 347 pages. John Wiley, Chichester 1975. Bound SFr. 77.10.

Dieses Buch ist für Interessenten und Studenten höherer Semester geschrieben. Gleichgewichtsreaktionen, ein wesentlicher Teilaspekt der physikalisch-organischen Chemie – in Forschung und Sachbüchern eine amerikanische Domäne – werden hier kritisch unter die Lupe genommen: so einfach, wie «reine» Organiker geneigt sind anzunehmen, ist es nicht. Wohl zum ersten Mal werden in einer Monographie nicht nur Säure-Basen-Gleichgewichte, sondern Gleichgewichtsreaktionen generell diskutiert, der Bogen ist dementsprechend weit gespannt.

Jede Diskussion des Einflusses struktureller Effekte auf Gleichgewichtsreaktionen geht von der 'Parameterisierbarkeit' der Enthalpie aus. Dementsprechend werden sowohl die additiven Grössen zur Berechnung der Enthalpie, wie sie heute in der Thermochemie gebräuchlich sind, als auch die verschiedenen Parameter zur Beschreibung intra- und intermolekularer Wechselwirkungen diskutiert. Für fortgeschrittene Studenten wäre es vielleicht von Vorteil, wenn diese Parameter in ihrer relativen Bedeutung stärker gewichtet worden wären. Über die linearen, freien Energiebeziehungen, manifest in den Hammett-, Taft- und Yukawa-Tsuno-Gleichungen, und die Konformationsgleichgewichte aliphatischer und olefinischer Verbindungen wird die Brücke zu den Brønstedt- und Lewis-Säuren, bzw. -basen geschlagen. Breiter Raum ist hier den Lösungsmittelleffekten – unter Berücksichtigung der Gasphase – und den strukturellen Einflüssen gewidmet.

Additionsreaktionen und Isomerisierungen von Doppelbindungen gehören ebenso zu diesem Teilaspekt der physikalisch-organischen Chemie wie Ring-Ketten- und Chelat-«Effekte» und werden demzufolge ebenfalls erörtert. Schliesslich werden auch noch Bildung und Stabilität von Radikalen behandelt.

«Problems» und durchschnittlich sechzig Literaturzitate pro Kapitel runden das Bild ab. Die qualitativen Argumente und Deduktionen, die auf den in 70 Tabellen gesammelten quantitativen Daten beruhen, machen den besonderen Reiz dieser Monographie aus.

R. Keese

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatetechnik

Synthetica Information Nr. I

Zur Anpassung an die stetige Entwicklung der Methoden in der präparativen organischen Chemie wird das Synthetica-Sortiment Merck-Schuchardt laufend durch Neuauflagen ergänzt. Manche dieser Präparate, wie z. B. Bausteine für die Synthese, bedürfen keiner besonderen Beschreibung; sie sind in den jeweiligen Nachträgen des Chemikalien-Reagenzien-Kataloges der Firma Merck zu finden. Anders verhält es sich dagegen bei den Synthese-Hilfsstoffen, die neue präparative Möglichkeiten eröffnen.

Mit Synthetica-Information Nr. I beginnt eine Folge von Broschüren, in denen in unregelmässigen Zeitabständen eine Reihe besonders interessanter Synthetica mit speziellem Anwendungszweck vorgestellt werden. Dabei gehen die Autoren von der Erfahrung aus, die sie mit ihren Büchern Synthetica Merck «Reagenzien für die organische Synthese» (Band I und II) gewonnen haben. Auch in der Synthetica-Information findet der Leser neben der Struktur- und der Summenformel Angaben über Molekulargewicht, Siede- bzw. Schmelzpunkt, Löslichkeiten usw. Danach folgt eine übersichtliche Darstellung der Synthesemöglichkeiten ergänzt durch eine Auswahl neuerer Literaturzitate.

Kopien der Synthetica-Information Nr. I und anderer Spezialbroschüren können angefordert werden.

Leserdienst 24

Kohlenhydrate, Aminosäuren, Biochemikalien

Die Firma Senn Chemicals bietet aus laufender Produktion eine Reihe von interessanten Substanzen an. Das Programm umfasst heute über 500

chemisch reine Verbindungen. Die frühere Spezialisierung auf das Gebiet der Kohlenhydrate ist einer breiteren Fächerung, mit zusätzlichen Schwerpunkten bei Aminosäuren, Peptiden und Alkaloiden, gewichen. Dadurch können heute auch Verbindungen von allgemeinem pharmazeutischem Interesse angeboten werden, wie z. B. Usninsäure, Magnesiumpolygalacturonat, Dopamin HCl, Lactulose u. a. m.

Diese Diversifizierung ist bisher auf grosses Interesse gestossen und hat die Firmenleitung ermutigt, den eingeschlagenen Weg weiter zu verfolgen.

Die meisten Produkte von Senn Chemicals sind in einem Katalog zusammengefasst, der an Interessenten gerne abgegeben wird.

Leserdienst 25

Graphitstab-Küvette für die Bestimmung von Metallspuren

Einen wesentlichen Durchbruch in der Bestimmung von Metallen im Spuren- und Ultraspurenbereich mittels Atomabsorptionsspektrophotometrie dürfte eine neue Graphitstab-Küvette darstellen, die von Varian Techtron entwickelt wurde.

Die neue Küvette, genannt «CRA-90», ermöglicht die Erzeugung einer wesentlich dichteren Atomwolke und erbringt damit eine 100- bis 500fach bessere Empfindlichkeit als die Flammenanalyse. Seine Nachweisfähigkeit für Metallkonzentrationen liegt im ppb-Bereich.

Der Arbeitskopf des Geräts, eine elektrisch beheizte Graphitstab-Küvette, ist mit einem temperaturprogrammierten Steuermodul verbunden und wird während des Einsatzes wassergekühlt. Er kann schnell gegen einen für die Flammen-Methode verwendeten Brennerkopf ausgetauscht werden und ist mit den mei-

sten modernen Atomabsorptionsgeräten voll kompatibel.

Eine separate Elektronik steuert folgendes Temperaturprogramm:

Trocknen, Veraschen, Atomisieren. Die durch einen Regelkreis gesteuerte Spannung garantiert die Konstanz der vorgewählten Temperatur, die am Anzeigeinstrument direkt ablesbar ist.

Das Varian CRA-90-System ermöglicht es, bis zu effektiv 3000°C hinauf problemlos jede gewünschte Temperatur einzustellen. Dank seines leistungsfähigen und schnellwirkenden Kühlsystems kühlt der Arbeitskopf von 2000°C in maximal 20 Sekunden auf Raumtemperatur ab und ermöglicht damit bereits nach kürzester Zeit die Analyse einer neuen Probe.

Das Gerät analysiert ohne Probenaufbereitung eine Vielzahl von Proben wie z. B. konzentrierte Säuren, viskose Flüssigkeiten, organische und anorganische Feststoffe und Flüssigkeiten mit einem hohen Anteil an gelösten Stoffen. Dank dieser breiten Probenuntersuchungsmöglichkeiten eignet sich das neue Gerät für einen breiten Einsatzbereich in Kliniken, metallurgischen und Lebensmittel-Laboratorien, Wasserversorgungsbetrieben, der Öl- und Kraftstoffindustrie sowie im Umweltschutz.

Leserdienst 26

Lichtechtheits-Prüfgerät Typ Xeno-Lep 600

Dieses Gerät dient zur Kurzzeitprüfung der Lichtechtheit von Farben, Lacken, Kunststoffen, Textilien, Papier und Leder sowie zur Prüfung der Alterung von Werkstoffen aller Art unter dem Einfluss des Tageslichtes. Als Strahlungsquelle wird eine Xenon-Hochdrucklampe XBF-6000 verwendet, deren Lichtspektrum jenem des Tageslichts weitge-

hend entspricht. Ihre Leistung von 6000 Watt erzeugt an den Proben im Prüfraum eine Beleuchtungsstärke von ca. 250000 Lux, was ungefähr der doppelten Stärke der Sonnenbestrahlung im Sommer entspricht. Verglichen mit der natürlichen mittleren Jahresbelichtung von ungefähr 80×10^6 Luxstunden, erreicht das Prüfgerät denselben Wert bereits innerhalb von 320 Stunden. Es liefert demnach im Dauerbetrieb schon nach 13 Tagen Prüfergebnisse, welche in der Natur der Beleuchtungsdauer eines Jahres entsprechen. Das Gerät besteht aus einem rechteckigen Ganzmetallgehäuse und einem Prüfkammeraufbau, in dessen Mitte die wassergekühlte Xenon-Hochdrucklampe senkrecht angeordnet ist. Im Gehäuseunterteil befinden sich die elektrischen Vorschaltgeräte für die Xenonlampe, die Steuer- und Kontrolleinrichtungen für die Wasserkühlung sowie der Ventilator für die Luftkühlung der Proben.

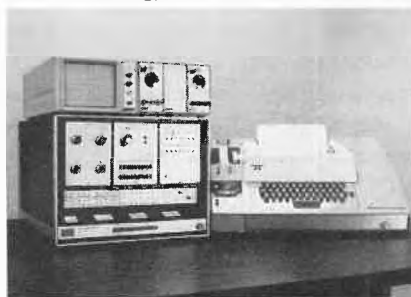
Zum Betrieb des Gerätes ist ein Netzanschluss von 220 Volt 50 Hz einphasig mit einem Anschlusswert von 10 KVA sowie ein Wasseranschluss erforderlich. Lieferbar auch in 240 V 60 Hz Ausführung.

Leserdienst 27

Schnelles Rechensystem für Physiker und Physikochemiker

Ein neuer 20 Bit-FFT-Rechner und Laborcomputer ist unter der Modellnummer 1180 von Nicolet Instruments erhältlich.

Der Rechner wird als komplettes System, ausbaubar bis 80K Kernspeicher, mit Anwenderprogrammen geliefert, kann aber auch vom Benutzer in einer komfortablen Assemblersprache programmiert werden (höhere Programmiersprachen sind in Vorbereitung).



Zur Zeit sind Applikationsprogramme für NMR-, IR-, EPR-, Laser-Raman- sowie allgemeine Laboranwendungen erhältlich. Die Programme enthalten Funktionen wie Averaging, Impulszählung, Transientenerfassung, FFT und inverse FFT, Zoom-display, Leistungsspektrum, Auto- und Kreuzkorrelation, Spektrum-Simulation etc.

Die mit Platten oder Floppy Disks ausgerüsteten Systeme lassen Erfassungsgeschwindigkeiten zu, wie sie bisher nicht möglich waren:

- Tastintervall 3 Mikrosekunden mit gleichzeitigem Sampling von zwei Eingangskanälen und Speicherung bis zu 64K Datenworte, bei 12 Bit Amplituden-Auflösung
- Tastintervall von 0,2 Mikrosekunden mit Speicherung bis zu 16K Daten bei 8 Bit Amplituden-Auflösung
- Tastintervall von 11 Mikrosekunden mit gleichzeitigem Sampling von zwei Eingangskanälen und Speicherung bis zu 64K Datenworte bei 15 Bit Amplitudenauflösung
- Tastenintervall von 51 Mikrosekunden bei Speicherung bis zu 512K Datenworte bei 15 Bit Amplitudenauflösung

Mit dem Nicolet Modell 1180 wurde eine der bisher grössten Fourier-Transformationen gerechnet: 512000 Datenpunkte, resultierend in je 256000 realen und imaginären Frequenzpunkten, wurden in 28 Minuten berechnet. Eine 4K-Transformation dauert 2,5 Sekunden, eine 32K Transformation 24 Sekunden.

Leserdienst 28

Verfahrenstechnik

Lutz-Behälterpumpen

Eine neue Behälterpumpen-Reihe in vier Grössen. Materialausführungen: Polypropylen, Aluminium und Edelstahl (4571).

Die Standard-Tauchrohrängen sind 1000 und 1500 mm, jedoch sind Zwischenängen von 400 bis 3000 mm möglich.

Die Pumpen sind für ortsveränderlichen Einsatz geeignet, es können aggressive und nichtaggressive Medien gefördert werden bis zu einer maximalen Viskosität von 1000°E.

Als Antriebsmotoren stehen Drehstrommotoren von 0,75 bis 4 kW zur Verfügung, auch in Schutzart (Ex) eG3. Wenn erforderlich, auch in Schutzart «druckfeste Kapselung». Das Neue an dieser Baureihe ist, dass die Pumpwerke aus einem halboffenen Zentrifugallaufwerk mit nachgeschaltetem Leitrad bestehen, daher optimaler Wirkungsgrad. Die Pumpen sind servicefreundlich konstruiert, lassen sich leicht reinigen; Verschleisssteile können mühelos

ohne Spezialwerkzeug ausgetauscht werden.

Maximale Förderleistung je nach Grösse 27 bis 70 m³/h, Förderhöhe je nach Grösse 9 bis 16 mWS.

Als Zubehör sind erhältlich: Einbaufansch, Motorschutzschalter (Ex) und nicht Ex, Haltebügel, Fuss siebe, Schnellschlusshahn, diverse Schläuche, Schlauchklemmen, Massekabel.

Leserdienst 29

Industrielle pH-, Sauerstoff- und Leitfähigkeitsüberwachung

Für Gewässerüberwachung, Kläranlagen, Neutralisationsanlagen usw. liefert WTW Messgeräte, welche dem anspruchsvollen und rauen Betriebsklima standhalten.

Die Serie 149 verfügt über ein waserdichtes PVC-Gehäuse aus massivem Hart-PVC mit dicht verschliessbarer Fronttür aus stabilem Plexiglas. Das Gerät eignet sich zum Aufstellen neben der Messstelle im Freien oder als Tischgerät. Damit es möglichst universell anwendbar ist, verfügt es zudem über Wandmontage - Vorrichtung und Traggriff. Die Kabelzuführungen sind wetter- und wasserfest.

Die Serie 710 eignet sich speziell zum Einbau in Schalttafeln. Die Gehäuse

verfügen über ein verschliessbares Frontfenster. Auf Wunsch sind sämtliche Geräte mit Grenzwertkontakten lieferbar, welche verschiebbar sind und Regel- oder Warnfunktionen innerhalb der gewählten Extremwerte ausführen.



Messbereiche:

pH/mV: 0-14 bzw. ± 1000 mV oder Teilbereiche, Temperaturkompensation manuell oder automatisch.

Sauerstoffgehalt: 0-5/0-15 mg O₂/l, automatische Temperaturkompensation, hohe Messgenauigkeit und zuverlässige Überwachung über längere Zeiträume.

Leitfähigkeit: im Bereich 0,01 bis 1,50 μ S. Temperaturkompensation manuell oder automatisch, Temperaturkoeffizient einstellbar, Konstantenwahl.

Leserdienst 30

Berichte, Informationen

Sonnenenergie an der Mustermesse 1976

Die Probleme, die sich im Gefolge der Ölkrise mittel- und langfristig für die Energieversorgung der Industriestaaten und damit auch für unser Land stellen, haben in letzter Zeit das Interesse an der Erschliessung alternativer Energiequellen in breitesten Bevölkerungskreisen geweckt. Getreu ihrer Devise, die Frühjahrsmesse stärker als je zuvor zu einem Instrument der Information und Kommunikation auszugestalten, wird die Schweizer Mustermesse dieses Jahr (24. April bis 3. Mai 1976) eine Sonderschau über die Anwendungsmöglichkeiten der Sonnenenergie in unseren Breitengraden durchführen. In einem wissenschaftlich-technischen Zentralteil, für welchen u. a. die Spezialisten der Schweizerischen Vereinigung für Sonnenenergie (SSES) verantwortlich zeichnen, werden anhand von konkreten Beispielen die Anwendungsbereiche der Sonnenenergie erläutert. Schwerpunkt dieses Teils wie auch der ganzen Sonderschau bilden bereits realisierte bzw. realisierbare Projekte der Warmwasseraufbereitung sowie der Heizung mit Sonnenenergie, wobei auch auf Fragen der Speicherung,

der Anwendung von Wärmepumpen, der Isolation usw. eingegangen wird. Eng damit verbunden sind Probleme der zentralisierten oder dezentralisierten Wärmeversorgung einzelner Gebäude, Gebäudekomplexe oder ganzer Siedlungen im Lichte der neuesten Entwicklungen auf dem Energiesektor.

Um den erwähnten Zentralteil, der rund 100 m² Bruttofläche aufweist, gruppieren sich 26 Aussteller (wovon 24 aus der Schweiz), die ihre Erzeugnisse im Bereich der Sonnenenergie-Nutzung vorstellen. Die Nachfrage nach Ausstellungsfläche war seitens der interessierten Unternehmen (Industrie, Handwerk, Ingenieurbüros und Forschungsinstitute) äusserst lebhaft, so dass die verfügbare Fläche vollständig vermietet werden konnte. Für die in der naheliegenden Grundfarbe Gelb gehaltenen Sonderschau, welche im Gebäudekomplex A, Halle 7, untergebracht sein wird, ist ein spezielles Signet (orange-farbige stilisierte Sonne) geschaffen worden. Ein auf dem Messeplatz aufgestelltes Modell einer Sonnenheizung soll auf die interessante und aktuelle Sonderschau hinweisen. Schliesslich erscheint – kurz vor Eröffnung der Frühjahrs-

messe 1976 – eine Broschüre, welche einen wertvollen Überblick über die Präsentation und damit zugleich über den Stand der Sonnenenergienutzung vermittelt. Diese kann zum Preis von Fr. 2.– bei den Sonderschau-Ausstellern und an den Informationsstellen der Schweizer Mustermesse bezogen werden.

Erstmals ein «Katalog der Lehrveranstaltungen» an der ETH

Die ETH Zürich veröffentlicht zum erstenmal einen «Katalog der Lehrveranstaltungen», der die Inhalte der Vorlesungen, Übungen, Seminarien und anderen Unterrichtsveranstaltungen stichwortartig umschreibt. Die Studenten und Dozenten erhalten damit einen umfassenden Überblick über den Inhalt des gesamten Unterrichtsangebots. Dies ermöglicht eine rationellere Planung des Studienablaufs, besonders bei freieren Fächerkombinationen, für Nachdiplomstudien und für die Weiterbildung von Fachhörern. Die Veranstaltungen der Abteilung für Geistes- und Sozialwissenschaften, die dem Publikum offen stehen, sind ebenfalls enthalten.

Der nach zweijähriger Vorbereitung vom Delegierten für Studienorgani-

sation, Professor Carl August Zehnder, für 1975/76 herausgegebene Katalog wird in Zukunft jedes Jahr im

Herbst erscheinen. Der Katalog ist erhältlich bei der Rektoratskanzlei, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, zum

Preise von Fr. 4.-. Das Programm mit dem Stundenplan, das die Veranstaltungstitel enthält, erscheint nach wie vor semesterweise.

Chemie-Wirtschaft

Jahresbericht 1975 der Plüss-Staufer AG

An der Generalversammlung vom 27. Februar 1976 haben die Aktionäre den 72. Geschäftsbericht und die Bilanz genehmigt. Die Erfolgsrechnung weist, einschliesslich des Vortrages von Fr. 179031.- aus dem Vorjahre, einen verfügbaren Gewinn von Fr. 4149988.- aus. Dem Vorschlag des Verwaltungsrates wurde zugestimmt und dabei beschlossen, für 1975 die Dividende auf der Vorjahreshöhe zu belassen. Fr. 3 500 000.-

wurden der Reserve für Auslandsengagements zugeführt und Franken 149988.- als Gewinnvortrag auf neue Rechnung übernommen.

Im Schweizer Geschäft fiel der Umsatz um 25,3% von 407 Mio. auf 305 Mio. Franken. Diesem *wertmässigen* Minus steht ein bedeutend geringerer *mengenmässiger* Rückgang gegenüber. Damit ist der massive Preiszerfall aufgezeigt, von dem wichtige Sparten des Plüss-Staufer-Handelsgeschäftes betroffen wurden; beispielsweise die Kunststoffe und die Chemiefasern. Der Konzernumsatz (1974 = 902 Mio.) verrin-

gerte sich in der Berichtsperiode auf 774 Mio., was einer Abnahme um 14,2% entspricht.

Der Plüss-Staufer-Konzern beschäftigte 1810 Personen per 31.12.75 (1974 = 1916 Personen). Dies entspricht praktisch dem Stand per Ende 1973. In der Schweiz hat sich die Zahl der Mitarbeiter von 499 per Ende 1974 um knapp 10% auf 452 per Ende Dezember 1975 verringert.

In Anlagen wurden im In- und Ausland (hauptsächlich in den französischen Werken) 23 Mio. Franken investiert (1974 = 47 Mio.).

Durchfluss-Messtechnik:

**z.B.
Vortexmeter.**

**Schnell
eingebaut,
misst genau –
ohne Eichung!**



- keine mechanisch beweglichen Teile
- Messbereich 15:1
- misst speziell abrasive, korrosive und nichtleitende Flüssigkeiten
- Garantiefahrgrenze $\pm 1\%$ v.E.
- Reproduzierbarkeit $\pm 0,15\%$ v.E.
- aufgebauter Messverstärker
- Nennweiten 50 – 150 mm

- Signale: 4 bis 20 mA, 0 bis 20 mA sowie Ausgangsimpuls für handelsübliche Zähler

Verlangen Sie detaillierte Unterlagen über diesen preisgünstigen Wirbelstrom-Durchflussmesser!

AW

FISCHER
& PORTER **F**

KUNDERT ING. ZÜRICH

AG für Verfahrenstechnik und Automation
8048 Zürich Badenerstrasse 808 Telefon 01 64 30 30

Bei der Plüss-Staufer AG ist man angesichts der allgemeinen Wirtschaftslage – trotz des starken Umsatzrückganges beim Schweizer Geschäft – mit dem 75er Ergebnis zufrieden, gelang es doch, dank gezielter Massnahmen auf allen Ebenen, die Kosten weitgehend unter Kontrolle zu bringen.

Jahresergebnis 1975 der CIBA-GEIGY AG

Umsatz

Die ungünstige Umsatzentwicklung im 1. Semester (– 8 %), über die wir im Juli 1975 orientiert haben, hielt auch im 3. Quartal an; erst das 4. Quartal brachte gegenüber den bereits stark rückläufigen Zahlen der gleichen Periode des Vorjahres eine leichte Verbesserung des Umsatzresultates. Insgesamt hat Ciba-Geigy im Geschäftsjahr 1975 einen Konzernumsatz von Fr. 9,04 Mrd. erzielt; gegenüber dem Vorjahr bedeutet dies einen Umsatzrückgang von 3 %. Wiederum haben die 1975 erfolgten Wechselkursänderungen den in Schweizer Franken konsolidierten Konzernumsatz negativ beeinflusst.

Die im Berichtsjahr in lokalen Währungen – d.h. ohne Berücksichtigung der Paritätsänderungen –, erzielten Verkäufe sind um 10 % höher als im Vorjahr.

Ertrag

Neben der erwähnten hohen Bewertung des Schweizer Frankens haben der erneute Anstieg der Produktionskosten und das weiterhin inflationsbedingte Anwachsen des Personalaufwandes, vor allem im Ausland, zusammen mit dem Nachfragerückgang infolge der weltweiten Rezession, auch den betriebswirtschaftlichen Konzerngewinn gegenüber dem Vorjahr stark geschmälert; die Ertragslage des Stammhauses ist ebenfalls unbefriedigend.

Trotz dieser Entwicklung beantragt der Verwaltungsrat der Generalversammlung der Ciba-Geigy AG, die am Dienstag, dem 18. Mai 1976, stattfinden wird, die Ausrichtung einer unveränderten Dividende. Nachdem während Jahren eine stabile Dividendenpolitik verfolgt und demgemäss, im Gegensatz zu den Löhnen und Gehältern, auf eine Berücksichtigung des geschäftlichen Wachstums und der Inflation bei der Festsetzung der Dividende verzichtet worden ist, möchte der Verwaltungsrat davon absehen, bei einem erstmaligen Rückschlag von dieser Politik abzugehen.

Dagegen beantragt der Verwaltungsrat der Generalversammlung eine Reduktion der Tantiemen.

Divisionale Umsatzentwicklung	1975 Mrd. Fr.	1974 Mrd. Fr.	Zuwachsrates ¹ in %
Farbstoffe/Chemikalien	1,85	2,12	– 12
Pharmazeutika	2,56	2,47	+ 4
Agrarchemikalien	2,39	2,24	+ 7
Kunststoffe/Additive	1,38	1,74	– 21
Airwick-Gruppe	0,38	0,32	+ 17
Ilford-Gruppe (inkl. Gretag)	0,48	0,45	+ 5
Total Konzern	9,04	9,34	– 3

¹ Zuwachsraten basierend auf den in Schweizer Franken ausgewiesenen Umsatzwerten

SANDOZ im Jahr 1975

Entwicklung des Konzernumsatzes:

Der Umsatzrückgang von 2,1 % ist auf die weltweite Rezession und vor allem auf die wesentlich ungünstigeren Wechselkurse zurückzuführen. Ohne die währungsbedingten Umsatzeinbussen hätte sich ein Zuwachs von über 9 % ergeben.

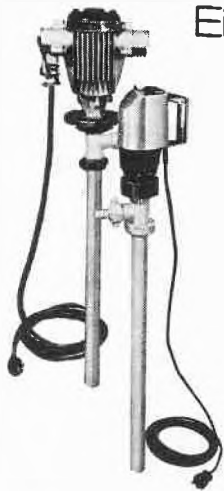
Das Farbendepartement wurde von der Rezession am stärksten betroffen. Seine Umsätze liegen nicht nur in Schweizerfranken (– 14 %), sondern auch in Fremdwährung (– 4 %) unter dem Vorjahresniveau. Immerhin war im Laufe der letzten Monate eine leichte Verbesserung festzustellen. Die guten Verkaufsergebnisse des Departements Pharma auf den wichtigsten Märkten spiegeln sich in der Umsatzzunahme von 4 % oder

in Fremdwährung von 16 %. Zum ersten Mal weisen wir die Ergebnisse der Departemente Agro und Ernährung gesondert aus. Bei Agro sind seit dem 1. April 1975 auch die Umsätze der neu erworbenen Rogers Brothers Seed Company, Idaho Falls (USA), eingeschlossen. Im angestammten Agrogeschäft konnte der Umsatz auf dem Vorjahresniveau gehalten werden. In Lokalwährung steigerten Agro und Ernährung den Umsatz um je 14 %.

Soweit die Ertragssituation im gegenwärtigen Zeitpunkt überblickt werden kann, dürfte es möglich sein, den bisherigen Dividendensatz aufrechtzuerhalten. Der Verwaltungsrat wird nach Vorliegen des definitiven Abschlusses über seine Anträge an die Generalversammlung der Aktionäre Beschluss fassen.

Die Generalversammlung findet am 13. Mai 1976 statt.

	1974 Mio Fr.	1975 Mio Fr.	Veränderung %
Konzernumsatz	4001,0	3916,9	– 2,1
Zusammensetzung:			
Farben	1330,6	1142,8	– 14,1
Pharma	2051,4	2132,9	+ 4,0
Agro	238,9	251,8	+ 5,4
Ernährung	380,1	389,4	+ 2,5



Ein Begriff für
Leistung,
Qualität und Service

Faß- und Behälterpumpen
für alle dünnflüssigen, viskosen
aggressiven und nichtaggressiven
Medien. Auch explosionsgeschützt.
Umfangreiches Zubehör, wie Zähl-
aggregate, Spezialschläuche, Zapf-
pistolen usw.

Lutz Pumpen

Generalvertretung:
ALFA-Ingenieurbureau AG
4310 Rheinfelden
Telefon 061 / 87 65 25
Telex ALFA RHF 64 157

Leserdienst 32

Die bewährten

MULTIFIX

Schlauchpumpen zum
Fördern, Saugen,

Umwälzen, Mischen
und Dosieren von
neutralen und aggres-
siven Flüssigkeiten
und Gasen



- Förderbereiche von
2 - 532.000 ml/h
- selbstsaugend
- stufenlos regulierbar
- reversierbar

Roland Wirth 4057 Basel
Spezialgeschäft für die
Industrie
Efringerstrasse 2
Tel. 061 26 43 43

Leserdienst 33



LABORRÜHRWERKE

mit elektronischer Drehzahlregulierung

Grosser Regelbereich

Konstantes Drehmoment

Keine Erwärmung der

Regeleinrichtung

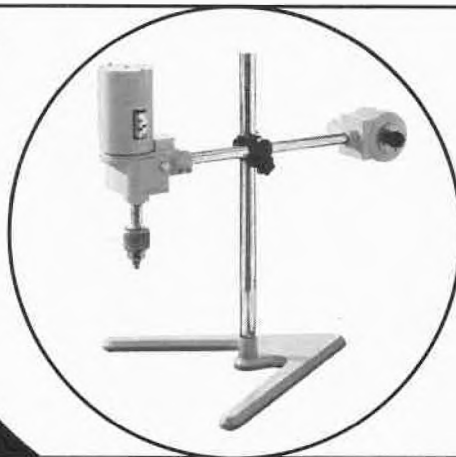
Ab Lager lieferbar

Th. Zürrer + Cie.

Birmensdorfstrasse 470

8055 Zürich

Telefon (01) 35 25 55 Telex 54 506

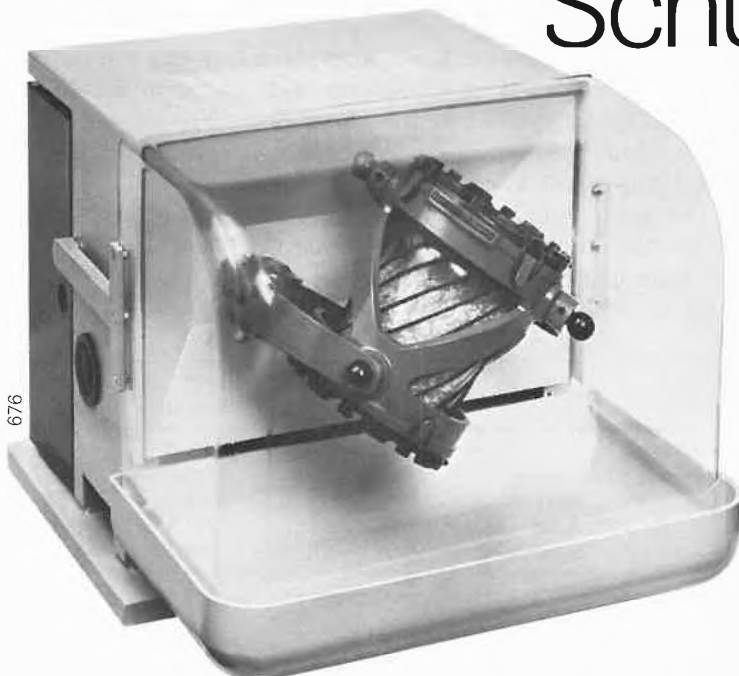


Leserdienst 34

TURBULA®

SYSTEM SCHATZ

Labor- Schüttelmischer



- freie Wahl der Mischbehälter
von Fingerhutgrösse bis 2 Litergefäss
- steriler, staubfreier, schonender
Mischvorgang
- Homogenität in kurzer Zeit erreichbar
- bevorzugt für Feststoffgemische



SEIT 1933

**Willy A. Bachofen
Maschinenfabrik**

Utengasse 15/17, CH-4005 Basel/Schweiz
Telefon (061) 33 55 55, Telex 62564

Leserdienst 35

Forschung, Wissenschaft

The Process of Thermodialysis and Some of its Possible Consequences in Biology*

F. S. Gaeta** and D. G. Mita**

International Institute of Genetics and Biophysics of C. N. R., Napoli

Summary

The flow of thermal energy in liquids is associated with the development of ponderomotive forces. In non-isothermal ionic or molecular solutions a drift of the disperse phase is thus produced (thermal diffusion).

It is discussed here how thermal diffusion may have enriched or, respectively, depleted the primeval soup in some of the various materials originally present in the oceans. In particular life would, accordingly, have been reared in a potassium-enriched, sodium-depleted cradle.

The flow of heat across permeable partitions also causes processes of active transport of matter, which turn out to be closely related to thermal diffusion. These phenomena have been labelled by us with the name of "Thermodialysis".

It is further suggested here that the flux of metabolic heat through biological membranes produces active transport in living systems in a way analogous to the one which we have demonstrated to work in artificial porous septa. Localized sources of heat consisting in sites of enzymatic activity situated near to or in the cellular membrane itself, could in turn contribute intense pulsed fluxes of heat right at the site of the hypothetical membrane "pores".

Some probable characteristics of such biological "pores" are also briefly discussed.

1) Radiation-pressure associated with the flow of heat in liquids

By 1964 the spontaneous existence of high-frequency elastic waves in liquids had been unambiguously established. These waves spread over a spectrum up to frequencies of the order of 10^{12} Hz [1-6]. Not generated by any external source, they constitute the physical form taken by thermal agitation in the condensed phases. This discovery, reached by the study of the scattering of coherent laser light, confirmed an old idea of P. Debye [7] further developed by L. Brillouin [8,9] concerning the nature of thermal excitations in liquids. Accordingly, the flow of thermal energy in a liquid, such as is produced by the application of a temperature gradient, would consist of a flux of hyperacoustic elastic waves. On the other hand, various authors, among them Lord Rayleigh [10, 11] and L. Brillouin [12-15] have demonstrated that both the emission and the absorption of acoustic energy entails the development of a radiation pressure on the surface from which elastic waves are emitted or absorbed.

Tentatively, we generalized these ideas of Rayleigh and Brillouin by stating that, in a liquid, a momentum flow is always associated to the flow of acoustic energy [16, 17].

The density of the momentum flux associated with a flux of acoustic energy, of density $\Phi(E)$ would accordingly be given by

$$\Phi(P) = \frac{\Phi(E)}{v} \quad 1$$

where v is the phase velocity of propagation of the elastic waves in the medium.

If thermal energy in liquids consists of high-frequency elastic waves, then $\Phi(E) \equiv \Phi(Q) = K \frac{dT}{dx}$, where K is the thermal conductivity of the medium and $\frac{dT}{dx}$ the

temperature gradient which produces the heat flow. From eq. (1) then it follows:

$$\Phi(P) = \frac{K}{v} \frac{dT}{dx} \quad 2$$

Either member of eq. (2) has the dimensions of a pressure. This means that whenever, for any reason, the density of the flow of momentum associated with the flow of heat is altered, there will appear a radiation-pressure produced by the thermal waves, equal, in the proper units, to the variation of $\Phi(P)$.

2) Experimental evidence in support of the radiation-pressure theory of thermal waves

Having advanced the unconventional theory sketched above, we set out to deduce from it various consequences and to seek experimental verification of theoretical predictions.

In the first place, we demonstrated, that upon a slab of solid material immersed in a non-isothermal liquid, the radiation-pressure produced by heat flowing through the solid and the surrounding liquid will produce a net non-vanishing ponderomotive force [18].

The sense of such force is the same as that of the temperature gradient, or opposite to it, depending on whether the momentum conductivity of the liquid is bigger or smaller than the same quantity in the solid. Also the intensities of the measured forces agree well with the theoretical predictions, and the important quantities determining the behaviour of the system

* Lecture given at the Chemical Society of Bern on November 7, 1975

** Dr. F. S. Gaeta, Istituto Internazionale di Genetica e Biofisica, C. N. R., Via Marconi 10, 80125 Napoli, Italia

turn out to be—as foreseen—the $\frac{K}{\nu}$ ratios of both the solid material and the surrounding liquid phase. In the case of suspensions of microscopic particles in a liquid, and of solutions—ionic or molecular—the radiation-pressure developed by the flow of thermal waves produces a drift of the disperse particles in the liquid. Again this drift takes place, as we have shown, in the sense of the temperature gradient or opposite to it, according to the relative values of the momentum conductivities $\frac{K}{\nu}$ characteristic of the disperse and of the dispersing phase [19–24].

On this basis we could establish a molecular theory of the hitherto obscure phenomenology of thermal diffusion in the condensed phases; furthermore a method of physical characterization of macromolecules in solution has been developed [17, 22, 23]. The dependence of thermal diffusion effects on the nature of dispersing and disperse phase, and on the molecular mass and steric conformation of the macromolecular components has been fully clarified in the radiation-pressure theory of thermal waves.

In the important case of ionic solutions, surprisingly enough, the same concepts still apply. Difficulties were foreseen in the extension of the theory to particles as small as a solvated ion [16] but it looks now that initially we underestimated the range of validity of our theoretical approach. The thermodiffusive behaviour of ionic solutions indeed is also found to follow the laws deduced from the radiation-pressure hypothesis. A very interesting case [24] implying an inversion in the sense of the thermodiffusive drift of ionic species is the one provided by aqueous solutions of NaCl and KCl: in coincidence with the physiological concentration range the K^+ and the Na^+ ions migrate in opposite senses within the temperature gradient, Na^+ drifting along with the flow of heat, from the warm to the cold solution and K^+ in the opposite sense. On one hand this behaviour can be understood on the basis of the radiation-pressure theory of thermal diffusion, on the other its striking analogy with the so called “sodium-potassium pump” opens unprecedented vistas in biology.

To conclude this introduction, it can be said the consideration of the flow of momentum associated with the flow of thermal energy has allowed to develop a satisfactory molecular theory of the ponderomotive effects produced by the flow of heat in liquids.

In particular, thermal diffusion of ions and molecules has been shown to produce drift motion directed either in the sense in which heat is transported, or in the opposite sense, depending on the relative values of the “momentum conductivities” of the dispersing and of the disperse phase.

These studies have also led to the discovery of a physical analogue of the fundamental and insufficiently

explained biological phenomenon commonly called the sodium-potassium pump.

3) Some hints on a possible role of thermal diffusion in biogenesis

It is generally accepted that the evolution of living systems on the Earth was preceded by a long period of chemical evolution. The simple compounds constituting the primitive, reducing atmosphere were subjected to ionizing radiation of many types. The radiations effected the breaking of simple molecules into charged parts, with subsequent recombination of these pieces to more complex compounds. In this way some sugars, many amino acids, some organic bases and other common components known to occur in organisms were synthesized. In the absence of living consumers these materials became always more concentrated in the primeval oceans into which they were constantly washed down by the rain.

Eventually a jelly-like phase containing most of the complex organic molecules, was segregated in the form of small droplets (the Oparin coacervates [25]) or as thin layers spread over rocks or sterile muds in shallow water basins (the sub-vital areas of J.D. Bernal [26]). In both cases it is easily conceived that this primeval jelly was often subjected to the action of temperature gradients. Any geothermal phenomenon heating the rocks supporting the layered jelly or simply the effect of sunlight absorbed by the rocks—and not by the overlying water—would generate such gradients. In the case of the Oparin coacervates the accidental inclusion of a grain of mineral dust, or volcanic ashes in the droplets would lead to absorption of heat from the incident solar radiation, thus creating a radial temperature gradient from the central light-absorbing particle into the surrounding transparent medium.

In these conditions thermal diffusion would necessarily operate, and—according to our findings—it would produce the following effects:

- i) Some materials were selectively enriched in the primeval jelly, while others were carried along with the flow of thermal energy and diluted in the huge mass of the surrounding water.
- ii) In the case of sodium and potassium—certainly present in the primeval oceans as dissolved chlorides—potassium was concentrated in the jelly and sodium pushed out of it, so that pre-biological evolution took place in a potassium-enriched, sodium-depleted habitat, right from the start.
- iii) Finally, the various organic compounds, once synthesized, were layered at different depths into the jelly, according to the differences in chemical nature and molecular mass, which conferred them different thermodiffusive properties.

It can be objected that all this is just wild speculation on an hypothetical course of long-past events, irreproducible at present.

One interesting aspect of this speculation, anyway, can be subjected to a sort of experimental verification "a posteriori" as we shall see.

It has been pointed out that the chemical composition of present-day organisms must be a function of the chemical conditions confronted by its early ancestors. The abundances of the elements in the living matter should reflect those of the earth's crust, or more specially those of oceanic waters. Crick and Orgel [27] put in evidence the great discrepancies existing between the average abundances of various atomic species in living organisms and those which would alternatively be expected on the grounds of the above reasoning. Along these lines of thought they went as far as to support the "directed panspermia" concept, in opposition to Earth-bound processes of chemical evolution, to explain the origin of life. Chappel et al. [28], Jukes [29] and Banin [30] have rebutted the arguments advanced by Crick and Orgel and discussed various doubtful points. In particular, they evidenced the great importance of the different solubilities of the various materials in determining the relative abundances of the same substances present in the oceans. In this way a general similarity between the observed relative concentrations of the elements in the oceans and in the four phyla of organisms is indeed found. Still, many discrepancies exist between the elemental abundances which would be expected and those actually found in living systems.

It is our opinion that a fractionation process based on the action of thermal diffusion on the primeval jelly could hypothetically explain such discrepancies in terms of thermodiffusive drifts leading to specific enrichment or depletion of the elements in the subvital areas. The few cases experimentally investigated by us so far have yielded results consistent with the hypothesis of the action of a thermal-diffusion driven mechanism of fractionation. In particular the behaviour of Na^+ and K^+ ions in aqueous solutions fully agrees with the fact that potassium is more abundant than sodium in the endocellular fluid of all the four major groups of existing organisms, notwithstanding the fact that in sea-water sodium, instead, is much more abundant than potassium.

4) Matter transport induced by heat flow across permeable partitions: The process of thermodialysis

At this point one is naturally led to enquire whether in present-day organisms some processes of matter transport driven by the flow of thermal energy still exist. Of course, heat production is ubiquitously present in living systems. Practically every metabolic activity is associated with liberation of energy and this energy will finally decay locally to thermal agitation; temperature gradients will be produced and fluxes of heat away from the energy source will ensue.

Anyway, very marked differences generally exist between the situations usually met in living organisms

and those in which thermal diffusion is observed. Transport by thermal diffusion takes place in the homogeneous liquid phase, while in living systems both heat transport and transport of matter occur across complex membranes whose very peculiar properties strongly influence these phenomena of transport.

Thermal diffusion can hardly be expected to play any role in the various body fluid compartments, with the possible exception of the sap of trees, whose roots are warmer than the external part of the trunk during winter and colder during summer. Small temperature gradients are thus produced, which, being established for a long time, may cause significant selective molecular transport of substances such as diffusible salts, nutrients or plant hormones. Thus, in plants thermal diffusion may play a role in the regulation of various seasonal physiological processes.

Apart from such very special cases, the flow of heat will cause significant effects of transport of ions and molecules in living systems only if a process akin to thermal diffusion is produced also when heat flows across permeable membranes rather than through a homogeneous liquid phase.

It is necessary, therefore, to find an answer to the following question: What transport of solvent and/or solute (if any) takes place across a permeable partition when this partition separates two liquid mixtures having different temperatures? The answer should ideally be given both on theoretical and experimental grounds and, at the experimental level, should be sought in artificial systems, in non-living systems of biological nature, and "in vivo".

a) Theoretical considerations

Our problem can be schematically represented as follows: Let's have two adjacent containers separated by a porous partition (Fig. 1); the same solution or the

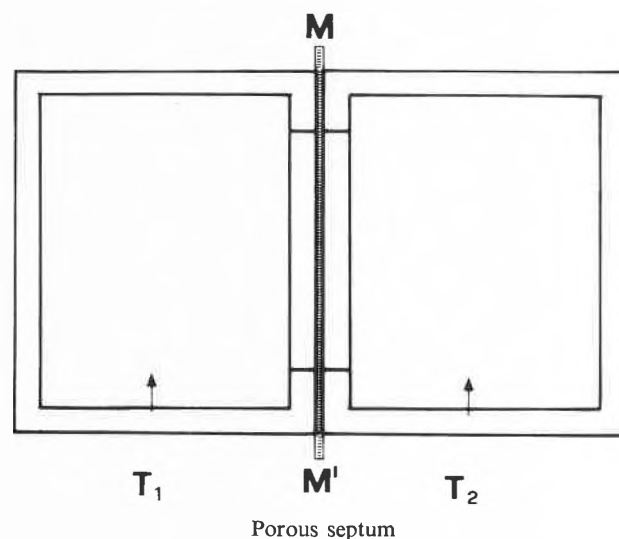


Fig. 1: Schematic representation of a porous septum MM' separating two liquid solutions which—by suitable means—are maintained at different temperatures T_1 and T_2 .

same pure liquid substance is put in both containers, then one side is heated and the other cooled. What effects will be observed?

The "classical" answer is the following: The electrochemical potential of each component, being temperature-dependent, will be different on the two sides of the partition; therefore, migration of the various components will eventually be observed. The fluxes of matter will take place "downhill" of the relative gradients of electrochemical potential. The partition by itself may interfere in various ways with the kinetics of this form of transport—preventing it altogether when the partition is impermeable. Anyway, the final steady-state distribution will be determined solely by the differences of electrochemical potential caused by the temperature difference. This is the tenet of the classical theoretical framework, within which the phenomenon of non-isothermal osmosis (thermoosmosis) has been studied until now.

A fundamentally different set of conclusions can be reached if the phenomenon is analyzed within the framework of the radiation-pressure theory of ponderomotive effects caused by a flux of thermal energy. Within this alternative approach, it can be easily shown, indeed, that a kind of thermal diffusion should take place within the liquid contained in the pores of the partition.

The presence of the partition, however, will alter the ordinary behaviour of thermal diffusion characteristic of liquids in bulk in various ways:

1) The value of the temperature gradient will be increased very much if the partition is very thin. The whole temperature difference, indeed, will be confined to the thickness of the partition—if vigorous stirring is provided. Correspondingly the effect of thermal dif-

fusion (which is proportional to the temperature gradient) will be enhanced.

2) The flux of thermal energy will be either concentrated in the liquid medium contained within the pores, or in the surrounding solid material of which the porous partition is made, according to the circumstances (Fig. 2): When the liquid is a better thermal conductor than the partition material, the flux of heat will be concentrated in the liquid (Fig. 2b). The effect of thermal diffusion will be enhanced by this fact. In the opposite case heat will flow in the solid material around the pores, and little or no heat transfer will take place within them (Fig. 2a). Correspondingly little or no thermal diffusion will be observed.

3) The well-known effect of epitaxis will alter the physical properties of the liquid contained within a narrow pore, and the corresponding variation of the value of the momentum conductivity of the dispersing phase will change its thermodiffusive properties. By the name "epitaxis" one indicates the modification of the degree of order and hence of density, thermal conductivity etc. induced in a liquid—through the action of the adhesion forces—on the layers of fluid laying in close proximity of a solid surface wetted by the liquid. While the first two factors discussed above modify only quantitatively the process of thermal diffusion, the effect of epitaxis modifies in a much subtler way the transport of energy and matter. The modifications brought about can be either quantitative or qualitative. Even inversions of the sense of matter transport can be produced, as we shall see in the following.

Thermal diffusion across a permeable partition is therefore expected to exhibit a much more complex behaviour than in the liquid in bulk. These phenomena of matter transport induced by the flow of heat should also evidence aspects not foreseen by the classical theory of thermoosmosis. For these reasons the new name of "thermodialysis" given by us to the process of thermal diffusion across porous partitions, appears justified.

A detailed, analytical theory of the process of thermodialysis has been developed by us [31]. It would be out of place to discuss here its formal aspects. We shall only briefly discuss the main predictions of the theory and describe the experimental supporting evidence which we have gathered so far [32].

Before doing so, we would like to dwell for a moment on one point: In current theories of thermoosmosis the effect of epitaxis is not considered. Even if it would, the conclusions arrived at should still be quite different from the ones reached in the theory of thermodialysis. The fundamental difference indeed resides in the fact that in the "classical" framework the variation of the physical properties of the liquid contained in the pores of the partition will influence only the kinetics of the phenomenon of transport: For instance, a variation of the viscosity of the epitaxed liquid relative to the liquid in bulk will facilitate or impede the drift mo-

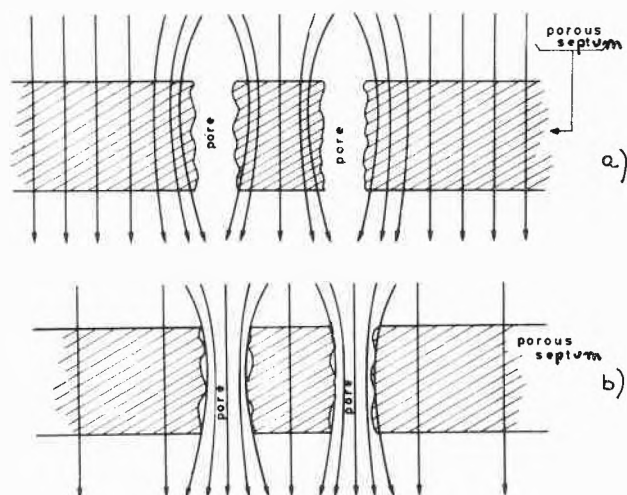


Fig. 2: Schematic representation of the flow of heat through a porous septum:

a) The material of which the septum is made is a better thermal conductor than the liquid contained in its pores.

b) The liquid permeating the pores is a better conductor of heat than the material of the septum.

tions and the fluxes of solvent and solute in the pores. The properties of the warm and the cold liquid on the two sides of the partition, however, will stay unaffected; therefore, the driving force—that is the difference of electrochemical potential—will remain the same, being independent from the change of properties of the intermediate portion of liquid. The final, steady-state distribution predicted by thermoosmosis consequently will be unaffected by epitaxis and only the time required to reach it will be modified.

We shall now see how much at variance with these conclusions are those reached by the radiation-pressure theory of thermodialysis and to what extent experimental results support the theoretical predictions.

b) Experimental verification of the theory of thermodialysis

The fundamental conclusion of the theory of thermodialysis is that the phenomenon is an active form of transport, capable of proceeding “uphill”, that is against gradients of electrochemical potential and of pressure. This owing to the fact that the flow of heat generates ponderomotive forces, whose rate of working can be used to increase the potential energy of the system.

We have found convincing experimental verifications of this fundamental theoretical prediction.

A very simple example is the following: A porous septum of glass fibre separates two containers such as those of Fig. 1, one being filled with an aqueous solution of methyl violet at a concentration 10 mg/l, and the other containing pure water. The septum is completely permeable to both solvent and solute, so that a gradual mixing would normally be observed.

If, however, the temperature of the water is lowered and the solution is heated, no diffusion of methyl violet is observed as long as the temperature difference is maintained. More striking is the fact that water is transported through the septum, from the warm into the cold container, against the osmotic pressure due to the concentration gradient and against the hydrostatic pressure produced by the increase of the level of water in the cold container.

Even more striking is the behaviour of an aqueous solution (40 mg/l) of fluorescein and (10 mg/l) of brilliant green, mixed together. This solution is put in both containers and a glass fibre porous septum (Millipore AP-20) is interposed between the containers. One container is heated and the other cooled. After a few hours the fluorescein becomes concentrated in the warm container and the brilliant green in the cold one, against very steep concentration gradients which are gradually formed.

Similar phenomena of active transport can be observed also with other solutions, ionic, molecular and macromolecular, and quite different septa and membranes, as long as these are permeable to both the dispersing and the disperse phase. In the case of an ionic solution

also the simultaneous creation of electric potential differences is observed.

Another clear-cut prediction of our theory is that the rate of transport and the magnitude of the final, steady-state separations produced, should be proportional—everything else being the same—to the temperature gradient across the partition rather than to the temperature difference between the two adjacent solutions. Unambiguous evidence proving our hypothesis has been obtained employing similar septa of different thickness [32]. We have even found that other researchers [33] had already obtained somewhat similar results, but the circumstance had passed unnoticed, even by themselves, probably owing to the lack of a theory stating the importance of temperature gradients in membrane transport. In the radiation-pressure theory, of course, the ponderomotive forces, being proportional to the density of flux of momentum, turn out to be also proportional to the temperature gradient which is the “generalized force” producing the heat flow and the consequent ponderomotive effects.

Another distinctive feature of the proposed theory stems from the supposed role of epitaxis in thermodialysis. We have been able to demonstrate various experimental consequences of epitaxis in non-isothermal membrane transport [32]. We shall mention here just one simple but direct verification of the influence of epitaxis: Polyvinylpyrrolidone K-25 of 24,000 a.m.u., when dissolved in n-butanol is found to thermodiffuse from cold to warm [22, 23] in the bulk liquid. The momentum conductivity of n-butanol

is $0.1210 \frac{\text{erg s}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}}$ at room temperature, and that of the polyvinylpyrrolidone particles is found to be 0.1370 in the same units [22]. When thermodialysis of Poly K-25 in n-butanol is studied employing “Nuclepore” membranes of various pore sizes, the following results are obtained: With pore sizes of 80,000 Å the polymer is transported from the cold into the warm solution at a very fast rate. The phenomenon is precisely what is expected on the basis of the results of thermal diffusion. When the pore size decreases, however, the effect of epitaxis starts to modify a progressively greater part, and finally all of the liquid contained in the pores. The average momentum conductivity of the partially epitaxed butanol in the pores increases, until it eventually becomes greater than that of the polyvinylpyrrolidone particles. Correspondingly the absolute value of the separations obtained first decreases, until there is an inversion in the sense of transport of the macromolecular component in coincidence with the point at which the momentum conductivity of the liquid becomes equal to that characteristic of the polymer particles. Then, decreasing the pore radius still further to values of 3,000 Å and 1000 Å and 150 Å respectively, the polyvinylpyrrolidone K-25 particles drift from the warm into the cold solution, at a rate which increases with decreasing pore radius.

In our opinion, experiments such as these, provide direct and unambiguous evidence in support of the role attributed by us to epitaxis in the phenomenon of thermodialysis.

**5) Membrane transport of ions and molecules induced by the flow of heat in living organisms:
A plausible hypothesis?**

Thermodialysis is an active process of transport; it is also sufficiently versatile to account, in principle, for the many aspects of transport of matter through permeable membranes and porous partitions.

Nature therefore might have harnessed the flow of heat emerging from the cells—last decay product of every metabolic activity—to transport ions and molecules through the cellular membrane. A principle of continuity would have guided it to proceed from thermal diffusion to thermodialysis, as soon as the primordial sub-vital lumps of jelly became compartmentalized and developed a limiting membrane.

To achieve this qualitative leap forward the evolutive pressure must have acted mainly in the direction of the development of a suitable architecture of the “pores” of pre-biological membranes. These channels, indeed, needed to be the right dimensions and had to be endowed with the appropriate thermal conductivities of the channel itself (high) and of the membrane material (low). Finally the walls had to develop a molecular architecture and chemical composition such as to be capable of inducing in the aqueous phase contained inside their cavities the right amount of ordering, through the effect of epitaxis. Also, a strategical distribution of localized heat sources (constituted by sites of exoergonic chemical reactions) adjacent to the pores would have been a primary goal for the build-up of an efficient and flexible system of transport.

Nature doubtlessly has the ingenuity needed for this task, and has also had at its disposition a sufficiently long stretch of time to develop the necessary tricks. Of course, the big question is: Did the evolution of biological membrane transport system actually follow this path? Let us try and see whether this hypothesis is plausible enough to justify investigations directed to the aim of checking it.

It is unfortunately impossible to study at present the conditions met by eobionts during their evolution; an alternative question which can and must be answered anyway is the following: Are the densities of the fluxes of heat generally met at present in living organisms sufficient to produce appreciable effects of transport? Obviously if this would not be the case the hypothesis would lose much of its interest.

Taking the data of calorimetric measurements made on the various kinds of organisms, and knowing the number and dimensions of the cells employed in the experiments, one can easily calculate the value of the density of the heat flow leaving the cell surface. In this

way it is easy to conclude that in the case of actively metabolizing cells the density of the flux of thermal energy through the cellular outer membrane is comparable, and in many cases higher, than those which we usually have in our apparatuses for the study of thermodialysis. Therefore, transport effects of similar or greater magnitude than the ones observed *in vitro* by us, can be produced *in vivo*.

Of course, the above calculation gives only a minimal estimate of the density of the heat current. If indeed the cell membrane is made of a material which is a poor thermal conductor (the lipid bi-layer for instance) and if in this membrane—here and there—exist “channels” filled with an aqueous medium having the relatively high thermal conductivity of water, then the flux of thermal energy will be channelled within the pores. Local densities of heat flux many times higher than the ones obtained in the case of a uniform distribution over the whole surface of the cell will therefore be encountered in the pores.

The next problem, however, arises directly from the kind of answer which we have just given to the preceding question. Does indeed the living membrane have “pores”? This is a crucial point, because if there are no pores the molecules and ions to be transported should each dig a “hole” for itself in the membrane, a process this one, which would require a greater force than the radiation-pressure may reasonably provide.

Even if many researchers claim that the plasma membrane indeed has holes and that channels have been observed in it, there is no general agreement on this point, and furthermore, two very serious objections to the existence of pores can be raised. In the first place, holes larger than $8 \div 10$ Angstroms should be seen by high-resolution electron microscopy, and in the second place, they would be incompatible with the survival of the cell. Its vital sap, indeed, would leak out through such pores, and osmotic pressure gradients would provoke bursting or intollerable shrinkage of the cell. The second objection can be answered at once: in the presence of a flow of heat a “hole” is no longer an open gate through which any particle can enter or leave, as long as it is smaller than the gate itself. Our experiments with porous septa have definitely proved that a hole in the presence of a flux of thermal energy is a highly selective and directional passage through which only some materials can enter while others can only come out. If it is further supposed that the pores can close whenever metabolic activity is halted, the integrity of the cell, also in absence of metabolism, would be quite well compatible with the existence of even relatively large pores.

The closure of the pores in coincidence with the halting of the metabolic activity might also quite well explain why such channels are not seen by electron microscopy. Anyway, some more serious objections can be raised on very different grounds. It has been proved beyond doubt that enzymatic activity is closely connected with

various kinds of membrane transport *in vivo*. Carrier enzymes, "permeases", have been identified, and genetic defects leading to malfunction or absence of specific forms of transport are currently studied [34, 35, 36, 37, 38]. Moreover, it is well known that cellular membrane transport can be altered or stopped by introducing traces of substances which inhibit enzymatic activity or induce conformational transformations in proteins. All this evidence apparently shows that biological evolution early chose to rely on the sophisticated—and highly selective—systems of enzymatic transport, rather than on comparatively less specific physical phenomena. Thermodialysis could therefore have been adopted by emerging life as a primeval tool soon to be superseded by specific sequences of chemical reactions. The main trend of biological evolution, based on the development of the versatile architecture of proteins with their almost unbelievable ability to adapt to every task, would accordingly have prevailed also in the development of biological transport systems. At present transport based on physical phenomena powered by the flow of thermal energy, at most would still survive in very peculiar cases as "fossil" processes, and only by an accurate search or by sheer chance one might discover some of these cases.

But is this really so? Or the two apparently mutually exclusive classes of phenomena in truth do not compel to make an either-or choice?

Let us consider the current model of the structure of the plasma membrane [39]. In this model the liquid bi-layer contains, embedded into it, proteins, some of them stretching across the whole thickness of the membrane.

There is a rather general consensus on the close association of the enzymes involved in the transport with the membrane.

The simplest hypothesis consistent with this opinion and with the current membrane model, would be that the integral proteins extending through the entire thickness of the membrane are themselves the transport enzymes.

The effect of thermodialysis together with this last observation allows an unified hypothetical working model of the unit membrane to be formulated. In Fig. 3 we have schematically represented this model; as one can see this is an almost perfect copy of the picture of the liquid mosaic membrane of Singer and Nicholson [39]. Only we have represented the conformation of some of the integral proteins in such a way as to constitute a kind of "pore". Namely, the tertiary conformation of these proteins should be such that a funnel-like cavity across the membrane thickness results. The enzymatic active site should be located at one end of the pore—in the figure we have drawn a section through one such enzyme and the active site is schematically represented at the inner end of the channel. The active site could quite well be the "gate" which opens or closes according to circumstances.

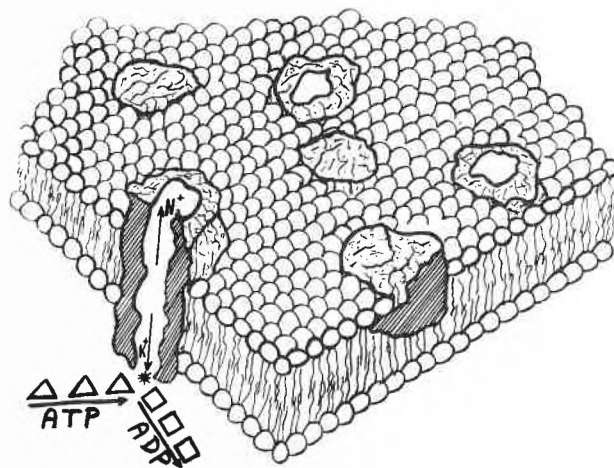


Fig. 3: Schematic representation of our proposed membrane model. The original liquid mosaic model of Singer and Nicholson [39] is slightly modified. Some of the integral proteins are drawn here as funnel-shaped architectures with an enzymatic site at one end of the channel. In the figure the enzymatic site is marked by an asterisk and is supposed to be located on the "inner" surface of the membrane.

Anyway, this gating capacity would not be the most important function of the enzymatic activity. Far more meaningful for cellular transport would be the energy liberated in the course of the reaction with the substrate. In the figure the "modus operandi" of an ATPase, according to our model, is schematically represented. The energy released in the reaction would in part be converted "in loco" into molecular motion, i. e. it would quickly decay into heat. The heat generated by these events would be channelled into the pores filled with an aqueous medium of relatively high thermal conductivity. The intense, local, pulsed heat source would therefore sum its discrete, quantified contribution to the continuous flow of heat produced by the metabolic activity of the whole cell. Our results with thermal diffusion and thermodialysis in artificial membranes do prove that in such conditions the Na^+ ions present in the pore would be pushed out of the cell (or mitochondrion) and that K^+ ions would be pulled in. The effects would probably exhibit a rather precise stoichiometry, owing to the well defined volume of the pore and to the quantified energy of the heat pulse. The repetition rate of the process would be the one characteristic of the enzyme. This circumstance leads to interesting and multifarious regulatory possibilities of the level of Na-K pumping.

It is easy to conceive variations of this scheme by which practically every kind of ion or molecule can be carried in or out of cells, mitochondria or tissues.

One last observation: Considerations of thermodynamic stability show that in such a conformation as that of the figure, the lipophilic groups of the protein will be preferentially in contact with the surrounding lipid bi-layer, while the inside of the channels should contain most of the hydrophilic groups. Therefore, the channels themselves would exhibit hydrophilic pro-

perties. It is quite conceivable that hydrophobic channels can eventually be formed by proteins containing a very great percentage of hydrophobic groups. More complicate structures in which "pores" are defined by clusters of proteins are also conceivable.

It would be out of place to develop further this model here. In our opinion the interesting part of the model resides in its simplicity and in its versatility. Minor changes, implying only a few mutations in the genome, can deeply modify the transport properties of such a kind of pore, and will enable thereby a ready adaptation to the most varied needs and environments. The possibility to reconcile within this model all the existing knowledge on the biochemistry of biological transport with our recent findings on molecular processes of transport mediated by the flow of heat, seems to make a further study of the model and a search for supporting evidence in vivo well worth trying.

References

- 1 J.L. Fabelinskii: Soviet Phys. – Usp. Fiz. Nauk. 77 (1962) 649 (English translation: 5 [1963] 667).
- 2 G.B. Benedek, J.B. Lastovka, K. Fritsch and T. Greytak: J. Opt. Soc. Am. 54 (1964) 1284.
- 3 R.Y. Chiao and B.P. Stoicheff: J. Opt. Soc. Am. 54 (1964) 1286.
- 4 D.J. Mash, V.S. Starunov and J.L. Fabelinskii: Zh. Exprim. i. Teor. Fiz. 47 (1964) 783 (English translation: Soviet Phys. – JETP 20 [1965] 523).
- 5 W.J. Cowley: Contemp. Phys. 4 (1962) 15.
- 6 S.E. A. Hakim and W.J. Cowley: Nature 208 (1965) 1082.
- 7 P. Debye: Ann. Phys. (Paris) XXXIX, 4 (1912) 798.
- 8 L. Brillouin: J. Phys. (Paris) VII, 8 (1936) 153.
- 9 L. Brillouin: Ann. Phys. (Paris) 17 (1922) 88.
- 10 L. Rayleigh: Phil. Mag. 3 (1902) 338.
- 11 L. Rayleigh: Phil. Mag. 10 (1905) 364.
- 12 L. Brillouin: J. Phys. Radium 6 (1925) 337.
- 13 L. Brillouin: Ann. Phys. (Paris) X, 4 (1926) 528.
- 14 L. Brillouin: Rev. Acous. 5 (1936) 99.
- 15 L. Brillouin: J. Phys. Radium 17 (1956) 379.
- 16 F.S. Gaeta: Phys. Rev. 182 (1969) 289.
- 17 F.S. Gaeta and A. Di Chiara: J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. 13 (1975) 163.
- 18 G. Brescia, E. Grossetti and F.S. Gaeta: Il Nuovo Cimento, Serie XI, 83 (1972) 329.
- 19 F.S. Gaeta and N.M. Cursio: J. Poly. Sci., A-1, 7 (1969) 1697.
- 20 F.S. Gaeta, A. Di Chiara and G. Perna: Il Nuovo Cimento, Serie X, 66 B (1970) 260.
- 21 F.S. Gaeta: J. Poly. Sci.: Symp. No 42, Part 3 (1973) 1157.
- 22 F.S. Gaeta, G. Scala, G. Brescia and A. Di Chiara: J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. 13 (1975) 177.
- 23 F.S. Gaeta, G. Perna and G. Scala: J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. 13 (1975) 203.
- 24 F.S. Gaeta, D.G. Mita, G. Perna and G. Scala: Il Nuovo Cimento, Serie XI, 30 B (1975) 153.
- 25 A.I. Oparin: "The Origin of Life" – Dover Publications, Inc., New York 1953.
- 26 J.D. Bernal: "The Origin of Life" – Weidenfeld and Nicolson, Inc., London 1967.
- 27 F.H.C. Crick and L.E. Orgel: Icarus 19 (1973) 341.
- 28 W.R. Chappel, R.R. Meglen and D.D. Runnels: Icarus 21 (1974) 513.
- 29 T.H. Jukes: Icarus 21 (1974) 516.
- 30 A. Banin and J. Navrot: Science 189 (1975) 550.
- 31 F.S. Gaeta and D.G. Mita: "Radiation pressure theory of thermal diffusion across permeable partitions: The process of thermodialysis" – submitted for publication.
- 32 D.G. Mita, F.S. Gaeta and A. D'Acunto: "Experimental investigation of the phenomenon of thermodialysis" – submitted for publication.
- 33 R. Haase and C. Steinert: Z. Phys. Chem. (N.F.) 21 (1959) 270.
- 34 A.B. Pardee: Science 162 (1968) 632.
- 35 E.C.C. Lin: A. Rev. Genetics 4 (1970) 225.
- 36 D.L. Oxender: A. Rev. Bioch. 41 (1972) 777.
- 37 J. Guardiola, M. De Felice, T. Klotowky and M. Iaccarino: J. Bact. 117 (1974) 382.
- 38 J. Guardiola, M. De Felice, T. Klotowky and M. Iaccarino: J. Bact. 117 (1974) 393.
- 39 S.J. Singer and G.L. Nicolson: Science 175 (1972) 720.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Homogene Keimbildung und Keimwachstum von γ -MnO₂

R. Giovanoli **, W. Feitknecht † und P. Georges

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern

Summary

Fast oxidation of Mn²⁺ in an acid solution by S₂O₈²⁻ leads to spheres of agglomerated, very small crystallites of γ -MnO₂. When the supersaturation in manganese begins to drop, needles grow out of the initial spheres and the familiar hedgehog-like particles form. Crystallite growth can be further enhanced by heating the γ -MnO₂ in suspension with 2N HNO₃ under reflux. Extended recrystallization, however, leads to nucleation of β -MnO₂ and the sample eventually transforms entirely into this phase.

* Eingegangen am 1. April 1976

** PD Dr. R. Giovanoli, Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

1. Einleitung

Vor 37 Jahren beschrieb Glemser [1] die Darstellung einer von β -MnO₂ verschiedenen, neuen MnO₂-Modifikation durch Oxydation einer heissen, sauren Mn²⁺-Lösung mit festem (NH₄)₂S₂O₈. Glemser ordnete der neuen Kristallart die Bezeichnung γ -MnO₂ zu. Später erwies sich dieses als eine ausserordentlich weit variierebare Kristallart, die auch als Mineral in Nsuta (Ghana) und anderswo gefunden wurde und technologisch durch Elektrolyse hergestellt werden kann [2]. – Über das

Keimbildungsstadium und die frühen Stadien der γ - MnO_2 -Entstehung bei der Präparation nach Glemser scheint noch nichts bekannt zu sein. Wir berichten daher über Versuche zur Charakterisierung der frühesten, fassbaren kristallinen Teilchen dieses γ - MnO_2 .

2. Experimentelles

Als Standard-Präparation diente folgendes Verfahren: 100 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in 4 l H_2O gelöst und mit 0,2 l 2 N HNO_3 angesäuert, wurden nach Erhitzen auf 85°C mit insgesamt 225 g festem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in kleinen Portionen versetzt. Das Produkt wurde nach beendeter Reaktion abgenutscht oder abzentrifugiert und mindestens 7 mal mit H_2O ausgewaschen. Die Trocknung erfolgte bei 60°C.

Zum Erfassen der Frühstadien haben wir bei 85, 60 und 55°C gefällt und die Reaktion sofort nach der etwa 10 Minuten dauernden Zugabe des Peroxodisulfats durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in Eiswasser abgestoppt.

Zur Beförderung des Kristallwachstums wurde dagegen das wie oben erhaltene γ - MnO_2 in 1 l 2 N HNO_3 4 Stunden lang am Rückfluss gekocht.

Röntgendiagramme nahmen wir mit der Guinier-de Wolff-Kamera I mittels 3stündiger Belichtung (FeK_α -Strahlung) auf. Für die Beobachtung im Elektronenmikroskop (Siemens Elmiskop I und Hitachi HU-12A) erfolgte die Präparation entweder direkt aus einer wässrigen Suspension auf Kohlefolie, oder es wurde ein chrombeschatteter Kohlehüllabdruck hergestellt.

3. Ergebnisse

Die ersten fassbaren Partikel erwiesen sich als kugelige Aggregationen, bestehend aus ungeformten, sehr kleinen Kristalliten (Abb. 1a). Aus diesen Kugeln wachsen im Verlaufe der Fällungsreaktion dünne, lange Nadeln heraus, sodass das Endprodukt aus Nadeldrusen besteht (Abb. 1b und 1c). In diesem Stadium beträgt die spezifische Oberfläche (BET) 100–190 m^2/g .

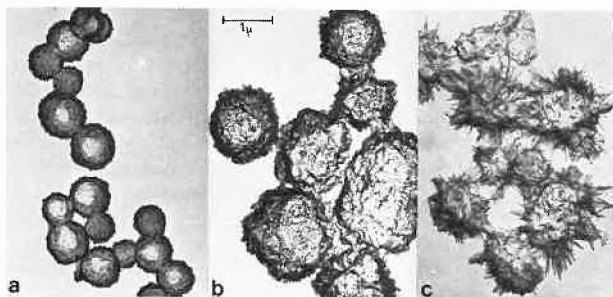


Abb. 1: Kohlehüllabdrücke von drei Stadien des Keimwachstums von γ - MnO_2

a) Bei 55°C, b) bei 60°C, c) bei 85°C ausgefällt.

a und b nach 10 Minuten isoliert; c = Endprodukt

Die Pulver-Röntgendiagramme (Abb. 2) belegen, dass schon die ersten fassbaren Produkte kristallin sind. Sie weisen die intensivsten Reflexe des Diasportyps auf; doch ist das Gitter anfänglich aufgeweitet. Demnach enthält das Produkt noch Mn^{3+} -Ionen an Stelle von Mn^{4+} -Ionen sowie OH^- an Stelle von O^{2-} zum Ladungsausgleich. Nach beendeter Reaktion treten ein paar weitere Reflexe auf, sodass schliesslich das bekannte γ - MnO_2 -Diagramm vorliegt.

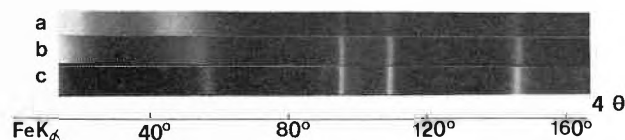


Abb. 2: Guinier-Röntgendiagramme verschiedener Wachstumsstadien von γ - MnO_2 :

a) entspricht Abb. 1a (55°C, nach 10 Min.)

b) 85°C, nach 10 Minuten isoliert

c) 85°C, Endprodukt

Die Behandlung in Säure am Rückfluss führt zu einer Ausbildung der Nadeln in Richtung einer Gleichgewichtsform; es entstehen flache, lange Prismen. Die Drusenform bleibt erhalten (Abb. 3).

Auf dem Röntgendiagramm treten vereinzelte weitere Reflexe des Diasportyps auf; aber auch nach sehr langem Kochen am Rückfluss können keine vollkristallinen γ - MnO_2 -Präparate erhalten werden. Die spezifische Oberfläche beträgt noch etwa 35 m^2/g .

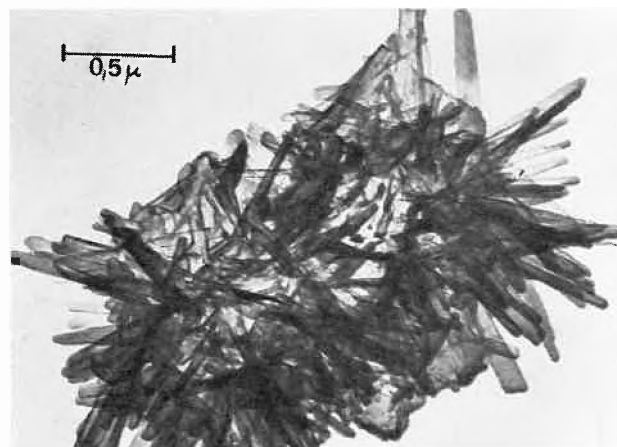


Abb. 3: γ - MnO_2 nach Kochen am Rückfluss (4 Stunden, 2 N HNO_3). Aufnahme: Diss. R. Maurer

Vielmehr tritt früher oder später Keimbildung des β - MnO_2 auf, und schliesslich wandelt sich – wenn auch langsam – alles γ - MnO_2 via Lösung in diese thermodynamisch unter den vorliegenden Bedingungen stabile Phase um.

4. Diskussion

Anscheinend verhindert die anfänglich hohe Übersättigung an Mangan die Ausbildung der sonst üblichen γ - MnO_2 -Nadeln. Schon verhältnismässig bald ist indessen die Manganübersättigung hinreichend abgesunken, um die Gleichgewichtsform zu begünstigen. Vollends bevorzugt wird die Gleichgewichtsform in der Säure am Rückfluss, d.h. bei sehr tiefem pH und geringer Mangankonzentration.

Diese Erscheinungen spiegeln die Verhältnisse wieder, die bei der elektrolytischen Abscheidung des technischen MnO_2 auftreten. Auch hier kann durch geeignete Wahl der Bedingungen für die Zudiffusion des Mangans die Ausbildung lockerer, ungeformter und keine

Vorzugsorientierung aufweisender Produkte, oder aber von gut orientiertem, wenn auch noch immer sehr feinteiligem, kompaktem MnO_2 erzielt werden.

Verdankungen

Dieser Arbeit liegt die Lizentiatsarbeit von Herrn P. Georges zugrunde. Die Autoren sind Herrn Dr. P. Rüetschi (Leclanché S. A.) für wertvolle Anregungen und Diskussionen verbunden. Fräulein Ch. Coullery sei für die Präparationen gedankt, Fräulein E. Ettinger für elektronenmikroskopische und andere Arbeiten, und dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 O. Glemser: Ber. deutsche Chem. Ges. 72 (1939) 1879.
- 2 P. Rüetschi, R. Giovanoli und P. Bürki: in: Symposium on Manganese Dioxide, The Electrochemical Society, Cleveland Section, Cleveland, Ohio 1975.

Vortragsreferate

Korrigenda

A. Daniel: Zum Mechanismus der Entwicklung Photographischer Silberhalogenidkristalle, *Chimia* 30 (1976) 209 (Heft 3/76).

Für Abb. 2 ist folgendes Bild richtig:

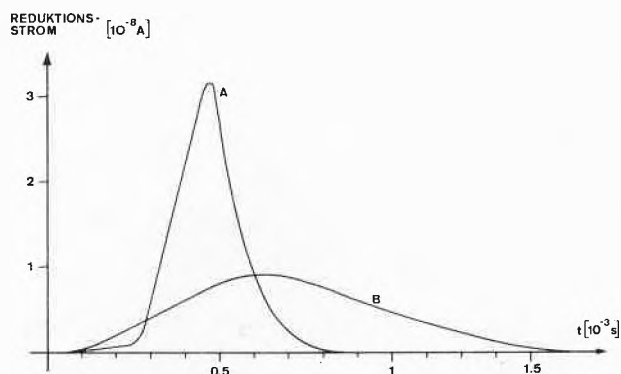


Abb. 2: Reduktionskurve eines belichteten (A) und eines unbelichteten Silberhalogenidkristalls

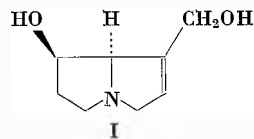
Basler Chemische Gesellschaft

January 15, 1976

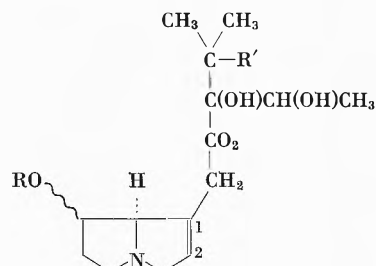
Dr. D. H. C. Crout, University of Exeter, Department of Chemistry, Stocker Road, Exeter EX4 4QD, England

The Pyrrolizidine Alkaloids, their Physiological Activity and Biosynthesis in Higher Plants

The pyrrolizidine alkaloids have structures based on 1-hydroxy-methylpyrrolizidine; the most commonly encountered base ("necine") is retronecine (I). [1, 2] The necines only occasionally

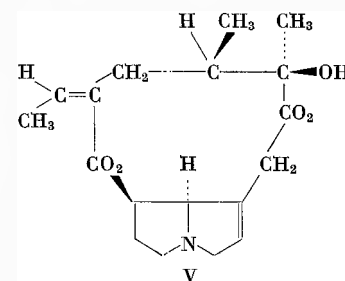
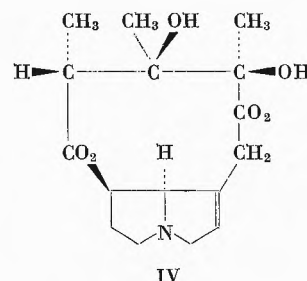


occur in free form, more often they are found in ester combination. Three basic structural types are encountered: open chain monoesters and diesters such as lycopsamine (II) and heliosupine (III), characteristic of genera of the family Boraginaceae (*Echium*, *Heliotropium*, *Cynoglossum*, *Amsinckia*), diesters of substituted glutaric acids in which an eleven-membered ring system is present as in monocrotaline (IV) characteristic of the genus *Crotalaria* (Leguminosae) and diesters of substituted adipic acids in which a twelve-membered ring system is present, as in senecionine (V) an alkaloid typical of those found in genera of the family Compositae (*Senecio*, *Kleinia*, *Ligularia*, *Cacalia*). Almost all of the esterifying acids ("necic acids") are unique to this series.



II $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\text{C} \rightarrow \beta \text{OH}$

III $\text{R}=(\text{Z})-\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$, $\text{R}'=\text{OH}$, $\text{C} \rightarrow \alpha \text{OR}$

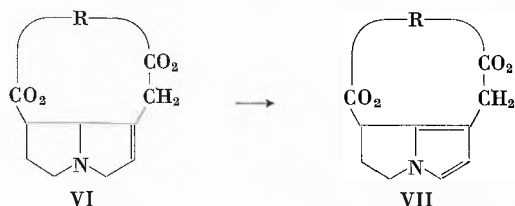


Many of the pyrrolizidine alkaloids (the known examples of which now number more than one hundred and forty) are toxic, with a specific action on the liver. [3] There are considerable annual losses of livestock in many countries of the world brought about by the consumption by animals of plants which contain pyrrolizidine alkaloids. The alkaloids are also suspected of being involved in the etiology of human liver disease in many tropical countries, particularly in Africa, where species of the genera *Senecio* and *Crotalaria*, for example, are commonly used in folk medicine and in the preparation of bush teas and other comestibles.

In addition to their acute toxicity, pyrrolizidine alkaloids can produce symptoms of chronic toxicity in experimental animals exposed to sublethal doses of alkaloid. The most striking symptom of chronic pyrrolizidine poisoning is the development of giant cells (megakaryocytes) which are evidently produced in response to the powerful antimitotic action of the alkaloids [3]. Another striking feature of chronic poisoning is the appearance of malignant tumours in a significant proportion of experimentally poisoned animals. The pyrrolizidine alkaloids must therefore be placed in the small class of naturally-occurring carcinogens. [4]

The structural features necessary for toxicity are Δ -1,2 unsaturation (as in II) and the presence of an esterifying acid at the C-9 position. Toxicity is also enhanced if the esterifying acid is highly branched at the α -carbon and if the C-7 hydroxyl group also is esterified. [3] The C-9 allylic ester function clearly confers on the alkaloids an alkylating ability. This functionality thus provides a possible mechanism for the interaction with DNA

which appears to be the mechanism through which the antimutagenic action is expressed. [5] The alkaloids themselves are not the proximate toxins. It has been shown that in the liver the alkaloids undergo dehydrogenation to pyrrolic metabolites ([VI] → [VII]) which are far more potent alkylating agents than the parent alkaloids and which produce the cell necrosis characteristic of acute poisoning. [3]



The biosynthesis of the necine bases has been shown to proceed from ornithine via putrescine [6] following an original suggestion of Robinson's. [7] However, the details of this pathway remain to be elucidated.

The necic acids, the great variety of which is largely responsible for generating the various structural classes of pyrrolizidine alkaloid, are largely C_{10} acids which can be dissected formally into isoprene units suggestive of a terpenoid origin. However, the oxygenation patterns and modes of coupling of the C_5 units are highly untypical of monoterpenoids. Extensive incorporation experiments with ^{14}C - and 3H -labelled precursors have shown that the necic acids are not formed by the acetate-mevalonate pathway of terpenoid biosynthesis. [8] It has been found instead that they are formed from branched-chain amino acids such as isoleucine (and its biological precursor threonine), valine and leucine. [9] Through incorporation experiments it has been found, for example, that senecic acid (VIII), the necic acid of senecionine (V), is derived from two molecules of isoleucine with loss of the carboxyl carbon, as shown in Fig. 1. [9b] It has also been shown that of the four stereoisomers of isoleucine, only L-isoleucine is an efficient precursor of senecic acid (VIII). [10] Other necic acids derived from branched-chain amino acids in an analogous manner. Angelic acid and echimidinic acid, the necic acids of heliosupine (III), for example, are derived from isoleucine and valine respectively. [9a, b]

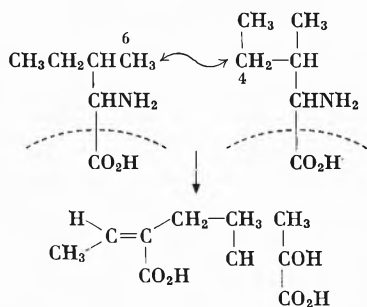
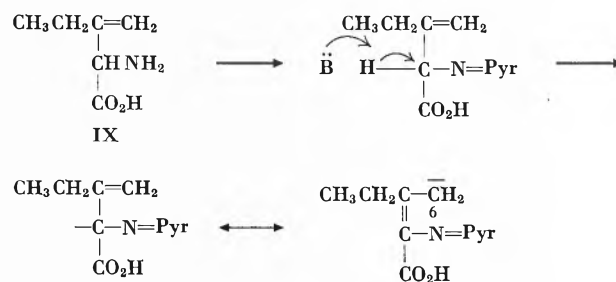


Fig. 1

VIII

The formation of senecic acid (VIII) from isoleucine raises considerable problems in determining the mechanism by which a carbon-carbon bond is formed between C-4 of one unit and C-6 of another (Fig. 1), positions which lack formal activation. Extensive incorporation experiments with five-carbon precursors such as angelate, 2-methylbutanoate, 2-methyl-3-oxobutanoate and 2-hydroxy-2-methyl-3-oxobutanoate have given negative results. [11] Consideration of possible mechanisms by which nucleophilic character might be generated at C-6 in isoleucine led to the suggestion that the active intermediate might be β -methylene-norvaline (IX) which could be generated from isoleucine by dehydrogenation (Fig. 2). Removal of the α -proton, perhaps with pyridoxal catalysis, would give a mesomeric ion with nucleophilic character at C-6; this could act as a nucleo-



Pyr = pyridoxal phosphate

Fig. 2

philic precursor of the left-hand C_5 unit of senecic acid (VIII) (Fig. 2), the electrophilic acceptor of the attack being an as yet undetermined metabolite of isoleucine. Incorporation experiments with 3H - β -methylenenorvaline (IX) have shown that it is indeed an efficient and completely specific precursor of senecic acid (VIII). [12] It is therefore concluded that, at least initially, the introduction of functionality into isoleucine during conversion into senecic and related acids takes place at the C_6 level, rather than at the C_5 level as previously supposed. It is concluded that the "pseudoterpenoid" necic acids arise by a novel pathway of metabolism of the branched-chain amino acids rather than by the classical acetate-mevalonate pathway of terpenoid biosynthesis. Summarized by the author

References

1. L. B. Bull, C. C. J. Culvenor and A. T. Dick: "The Pyrrolizidine Alkaloids", North-Holland, Amsterdam 1968.
2. A. Klásek and O. Weinbergová: "Recent Developments in the Chemistry of Natural Carbon Compounds", R. Bogner, V. Bruckner and Cs. Szántay, eds., Akadémiai Kiadó, Budapest 1975, Vol. VI, p. 37 et seq.
3. A. R. Mattocks: "Phytochemical Ecology", J. B. Harborne, ed., Academic Press, London and New York 1972, p. 179 et seq.
- 4a. R. Schoental: Cancer Res. 35 (1975) 2020; Biochem. Soc. Trans. 3 (1975) 292;
- b. P. M. Newberne and A. E. Rogers: Plant Foods for Man 1 (1973) 23;
- c. J. R. Allan, I. C. Hsu and L. A. Carstens: Cancer Res. 35 (1975) 997.
5. C. C. Curtain: Chem.-Biol. Interactions 10 (1975) 133.
- 6a. E. Nowacki and R. U. Byerrum: Life Sciences 5 (1962) 157;
- b. C. A. Hughes, C. A. Letcher and F. L. Warren: J. Chem. Soc. (1964) 4974;
- c. W. Bottomley and T. A. Geissman: Phytochemistry 3 (1964) 357;
- d. N. M. Bale and D. H. G. Crout: Phytochemistry 14 (1975) 2617.
7. R. Robinson: "The Structural Relations of Natural Products", Clarendon Press, Oxford 1955.
8. D. H. G. Crout, M. H. Benn, H. Imaseki and T. A. Geissman: Phytochemistry 5 (1966) 1.
- 9a. D. H. G. Crout: J. Chem. Soc. (C) (1966) 1968;
- b. D. H. G. Crout: J. Chem. Soc. (C) (1967) 1233;
- c. D. H. G. Crout, N. M. Davies, E. Smith and D. Whitehouse: J. C. S. Perkin Transactions I (1972) 671;
- d. D. J. Robins, N. M. Bale and D. H. G. Crout: J. C. S. Perkin Transactions I (1974) 2082.
10. N. M. Davies and D. H. G. Crout: J. C. S. Perkin Transactions I (1974) 2079.
11. N. M. Bale, E. H. Smith and D. H. G. Crout: unpublished.
12. R. C. Cahill and D. H. G. Crout: unpublished.

Chemische Gesellschaft Fribourg

27. Januar 1976

Prof. Dr. K. Wüthrich, Institut für Molekularbiologie und Biophysik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Studien der dreidimensionalen Struktur von Peptiden und Proteinen in Lösung

Im Laufe der letzten 15 Jahre wurden die dreidimensionalen Strukturen einer grösseren Zahl von globulären Proteinen durch röntgenographische Untersuchungen ermittelt. Obschon diese Studien an Protein-Einkristallen eine detaillierte Beschreibung der gesamten Molekülkonformation ergeben, bleiben doch einige wesentliche Fragestellungen unbeantwortet. Primär bleibt die Frage offen, ob die in Kristallen beobachtete Struktur auch in wässrigen Lösungen des Proteins erhalten bleibt. Weiter können sich Vergleiche von Kristall- und Lösungsstrukturen nur auf die mittleren Atomlagen in den Molekülkonformationen beziehen, da die Röntgendaten keine Informationen über die Dynamik der Proteinmoleküle in Lösung enthalten. Weiter sei darauf hingewiesen, dass hochaufgelöste röntgenographische Studien nur unter der Voraussetzung möglich sei, dass geeignete Einkristalle gezüchtet werden können. Die Entwicklung von Methoden, mit denen die Studien an Kristallen durch Strukturermittlung in Lösung ergänzt werden können und die auch bei nicht kristallisierbaren Proteinen Daten über die Lösungskonformation liefern, ist deshalb von grossem Interesse. Nach wesentlichen Fortschritten im Gerätebau und der digitalen Datenverarbeitung hat die magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR) in den letzten Jahren eine wichtige Stellung unter den für Konformationsstudien in Lösung im Vordergrund stehenden Methoden erhalten.

Hochaufgelöste NMR-Spektren von Peptiden und Proteinen enthalten sowohl Informationen über die mittleren Atomlagen in den Lösungskonformationen als auch über die Dynamik der Proteinmoleküle [1]. Typische Elemente der räumlichen Strukturen von Polypeptidketten können direkt im NMR-Spektrum manifestiert sein, z.B. Wasserstoffbrücken, Salzbrücken und gewisse Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Aminosäureseitenketten im Innern des Proteins [1]. In günstigen Fällen können über spezifische Regionen von Proteinstrukturen, z.B. die aktiven Zentren in Enzymen, Informationen erhalten werden, die vergleichbar sind mit den Ergebnissen der röntgenographischen Kristallstudien. Die Gegenüberstellung von Röntgen- und NMR-Daten ergibt auch den heute bei weitem zuverlässigsten und detailliertesten Vergleich der räumlichen Proteinstrukturen in Lösung und in Einkristallen. Im folgenden wird die Anwendung von NMR-Methoden an zwei Beispielen illustriert. Bei den Untersuchungen des menschlichen Parathyroidhormons (PTH) konnte von der bekannten Aminosäuresequenz des synthetischen Fragmentes PTH (1–34) ausgegangen werden; über die räumliche Struktur lagen keine zuverlässigen Daten vor. Beim zweiten Beispiel, dem basischen pankreatischen Trypsin-Inhibitor (BPTI), war die Ausgangssituation für die NMR-Studien wesentlich anders, indem von einer sehr gut aufgelösten Einkristallstruktur ausgegangen werden konnte.

Das Fragment 1–34 des menschlichen Parathyroidhormons wurde entsprechend der von Brewer et al. [2] angegebenen Aminosäuresequenz synthetisch hergestellt, ebenso die Fragmente PTH (1–12), PTH (18–24), PTH (18–34), PTH (19–24), PTH (20–24), PTH (21–24), PTH (22–24) und PTH (25–34) [3]. Das ¹H-NMR-Spektrum des Fragmentes 1–34 enthält eine auffallend nach höherem Feld verschobene Methylresonanz, entspricht aber im übrigen weitgehend dem für die random coil-Form einer Polypeptidkette dieser Aminosäuresequenz erwarteten Spektrum. Durch vergleichende Studien der oben angegebenen Reihe von Teilsequenzen des Parathyroidhormons konnte gezeigt werden, dass die Aminosäurereste 20–24 eine relativ stabile räumliche Struktur ausbilden, die sich in den NMR-Spektren vor allem durch die oben erwähnte Hochfeldverschiebung einer Methylresonanz von Val 21 manifestiert [4]. In wässriger Lösung konnte diese lokale

räumliche Struktur in allen Peptiden nachgewiesen werden, die das Peptidsegment 20–24 enthalten; sie ist jedoch im Peptid 21–24 nicht vorhanden. Von besonderem Interesse war ein Vergleich mit einer analogen Sequenz 20–24, in der nach einem Strukturvorschlag der Arbeitsgruppe von Potts [5] Gln 22 durch Glu ersetzt wurde. Die aufgrund der NMR-Studien im Segment 20–24 lokalisierte stabile räumliche Struktur wurde durch diese Aminosäure-Substitution nicht messbar beeinflusst. Soweit die funktionellen Eigenschaften der beiden für PTH (1–34) vorgeschlagenen Aminosäuresequenzen durch die lokale räumliche Struktur im Segment 20–24 wesentlich mitbestimmt werden, wofür bereits gewisse Anhaltspunkte vorliegen, dürften sie demnach weitgehend übereinstimmen.

Die Einkristallkonformation des basischen pankreatischen Trypsin-Inhibitors enthält als dominierende Konformationselemente eine α -Helix und ein antiparalleles β -Blatt. Die Wasserstoffbrücken dieser Sekundärstrukturen können im ¹H-NMR-Spektrum als gut aufgelöste Resonanzlinien beobachtet werden [6]. Zusammen mit weiteren NMR-Beobachtungen zeigte dies, dass die mittleren Atomlagen der Lösungskonformation über den Temperaturbereich 4°C–90°C weitgehend mit der Einkristallstruktur übereinstimmen. In NMR-Messungen wurden die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse mit Daten über die Dynamik der Lösungskonformation ergänzt. Die Dynamik der Konformation des Molekül-Rückgrates wurde auf Grund der Austauschkinetik der Amidprotonen aus den intramolekularen Wasserstoffbrücken untersucht. Diese Amidprotonen zeigen gut aufgelöste NMR-Signale zwischen 6 und 11 ppm, und ihr Austausch gegen Deuterium in D₂O-Lösung kann in der Abnahme der Signalintensität beobachtet werden [6]. Es wurden dabei Austauschzeiten zwischen 20 min. und ~10 Jahren festgestellt. Dieses Ergebnis weist auf ein sehr differenziertes dynamisches Verhalten verschiedener Regionen des Molekülrückgrates hin, welche auf Grund der vorliegenden Daten durch thermodynamische Parameter näher charakterisiert werden konnten. Nach dem vollständigen Austausch der Amidprotonen gegen Deuterium enthält das NMR-Spektrum zwischen 6 und 8,5 ppm nur noch die Resonanzen der 8 Aromaten (4 Phe, 4 Tyr). Mittels der in modernen Spektrometern bei 360 MHz erreichbaren spektralen Auflösung war es möglich, das dynamische Verhalten der aromatischen Ringe in der globulären Form des Proteins zu untersuchen [7]. Studien über den Temperaturbereich von 4°C bis 80°C zeigten ein individuell verschiedenes Rotationsverhalten dieser aromatischen Seitenketten, mit Rotationsraten von 10⁶ sec⁻¹ bis < 10 sec⁻¹. Die aus den NMR-Studien ermittelten Aktivierungsenergien für die Rotationsbewegungen der aromatischen Ringe [8] stimmen recht gut überein mit den aus semiempirischen Konformationsenergieberechnungen erhaltenen Werten [9]. Die theoretischen Modellstudien zeigten ganz allgemein, dass die Röntgendaten über die Kristallstruktur und die NMR-Daten über die Lösungskonformation von BPTI sehr weitgehend kompatibel sind.

Autorreferat

Die hier zusammengefassten Arbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds finanziell unterstützt (Projekt 3.1510.73).

Referenzen

- 1 K. Wüthrich: NMR in Biological Research: Peptides and Proteins. North Holland, Amsterdam 1976.
- 2 H. B. Brewer und R. Ronan: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 67 (1970) 1862.
- 3 R. H. Andreatta, A. Hartmann, A. Jöhl, B. Kamber, R. Maier, B. Riniker, W. Rittel und P. Sieber: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 470.
- 4 A. Bindi, R. H. Andreatta, W. Rittel und K. Wüthrich: FEBS Lett. (im Druck).
- 5 H. D. Niall, H. Keutmann, R. Sauer, M. Hogan, B. Dawson, G. Aurbach und J. Potts: Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. 351 (1970) 1586.
- 6 A. Masson und K. Wüthrich: FEBS Lett. 31 (1973) 114.
- 7 K. Wüthrich und G. Wagner: FEBS Lett. 50 (1975) 265.

- 8 G. Wagner, A. De Marco und K. Wüthrich: Biophysics Struct. Mech. (eingesandt).
 9 R. Hetzel, K. Wüthrich, J. Deisenhofer und R. Huber: Biophysics Struct. Mech. (eingesandt).

Berner Chemische Gesellschaft

9. Februar 1976

Prof. Dr. H. Neukom, Institut für Lebensmittelwissenschaft, Labor für Chemie, Technologie und Bodenkunde der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Universitätstrasse 2, 8006 Zürich

Polysaccharide in Lebensmitteln

Polysaccharide sind Biopolymere, in denen Monosaccharide durch glykosidische Bindungen miteinander verknüpft sind. Obschon die Polysaccharide heute nicht die Beachtung und Bearbeitung finden, wie dies Proteine und Nukleinsäuren tun, sind sie infolge ihrer enormen Verbreitung in der Pflanzenwelt (insbesondere in Form von Zellulose und Stärke) von grosser praktischer Bedeutung, die weit über die Lebensmittel hinausgeht.

In einem ersten Teil wurde ein kurzer Überblick über Struktur und Eigenschaften der Polysaccharide gegeben, während im zweiten Teil näher auf die Bedeutung und Funktionen der Polysaccharide in Lebensmitteln eingegangen wurde.

Beim Studium der Struktur eines Polysaccharides sind folgende Aspekte zu unterscheiden:

- Identifizierung der Bausteine (Art und Anzahl der verschiedenen Monosaccharide, Ringgrösse der Zuckerbausteine: Pyranose- bzw. Furanoseform).
- Art der glykosidischen Verknüpfung der Bausteine (α - bzw. β -glykosidische Verknüpfung zwischen Aldehydgruppe des einen Zuckers mit den zu bestimmenden, alkoholischen OH-Gruppen des anderen Zuckers).
- Anordnung der Bausteine und räumliche Gestalt der Polysaccharidmoleküle
 - unverzweigte oder verzweigte Kettenmoleküle
 - Reihenfolge der Bausteine (bei 2 verschiedenen Zuckern blockweise bzw. alternierende Reihenfolge).
- Molekulargewicht und dessen Verteilung.
- Anwesenheit von Sondergruppen (z.B. O- oder N-Acetylgruppen, Sulfat- oder Phosphatgruppen, Methoxylgruppen).

Grosse Beachtung haben in den letzten Jahren auch die Glykoproteine gefunden, in denen gewöhnlich Oligosaccharide kovalent an Proteine gebunden sind, während bei den sogenannten Proteoglykanen des Bindegewebes Polysaccharidketten über eine Xylose-Serin-Bindung an eine Proteinhauptkette gebunden sind. Bei den physikalisch-chemischen Eigenschaften ist der Einfluss der Struktur auf die Wasserlöslichkeit und Viskosität besonders interessant: streng linear gebaute Polysaccharide, wie die Zellulose, sind infolge starker intermolekularer H-Brücken wasserunlöslich, stark verzweigte Polysaccharide, wie das Glykogen oder Gummiarabicum, sind sehr gut wasserlöslich, geben aber niederviskose Lösungen. Bei gelierenden Polysacchariden (z.B. Agar) ist die Wasserlöslichkeit herabgesetzt, so dass sie nur noch in heissem Wasser löslich sind und beim Abkühlen dreidimensionale Netzwerke (Gele) ausbilden.

Bei den chemischen Eigenschaften ist neben der Derivatbildung und Vernetzungsreaktionen besonders das Verhalten der Poluronide (z.B. Pektin) gegen Alkalien erwähnenswert. Pektin ist im Gegensatz zu den anderen Polysacchariden sehr alkaliempfindlich, weil die glykosidische Bindung durch Trans-Elimination leicht gespalten wird unter Bildung ungesättigter Abbauprodukte.

Bei der Bedeutung der Polysaccharide in Lebensmitteln sind zwei Aspekte auseinanderzuhalten: a) Polysaccharide sind ernährungsphysiologisch wichtig, wobei zu unterscheiden ist zwischen der leichtverdaulichen Stärke und den durch die Verdauungsfermente nicht abbaubaren Polysaccharide (Zellulose, Hemizellulosen, Pektinstoffe); b) Polysaccharide sind für die strukturelle Be-

schaffenheit, insbesondere für die Konsistenz vieler Lebensmittel, verantwortlich.

Am Beispiel des Weizenmehls wurde gezeigt, was für Polysaccharide darin vorhanden sind, was für Eigenschaften diese haben und wie sie die Beschaffenheit und Textur der aus Weizenmehl hergestellten Produkte beeinflussen. Bei der Stärke, der Hauptkomponente des Mehls, sind es vor allem die Verkleisterung (Verhalten beim Erhitzen in Wasser) und die Retrogradation der verkleisterten Stärke (Verhalten beim Abkühlen), welche die Herstellung von Weizenmehlprodukten (Brot, Teigwaren) ermöglichen und deren Textur bestimmen. In einem Weissmehl sind auch 3–4% nicht-stärkeartige Polysaccharide vorhanden, deren Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften diskutiert werden. Eigene Arbeiten haben gezeigt, dass sich diese nach ihrer Zusammensetzung in drei Gruppen einteilen lassen, die sich auch in ihrer Wasserlöslichkeit unterscheiden:

- Arabinoxylane: $\left\{ \begin{array}{l} \text{lösliche Fraktion} \\ \text{unlösliche Fraktion} \end{array} \right.$
- Arabinogalaktane: löslich
- Zellulose und Glukomannane: unlöslich

Die Arabinogalaktane enthalten 6–8% kovalent gebundenes Protein mit einem hohen Prozentsatz von Hydroxyprolin. Die lösliche Arabinoxylanfraktion enthält geringe Mengen an veresterter Ferulasäure, die verantwortlich ist für die sogenannte oxidative Gelierung wässriger Mehlextrakte oder Arabinoxylanlösungen: diese gelieren nach Zugabe geringer Mengen von Oxidationsmitteln. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, dass dabei eine Vernetzung der Arabinoxylanmoleküle durch eine oxidative phenolische Kupplung benachbarter Ferulasäuregruppen stattfindet:

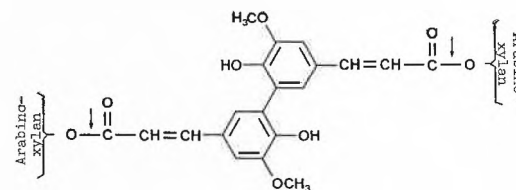


Fig.: Vernetzung von 2 Arabinoxylanmolekülen durch eine Diferulasäurebrücke

Die gebildete Diferulasäure kann durch alkalische Hydrolyse freigesetzt werden, sie wurde in geringen Mengen auch in den unlöslichen, nativen Weizenpentosanen nachgewiesen.

Native und modifizierte Polysaccharide werden seit langem auch als Zusatzstoffe bei der Herstellung von Lebensmitteln verwendet. Diese Verwendung basiert auf den viskositäts erhöhenden, wasserbindenden und gelierenden Eigenschaften der Polysaccharide; die für diese Zwecke verwendeten Polysaccharide werden daher auch als Verdickungs-, Gelier- und Bindemittel oder als Stabilisatoren bezeichnet. Die in der Praxis als Zusatzstoffe verwendeten Polysaccharide wurden abschliessend kurz besprochen.

Autorreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

18. Februar 1976

M. F. Lappert, The University of Sussex, Brighton BN1 9QJ

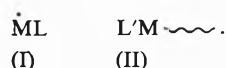
Aspects of Organometallic Free Radical Chemistry

Much of organometallic chemistry increasingly appears to overlap into the domain of free radicals. The objective of the lecture was to illustrate this suggestion by reference to systems studied in our laboratory.

We propose the following classification:

- organometallic paramagnetic compounds, and
- organometallic reactions in which paramagnetic transient species, often organic free radicals, are implicated.

Class (i) may be divided into compounds in which the unpaired electron is (a) localised primarily on the metal M (I) or (b) is remote from the metal (II).



Class (ii) is conveniently separated into free radical reactions (a) involving substitution at the metal centre, $S_h 2$, or bimolecular homolytic substitution, e.g.,



or (b) addition or elimination at M, i.e.,

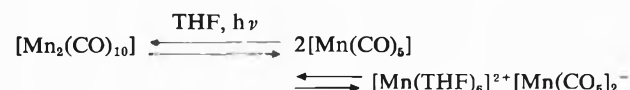


We illustrate our work on metal-centred radicals by reference to the unusually-stable (at 30°C) species (III), [1] and (IV), [2]



[X = (Me₃Si)₂CH or (Me₃Si)₂N; [X = (Me₃Si)₂CH or (Me₃Si)₂N; M = Si, Ge or Sn] M = P or As

Synthetic methods and e.s.r. characterisation were described. In the transition metal area, we have spin-trapped transients such as [Mn(CO)₅] as nitroxides, [3] or studied their disproportionation. [4]



$S_h 2$ reactions (1) have been studied for the case of X = But O or PhS and LMR is, for example, cis-[PtMe₂(PEt₃)₂], [5] using e.s.r. and preparative methods.

Reactions of type (2) have involved inter alia [Pt(PPh₃)₃]/MeI, [6] photolysis of [Mn(CO)₅CH₂Ph] [4] or coenzyme B₁₂, [7] and SnX₂/RHal reactions. [8] Experimental methods have relied on e.s.r., regio- and stereo-regularity, the effect of radical inhibitors or initiators, and preparative-scale experiments.

The majority of this work, in the context of the work of others is to be reviewed. [9]

Summarized by the author

- 1 P. J. Davidson, A. Hudson, M. F. Lappert and P. W. Lednor: J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1973) 829; J. D. Cotton, C. S. Cundy, D. H. Harris, A. Hudson, M. F. Lappert and P. W. Lednor: J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1974) 651.
- 2 H. Goldwhite, M. J. S. Gynane, M. F. Lappert and P. P. Power: unpublished work (1976).
- 3 A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor and B. K. Nicholson: J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1974) 966.
- 4 A. Hudson, M. F. Lappert and B. K. Nicholson: J. Organometallic Chem. 92 (1975) C11; A. Hudson, M. F. Lappert, J. J. MacQuitty, B. K. Nicholson, H. Zainal, G. R. Luckhurst, C. Zannoni, S. W. Bratt and M. C. R. Symons: J. Organometallic Chem., in press (1976).
- 5 D. J. Cardin, M. F. Lappert and P. W. Lednor: J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1973) 350.
- 6 M. F. Lappert and P. W. Lednor: J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1973) 948.
- 7 K. N. Joblin, A. W. Johnson, M. F. Lappert and B. K. Nicholson: J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1975) 441.
- 8 M. J. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles and P. P. Power: J. Chem. Soc., Chem. Comm., in press (1976).
- 9 M. F. Lappert and P. W. Lednor: Adv. Organometallic Chem. 14 (1976) 345.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne

3. März 1976

Prof. D. A. Laurent, Université Claude-Bernard, U.E.R. Chimie Biochimie, Lyon 1/France

Synthèse et Réactivité d'Aziridines

L'action d'une oxime sur un réactif de Grignard (solvant toluène) conduit à une aziridine. La synthèse est stéréosélective et régiospécifique (cyclisation sur le carbone en cis de l'oxime). A partir d' α -cétooxime, on obtient des aziridines alcools diastéréoisomères dont la configuration relative a été établie par effet Overhauser sur les composés cycliques (fig. 1). L'emploi

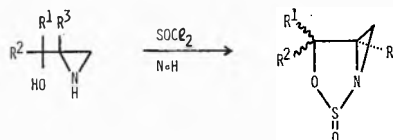


Fig. 1

d'iodométhylate de diméthylhydrazone permet la synthèse d'aziridine vinylique (fig. 2 et 3) ou allylique. Par hydroboration suivie

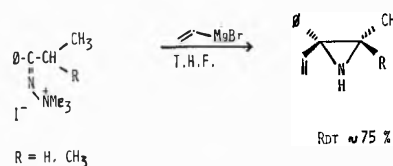


Fig. 2

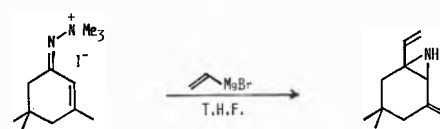


Fig. 3

de l'action de P₃Br₂, les aziridines allyliques (ou buténiques) permettent la synthèse de divers composés azabicycliques (fig. 4).

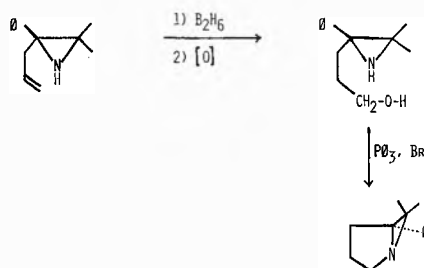


Fig. 4

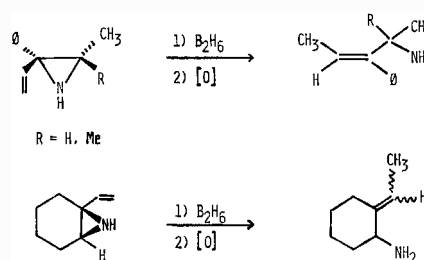


Fig. 5

Par contre, l'hydroboration par B₂H₆ des aziridines vinyliques conduit à des amines allyliques (fig. 5) dont le mécanisme de formation est discuté. Autoréférent

Praxis, Technik

Das Laboratorium für Radiochemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich



P. Jordan, ETH Zürich*

I. Einleitung

Mangels einer Tradition, die in den meisten anderen Industrieländern auf die Zeit der natürlichen Radioaktivität zurückgeht, ist in der Schweiz die Radiochemie jahrzehntelang ein Stiefkind der Wissenschaft geblieben. Wenn auch die etablierten Kreise keine grosse Gastfreundlichkeit für einen neuen Wissenschaftszweig bekundeten, fehlte es nicht an Leuten aus ihren Reihen, die bald erkannten, wie nützlich die Radiochemie als Werkzeug für ihre eigenen Zwecke sein konnte. So gelang es doch schliesslich der Radiochemie, sich mit der tatkräftigen Hilfe der Schulleitung einen angemessenen Platz an der ETHZ zu sichern. In Zürich waren es die Kernphysiker, die als erste, am Ende des 2. Weltkrieges, die Dienste von Radiochemikern benötigten, um die mit den drei Teilchenbeschleunigern des physikalischen Institutes der ETH erzeugten Radionuklide zu trennen. Gegen das Ende der fünfziger Jahre verlagerte sich das Interesse für die Radiochemie von der Kernphysik in Richtung der organischen Chemie und der biologischen Wissenschaften. Die Verwendung von C-14 als Radiotracer hatte sich bereits eingebürgert, und das Erscheinen des Tritiums als Tracer, mit geeigneten Messtechniken, gab der Forschung sehr interessante neue Untersuchungsmöglichkeiten. Die Gründung und Entwicklung des EIR in Würenlingen eröffnete selbstverständlich der Radiochemie ein beträchtliches Tätigkeitsfeld. Von dieser Entwicklung wurde jedoch aus organisatorischen Gründen die Abteilung für Chemie der ETHZ nicht berührt, und erst nach der Reorganisation des EIR im

Laufe der siebziger Jahre wurden zahlreichere Beziehungen zwischen diesem und der ETH hergestellt. Im Bereich des Unterrichtes gingen die Dinge auch langsam voran. Im Jahre 1957 wurde die Radiochemie in die Liste der Freifächer aufgenommen, und es blieb während 15 Jahren dabei. Im Laufe dieser Zeit wurde der theoretische Unterricht durch Praktika ergänzt, so gut es die Ausrüstung des damaligen Isotopenlaboratoriums, welches Bestandteil des Laboratoriums für organische Chemie war, erlaubte.

Eine entscheidende Wendung trat anfangs der siebziger Jahre ein. Verschiedene Faktoren, die sich im Laufe der vorangehenden Jahre entwickelt hatten, summierten dann ihre Einflüsse im Sinne einer Aufwertung der Radiochemie an der ETHZ. Erstens waren die Anforderungen beim Einsatz von Radiotracer n derart gestiegen (wachsende Genauigkeit, sinkendes Radioaktivitätsniveau, steigende Analysenzahl, Diversifikation der Leistungen), dass der Arbeitsaufwand von einzelnen Laboratorien nicht mehr bewältigt werden konnte. Ausserdem zeigte sich in den chemischen Laboratorien ein verbreitetes Bewusstsein der Nützlichkeit der Radiotracertechniken. Es erschien somit rationell, die sehr spezialisierten Dienstleistungen, die mit der Verwendung von Radiotracertechniken verbunden waren, einem gut ausgestatteten Zentrallaboratorium anzuvertrauen. Auf dem Gebiet des Unterrichtes kam auch das Bedürfnis zum Vorschein, den Studenten der höheren Semester sowie den diplomierten Mitarbeitern einen vollwertigen Hochschulunterricht in Radiochemie zu bieten. Dabei wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass für eine eigentliche Spezialisierung in diesem Fach zunächst zwei bereits bestehende Lehranstalten in Frage kamen, und zwar, das EIR in Würenlingen und das Institut d'électrochimie et radiochimie der EPFL in Lausanne. Mit dem neuen Unterricht sollte in erster Linie den Chemikern der ETHZ die Möglichkeit gegeben werden, sich in die Radiotracertechniken theoretisch und praktisch gründlich einzuarbeiten. Über den Inhalt dieses Unterrichtes in seiner gegenwärtigen Form wird weiter unten ausführlich berichtet. Ein dritter Grund für die Schaffung eines radiochemischen Laboratoriums entsprang dem neuen Bewusstsein für Umweltschutz, das sich ganz allgemein im Laufe der letzten Jahre durchgesetzt hat, was die Schulleitung veranlasste eine Stelle zu schaffen, die um ein sachgemässes Umgehen mit radioaktiven Stoffen auf dem Chemieareal der ETH besorgt sein sollte.

* Dr. Pierre Jordan, Leiter des Laboratoriums für Radiochemie der ETH, Universitätstrasse 16, Zürich. Postadresse: Laboratorium für Radiochemie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Die erwähnten Faktoren bewogen den Schweizerischen Schulrat, die Schaffung eines radiochemischen Laboratoriums auf den 1. Januar 1974 zu beschliessen. Kurz darauf wurde dieses in die Liste der Institute der ETHZ aufgenommen. Dadurch wurde für eine volle Autonomie des Laboratoriums für Radiochemie im Rahmen der Abteilung IV unter der Aufsicht der Schulleitung gesorgt.

II. Unterbringung des Laboratoriums

Gemäss den ihm zugedachten Aufgaben, wurde für das neue Laboratorium eine Zentrallage in unmittelbarer Nähe der übrigen Laboratorien auf dem Chemieareal gefunden. Die betreffenden Räume sind im 2. und 3. Untergeschoss des Traktes untergebracht, welcher parallel zur Universitätstrasse zwischen den Hausnummern 8 und 16 zurückversetzt liegt und im Rahmen der 3. Etappe der Chemie-Erweiterungsbauten seiner Fertigstellung (voraussichtlich Ende 1976) entgegen geht.

Dem im Chemieareal herrschenden Raummangel entsprechend, wurde dem LRC eine relativ knapp bemessene Arbeitsfläche zugeteilt, die es diesem jedoch erlauben wird, seine Aufgaben einwandfrei zu erfüllen. Im 2. Untergeschoss wird das LRC über 6 zusammenhängende normierte Laboreinheiten von $6,5 \times 3$ m verfügen. Davon sind je $1\frac{1}{2}$ Einheiten für einen chemischen Arbeitsraum und einen Praktikums-Messraum, der zugleich als Seminarraum dienen soll, vorgesehen. Die 3 übrigen Einheiten wurden als Assistentenlabor, Sekretariat/Dokumentationsraum und Büro ausgelegt. Der Messraum, der Chemieraum und das Assistentenlabor sind als C-Laboratorien im Sinne der Strahlenschutzverordnung von 1963 konzipiert, die übrigen Räume sind als D-Laboratorien eingeplant. Wenn auch die 1. Fassung der Strahlenschutzverordnung genannt wird, da die neue Fassung zur Zeit der Redaktion dieses Berichtes weder frei erhältlich noch gesetzlich in Kraft ist, soll betont werden, dass alle Einrichtungen im Einvernehmen mit der Sektion für Strahlenschutz des eidg. Gesundheitsamtes entworfen wurden und den Bestimmungen der revidierten Fassung der Strahlenschutzverordnung genügen werden. Im 3. Untergeschoss wurde eine doppelt so grosse Fläche wie im darüber liegenden Stockwerk für Laboratorien vom Typ B zugeteilt. Eine Hälfte dieser Laboratorien wird ausschliesslich dem Laboratorium für organische Chemie zur Verfügung stehen, während die andere Hälfte für die übrigen Laboratorien der Abteilung für Chemie vorgesehen ist. Eine Hälfte davon wurde dem LRC zugeteilt, das übrige Viertel soll dem einen oder anderen Chemieinstitut temporär zur Verfügung gestellt werden. Alle, sowohl B- wie C-Laboratorien, sind an geeignete Lüftungs- und Abwassersammel-Anlagen angeschlossen, die den neuen Strahlenschutzrichtlinien entsprechen. Diese unterscheiden sich zum Teil wesentlich von den bisherigen, speziell hinsichtlich der

Entfernung der flüssigen radioaktiven Abfälle. Während bisher ein Teil dieser Lösungen nach ausreichender Verdünnung an das allgemeine Abwasser-Leitungsnetz abgegeben werden durfte, gehen die neuen Bestimmungen dahin, alle radioaktiven Abwässer getrennt zu sammeln und zu lagern. Geeignete Räume für die temporäre Sammlung der festen Abfälle sowie für die Lagerung der radioaktiven Stoffe sind selbstverständlich ebenfalls vorgesehen. Im gleichen Trakt, jedoch von den übrigen Laboratorien getrennt, verfügt das LRC noch über 2 normierte Laboreinheiten für die Unterbringung der Service-Messapparaturen.

III. Die Aufgaben des Laboratoriums für Radiochemie

Gemäss dem Wortlaut des Gründungsbeschlusses obliegen dem LRC in der Reihenfolge der zugedachten Wichtigkeiten folgende Aufgaben: 1. Dienstleistungen für die chemischen Laboratorien der ETHZ. 2. Radiochemie-Unterricht. 3. Forschung. Dazu kommen noch 4. Strahlenschutz- und Strahlensicherheitsaufgaben, die zwar einen relativ kleinen Bruchteil der Gesamttätigkeit darstellen, bezüglich Wichtigkeit jedoch eine erst-rangige Stellung einnehmen sollen.

1. Dienstleistungsbetrieb

Gegenwärtig liegt der Schwerpunkt bei der Bestimmung von H-3 und C-14 in organischen Proben, für welche 3 Flüssigszintillatorspektrometer ständig im Einsatz sind. Die Messdaten werden auf Lochstreifen aufgenommen und off-line mittels eines programmierbaren Tischrechners Hewlett-Packard 9820 ausgewertet. Dieses Datenverarbeitungsverfahren wird für alle Routinemessungen angewendet, die im Rahmen des Radioisotopenservice durchgeführt werden. Für die Bestimmung γ -aktiver Proben steht ein automatischer NaJ(Tl)-Szintillationsspektrometer zur Verfügung. Die Abb. 1 zeigt den Messraum für Flüssigszintillatorspektrometrie. Als normale Dienstleistung kann noch das Scanning von Papier- und Dünnschichtradiochromatogrammen genannt werden (Abb. 2). Über die



Abb. 1: Flüssigszintillator-Spektrometrie. Kontrolle der vollständigen Auflösung einer Messprobe mit polarisiertem Licht. Im Hintergrund 3 Spektrometer.



Abb. 2: Radio-Dünnschichtchromatographie. Auf dem oberen Tisch des beweglichen Wagens des Abtastgerätes wird eine Dünnschichtplatte mit einem Proportionalzählrohr laufend gemessen. Auf dem unteren Tisch des Wagens gibt eine Druckvorrichtung ein qualitatives Bild der Radioaktivitätsverteilung auf dem Chromatogramm. Zwischen den Stützklötzen, ein alter Rechner, der für die Ermittlung der zweckmässigen Abtastgeschwindigkeit beim Anlaufenlassen einer neuen Messung gute Dienste leistet. Links: oben die Steuer- und Zähllektronik, unten ein Zählratenmesser für die analoge Wiedergabe der Resultate bei stark indizierten Proben. Für die schwachen Präparate, die häufiger vorkommen, werden die Resultate über Lochstreifen, Rechner und digital gesteuertes Zeichengerät graphisch wiedergegeben. Die quantitative Auswertung erfolgt in allen Fällen numerisch.

regelmässige Leistung dieser Dienste hinaus werden die Radioisotopenbenützer mit Rat und Tat bei der Lösung ihrer individuellen Probleme unterstützt. So zum Beispiel für die Durchführung von Radiosynthesen (wie Tritiummarkierungen nach Wilzbach oder Wolfgang/Rowland) oder die Anwendung spezieller analytischer Techniken, wie die Gas-Radiochromatographie.

2. Unterricht

Bei sachgemässen Einsatz sind Radiotracer völlig harmlos. Es ist eine wichtige und schöne Aufgabe des Laboratoriums für Radiochemie, den Studenten der höheren Semester im Rahmen des Nachdiplomstudiums und den Tracerbenützern zu zeigen, wie man es tut. Es gibt zwei Ausbildungsniveaus, und zwar, eine elementare Stufe, für Interessenten, die unter der Aufsicht eines Sachverständigen (im Sinne der eidgenössischen Strahlenschutzverordnung) arbeiten sollen, und eine zweite Stufe, die eine weitergehende Ausbildung ermöglicht, und zusammen mit der 1. Stufe etwa dem Lehrstoff der bisherigen ETHZ/EPFL-Fortbildungskurse entspricht. Der Radiochemie-Unterricht umfasst zur Zeit folgende Lehrveranstaltungen:

I. Elementarstufe (jeweils im Wintersemester)

1. Radiochemie I: 2-stündige Vorlesung über die Grundlagen der Radiochemie (Radioaktivität, Eigenschaften und Messung der emittierten Strahlen, Strahlenschutz, radiochemische Techniken).



Abb. 3: Radiochemisches Praktikum, Elementarstufe. Einer der fünf zur Verfügung stehenden Messplätze. Man sieht neben dem Messgerät von links nach rechts folgende Detektoren: einen Flüssigszintillator-Detektor, ein Geiger-Müller-Zählrohrgehäuse für feste Präparate, eine Bohrlochkristall-Szintillations-Messsonde und das Gehäuse eines Geiger-Müller-Zählrohrs für flüssige Präparate.

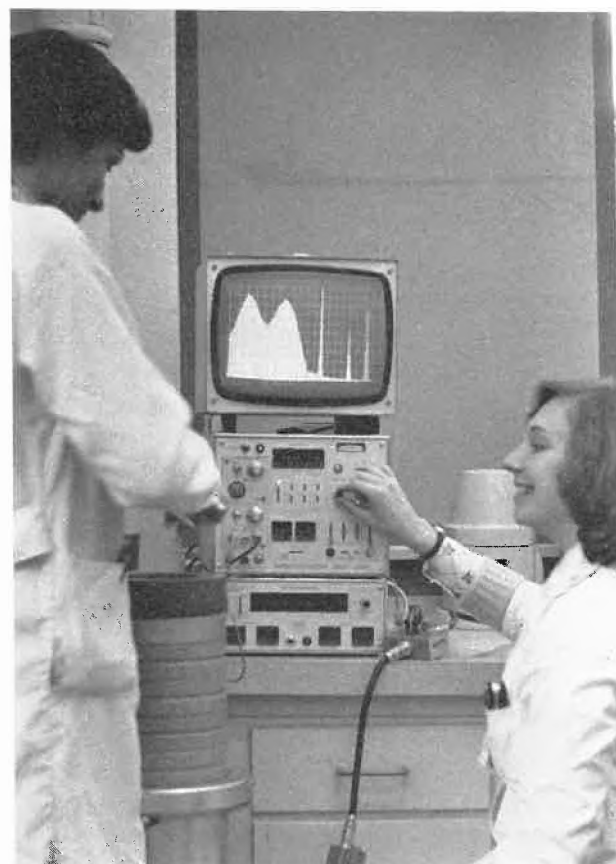


Abb. 4: Radiochemie-Unterricht. Auf dem Bildschirm: Vergleich von zwei γ -Spektren des gleichen Präparates. Linke Bildhälfte: Natriumjodid-Szintillations-Spektrum; rechte Bildhälfte: Germaniumdetektor-Spektrum.

2. Radiochemisches Praktikum I: 1 Nachmittag pro Woche. Praktische Arbeiten zu 1.
3. Radiochemisches Kurzpraktikum. Verkürzte Version von 1 und 2. Sie besteht aus 20 Stunden Theorie und 20 Stunden Praxis und wurde spe-

ziell für Studenten des 6. Semesters im Rahmen der analytischen Chemie als Diplom-Wahlfachrichtung geschaffen.

II. Stufe für Vorgerückte (Sommersemester)

4. 2-stündige Vorlesung über β - und γ -Spektrometrie sowie über spezielle radiochemische Techniken (Radioaktivierungsanalyse, Dünnschicht-, Säulen- und Gas-Radiochromatographie, usw.)
5. Radiochemisches Praktikum II: 1 Nachmittag pro Woche. Praktische Arbeiten zu 4.

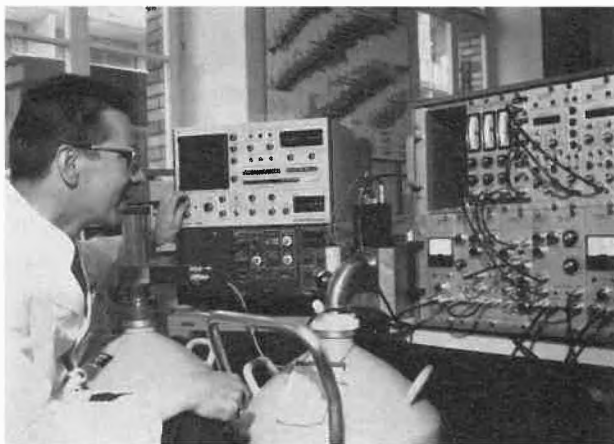


Abb. 5: Radiochemisches Praktikum, 2. Stufe. γ -Feinspektrometrie-Messanordnung. In der Bildmitte, die Germanium-Lithium-Messsonde; links: ein Vielkanal-Impulshöhenanalysator; rechts: Kombination von NIM-Einheiten für die Stromversorgung des Detektors und die Verarbeitung der von diesem gelieferten Signale.

Ausserdem wird, im Rahmen von Diplom- und Dissertationsarbeiten, Studierenden, die für die Radiochemie ein besonderes Interesse haben, die Gelegenheit geboten, sich auf diesem Gebiet zu spezialisieren. Es wird darauf geachtet, dass sich diese Spezialisierung in ein breiteres Ausbildungsspektrum einfügt. Die Abb. 3, 4 und 5 vermitteln einen Eindruck von den Geräten, die für den Unterricht eingesetzt werden.

3. Forschung

In der Erkenntnis, dass Forschung für die Aufrechterhaltung eines hohen Ausbildungsniveaus des Laborpersonals unerlässlich ist, wurde seitens der Schulleitung eine Forschungstätigkeit in beschränktem Rahmen begrüsst. Die wissenschaftlichen Arbeiten der Radiochemiegruppe, aus welcher das LRC entstanden ist, gehen aufs Ende der fünfziger Jahre zurück und wurden, wenn auch in einem recht bescheidenen Rahmen, doch ununterbrochen bis zur gegenwärtigen Zeit unter der Leitung des Schreibenden fortgesetzt. Es entstanden dabei Arbeiten über Isotopenaustauschkinetik, Chemie heisser Atome in anorganischen und organischen Systemen, sowie über Radioaktivitätsmesstechniken auf den Gebieten der Proportionalzählrohr- und der Flüssigszintillator-Spektrometrie. Nach wie vor fehlt es gewiss nicht an Forschungsthemen auf dem Gebiet der

eigentlichen Radiochemie. Indessen kann nicht verleugnet werden, dass die goldene Zeit der fünfziger Jahre vorbei ist, da man für neue Untersuchungen mit einfachsten Mitteln die Qual der Wahl hatte. Die Experimentiermethodik im Bereich der Chemie heisser Atome hat sich in Richtung atomphysikalischer Techniken (z. B. Untersuchungen mit gekreuzten Strahlen) entwickelt, und die Aussagekraft der mit rein chemischen Methoden erhaltenen Resultate erscheint heutzutage in Anbetracht eines oft doch grossen Arbeitsaufwandes recht fraglich. Dies ist der Grund, weshalb es als angezeigt erschien, für die Forschungstätigkeit des LRC einen Anschluss an die Arbeiten anderer Laboratorien der chemischen Abteilung zu suchen. So sind zur Zeit Untersuchungen über Diffusionsvorgänge, Membranprozesse sowie die Dynamik der Bildung einer festen Phase aus einer Lösung im Gange. Es läuft auch eine Planung für die Grundlagenforschung über gewisse chemische Eigenschaften des Technetiums. Ausserdem können einleitende Versuche auf dem Gebiet der Neutronenaktivierungsanalyse genannt werden, die die Tauglichkeit dieser Technik für die Prüfung der Echtheit kunstgeschichtlich wertvoller Objekte zum Ziel hatten. Die erhaltenen Resultate haben ein sehr grosses Interesse in Fachkreisen gefunden und weitere Entwicklungen in dieser Richtung können schon vorausgesehen werden.

4. Strahlenschutz

Obwohl die für Traceruntersuchungen eingesetzten Mengen radioaktiver Stoffe zwar minim sind, wenn man sie z. B. mit den Mengen vergleicht, die in einem Spital zum Einsatz gelangen, bleibt doch die Tatsache bestehen, dass man heute schon aus reiner Rücksicht auf die Umwelt alles unternehmen soll, was sich tun lässt, um diese möglichst wenig zu belasten. Auch aus didaktischen Gründen sollen Hochschuleinrichtungen und Betriebe im Umweltschutz Massstäbe setzen. Dies sind unter anderen die Gründe, die die Schulleitung veranlassten, die Verantwortung für die Einhaltung strenger Normen durch klare Bestimmungen zu definieren. Es war nun naheliegend, die Aufgabe des Strahlenschutzes dem LRC zu übertragen. Dieses verfügt über eine reichhaltige Ausrüstung an Dosimetern und Monitoren, die es erlauben, bei Unfällen und gefährlichen Situationen, z. B. Bränden in Räumen, die radioaktive Stoffe enthalten, nützlich einzugreifen.

Abschliessend sei betont, dass das LRC zwar in erster Linie im Dienste der anderen Chemieinstitute der ETH steht, seine Aufgaben jedoch damit keinesfalls erschöpft sind. Es werden gute Beziehungen mit den spezialisierten Laboratorien der Schweiz und des Auslandes gepflegt, und jedermann, der auf dem Gebiet der Radiochemie tätig ist oder werden möchte, ist freundlichst eingeladen, mit dem Laboratorium für Radiochemie für eine allfällige Hilfe oder Mitarbeit Kontakt aufzunehmen.

Process Development is Interdisciplinary*



L. M. Rose, ETH, Zürich

Chemical Engineering or, as it more often in German is called, "Verfahreningenieurwesen" is the fourth most important technology. There is civil engineering, mechanical engineering and electrical engineering, and following these chemical engineering. In general, people know what civil engineers do and they have some idea of the activities of mechanical engineers and electrical engineers. But this is quite different with chemical engineering. For most people, chemistry is magic, and the fact that chemistry requires engineering is beyond their comprehension. It is, indeed, surprising that it is possible to change simple materials into specific complex useful materials and even more amazing that this can be done economically on a very large scale.

I should like to take this opportunity to show some of the activities of a chemical engineer. The development of a process is a good example because it covers the whole area of a chemical engineer's activity. I will show the stages in process development, some of the modern tools that are now available and also give an example. Where does the idea of a new product come from? How is a suitable process found? How is this made economic? Following this, a plant must be designed and built which remains economic, which is safe and which does not contribute to pollution.

I will take for my example the compound acrolein CH_2CHCHO . Chemists will recognise acrolein immediately as a highly reactive compound, which one would expect to be very useful for chemical syntheses. However, surprisingly enough it is, up to now, not very much used in industry.

Defining the product

The first step in process development is to define the product. Sometimes there is a definite requirement for a known chemical compound, and sometimes there is

a requirement for a definite effect and the chemist must find a suitable compound. Sometimes the motivation for a new product comes from a problem in an existing plant.

This step is carried out by people from the Applications Department, by chemists or engineers who have an "entrepreneur" spirit. This requires an ability which is not taught and probably cannot be taught at the university. Engineers and scientists generally find this step disorganised and unscientific, but it is certainly the most important step for process development and for some the most interesting one.

A few examples suffice to show the breadth of the area. We have the research chemists's dream—to find some material in his test tube with fantastic new properties—such as the discovery of Penicillin. Polyethylene is such an example in the chemical industry. It is hardly necessary to say that such events are very rare.

Compared with such empirical research, applied chemical research is more systematic. From a list of required properties, chemical compounds are designed, which could possibly have these properties. "Tailor made" molecules as it were. Pharmaceutical research applies this method. A good example is the development of halothene, which today is the most used anesthetic. What was required was a liquid with a definite vapour pressure and a certain solubility in blood. After a study of blood it was possible to propose a limited number of promising compounds out of thousands of possible combinations $-\text{C}_w\text{Cl}_x\text{F}_y\text{Br}_z-$. From this study halothene— CF_3CHClBr was developed.

Very often the development of new products is not pure chance. Pure fine-grained chalk is used as a cheap rubber additive, and calcium chloride is used instead of common salt for de-icing roads. These examples originated from problems within the factory. There was pure chalk available, or CaCl_2 had to be removed from an effluent water stream. With the present day anti-pollution measures and move towards recycling, many more such examples can be expected to appear. In our example, an acrolein process was necessary because pyridine was required for the production of a new weedkiller, and methionine was to be used as an animal food additive. Both pyridine and methionine can be synthesised from acrolein and because acrolein is very similar to propylene, the propylene route was studied as it seemed promising.

The industrial process

After the product has been defined, an industrial process must be developed. Generally, a "process" consists of a reaction part and a separation part. Above all, the process must be economic. That is to say the total cost

* Antrittsvorlesung by PD Dr. L. M. Rose, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, held on 3rd June, 1975 at E.T.H. Zürich

per ton—everything included: Raw materials, salaries, overheads and interest on invested capital—must be smaller than the market price, or the predicted market price.

Normally existing syntheses from the literature are not suitable for an industrial process because they are based on laboratory convenience and not economics. The real process development begins with this selection of an economic reaction or chain of reactions. This stage is in the hands of the chemist. From well-known, cheap raw materials, all possible syntheses must be thought out and tried. There are some techniques that are available, for instance "critical examination" and computer programmes which automatically permute and combine all possible raw materials to identify cases that, on stoichiometric and thermodynamic grounds, could possibly lead to a synthesis route. But basically it is the intuition of the chemist and his ability at searching the literature which leads to the discovery of a suitable synthesis method.

The choice of promising syntheses out of the wide range of possibilities is not too difficult at this stage because the differences between different routes are large. Many can be immediately eliminated because they are 2 to 10 times as expensive as others.

However, at the end of this step, there are a number remaining which have approximately the same costs, and they must be more carefully investigated.

For these remaining possibilities the yield must be fairly accurately determined in the laboratory. However, it is not sufficient to determine just one conversion, because changed conditions—temperature, pressure, composition—can change the conversion. In the next step we must compare only optimal conversions.

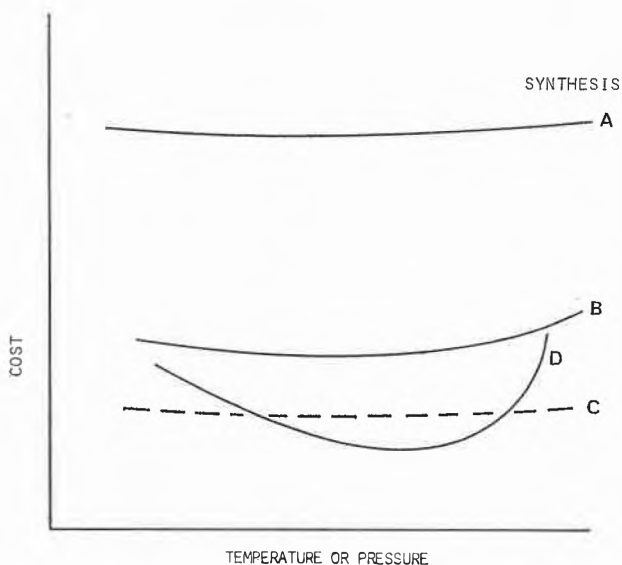


Fig. 1: A comparison of different synthesis-routes

Referring to the examples shown in Fig. 1:

A is obviously expensive, even with 100% yield it would be too expensive, and it can be eliminated from

the study without carrying out laboratory experiments. B is more expensive than C and D and only one or two laboratory experiments are needed to determine its conversion. C and D, however, are very similar, and only after finding the minimal cost point is it possible to make a correct choice.

Optimisation

The search for the optimum is not a simple process. There is not only one variable but 5 to 10, and furthermore chemical reactions are nonlinear and have many interactions.

It is reasonable to ask "why should one have the best process?—if a process can be found which results in lower costs than the market price, this should be sufficient". Indeed, this philosophy is in the end applied because to find "the best" process is an infinite assignment. However, it should not be applied too early.

It is not a hunger for the greatest profit that leads to this study to find the minimum cost, but an insurance against competition. When you choose a process and build a plant, then you are tied to your process. Normally it is not possible to use an existing plant for a new process. Should your competitor develop a process with a 10% lower cost, then the market price will fall below your production cost, and your plant will work at a loss. Perhaps 100 million Swiss Francs of investment are worthless, apart from a fraction of its original cost as scrap. The history of the chemical industry has been dominated by cost differentials of 10 Rappen per kg in the production of sodium carbonate.

This search for optimal conditions dominates the early development phase, particularly in the heavy and medium-heavy chemical industry. Experimental planning, statistics and computer modelling are useful and, because of his mathematical ability and his appreciation of costs, it is generally the chemical engineer rather than the chemist who carries out these studies. Above all, he must have a good understanding of chemistry, because communication between him and the chemist must be good. He should, however, also realise, that in this area the chemist is king, and he can only supply some useful tools.

Let us turn now to the acrolein example. It is well known from the literature, that acrolein is produced by partial oxidation of propylene. The problem is, however, to find an economic process by a clever choice of catalyst and operating conditions. It is easy to obtain a conversion of 35%, but a conversion of 70% is required. For this system there were about 10 variables—feed concentration, reaction time, temperature and catalyst composition. Modelling and optimisation were carried out and the following contradiction was found:

The relation between conversion and temperature was found to be a curve as shown in Fig. 2. When this

reaction was modelled, a series of different fits to this curve were possible by choosing different parameter values. However, no parameter values could be found to make the equations fit over the whole curve—either a fit at low temperature or a fit at high temperature could be obtained, but no fit of both together. This was evidence that our equations—i.e. our understanding of the reaction—were wrong. Obviously the reaction rate at high temperatures was slower than expected. This suggested that diffusion could be a significant factor, restricting the reaction at high temperatures. A change in the direction of research to the physical properties of the catalyst was successful, and improved experimental results corresponding to the theoretical model 2 were obtained with a physically different catalyst.

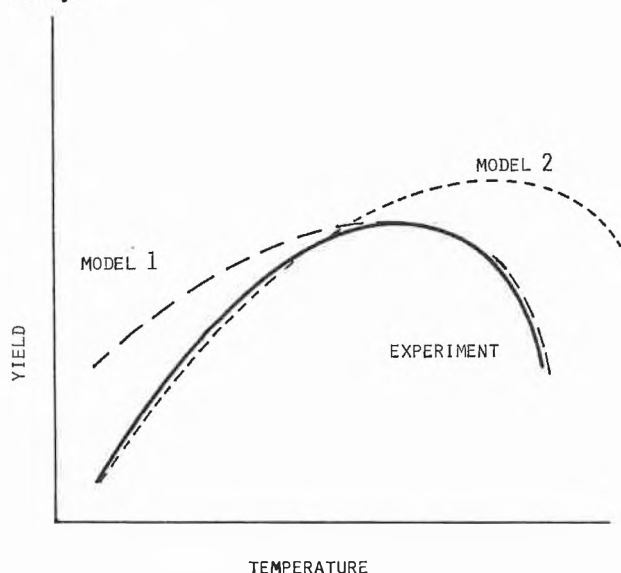


Fig. 2: Fitting of experimental data by models

This example shows how advantageous it is to think quantitatively as well as qualitatively, and that this is only possible by co-operation between a chemist and chemical engineer, together with the application of mathematics and computer science.

Separation procedures

In addition to the reaction, we must have a suitable separation process. There is vapourization, distillation, filtration, crystallization, to mention just a few of the unit operations. A process normally has many impurities, and each requires at least one unit operation. Recycle streams must be purified and all possible by-products must be separated. The product is generally required to be over 99% pure. Heat loss should be minimised in order to minimize process costs, therefore many heat exchangers are required.

Large processes can have up to 100 pieces of equipment following the reactor. Again, the best combination must be looked for, for the same reason that demands that the reactor be optimised. If your competi-

tor finds a simpler separation process, for example product extraction with an unusual solvent, then your own investment belongs to the museum.

This stage is the traditional area of chemical engineering. As tools there are now computer programs for all unit operations and programs which build these units into total process models. In this way, many alternatives can be devised and considered.

In our acrolein example, from the reactor, we have acrolein, acrylic acid, carbon dioxide, carbon monoxide, nitrogen, oxygen and propylene. Fig. 3 shows a possible separation process. From this process come the following streams: —the product, dilute aqueous acrylic acid solution and a gas stream, which contains 1% propylene and carbon monoxide. 20 years ago one would have simply said—one stream goes down the drain, and the other up the chimney. But today we have two difficult problems, which could kill the process. We need a second distillation column, in order to concentrate the acrylic acid. The concentrate can then be burnt in a furnace.

The gaseous effluent will not burn, and so the propylene must be extracted so that it can be recycled back to the reactor. Our plant has now become twice as big as that shown on Fig. 3.

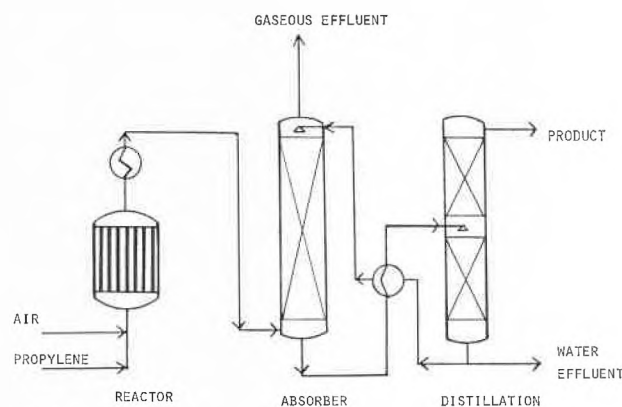


Fig. 3: Acrolein process

We have therefore a further area for a chemical engineer to understand: -pollution-, i.e. ecology and industrial legislation. He must understand what is harmful and what is harmless. He must have the ability to discuss tolerance limits for water and gas effluents. The chemical engineer is the first person to see the problems. He must recognise them to be problems and should know how to minimise them.

Scale-up

Now we have a complete process, the reactor in small scale in the laboratory, and a separation method on paper. There are two important questions: "Will a large reactor work exactly as a laboratory reactor?" and "Will the separation method operate exactly as the theoretical study predicts?". The answer to both these questions is "Probably yes". But when millions

of Francs are being invested, the word "probably" cannot be tolerated.

Scale-up problems form an important area for a chemical engineer. It is usual for large-scale equipment to operate differently to small-scale. Either it is impossible to simultaneously keep both the same geometry and other conditions, or stirring and distribution worsen on increasing scale. There are two approaches to this problem. Either one can build a pilot plant, which is 50 times larger than the laboratory scale, and when it runs one has more confidence in building a process a further 20 times bigger. Or, one can build a mathematical model from theory. If this model correctly predicts the laboratory scale results, and if the theory is correct, then it is possible to predict the performance of a production-scale reactor. Best of all is probably a combination of both methods—a theoretical model and a small pilot plant.

The scale-up problem is easy to appreciate by looking at the acrolein reactor. The laboratory reactor is 0.5 m long, the production-scale reactor 3 m long. For the same reaction time, the gas velocity is 6 times greater in the production scale reactor as than the laboratory scale. The production scale heat transfer coefficient is very much better. It is therefore impossible to maintain the same temperature profile as the laboratory scale reactor and therefore there is no reason to expect an identical performance from both reactors.

However, if it is possible to predict the temperature profile and conversion of the laboratory scale reactor from theory, then one has more confidence in scale-up. The problem with the separation part of the process is normally rather different. There are so many correlations for unit operations that the scale-up generally causes no worries. However, it is certainly wrong to build plants without a long period of experimentation, because chemistry is so unpredictable. Small impurities can accumulate in recycle streams, corrosion is always a problem, polymerization can completely block equipment etc. It is necessary either to build a pilot plant or to carry out a whole series of experiments in order to simulate all possible combinations of conditions with the objective of identifying possible difficulties.

After the work with the pilot plant has been successfully completed, it is possible to seriously consider the plant in terms of an "investment". It is really an "investment", and it should be considered as such. What are the total costs, and what income do we expect? What are the risks? How can one minimise these risks? Normally the predicted demand is uncertain. We should carry out a probabilistic economic calculation, and our decision should be an "Expected Optimum". But it should also be a reasonable decision, should the market development turn out be good or bad. Now we find ourselves in the area of Decision Theory, of Operations Research and of Economics.

The plant design

From these considerations we obtain the capacity of a new plant and then everything becomes much clearer. Now the traditional work of the chemical engineer begins. Every unit must be designed and dimensioned. That is, a reasonable shape must be conceived, and then this shape must be defined by dimensioning. This process is pure design, exactly as design in architecture. However, there is one very big difference between chemical engineering and architecture. The chemical engineer has a very clear objective: — Minimum Cost — and clear constraints: — A definite capacity, definite concentrations for every stream leaving the process, and safety must be guaranteed—. Minimal cost is clearly not the objective of the architect. Perhaps his objective is beauty, originality or functionality. In any case, he has a difficult problem—his objective function is not quantitatively measurable.

Many different disciplines intermingle in this design stage. Civil engineers design the foundations of the buildings. Mechanical engineers take the designs and test them for stress. Metallurgists advise over the use of materials. The chemical engineer has close contact with all these experts. He often works in "multidisciplinary teams".

The control engineer always complains that he is brought into projects too late. The plant must be controlled, it should not have a large manpower requirement, and it must be safe. The control engineer can be of great assistance in these areas. By co-operation between the control engineer and the chemical engineer, process changes are made, and additional vessels proposed, so that a good control system can be defined.

In our acrolein example, further difficulties were met in these stages. An interesting scale-up problem was the after-burning of the product in the reactor outlet. This effect was not observed in the laboratory, but this led to a 5 to 10% conversion loss in the pilot plant. The burning appeared to be a free radical process. With the high wall to volume ratio of the laboratory reactor, this after-burning could not start, but with the much smaller ratio of the pilot-reactor this burning reaction occurred. Corrosion and polymerization from acrylic acid were further sources of concern. These problems had to be carefully investigated on the distillation column of the pilot plant.

Finally, the control problem was a nightmare. It was possible to work either over or under the explosion limit, but not to wander in the explosive range. If the operating region was far from the explosion range, the process was uneconomic. It was therefore necessary to measure and control the gas concentration accurately and reliably. Oxygen and propylene had to be analysed with a 5% accuracy day and night for 100 years without break-down. If this could not be guaranteed, then we had no process. Reliability theory, presently

a part of operations research, clearly has a part to play here.

Finally the product has to be packed and stored. The design of a Packing Department requires knowledge of work study, production engineering, warehousing and operations research.

Here I will finish my process development story. The later stages—detailed engineering and construction—do not belong to process development, although they are often carried out by chemical engineers.

The following is a list of subject areas which belong to process development:

Chemistry
Chemical Engineering
Mathematics
Statistics
Computer Science
Economics
Pollution Engineering
Architecture
Mechanical Engineering
Civil Engineering
Metallurgy
Control Engineering
Production Engineering
Operations Research

The chemical engineer has contact with these 14 subjects. It is well known that every discipline develops its own language. We therefore have a real "Tower of Babel":

- Chemists have a different way of thinking to chemical engineers.
- It is amazing that two so different view-points to control are possible, as those of the control engineer and the chemical engineer.

Notiz

Britische Atombehörde weist nach: Nukleararbeiter leben gesünder

Die Kritiker der Kernkraftwerke weisen immer wieder darauf hin, dass die Auswirkungen der Strahlenbelastung durch die Nukleartechnik erst nach langen Jahren bemerkbar würden, und dann vornehmlich in Form von Krebserkrankungen. In diesem Zusammenhang aufschlussreiche Zahlen hat nun die britische Atombehörde UKAEA bekanntgegeben. Sie betreffen die Todeshäufigkeit und die Todesursachen unter den Beschäftigten der UKAEA selbst und der Kernbrennstoffgesellschaft BNFL. Über den Gesundheitszustand dieser berufsmässig mit radioaktiven Stoffen in Berührung kommenden Bevölkerungsgruppe sind seit 1962 genaueste Erhebungen durchgeführt worden.

Demnach sind von 1962 bis einschliesslich 1974, neben vier im Dienst, jedoch ohne Strahleneinwirkung tödlich Verunglückten, 2730 aktive und pensionierte Mitarbeiter der UKAEA und BNFL eines natürlichen Todes gestorben. Bei gleich grossen und gleich zusammengesetzten Gruppen der Bevölkerung Grossbritanniens waren im Durchschnitt 3652 Todesfälle zu verzeichnen. Schlüsselt man diese Zahlen nach den Ursachen auf, die zum Tode geführt haben, so findet man, dass die Nukleararbeiter ebenso

- The mathematician searches for the absolute truth. The engineer is satisfied with inaccurate and specific solutions, because then his project can make progress.
- The "conservationist" wants to make the whole world stand still, the engineer must "take the opportunity to use the water streams and the air for the removal of waste products in a well-controlled and intelligent manner".

Perhaps chemical engineering is more interdisciplinary than any other area. The chemical engineer must understand every viewpoint and be prepared to make compromises. He must be able to ask the important questions and understand the answers.

In conclusion

I have tried to give a survey of the activity of a chemical engineer and also to establish that he must have the ability to understand and co-operate with many disciplines. This ability should be taught during his diploma studies of his course. The curriculum for Abteilung IV contains much to achieve this goal. There is a course in statistics and a series of optional subjects. Also, the lecture series "Process Design and Development", a strange mixture of subjects:—operations research, applied statistics, production engineering, application of computer methods—has this interdisciplinary theme in sight.

However, I believe that it could go still further. "Interdisciplinary teams" for diploma work and semester projects would be an excellent training. This would certainly cause time-table problems, but these would be worth overcoming.

häufig bei Verkehrsunfällen ihr Leben liessen wie die Normalbürger, und gleiches gilt auch für Erkrankungen des Kreislaufsystems. Das ist sicher nicht überraschend. Während man aber wohl erwartet hätte, dass unter den Nukleararbeitern zum Tode führende Krebserkrankungen zumindest ebenso häufig wären wie unter der übrigen Bevölkerung, ist gerade das Gegenteil der Fall: so starben beispielsweise nur 11 der von UKAEA untersuchten Personen an Leukämie, gegenüber 23 in einer «normalen» Vergleichsgruppe.

Dieses doch etwas überraschende Ergebnis kommt daher, dass in den kerntechnischen Anlagen mit einem Aufwand die Atemluft so staub- und keimfrei wie nur möglich gehalten wird. Das erklärt auch, weshalb nicht nur die Zahl der Krebsfälle, sondern auch die von Erkrankungen der Atemwege weit unter dem Bevölkerungsdurchschnitt liegt. Wenn also die Strahlenbelastung der Nukleararbeiter, die mindestens so gross ist wie die eines Durchschnittsbürgers, überhaupt einen schädlichen Einfluss auf die Gesundheit hat, dann ist dieser sicher viel geringer als die Schäden, die andere zivilisatorische Einflüsse verursachen. Das grösste Risiko für Menschen, die beruflich mit der Kernenergie zu tun haben, ist es jedenfalls, an einer simplen «klassischen» Krankheit zu sterben.

SV4

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Herbsttagung 1976

Unter der Leitung von Prof. Dr. R. Scheffold, Universität Bern, wird der Schweizerische Chemiker-Verband am

23. und 24. September 1976 in Interlaken

seine Herbsttagung über das Thema

Moderne Synthese-Verfahren der organischen Chemie

durchführen.

Es sind folgende Hauptvorträge vorgesehen:

Neue Schwefel-Organische Reagentien

Prof. Dr. D. Seebach, Institut für Organische Chemie, Justus-Liebig-Universität, Giessen.

Application of Polymer Supported Reagents in Organic Synthesis

Prof. Dr. A. Patchornik, The Weizman Institut of Science Rehovot/Israel.

Organic Synthesis with "Naked Anions"

Prof. Dr. M. Makosza, Institute of Organic Chemistry and Technology, Technical University Warszawa/Poland.

Das definitive Programm und die Anmeldeformulare werden Mitte Mai bereitstehen und unseren Mitgliedern zugesandt werden. Weitere Interessenten wollen sich beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Höschgasse 53, CH-8008 Zürich, melden.

Neues Mitglied

Erwin Waldvogel, dipl. Chem. HTL, Schlattweg 2, 4147 Aesch

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

Chronik

Ernennungen

Universität Bern. Professor Dr. Klaus Peter Meyer wird auf den 30. September 1976 als Ordinarius für angewandte Physik und Direktor des Instituts für angewandte Physik zurücktreten. – Der Regierungsrat des Kantons Bern hat PD Dr. Urs Brodbeck als Nachfolger des nach Basel berufenen Professor Paul Walter unter gleichzeitiger Ernennung zum vollamtlichen Extraordinarius für Biochemie und Leiter einer Forschungsabteilung am medizinisch-chemischen Institut auf den 1. April 1976 gewählt.

Universität Genf. Kurt Schaffner, ordentlicher Professor für Organische Chemie an der Universität Genf, hat auf den 1. Oktober 1976 den Ruf zum wissenschaftlichen Mitglied des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr angenommen. Er wird gleichzeitig sein Amt als Direktor des Instituts für Strahlenchemie und Mitglied des Kollegiums dieses Instituts antreten.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 20. Mai 1976: Prof. Dr. E. Schumacher (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern), Die Chemie und ihre Beitragsmöglichkeiten zur Weltenergieversorgung. (Donnerstag, 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannis-Ring 19.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 26. Mai 1976: Prof. Dr. H. Wynberg (Universität Groningen), Asymmetric Catalysis in Oxidation Reactions. The Consequences of Interactions between Enantiomers. – 2. Juni 1976: Prof. Dr. H. Labhart (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich), Photochemische Primärprozesse. (Jeweils Mittwoch, 17.15 Uhr im grossen Hörsaal 223 der Chemischen Institute der Universität, Rämistrasse 76.)

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 20. Mai 1976: Prof. Dr. W. F. Berg (Photographisches Institut der ETH Zürich), Chemische Sensibilisierung und Stabilität des latenten Bildes (nach Versuchen von O. Tanabe). – 3. Juni 1976: Dipl.-Phys. U. Erni (Photographisches Institut der ETH Zürich), Zur Bestimmung der Verteilung der Belichtung im Inneren einer photographischen Schicht. – 17. Juni 1976: Dr. P. Loosberg (Mead Technology Laboratories, Dayton, Ohio, USA), Digitale Verarbeitung und Darstellung photographischer Bilder (auf deutsch: Betonung auf Satellitenbilder). (Jeweils Donnerstag, 17.15 Uhr im Hörsaal F82, Clausiusstrasse 25.)

Internationales Treffen der biomedizinischen Technik in Basel

Vom 15. bis 18. Juni 1976 findet in den Hallen der Schweizer Mustermesse Basel ein internationales Treffen Medizin-Technik statt. Die Medex 76 – 3. Internationale Fachmesse und Fachtagungen für medizinische Elektronik und Bioengineering – wird rund 160 europäische und amerikanische Firmen vereinigen, die ihre Produkte den interessierten Medizinern, Gesundheitsbehörden und Spitalverwaltungen vorstellen werden. Mit der Fachmesse ist ein internationaler wissenschaftlicher Kongress für biomedizinische Technik verbunden.

Gleichzeitig mit der Fachmesse findet ein internationaler Kongress unter Leitung von Prof. Dr. Max Anliker, Direktor des Instituts für biomedizinische Technik der Universität Zürich und der Eidgenössischen Technischen Hochschule, statt. Diesem reputierten Wissenschaftler, der, nach langjähriger Tätigkeit an leitender Stelle in den USA, vor einigen Jahren dem Ruf der zuständigen Behörden des Bundes und des Kantons Zürichs zum Aufbau eines Zentrums für biomedizinische Technik in der Schweiz folgte, ist es gelungen, Spezialisten von Weltruf aus Europa und den USA als Vorsitzende der 21 Einzeltagungen des Medex-Kongresses zu gewinnen. Dieser Kongress umfasst auch die Jahrestagungen der schweizerischen und deutschen Gesellschaften für biomedizinische Technik sowie der schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Ultraschalldiagnostik. Weiter haben das Patronat auch verschiedene medizinische Gesellschaften übernommen (Intensivmedizin, Angiologie, Klinische Chemie). Es werden gegen 1000 Spezialisten aus über 20 Ländern erwartet. Anschrift: Medex, Mustermesse, Postfach, CH-4021 Basel.

Ausland

2. Internationales Symposium über Sicherheit und Schadensverhütung in der Verfahrenindustrie

2nd International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries

6. bis 9. September 1977, Universität Heidelberg, Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

Dieses Symposium der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen wird von der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt, veranstaltet. Das Programm-Komitee steht unter dem Vorsitz von Dr. H.-J. Frost, Ludwigshafen. Es wird gebildet von Mitgliedern und Gästen der Arbeitsgruppe «Schadensverhütung in der Verfahrenindustrie» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Die Symposiumssprache ist Englisch – Übersetzungen in andere Sprachen sind nicht vorgesehen. Es sollen keine Parallelsitzungen stattfinden.

Im Rahmen des Wissenschaftlichen Programms sollen die theoretischen, praktischen, chemischen, medizinischen, menschlichen und wirtschaftlichen Aspekte der Schadensverhütung behandelt werden. Dabei soll Problemen des Entwurfs, der Konstruktion, des Betriebs, der Inspektion und der Unterhaltung von Anlagen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Das Interesse soll sich konzentrieren auf technische und praktische Themen sowie auf allgemeine Gesichtspunkte, z. B. Zuverlässigkeit des Menschen, Kriterien für die Voraussage von Risiken, Probleme des Managements und Kontrolle von Veränderungen in der Anlage. Autoren, die einen Vortrag anmelden möchten, werden gebeten, der DECHEMA bis zum 15. September 1976 den Titel des Vortrags und eine Kurzfassung von 250 Worten (in Englisch) zuzusenden.

Alle Interessenten, die an der Tagung teilzunehmen beabsichtigen, werden gebeten, unverzüglich weitere Informationen bei der DECHEMA anzufordern.

Anschrift: DECHEMA – 2nd Loss Prevention Symposium, Postfach 970146, D-6000 Frankfurt 97.

Buchbesprechungen

General Chemistry – Principles and Structure

By J. E. Brady and G. E. Humiston. X + 733 pages. John Wiley + Sons, Inc., New York/London/Sydney/Toronto. Bound £ 7.20.

Das Buch behandelt in logischer Reihenfolge in 22 Kapiteln die üblichen Grundlagen der allgemeinen Chemie: nach Kapiteln über Stöchiometrie, Atombau und periodisches System folgt eine klassische Beschreibung der chemischen Bindung, welche in einem späteren Kapitel durch die moderneren Theorien ergänzt wird. Im Kapitel über chemische Reaktionen in wässriger Lösung (chemisches Gleichgewicht, Säure – Basen – Reaktionen, Stöchiometrie der Lösungen, Grundlagen von Ionenreaktionen) wird die theoretische Basis für die anorganische Stoffchemie gelegt, welche später in drei Kapiteln (Metalle, Nichtmetalle, Übergangselemente) etwas ausführlicher behandelt wird. Weitere Kapitel befassen sich mit den physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und von Lösungen, mit Thermodynamik, Kinetik, chemischen Gleichgewichten und mit Elektrochemie. Abgeschlossen wird das Buch durch ein etwas formales und schematisches Kapitel über organische Chemie und je ein Kapitel über Biochemie und Kernchemie. – Eine etymologische Perle entdeckt der Leser auf Seite 270: "... We define a new thermodynamic function called the heat content, or enthalpy (from the German, enthalen, to contain)." – Vom Druck her ist das Buch

recht ansprechend; neu eingeführte Begriffe stehen in Fettdruck, wichtige Definitionen sind kursiv gedruckt. Etwas ungewohnt mutet der vertikale Druck der Seitenzahlen und Kapitelüberschriften an. – Übungsbeispiele im Text und Übungsaufgaben am Schluss der Kapitel, teilweise mit Lösungen am Ende des Buches, sowie zahlreiche klare Abbildungen erleichtern die Verarbeitung des dargebotenen Stoffes. – Auffallend sind die zahlreichen ausgezeichneten stereoskopischen Computerbilder von Kristallgittern, Orbitalen und Molekülen, welche mit einer beigegebenen Stereolupe, oder bei einiger Übung auch ohne, betrachtet werden können und sehr zum Verständnis der räumlichen Anordnung dieser Gebilde beitragen.

H. Arm

Introduction to Chemistry

Second Edition. By T. R. Dickson. XIX + 449 pages. John Wiley + Sons Inc., New York/London/Sydney/Toronto 1975. Bound £ 5.75.

Das Buch dient als Grundlage für einen einsemestrigen Kurs in allgemeiner Chemie, entweder als Basis für das Weiterstudium oder als alleinige Einführung. In 15 Kapiteln werden chemische Konzepte und Messungen, Elemente und Verbindungen, Atombau, Bindung, periodische Eigenschaften der Elemente, Nomenklatur, Gase, Stöchiometrie, Flüssigkeiten und Festkörper, Wasser und Lösungen, Lösungsdynamik, Reaktionen, organische Chemie, Biochemie und Kernenergie in dieser Reihenfolge behandelt. Es ist klar und leicht verständlich abgefasst und im Text übersichtlich angeordnet. Zu Beginn eines jeden Kapitels sind die zu erreichenden Ziele stichwortartig zusammengefasst, ebenso die wichtigsten neuen Begriffe, welche im Text behandelt werden. Eine reichhaltige Sammlung von Fragen und Übungsaufgaben am Ende des Kapitels dient der Vertiefung des gebotenen Stoffes. Die Anwendungsbeispiele sind realistisch und zum Teil sehr aktuell: Bergbau und Raffination, giftige Metalle in der Umwelt, Luftverschmutzung, Energiequellen und Energiekrise, Wasserkreislauf, Gewässerverschmutzung und Abwasserreinigung. – Unter den zahlreichen vorliegenden Lehrbüchern über allgemeine Chemie verdient dieses Werk als kurze und klare Einführung sicher Beachtung.

H. Arm

Topics in Current Chemistry

Managing Editor: F. L. Boschke. Vol. 58: New Theoretical Aspects. IV + 186 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Cloth DM 58,-.

The first contribution written by the known specialist in semi-empirical calculations, *Julg*, treats heteropolar molecules both from the point of view of fractional atomic charges and from the less frequent inquiry what spatial distribution of charges would produce the same electrostatic potential outside the molecule. The latter problem is important for multipole moments, protonation, chemical reactivity and several other properties. A short review by *Butler* and *de Maine* about an "Automatic Chemical Reaction Analysis and Modeling System" looks superficially like a mathematical night-mare. *Geick* makes a thorough analysis of (generally rather far) infra-red Fourier transform spectroscopy and interferometer equipment.

The cover is no longer white and grey, but white and orange. This looks attractive and opens the possibility of colour variation as a function of the content. The series continues to be highly interesting.

C. K. Jørgensen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil B: Verbindungen. System-Nr. 53: Molybdän, Lieferung 1: Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff, wasserfreie Antimon-, Wismut- und Alkalimolybdate. Redaktor: K. Swars. XIV + 241 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 509,-.

Mit dem vorliegenden Band beginnt das Gmelin-Institut mit der Herausgabe einer Reihe von Ergänzungsbänden, in denen Verbindungen des Molybdäns und Wolframs abgehandelt werden sollen. In den ersten beiden Kapiteln werden Sorptions- und Diffusionsphänomene der Systeme Molybdän und Edelgase respektive Molybdän und Wasserstoff behandelt. Im umfangreichsten Kapitel 3 «Molybdän und Sauerstoff» sind über sechzig Seiten dem Molybdän(VI)-Oxid gewidmet. Nach zwei kurzen Kapiteln über die Systeme $\text{MoO}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3$ und $\text{MoO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ folgt die Behandlung der Molybdänoxidbronzen und der wasserfreien Alkalimolybdate in den Kapiteln 6 und 7. Auffallend ist die grosse Zahl von Verbindungen, welche in diesen beiden Kapiteln wohl aufgeführt werden, jedoch mit einem Fragezeichen versehen sind. Andererseits sind die Phasendiagramme einiger Systeme aus diesen Verbindungsklassen sehr genau bekannt. Die Literatur ist bis Mitte 1974 ausgewertet.

H. U. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk. Band 18: Nickel-organische Verbindungen, Register für Teil 1 + 2. Hauptredaktor: A. Slawisch. VI + 129 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 198,-.

Der vorliegende Register-Band bildet den Abschluss der Bände über Nickel-organische Verbindungen (Ergänzungswerk, Bände 16 und 17). Eine knappe Gebrauchsanleitung des Registers findet man in den «Vorbemerkungen» des Hauptredaktors. Das Summenformelregister umfasst die Seiten 1 bis 26 und das Liganden-Formel-Register die Seiten 27 bis 129.

H. U. Güdel

Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics

Volume 22: Initial Rate Enzyme Kinetics. Edited by H. J. Fromm. X + 321 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Cloth. Price DM 78,-.

Noch vor kurzem waren Lehrbücher über Enzymkinetik, die der auf diesem Gebiet während der letzten 15 Jahren stattgefundenen schnellen Entwicklung Rechnung trugen, grosse Mangelware. Diese Lücke im Büchermarkt wurde in jüngster Zeit durch entsprechende Werke derart gründlich geschlossen, dass heute eher ein Überangebot an solchen Lehrbüchern besteht. Als Unterrichtshilfe konzipiert, vermittelt Herbert Fromm in verständlicher, eher deskriptiver Weise den recht anspruchsvollen Stoff der Enzymkinetik im Fließgleichgewicht, ohne dabei allzusehr auf lange mathematische Abhandlungen einzugehen. Dem Anfänger sollte das vorliegende Buch den Einstieg in dieses Spezialgebiet erleichtern, dem Fortgeschrittenen wird es an Hand vieler Beispiele wertvolle Hinweise auf bestehende Literatur aufzeigen, und dem Praktiker vermittelt ein spezielles Kapitel das für ein erfolgreiches Experimentieren notwendige Wissen. Bewusst hat der Autor auf einiges ganz verzichtet, anderes wird nur recht oberflächlich erwähnt. So fehlen Hinweise auf «pre-steady-state» Kinetik; Enzym-Hysterese, «half-site» Reaktivität und negative Kooperativität sind nur peripher behandelt. Dagegen bespricht der Autor eingehend die zur vollständigen Ermittlung eines Reaktionsablaufs zur Verfügung stehenden drei Methoden: 1. Studium der Anfangsgeschwindigkeit in Abhängigkeit aller Substrate, 2. Produkt- und Substrathemmung und 3. Isotopenaustausch-Methoden. Für den fortgeschrittenen Kinetiker sind in einem ersten Anhang die wichtigsten Gleichungen zusammengestellt, die die

Geschwindigkeit häufig vorkommender enzymatischer Reaktionen beschreiben. Im zweiten Anhang findet sich ein Computer-Programm für die Ableitung neuer Geschwindigkeitsgleichungen und im letzten wird auf die statistische Behandlung enzymkinetischer Resultate hingewiesen.

Zusammenfassend darf gesagt werden, dass es dem Autor mit dem vorliegenden Buch gelungen ist, einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der enzymatischen Katalyse zu leisten.

U. Brodbeck

Physiologische Chemie

Eine Einführung in die medizinische Biochemie für Studierende der Medizin und Ärzte. Von H. A. Harper et al. XII + 940 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Broschiert DM 88,-.

Das klassische Buch von Harold A. Harper über Physiological Chemistry dürfte ja keine Vorstellung benötigen. Es handelt sich hier um eines der verbreitetsten Lehrbücher dieses Faches, das in 25 Jahren in dreizehn Auflagen erschienen und in zahlreichen Sprachen übersetzt wurde. Die Kollegen Löffler, Petrides und Weiss haben dieses klassische Lehrbuch ins Deutsche übersetzt und zugleich die durch die sehr schnelle Entwicklung der Biochemie notwendig gewordene Bearbeitung bis praktisch zum letzten Stand der Kenntnisse durchgeführt. Die Zielsetzung der Bearbeitung wird u. a. auch durch die Tatsache verdeutlicht, dass neue Kapitel über das Wasser, über genetische Enzymdefekte, über Binde- und Stützgewebe und über das Immunsystem zu den anderen weitgehend bearbeitet und à jour gebrachte Artikel des Buches neu hinzugekommen sind.

Ebenfalls wesentlich erhöht ist die Anzahl der Abbildungen, die jetzt zur respektablen Zahl von etwa 650 gekommen ist.

Das entstandene Werk ist ein ausgezeichnetes up to date und klar geschriebenes den Interessen der Mediziner entsprechendes Lehrbuch für physiologische Chemie.

G. Semenza

Dechema-Werkstoff-Tabelle

Chemische Beständigkeit der Werkstoffe. 2. Ergänzungslieferung: Meerwasser. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von D. Behrens. Verlag Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt/Main 1975. Lose Blätter, gelocht für Ordner. Einzelpreis DM 104,40, Abonnementspreis DM 78,30.

Beschreibung des Gesamtwerks, vgl. Chimia 26 (1972) Nr. 8, 458. Die vorliegende zweite Ergänzungslieferung umfasst 87 Blätter und orientiert über das angreifende Medium «Meerwasser». Neben Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften und Chemismus von Meerwasser, werden in den Vorbemerkungen (27 Blätter) Korrosionseigenschaften, Bewuchs, kathodischer Schutz, Prüfmethode und atmosphärische Korrosion an den Meeresküsten behandelt, und einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten von meerwasserbeständigen Werkstoffen gegeben. Die restlichen 60 Blätter geben Aufschluss über die chemische Beständigkeit verschiedener Werkstoffe (Metalle, Nichtmetalle, Natur- und Kunststoffe) gegen Meerwasser, wobei die im Hauptwerk festgelegte Einteilung der Werkstoffe in 100 Gruppen zur Anwendung gelangt. Die vorliegenden Blätter bieten eine Fülle von Material an, das jedoch nicht immer leicht überschaubar ist. Dem Benutzer der Tabellen würde ein ausführlicheres Register und eine optisch eindrucklichere Betitelung der Blätter den schnellen Zugriff zu den Informationen erleichtern.

Trotzdem werden die sauber und sorgfältig gedruckten Ergänzungsbücher dem ratsuchenden Verfahreningenieur oder Konstrukteur eine wertvolle Hilfe sein.

F. Aebi

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Messgeräte und Instrumente

Das neue Ion-Activity-Meter E 580 von Metrohm

Das neue Ion-Activity-Meter E 580 ist das Spitzengerät der Metrohm-Instrumente für potentiometrische Messungen beliebiger Art.

- Es können gemessen werden: mV absolut, mV relativ, pH, die negativen Exponenten der Ionenaktivität (p_a) für ein- und zweiwertige Kationen (M^+ , M^{2+}) und Anionen (X^- , X^{2-}), bzw. deren Aktivität (a).
- Die Aktivitäten von ein- und zweiwertigen Kationen und Anionen können über 10 Zehnerpotenzen hinweg direkt angezeigt werden.
- Die Auflösung beträgt 0,1 mV bzw. $\Delta p_a = 0,001$. Diese 100 μV entsprechen in der Aktivitätsbestimmung einwertiger Ionen bei + 25,0°C einem Analysenfehler von 0,4%.
- Der Temperaturkoeffizient des Geräte-Nullpunktes ist so gering ($\leq 20 \mu V/K$ (typisch 10 $\mu V/K$) entsprechend 1 digit/5K bei mV-Messungen), dass die hohe Auflösung auch wirklich ausgenutzt werden kann.
- Alle Parameter, der Isothermen-Schnittpunkt eingeschlossen, können bequem und genau reproduzierbar mit Ziffernschaltern bzw. 10-Gang-Potentiometern auf ± 1 digit eingestellt werden. In der Funktion «stand-by» sind die eingestellten Schiebespannungswerte U_{is} bzw. $p_{a_{is}}$ an der fünfstelligen Anzeige exakt abzulesen.
- Die Schiebespannungsbereiche sind für Messungen mit allen bekannten Elektroden ausgelegt und dementsprechend gross: $\Delta U_{is} = \pm 950$ mV und $\Delta p_{a_{is}} = \pm 9,5$.
- Die Temperaturkompensation kann manuell oder automatisch

mit Hilfe eines Fühlers Pt 100 Ω vorgenommen werden.

- Ein zweiter hochohmiger Verstärker ist in das Gerät einsetzbar, so dass die Potentialdifferenz zweier hochohmiger Messelektroden bestimmt werden kann: z.B. für die Differenz- und die Nullpunkt-potentiometrie, zum Aufbau von Messketten ohne Überführung usw.
- Der Messwert steht als paralleles BCD-Signal zur Verfügung.
- Das Gerät ist in seinen wesentlichsten Funktionen fernsteuerbar und somit für die Anwendung in automatisierten Messwerterfassungseinrichtungen vorbereitet.

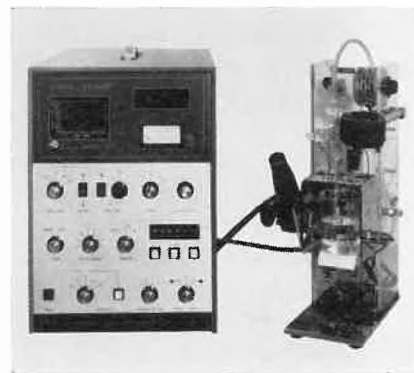
Die Titelseite dieser CHIMIA-Ausgabe zeigt an drei Ion-Activity-Metern E 580 die Werte des primären NBS-pH-Standards bei + 25,0°C: am mittleren Gerät den pH-Wert: 7,413; am obersten Gerät das entsprechende Potential: – 24,4 mV; am untersten Gerät die entsprechende Aktivität: $0,386 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Eine vereinfachte Ausführung, ohne Einstellmöglichkeit des Isothermen-Schnittpunktes und ohne direkte Aktivitätsanzeige, trägt die Bezeichnung E 600.

Leserdienst 33

Korngrößenanalysen mit einem Coulter Counter

Das Prinzip des Coulter Counters beruht auf der Widerstandsänderung in einer Kapillare, durch die ein definierter Strom fließt. Diese Widerstandsänderung ist proportional dem Volumen der Teilchen, die in einer Suspension durch diese Kapillaroöffnung geschleust werden.

Der Coulter Counter Modell TA ist in der Lage, innert 20 Sekunden Korngrößenanalysen als Anzahlverteilung oder Volumenprozent-



verteilung, oder beides, bei einer maximalen Abweichung von $\pm 1\%$ zu liefern. Der Messbereich von 0,5 bis 400 μm ermöglicht einen universellen Einsatz in den verschiedensten Industriezweigen.

Die Analyse wird differential oder kummulativ in 16 Kanälen verteilt und auf einem Monitor angezeigt. Falls notwendig können die Resultate mittels einem xy-Schreiber analog aufgezeichnet werden.

Die vielfältigen Möglichkeiten bezüglich Einsatzart machen den Coulter Counter Modell TA zu einem echten Forschungsgerät. Dank seiner Schnelligkeit im Liefern von Resultaten wird er aber auch bei Routineanalysen und überall dort eingesetzt, wo aufgrund von Korngrößenverteilungen Entscheidungen getroffen werden müssen.

Leserdienst 34

Mess- und Regelsystem Combilab

Für alle Mess- und Regelprobleme steht Ihnen jetzt ein von Grund auf neues System zur Verfügung: das System Combilab 1200.

Das Besondere am Combilab 1200 sind die diversen Grundausrüstungen und Erweiterungsmöglichkeiten für die verschiedensten Zwecke und Bereiche. Zum Beispiel für die Laborkontrollen der Chemie, der Medizin,

der Biologie oder der Lebensmittel-Industrie, aber auch für Prozess-Steuerungen oder Pilot-Plant-Anlagen.

Dank diesem Baustein-Prinzip ist man mit Combilab 1200 in der Lage, ein auf jeden spezifischen Bedarf abgestimmtes, massgeschneidertes Mess- und Regelsystem zusammenzustellen. Ein System, das individuelle Problemlösungen als auch die Lösung ganzer Kombinationen verschiedener Aufgaben optimal ermöglicht.

Das System ist zudem so konzipiert, dass man es entsprechend der Wandlung oder dem Wachstum der Aufgaben beliebig erweitern kann. Bei Combilab 1200 gibt es nie brachliegende Potenzen wie bei herkömmlichen festen Systemen.

Combilab-Grundausrüstungen gibt es für die Sektoren Temperatur, pH, Dosierung, Druck, Kraft, Niveau, zum Messen, Registrieren, Regeln und Überwachen. Weitere Probleme, die nachträglich hinzu kommen, werden mit zusätzlichen Combilab-Bausteinen gelöst.

So gibt es im Combilab-Programm beispielsweise eine Doppel-Analog-Anzeige und eine Doppel-Digital-Anzeige mit der Möglichkeit eines BCD-Ausgangs. Aber auch einen Doppel-Timer, um Zeit-Verzögerungen zu realisieren und einen linearen Programmgeber, um einen Zyklus zu fahren. Ein Zusatz-Gerät zum Programmgeber, um weitere Zyklen zu fahren, einen Universal-Programmgeber mit optischem Leser, um beliebige Kurven zu fahren, eine doppelte Grenzwert-Überwachung und eine Relaischalteneinheit für logische Verknüpfungen.

Alle Messausgänge sind auf der Frontseite für Registrierzwecke angebracht. Und um die Übersicht bei den Kabelverbindungen nicht zu gefährden, sind nur wenige Grundgeräte mit einem Netzteil ausgerüstet. Die übrigen Geräte beziehen ihre Signale und Energie über eine Partyline.

Die einzelnen Geräte werden als Tischgeräte geliefert, sind stapel- und gegenseitig verriegelbar und benötigen deshalb auf dem Labortisch nur

eine kleine Fläche. Der Einbau in ein 19"-Gehäuse ist möglich.

Das ist nur eine kleine Auswahl der Vorteile des neuen Combilab-Systems. Ein System, das noch mehr kann und das so effizient und rationell ist, dass es sich bestimmt auch für Ihr Labor lohnen würde, mit uns Kontakt aufzunehmen.

Leserdienst 35

Kleiner Universalpolarimeter

Die benötigte Messgenauigkeit oder die geringe Anzahl polarimetrischer Messungen rechtfertigen häufig nicht die Anschaffung eines teuren Präzisionspolarimeters.

Andererseits wird gerade in diesen Fällen ein besonders vielseitig verwendbares Instrument mit grossem Messbereich und guter Anpassungsfähigkeit an die unterschiedlichen Messaufgaben verlangt.



Diese Forderungen waren Leitgedanke bei der Konstruktion des «Kleinen Universalpolarimeters» von Schmidt & Haensch.

Es handelt sich dabei um ein visuelles Kreispolarimeter, das je nach Verwendungszweck mit verschiedenen Lichtquellen ausgestattet werden kann. Es eignet sich somit besonders für Schulen und höhere Lehranstalten zur Demonstration der optischen Rotationsdispersion und für Laboratorien, wo wegen der unterschiedlich starken optischen Aktivität der zu messenden Substanzen ein Instrument mit variabler Wellenlänge der Lichtquelle wünschenswert ist. Es ist darüber hinaus das ideale Gerät für Apotheken, da es den Vorschriften der Ph.H. entspricht.

Leserdienst 36

ORR 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 Å aufwärts bis zur oberen Grenze der Gasadsorptions- und Gasdesorptionsmethode. Von allen nicht korrodierenden Gasen oder Dämpfen mit einem Sättigungsdruck von weniger als ca. 1,00 Torr können Porenverteilungsanalysen 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 ist 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.

Leserdienst 37

Hg-Überwachung in der Luft

Überall dort wo mit offenem Quecksilber gearbeitet wird, ist die Überwachung der Atemluft unerlässlich, da bereits kleinste Mengen Quecksilber in der Luft zu bleibenden schweren Schädigungen des menschlichen Organismus führen.

Enraf-Nonius in Holland hat für die Überwachung des Quecksilbergehalts in der Luft ein kompaktes tragbares Gerät entwickelt. In der Schweiz sind die ersten Geräte bereits geliefert worden. Die technischen Daten sind:

Messbereiche: 0/100, 200, 500, 1000, 2000 Mikrogramm Hg pro m³ Luft; Genauigkeit: $\pm 5\%$ vom Messbereich; Speisung: aufladbarer Ni-Cd-Akku oder Netz.

Richtpreis: ab Fr. 8000.-.

Leserdienst 38

Neuer Liquid Scintillation Counter

Von Searle Analytic (früher Nuclear Chicago) ist ein neuer, Mark III genannter Liquid Scintillation Counter auf den Markt gekommen, der wesentliche Neuerungen aufweist.

Die völlig neuartige Konzeption gestattet, dass verschiedene Personen aus verschiedenen Bereichen die Anlage gleichzeitig benutzen können, und zwar mit einer beliebigen Zahl von einfach oder doppelt markierten Proben. Es ist ohne weiteres möglich, den Mark III-Counter mit zehn verschiedenen Proben und 10 verschiedenen Isotopen zu beschicken. Sie werden alle mit optimaler Präzision verarbeitet, ohne dass jemand irgendwelche Manipulationen vornehmen müsste. Dabei werden die Isotopen selbsttätig identifiziert und die Diskriminatoren für alle Proben und alle Isotopentypen richtig eingestellt. Verschiedener Quench hat dabei keinen Einfluss auf das richtige Resultat. Bei doppelt markierten Proben erfolgt die Korrektur der Überlappung automatisch.

Dank einem integrierten Mikroprozessor erkennt das Gerät Änderungen in der Probe (Lösungsmittel, Volumen, Quenching) und kompensiert die Effekte automatisch. Der gleiche Mikroprozessor überwacht alle Phasen der Analyse und kontrolliert auch den Probenwechsler, welcher 300 Proben fasst und schnell vor- und rückwärts laufen kann.

Eine Proben transportsicherung verhindert die Beschädigung der Gläser. Die Probenkammer ist temperaturstabilisiert und kann gekühlt werden. Ein eingebauter Photon-Monitor eliminiert Fehler, die von Phosphoreszenz oder Chemolumineszenz herühren können; ebenso werden Fehler von gefärbten Proben kompensiert.

Leserdienst 39

Die IR-Spektrofotometer, die alles können

Fast alles – jedenfalls viel mehr als alle ihre Vorgänger, denn sie sind die ersten Mikrocomputer-gesteuerten IR-Spektrofotometer.

Das «Innenleben» dieser IR-Spektrofotometer 281 und 283 wird durch einen Mikrocomputer beherrscht, der das gesamte optische und Registrier-System präzise dirigiert; d. h. dass Gitter- und Filterwechsel, Monochromator- und Papiervorschübe, Abszissendehnung und die digital-elektronische Wellenzahlanzeige (auf $0,1 \text{ cm}^{-1}$) mit höchster Genauigkeit und Reproduzierbarkeit für Spektrofotometer dieser mittleren Preisklasse erfolgen.

Spektren können in verschiedenen Formaten aufgenommen werden, linear in % Durchlässigkeit, in Extinktion, und können sowohl in der Abszisse wie in der Ordinate gedehnt oder gerafft werden. Jede Wellenzahl kann mit oder ohne Papier-Synchronisation rasch und auch durch die Bereichsenden angesteuert werden. Die vollautomatische Vorschub-Unterdrückung wird nur durch Knopfdruck eingeschaltet und garantiert die genaue Position aller Absorptionsbanden im Spektrum auch bei kürzester Registrierzeit (3 min zwischen 4000 und 200 cm^{-1}). Die längste Registrierzeit ist 600 min. Die Bedienung der Geräte ist simpel und sicher (nur die weissen Tasten drücken!). Alle gewählten Registrierparameter werden durch Leuchtzahl-

len angezeigt. Die Verstärkung lässt sich durch automatische Kontrolle (Auto-Check-Gain) immer korrekt einstellen, ohne dass die Probe (ein Mikro- oder Reflexions-Zubehör oder eine Langweg-Gasküvette) aus dem Probenraum herausgenommen werden müsste.

Eine weitere Exklusivität dieser Mikrocomputer-gesteuerten IR-Spektrofotometer sind die sogenannten Geräte-Funktions-Zubehöre, die auch nachträglich vom Benutzer eingebaut werden können. Sie gestatten die wiederholte Registrierung jedes beliebigen Spektralbereichs, gedehnt oder ungedehnt präzise, übereinander oder nacheinander, die Wellenzahl-Markierung im Abstand von 5 bis 100 cm^{-1} , die Erfassung der maximalen oder aller Absorptionsbanden digital in % T, E oder Konzentration in Form einer ausgedruckten Tabelle bei automatischer Null-Stellung der Basislinie. Das Kommunikations-Zubehör gestattet die direkte «on-line» oder «time-shared» Kopplung der Spektrofotometer 281 und 283 an Computer, und die Rückaufzeichnung der vom Computer berechneten Daten am Geräteschreiber des Spektrofotometers.

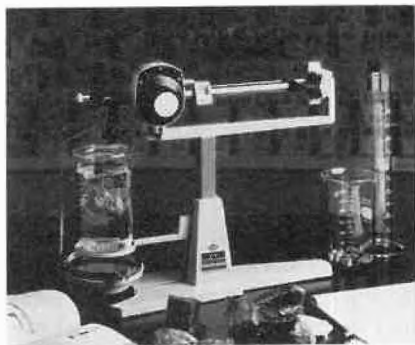
Leserdienst 40



OHAUS Präzisionswaagen immer aktueller

Die weltweite Anerkennung der Ohaus-Waagen als zuverlässige, dauerhafte, genaue und wartungsfreie Wäginstrumente ist begründet in der stets bedürfnisorientierten Konstruktion und Produktion.

Das Ohaus-Waagenprogramm umfasst einen breiten Anwendungsbereich in Schulen, Laboratorien und Industriebetrieben. Eine sinnvoll differenzierte Staffelung der Belastbarkeit und Empfindlichkeit



bietet verschiedenen Applikationsanforderungen ein geeignetes Wäginstrument. Fehlerfreies Material

und handwerklich gediegene Verarbeitung werden von Ohaus garantiert. Die Verwendung des magnetischen Dämpfungsprinzips entspricht der Ohaus-Tradition, hohe Wertbeständigkeit zu erschwinglichen Preisen zu liefern.

Ein neuer in Vierfarbendruck erschienener Katalog informiert in anschaulicher und sympathischer Weise über das Typenprogramm, Anwendung und Ausrüstungsmöglichkeiten.

Leserdienst 41

Apparative Einrichtungen

Neuheiten von SCHMIZO

Ein vollständiges Programm, bestehend aus Planschliff-Kolben aller Grössen und Formen, Planschliff-Deckel, einer patentierten Planschliff-Klemme mit Stativhalterung (erlaubt das Demontieren einer Apparatur ohne Entfernen des Reaktionskolbens), Thermometer und Gaseinleitungsrohre, die dank eines auf Präzision geschliffenen Stockes in der Höhe universell verstellbar sind (ZRS-Programm), ZRS-Führungsrohre in gerader und exzentrischer Ausführung, die das System noch vielfältiger machen, stellt seit Jahren die Firma Schmizo her. Durch eine steigende Nachfrage in dieser Richtung wurde die Geräteentwicklung intensiviert und Schmizo freut sich, Ihnen seine Doppelmantel-Planschliffkolben vorstellen zu dürfen. Auch hier erlaubt eine eingeschlifene Rille im Flansch (Pat. angem.) durch Einlegen eines O-Ringes aus Viton, Teflon oder Viton (teflonummantelt) das fettfreie Arbeiten. Doppelmantel-Planschliffkolben sind mit flachem oder rundem Boden, mit oder ohne Bodenauslaufventil aus Teflon, mit Schikanen am Innenmantel oder mit eingeschmolzener Filterplatte erhältlich. Die Planschliffe werden in den Standarddurchmessern 98 mm, 137 mm, 150 mm und 180 mm geliefert. Eine solide Verarbeitungsweise und viel Erfahrung im Gerätebau garantieren für eine lange Lebensdauer der Schmizo-Geräte.

Unter dem eingetragenen Namen «ZRS» versteht man das von der Firma Schmizo hergestellte Programm von Thermometern, Gaseinleitungsrohren sowie Glasrührern, die eine geschliffene Zone am Stock aufweisen. Diese, zusammen mit ebenfalls geschliffenen Führungsrohren oder Rührkühlern ergeben eine vakuumdichte Verbindung von Glas auf Glas. Ein seit Jahren bestens bewährtes System.

Temperaturmessung und -regelung werden im modernen Labor gross geschrieben! Um den Kontaktthermometer endlich ablösen zu können, werden immer mehr Pt-Sonden (Temperaturmessfühler Pt-100) benutzt.

Zur Ergänzung ihres ZRS-Programmes haben die Techniker der Firma Schmizo in Zusammenarbeit mit einem schweizerischen Chemiekonzern einen Pt-100-Messfühler entwickelt, der allen Anforderungen eines modernen und anspruchsvollen Laboratoriums gerecht wird. Die Sonde ist im bewährten ZRS-Bausystem hergestellt und kann in das bestehende Set ohne Umstellungen eingepasst werden. Die Pt-Sonden sind auswechselbar. Auf Wunsch können die PT-Sonden auch in 2 x Pt-100-Ausführung geliefert werden. Das ZRS-Programm ist mit 4 Standardstocklängen lieferbar:

150 mm, 240 mm, 330 mm, 430 mm (Länge der geschliffenen Zone). Andere Ausführungen können auf Anfrage ebenfalls geliefert werden.

Am besten verlangen Sie das ausführliche Fabrikationsprogramm der Planschliff-Kolben, Doppelmantel-Reaktoren, ZRS-Bauteile sowie der Pt-Sonden.

Leserdienst 42

Das Laborgeräteprogramm der Alfred Fritsch & Co.

Schon der Grossvater der Brüder Fritsch bearbeitete Achatsteine für Schmuck- und technische Zwecke. Auch heute noch hat Fritsch den Achat als Handmörser sowie als Mahlteile in Labormøhlen im Produktionsprogramm.

Leider ist jedoch heute der aus Brasilien importierte natürliche Rohstein Achat nicht mehr im nötigen Umfang und Qualität erhältlich. Es wurde ein Ersatzstoff entwickelt: Zirkonoxid, ein nichtmetallischer Werkstoff, der ebenso abriebfest wie Achat ist, jedoch unbeschränkt und qualitativ homogen produziert werden kann. Mahlteile aus dem 97%-igen ZrO_2 wurden speziell als Verschleisssteile von Analysenmøhlen entwickelt. Sie werden vorwiegend eingesetzt in der Fliehkraft-Kugelmøhle «pulverisette 6» und der Planeten-Kugelmøhle «pulverisette 5» sowie in der kleinen Schwerkraft-Kugelmøhle «pulverisette O». Im Gegensatz zum gesinterten Korund und Achat hat das neue Zirkoxid die hohe Dichte von $5,7 \text{ g/cm}^3$ und daher höhere Schlagenergie, Mohs Ritzhärte 9 und absolut keine Porosität. Es werden Mahlkugeln bis zu 50 mm $\varnothing$ und Mahlgefässe bis

500 ml Volumen geschliffen. Literatur: *H. Sturhahn* und *H. J. Otto*: Abtragsmessungen und Zerkleinerungen in Fliehkraftmühlen, Chemie-Anlagen + Verfahren, Heft 12 (1974) 37–42.

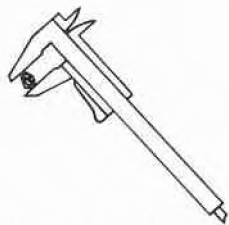
Anlässlich eines Betriebsjubiläums stellte die Firma Alfred Fritsch & Co, Laborgerätebau, Idar-Oberstein, den Neubau eines Werkes im Stadtteil Weierbach vor: sehr modern eingerichtet, um mit wenig Arbeitskraft hochwertige Laborgeräte rationell zu fertigen:

Es werden 3 Gruppen spezialisierter Laborgeräte produziert, welche durch Piktogramme mit Wortmarke symbolisiert werden:



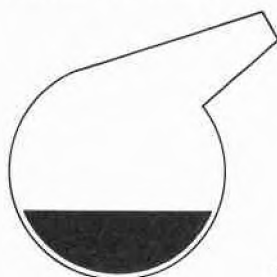
«pulverisette»

Zerkleinern von Feststoffproben



«analysette»

Messen von Korngrößen



«laborette»

Repräsentatives Teilen einer Grossprobe in Kleinproben, Reinigen empfindlicher Laborteile im Ultraschallbad

Die Maschinen dieses spezialisierten Unternehmens gehen in die Laboratorien der verschiedensten Industriezweige, beispielsweise der Chemie, der Lebensmittelindustrie oder in die anwendungstechnischen Industrielabors. Der Geologe, das staatli-

che Lebensmitteluntersuchungsamt brauchen die «pulverisette» ebenso wie der Schleifmittelhersteller.

Im Gegensatz zum Zerkleinern hartspröder Proben werden kleine Mengen weichplastischer Kunststoffproben mit der patentierten «pulverisette 16» auf jede gewünschte Feinheit bis kleiner als $50\text{ }\mu\text{m}$ zerkleinert. Für den Interessenten, der für seinen speziellen Anwendungszweck die richtige Maschine sucht, wird im anwendungstechnischen Labor in Idar-Oberstein eine Kleinprobe kostenlos zerkleinert und gesiebt oder windgesichtet.

Die fortschreitende Automatisierung der Analysenverfahren bringt den Trend zur immer kleineren Probe und zu immer grösserer Feinheit des Haufwerks. Es wird derzeit an einem Gerät gearbeitet, das Kleinstmengen von Partikeln im Bereich von kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$ misst.



Aus der Tradition heraus dynamisch weiterentwickeln, das erscheint uns der richtige Weg des «Spezialisten für die Labor-Aufbereitung von Feststoffen».

Leserdienst 43

100 MHz Biomation Transient Recorder

Das Gerät beinhaltet im wesentlichen zwei Eingangsverstärker (mit Differentialeingängen), einen ultraschnellen A/D Wandler (bis zu 100 MHz Traktate, d.h. 10 nsec/Adresse), ein Schieberegister mit 2000 Worten zu je 8 Bit und eine Triggerlogik für interne oder externe Auslösung. Verschiedene Digital- und Analogausgänge erlauben es, die gespeicherten Signale in einem Oszillographen, Papierschreiber, Lochstreifenstanzer oder Rechner wiederzugeben oder weiterzuverarbeiten.

Die Aufnahme der Signale im Speicher erfolgt fortlaufend. Dies erlaubt es, den Speicherinhalt wahlweise nach oder aber auch vor dem Trigger festzuhalten, wobei beliebige Anteile des Speichers für die vor bzw. nach dem Trigger anfallende Information reserviert werden können.

Bei Speicheroszillographen oder bei anderen Transient Recorders, die auf «scan converter»-Technik basieren, erzeugt ein tiefes Triggerniveau oft die unerwünschte Auslösung durch Rauschsignale. Eine höhere Einstellung des Triggerniveaus beseitigt zwar dieses Problem, die oft interessierende Anstiegsflanke des Signals geht aber dabei verloren. Durch die einzigartige «Pretrigger Recording»-Möglichkeit des Biomation 8100 werden beide Aspekte des Problems beseitigt.

Die Abtastzeit kann intern zwischen 10 nsec und 10 sec eingestellt werden. Dabei können die Abtastzeiten vor bzw. nach dem Trigger verschieden eingestellt werden, um die Gegebenheiten des Signals voll berücksichtigen zu können (z.B. steiler Anstieg, langsames Abklingen).

Das Modell 8100 ist vollprogrammierbar. Sämtliche Funktionen und Frontplattenknöpfe können manuell eingestellt oder durch einen Computer angesteuert werden. Mehrere Interfaces sind erhältlich.

Ähnliche Biomation Modelle mit 100 kHz, 5 und 10 MHz A/D Wandler, 8 oder 10 bit Amplitudenauflösung und 256 bis 4096 Worten Speicherinhalt sind ebenfalls erhältlich.

Repräsentative Anwendungen:

Analyse von Analogsignalen, Hochspannungsentladungen, Schnelle chemische Kinetik (Stopped Flow, Flash-Photolyse), Transienten-Spektroskopie, Strömungsmechanik, Gepulste Kernresonanz, Vibrations- und Stossanalyse, Explosions-Untersuchungen, Kabel- und Leitungsüberwachung, Funkenentladung, Plasma-Physik, Ultraschall-Untersuchungen, Radar-Technik, Erdbebenanalyse, Elektrobiologie usw.

Leserdienst 49

Die W + W-Schreiber-Familie

Sie wissen es: Der grösste Schweizer Hersteller von Labor- und Industrieschreibern bietet ein umfassendes Angebot mit dem richtigen Gerät für jedes Applikationsproblem. Besonders seit dem Erscheinen der neuen, vertikalen Flachrahmenschreiber der Serie 300 ist das Programm von W + W-Electronic allen Ansprüchen gewachsen.

Serie 300: Flachrahmenschreiber als Tischgerät, stapelbar, und für 19-Zoll Rackeinbau. Modulbauweise, externe Papiervorschubansteuerung und elektronische Ereignismarkierung bereits im Grundmodell eingebaut, X-Y-Betrieb bei allen Typen möglich. 1... 6 Kanäle, hohe Genauigkeit und hohe Einstellgeschwindigkeit (0,3sVollausschlag). Variable und Festmessbereiche ab 0,5 mV in 12 oder 18 Stufen. 16 Papiergeschwindigkeiten, Rollen- oder Z-Papier.

Serie 600: preisgünstige 1- und 2-Kanalschreiber mit 1, 7 oder 18 Messbereichen von 0,5 mV bis 200 V. Papiervorschub mit Schrittmotor bis 60 cm/min oder cm/h.

Serie 900: vielseitig einsetzbare 3- und 4-Kanal-Schreiber mit 1, 7 oder 18 Messbereichen, 0,5 mV ... 200 V, 16 Papiergeschwindigkeiten bis 60 cm/min oder cm/h. Alle 3-Kanal-Modelle sind auf 4 Kanäle nachrüstbar.

Serie 1100: der bewährte 1-Kanal-Schreiber in Modulbauweise für Messeinschübe und Papiervorschub. 1000-Hz-Chopper mit Servomotor, Genauigkeit besser als $\pm 0,25\%$! Eingangsmodule für 1, 6 oder 18 Bereiche, 1 mV bis 500 V, log. Modul mit 3 linearen und 3 logarithmischen Bereichen, Papiervorschub mit 12 oder 20 Geschwindigkeiten.

Serie 1200: 2-Kanal-Schreiber in Modulbauweise. 1, 6 oder 18 Mess-

bereiche, 1 mV bis 500 V. 1000-Hz-Chopper mit Servomotor, 20 Papiergeschwindigkeiten.

Und noch etwas: die 2-Kanal-Schreiber der Serien 300 und 1200 können mit beiden Federn auf der gleichen Zeitachse, d.h. ohne Versatz, registrieren.

Leserdienst 50

Auspuff-Filter für Vakuumpumpen

Um nicht nur ein sauberes Vakuum zu liefern, sondern auch für eine saubere (Arbeits-)Atmosphäre zu sorgen, hat Leybold-Heraeus eine neue Baureihe von Auspuff-Filtern entwickelt.

Die neuen Auspuff-Filter sind das Ergebnis einer langjährigen technischen Entwicklung: Es wird ein praktisch hundertprozentiger Abscheidungsgrad erreicht: weit über 99%. Die Grösse der Auspuff-Filter ist auf das Saugvermögen der Vakuumpumpen abgestimmt.

- Abscheidungsgrad weit über 99%
- Optimale Abstimmung auf Vakuumpumpen
- Auswechselbare Filterelemente
- Eingebautes Überdruckventil
- Schauglas zur Kontrolle der abgeschiedenen Ölmenge

Zum Schutz gegen Überlastung ist in dem Auspuff-Filter ein Überdruckventil eingebaut. Eine mögliche Beschädigung der Vakuumpumpe ist damit ausgeschlossen.

Eine gute Kontrolle über die jeweils abgeschiedene Ölmenge bietet das eingebaute Schauglas. Sobald das Öl im Schauglas zu erkennen ist, kann durch einfaches Öffnen der Öl-ablassschraube der Auspuff-Filter entleert werden.

Alle Einlass-Auslassöffnungen sind als Flansche der Pneurop-Reihe R 5 ausgeführt.

Ein flexibler Einsatz in Vakuumanlagen aller Art ist durch die günstige Anordnung der Anschlüsse gewährleistet.

Die besondere Konstruktion der Auspuff-Filter-Gehäuse erlaubt im Bedarfsfall das Auswechseln des Filterelements mit wenigen Handgriffen.

Problemlösungen sollen nicht nur individuell, sondern gleichzeitig uni-



versell sein: Es ist daher auch möglich, die Auspuff-Leitungen mehrerer kleiner Pumpen in einen gemeinsamen, entsprechend grösseren Auspuff-Filter zu leiten.

Leserdienst 51

Thyristor-Regler für das Chemielabor

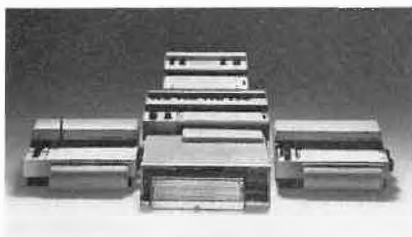
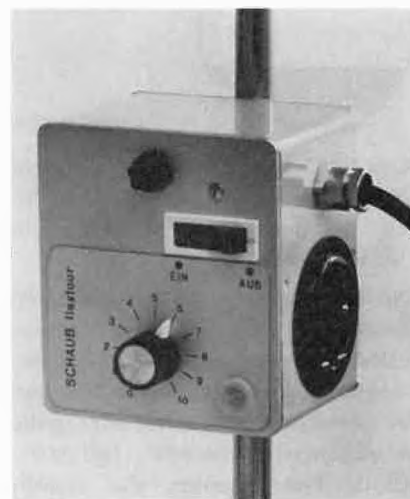
Der neue Thyristor-Regler FT4C wurde hauptsächlich für das Chemielabor entwickelt. Der Apparat eignet sich für die Regulierung von induktiven Lasten:

- Kollektormotoren (Universalmotoren)
- Hochtourige Dispergier- und Homogenisiergeräte
- Rührwerke
- Mühlen usw.

sowie von ohmschen Lasten:

- Heizungen aller Art
- Elektrobrenner
- Infrarotlampen usw.

Die Funkentstörung entspricht dem Entstörgrad N. Das ist besonders im modernen Chemielabor mit Digital-Messgeräten wichtig (Störung derselben). Der Apparat ist mit dem obligatorischen SEV-Prüfzeichen versehen.



- Leistung:
220 V/bis 900 W/100 % ED
- Regulierbereich:
0–100 %
- Befestigung:
Stativbride
- Schalter:
Leuchtschalter «Ein–Aus»
- Skalaabgleich:
Externe Nullpunktjustierung
- Abmessungen:
110 × 98 × 74
- Gewicht:
ca. 1 kg

Leserdienst 52

Belichtungsgerät Suntest

Ab 1. Januar 1976 werden die bewährten Xenotest-Geräte der Original Hanau Quarzlampen GmbH durch die Heraeus Laborgeräte AG, Räflestrasse 32, 8045 Zürich vertreten.

So zum Beispiel das Kleinbelichtungsgerät Suntest für die Prüfung der Lichtbeständigkeit von Materialien wie Lacken, Kunststoffen, Anstrichmitteln, Holz und Gummi.



Dieses ist eine ideale und preisgünstige Ergänzung zu den bewährten Xenotestgeräten. In kurzer Zeit liefert es zuverlässige Aussagen über das Verhalten der Materialien gegenüber Sonnenlichtbestrahlungen. Bisher mussten dort, wo die ständige Auslastung eines grösseren Prüfgerätes nicht gegeben war, weniger geeignete Strahlenquellen wie z.B. UV-Lampen (Quecksilberdampfstrahler), Heimsonnen und dergleichen verwendet werden.

Mit Suntest steht nunmehr ein Gerät zur Verfügung, das einfache Lichtbeständigkeitsprüfungen schnell und billig durchführt. Für normenrechte Prüfungen werden weiterhin die Xenotest-Geräte eingesetzt.

Suntest besitzt als Strahlenquelle einen 1,1-kW-Xenonstrahler, dessen gefiltertes Spektrum dem natürlichen Sonnenlicht sehr nahe kommt. Durch Zusatzfilter ist der für Kunststoffe besonders wichtige UV-Bereich variabel einzustellen. Die nutzbare zusammenhängende Musterfläche beträgt ca. 500 cm². Die Schwarztafeltemperatur liegt bei ca. 40°C, so dass thermische Einflüsse, z.B. bei temperaturempfindlichen Materialien wie PVC, verhindert werden.

Eine Einrichtung zur zyklischen Befeuchtung der Proben sowie ein wassergekühlter Probentisch sind als Zubehör erhältlich. Der Platzbedarf des Suntest-Gerätes ist sehr gering: 69 cm Breite, 35 cm Tiefe, 35 cm Höhe.

Leserdienst 57

Wasserprobenahmegeräte

Die steigende Besorgnis über die sich ausbreitende Gewässerverschmutzung und die strengen Überwachungsgesetze verstärken die Nachfrage nach besseren Verfahren für die Wasseruntersuchung. Von besonderem Interesse sind dabei zuverlässige Probeentnahmegeräte, denn nur eine wirklich repräsentativ entnommene Probe rechtfertigt den Aufwand einer Präzisionsanalyse.

Die beschriebenen Probeentnahmegeräte sind robuste Betriebsgeräte, die unter härtesten Bedingungen in Industrie- und kommunalen Abwasseranlagen im Dauereinsatz mit Erfolg getestet wurden. Besondere Merkmale sind:

- automatische mengen- und zeitproportionale Steuerung
- verschleiss- und wartungsfreie Dosiereinrichtung mit frei fallender Wasserweiche direkt in die Probengefässe
- durch grossdimensionierte Zu- und Abflussquerschnitte geringe Verstopfungsgefahr
- einfachste Reinigung, besonders servicefreundlich, alle Teile aus korrosionsfesten Werkstoffen
- Geräte für Wandaufbau, für mobilen Einsatz, sowie zur Aufstellung im Freien (auf Wunsch mit Thermostatisierung, Einstellbereich ab + 2°C)

Leserdienst 58

Filterkerzen und Filtergehäuse

Die Firma H. Gertsch + Co. AG, Zürich, hat ihr bestehendes Programm an Filterkerzen und entsprechenden Gehäusen erweitert. Es wird jetzt auf dem Schweizer Markt ein komplettes Programm derartiger Filter von 5 mm bis 0,2 µm für die Entfernung von fein verteilten Verunreinigungen aus Wasser, Lösungen, Säuren und mit Spezialfiltereinsätzen auch aus Gasströmen, angeboten. In die gleichen Filtergehäuse können gekörnte Medien zur Trocknung von Gasströmen und zur Entchlorung von Wasser eingefüllt werden. Für die Wasserentsalzung und -entgiftung werden hochwertige Ionenaustauscherharze verwendet.

Ein besonderer Vorteil dieser Filter wird durch die Möglichkeit gegeben, das Gehäusematerial entsprechend der Aggressivität der zu filtrierenden Medien zu wählen. Diese Filter sind konstruktiv so ausgebildet, dass für das Auswechseln der Einsätze nur ein minimaler Platz gebraucht wird und dass beim Auswechseln kein Schmutz auf die Reinwasserseite gelangen kann.

Für anspruchsvolle Filtrationsprobleme besteht zudem die Möglichkeit der Hintereinanderschaltung immer desselben Filtergehäuses mit verschiedenen Filtersätzen.

Leserdienst 59

Detektor für die Präzisions-Flüssigkeitschromatographie

Der Detektor Modell 8200 zeichnet sich durch seine guten Spezifikationen sowie seinen niedrigen Preis für den Einsatz in der Flüssigkeitschromatographie aus.

Durch Auswechseln der Filter ist es möglich, bei sechs verschiedenen



Wellenlängen (254, 280, 312, 365, 436 und 546 nm) zu arbeiten.

In Kombination mit der Hochdruckpumpe Modell 740 bietet Spectra-Physics einen preisgünstigen und leistungsfähigen Flüssigkeitschromatographen an, der dank seinem modularen Aufbau jederzeit weiter ausgebaut werden kann. **Leserdienst 60**

Aufbereitungsanlagen für Lösungen und Emulsionen

Die Firma H. Gertsch + Co. AG bietet auf dem Schweizer Markt neu ein in Deutschland schon bewährtes Programm manuell bedienbarer Aufbereitungsanlagen für Lösungen und Emulsionen an. In Reaktionsbehältern von 250, 500 oder 1000 l Inhalt werden die zu behandelnden Flüssigkeiten vorerst gespeichert. In einem zweiten Schritt werden diese Abwässer unter Zugabe von Chemikalien gereinigt, wobei für eine optimale Durchmischung gesorgt wird. Nach Ablauf der Reaktion und nach Abzug der Klarwasserphase über ein Filter wird unten ein Kugelhahn geöffnet und das behandelte Abwasser fliesst in einem geschlossenen Leitungssystem in ein Schwerkraftfilter, welches sich direkt unter oder neben dem Reaktionsbehälter befindet. Die ganzen Anlagen sind sehr kompakt und so konstruiert, dass nirgends Schlamm liegenbleibt. Dadurch wird ein Verstopfen des Leitungssystems durch anbackenden Schlamm schon im Entstehen verhindert. **Leserdienst 61**

BELATEC Reaktionsapparate für Laboratorium und Pilot-Plant

Belatec steht für Betriebs- und Labortechnik. Die Firma hat sich mit ihrem Apparateprogramm an der Nahtstelle Labor-Betrieb angesiedelt.

Wer kennt nicht die Situation, wo von einer erfolversprechenden Substanz rasch einige hundert Gramm oder einige Kilogramm verfügbar sein sollten?

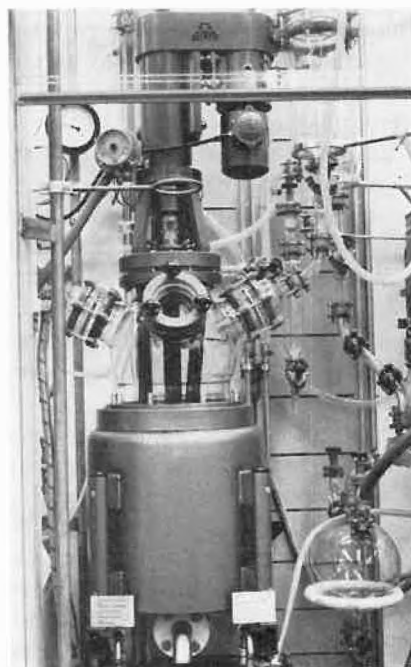
Hier helfen die Belatec-Reaktionsapparate der Vollsicht-Reihe. Diese Apparate bestehen aus:

- Doppelmantelgefäß in weissem Stahlemail oder rostfreiem Stahl mit bodeneben abschliessendem Auslaufventil.
- Vollsicht-Glashaube aus Duran 50 mit 4 Stützen NW 100.
- Universal-Rührwerk mit entsprechendem Anker-Rührer und Stromstörer mit Temperaturfühlerspitze, Rührerdrehzahlen von 0-280 UpM, Gleitringdichtung für Vakuum bis 0,1 Torr.

Mit diesen Apparaten können Labor-Ansätze ohne Risiko vergrössert werden. Sie sehen, was bei der Zugabe der Reagenzien passiert, weil der weisse Kessel von der Glashaube her auch ohne zusätzliche Lampen voll ausgeleuchtet ist. Es besteht keine Bruchgefahr, und sowohl das Heizen als auch das Kühlen ist ca. 5mal wirksamer als bei entsprechenden Glasgefässen.

Das Universal-Rührwerk sorgt für eine ideale Durchmischung der Reaktionsmasse, auch wenn diese einmal etwas dicklich wird. Der bodenebene Abschluss des Auslaufstutzens verhindert das Absetzen von festen Reaktionskomponenten wie Eisenpulver, Jod, Phosphor usw.

Zu diesen Vollsicht-Reaktoren mit Nennvolumen von 20, 40, 63, 100 und 160 Litern werden Heiz-Kühl-Geräte hergestellt, welche Reaktionstemperaturen von -30°C bis 200°C



zulassen, wobei ein neues Wärmeträgermedium, Stockpunkt tiefer als -90°C , Siedepunkt ca. 230°C , zum Einsatz kommt.

Die Glashaube ermöglicht das Anschliessen von handelsüblichen Glasbauteilen. Es können Aufbauten für jeden Verwendungszweck mitgeliefert werden, vom einfachen Rückflusskühler bis zum Universalaufbau für alle denkbaren Operationen.

Belatec profitiert davon, dass der Betriebsinhaber selbst Chemiker ist, mit Praxis an der Nahtstelle Labor-Betrieb.

ZurACHEMA 76 wird neu ein 5-Liter-Laborreaktor herausgebracht. Ferner ist ein neuer Verdampfer in korrosionsfester Ausführung (Tantal, Graphit, Glas, Stahlemail) für das Feinvakuumgebiet in Vorbereitung. **Leserdienst 62**

Eine neue Generation Argon-Ionen-Laser

Nach achtjähriger Produktion von Ionenlaser mit konventionellen Kohlenstoff-Röhren stellt Control Laser Corp. eine neue Generation von Argon-, Krypton- und Mischgas-Ionen-Lasern vor. Diese basiert auf einem neuen Röhrentyp für den Wolframsegmente verwendet werden.

Gegenüber herkömmlichen Graphit- und BeO-Röhren werden folgende Vorteile der Wolframsegmentröhre besonders hervorgehoben:

- verbesserte mechanische Stabilität
- die Segment-Konstruktion erlaubt den Einsatz des Lasers bei niedrigerem Gasdruck
- die Brewster-Fenster sind optisch gekoppelt mit der Röhre
- dank dem Wolfram wird die höchste Reinheit des Gases praktisch verzögerungslos erreicht. Ausserdem gewährleistet es eine ausgezeichnete Amplitudenstabilität
- der Schmelzpunkt von Wolfram liegt bei ca. 3400°C . Es entsteht folglich kein Wolframdampf, der sich auf den Brewster-Fenstern absetzen und die Ausgangsleistung beeinträchtigen kann.

Die garantierten und konservativ angesetzten Ausgangsleistungen dieser

Laser liegen zwischen 2 und 16 Watt TEM₀₀. Zusätzlich werden UV-Laser, vorläufig mit einer garantierten Ausgangsleistung von 1 Watt TEM₀₀, angeboten.

Ausser den oben erwähnten Vorteilen erlaubt die Wolframröhre auch eine erhebliche Vereinfachung der Konstruktionsweise und damit vorteilhaftere Preise pro Watt Ausgangsleistung. Die Laser sind standardmässig mit zwei Servoschleifen zur automatischen Konstanthaltung der Ausgangsleistung und/oder des Röhrenstromes geliefert. Ausgangsleistungsschwankungen bewegen sich dabei innerhalb von 1% über 50 Stunden. Dies vor allem dank der gegenüber konventionellen Lasern vereinfachten Bauweise.

Alle üblichen Zubehöerteile sind bereits erhältlich. Ebenso wichtig ist die Servicefreundlichkeit der Optik und der auf Steckkarten basierenden Elektronik dieser Systeme.

Die Wolfram Laser der Control Laser Corporation sind in den USA seit über einem Jahr im Einsatz und werden erst jetzt, nachdem sie sich in vielen Einsätzen bewährt haben, zum Verkauf in Europa freigegeben.

Leserdienst 63

Schnelle Hilfe bei Wasser- und Ölunfällen

Seit Jahren leisten Staub-Wassersauger bei kleineren Mengen Flüssigkeiten sehr gute Dienste. Werden diese Mengen aber grösser, so tritt das lästige, zeitraubende Entleeren des Sammelbehälters ein. Diese Arbeit muss zudem noch von mindestens zwei Personen ausgeführt werden, da der gefüllte Behälter des Saugers doch bald ein Gewicht von 50 kg aufweist.

Weil besonders im Falle eines Ölunfalles jede Minute von grosser Bedeutung ist, hat der Hersteller seinen bereits bei den Feuerwehren und Dachdeckern gut eingeführten Staub-Flüssigkeitssauger «Mercedes» um einen weiteren Arbeitsteil ergänzt, nämlich um eine Entleerungspumpe. Diese Förderpumpe, welche in den Sammelbehälter gelegt wird, schöpft die eintretende Flüssigkeit permanent aus. Die Leistung ist sogar dermassen, dass die Flüssigkeit bis auf eine Höhe von 12 bis 18 m (je nach Modell) befördert werden kann. Deshalb lassen sich Keller und andere tieferliegende Räume leicht und schnell entleeren.

Auf leichte Art und Weise kann die Umwälzpumpe auch herausgenommen und anderweitig eingesetzt werden, so z.B. zum Entleeren von Schächten und dergleichen.

Zum Aufsaugen von Heizöl, Öl, von Flüssigkeiten nicht aggressiver Art ist ein Gerät mit explosionsgeschützter Ausrüstung auf dem Markt.



Beide Geräte, also auch der Staub-Wassersauger, sind entweder mit Drehstrommotor oder Einphasen-Wechselstrommotor für den Dauereinsatz ausgestattet. Zudem können auch beide Geräte für die normale Staubreinigung verwendet werden.

Leserdienst 69

Berichte, Informationen

Charles Coulson Summer School in Theoretical Chemistry

The twenty second Charles Coulson Summer School in Theoretical Chemistry will be held in Oxford from 5-18 September, 1976.

The following courses of lectures will be given:

General theory of valence

Dr. P. W. Atkins

Diagram techniques in chemistry

Dr. P. W. Atkins

Group theory

Dr. S. L. Altmann

Angular momentum

Dr. S. L. Altmann

Chemical application of angular momentum

Dr. J. M. Brown

Molecular collisions

Dr. M. S. Child

Spectra of molecular crystals

Dr. S. F. Kettle

Each course will be supported by a series of problem classes in which realistic (but simplified) problems will be set, and where help will be provided by the staff and demonstrators.

An evening programme including one or more guest lectures, an informal reception and a visit to the Shakespeare Memorial Theatre at Stratford-on-Avon will be arranged. Accommodation will be provided at St. Edmund Hall which is within ten minutes walk of the Theoretical Chemistry Department.

The total cost including residence, board and lecture fees is £ 115, but a number of bursaries will be available to help those who are not otherwise able to obtain sufficient support. Application may be made, if possible not later than 31 May 1976. All correspondence should be addressed

to Dr. M. S. Child, Theoretical Chemistry Department, 1 South Parks Road, Oxford OX 1 3TG, to whom any requests for further information should be addressed.

Neue Broschüre:

Die chemische Industrie in der Schweiz

Im Jahre 1975 hat die Ausfuhr der schweizerischen chemischen Industrie 5% des Bruttosozialproduktes (BSP) der Schweiz erreicht, was auf die Wichtigkeit dieses Wirtschaftssektors unseres Landes hinweist. Welche Produkte werden fabriziert, wie werden sie exportiert, wo befinden sich die Betriebe der schweizerischen chemischen Industrie, welche Massnahmen wurden zum Schutze der Umwelt getroffen, wer arbeitet in diesen Firmen? In einer kleinen Gratis-Broschüre von 12 Seiten Um-

fang beantwortet der Informationsdienst der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie diese und andere Fragen und ermöglicht es dem Leser, sich ein Gesamtbild über die Bedeutung dieser Industrie in unserem Lande zu verschaffen. *IC*

In der Schweiz wird für chemische Forschung viermal mehr ausgegeben als in den USA

Eine neulich durchgeführte Studie über die chemische Industrie in den USA zeigt, dass der Anteil der Forschungs- und Entwicklungsaufga-

ben am Gesamtumsatz amerikanischer Unternehmen in den Jahren 1973, 1974 und 1975 auf etwa 2,6% (2,26 Milliarden Dollar) zu stehen kommen.

Diese, der Neuentwicklung von Substanzen und Produkten gewidmete Forschung beansprucht in der Schweiz je nach Chemiezwerg 7 bis 12% des Umsatzes; im Durchschnitt sind es 9% (etwa 2 Milliarden Franken), das ist beinahe das Vierfache gegenüber den Verhältnissen in den USA.

Dieser bemerkenswerte Unterschied erklärt sich aus zwei Gründen:

- die spezialisierte schweizerische Chemie muss fortwährend an der Spitze des Fortschrittes bleiben, um auf dem Weltmarkt ihren Platz zu behaupten.
- In den USA befindet sich ein Grossteil der wissenschaftlichen Forschung in den Händen des Staates, während in der Schweiz Bund und Kantone nur 23% der Gesamtausgaben für Forschung übernehmen; die übrigen 77% werden von der Privatwirtschaft getragen (54% Chemische Industrie, 20% Maschinen- und Elektroindustrie, 3% Verschiedene).

IC

Chemie-Wirtschaft

Wiederankurbelung der Ausfuhr von Farb- und Kunststoffen

Mit Rückgängen um 20 bis 30% gegenüber 1974 wurde die Schweizer Farb- und Kunststoffsaustruhr 1975 durch die weltweite Rezession besonders stark in Mitleidenschaft gezogen.

Die «Wiederankurbelung», die sich im letzten Herbst angebahnt hatte, scheint weiterhin fortzuschreiten, dies geht aus den Chemie-Aussenhandelsstatistiken der ersten beiden Monate 1976 hervor. Mit Verkäufen im Werte von 239,9 Mio. Franken haben die Farbstoffe gegenüber der Vergleichsperiode 1975 um 21,9% und gegenüber dem letztjährigen Monatsdurchschnitt um 20,7% zugenommen. Der Kunststoffexport erreichte im laufenden Jahr bisher 87,4 Mio., das sind 27,2% mehr als in den Vergleichsmonaten 1975 und 23% mehr als der Monatsdurchschnitt 1975.

Im Februar bezifferte sich die gesamte Schweizer Chemieausfuhr auf 649,5 Mio. (+ 9,3% gegenüber Februar 1975). Mit Ausnahme der Anorganika und der Minerale Dünger haben alle Sektoren einen Zuwachs zu verzeichnen.

Die Einfuhr hingegen erreichte lediglich 333,1 Mio., dies entspricht einem Rückgang um 10,2% im Februar und um 11,7% (684,9 Mio.) für die ersten beiden Monate. Besonders zu erwähnen ist die nega-

tive Entwicklung der Einfuhr in den Sektoren Farbstoffe (- 38,8%/43,6 Mio.), Seifen und Reinigungsmittel (- 12,5%/17,6 Mio.) und Agrarchemikalien (- 25,6%/33,9 Mio.). Für die Monate Januar/Februar 1976 weist die Aussenhandelsbilanz, Sektor Chemie, einen Aktivsaldo von 606,3 Mio. zugunsten der Schweiz aus, das sind 29,1% mehr als im Vorjahr. Die relativ besseren, über eine kurze Zeitspanne erzielten Resultate, dürfen nicht über die ernststen Schwierigkeiten hinwegtäuschen, mit denen sich unsere chemische Industrie weiterhin - insbesondere durch Währungsprobleme hervorgerufen - konfrontiert sieht. *IC*

Oertli AG übernimmt die Vertretung der Gebr. Netzsch

Die Firma Gebr. Netzsch in Selb/Bayern ist einer der bedeutendsten Hersteller von Anlagen für die Nass-Feinstmahlung. Diese bereits bewährten Anlagen sind eingesetzt in der gesamten Chemie, in der Nahrungsmittel- und Genussmittelindustrie, Lack- und Farben-Industrie.

Seit 1. November 1975 wird die Firma Gebr. Netzsch, Selb, in der Schweiz exklusiv auf dem Sektor Mahl- und Dispergiertechnik durch die Firma Oertli AG, 8307 Effretikon, vertreten. Diese Firma verfügt auf dem Sektor «Zerkleinerung» bereits über langjährige Erfahrung. Durch die Übernahme der Vertre-

tung für die Nassmahlanlagen ist die Firma Oertli in der Lage, für jedes Zerkleinerungsproblem die wirtschaftlichste Lösung anzubieten. Aufgrund von Testversuchen werden die vorgeschlagenen Problemlösungen bestätigt.

Die Beratung wird, in Zusammenarbeit mit den Verfahrensleuten des Werkes, durch die Firma Oertli AG durchgeführt.

ISCO und IG - IG und ISCO

Ab Mai 1976 wird die IG Instrumenten-Gesellschaft AG, Zürich, das Geräteprogramm der ISCO (Instrumentation Specialties Company, Lincoln/Nebraska [USA]) in der Schweiz vertreten.

ISCO - weltbekannt durch sein komplettes und umfassendes Geräteprogramm für die Säulenchromatographie und Elektrophorese. Vom Linear-Fraktionensammler über den UV-VIS-Absorptions-Monitor bis hin zur Präzisions-Dosierpumpe bietet Ihnen ISCO das konkurrenzlose und preisgünstige Gerätesystem an. Ebenfalls ab Mai 1976 wird Sie die IG in ihrer bewährten Art beraten und bedienen:

Lieferungen ab Lager, gut ausgebildete Verkaufsingenieure und Servicetechniker und die üblichen kulantanten IG-Garantieleistungen. Noch bestehende Garantieverpflichtungen übernimmt selbstverständlich ab diesem Datum ebenfalls die IG.

Forschung, Wissenschaft

Chemie durch Computer – Chemie ohne Chemikalien*

Tae-Kyu Ha**

Laboratorium für Physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Summary

The availability of high-speed computers has made feasible the approximate numerical solution of the Schrödinger equation for molecules of chemical interest.

The quantum-chemical calculation of molecular electronic structure provides useful informations comparable to the traditional experimental techniques.

This Review discusses some of the typical examples of the recent quantum-chemical studies, emphasising the predictive capabilities of molecular quantum mechanics.

1. Einleitung

Die Vielfalt der chemischen Forschung und die ständige und starke Wechselwirkung der verschiedenen Forschungszweige untereinander erlauben es nicht, einen modernen Chemiker einfach zu kategorisieren. Wenn man dennoch die Chemiker nach dem Schwerpunkt ihrer Arbeitsbereiche aufzuteilen versucht, hat man folgende Möglichkeit: die Kolben-Chemiker, die Spektroskopiker und die Computer-Chemiker.

Zahlreiche Beispiele sind bekannt für die Notwendigkeit des Computereinsatzes in der Forschung der Kolben-Chemiker und der Spektroskopiker, etwa eine Synthese zu optimieren oder Messungen nach physikalischen Gesetzmässigkeiten und mit mathematischen Hilfsmitteln zu interpretieren, zu analysieren und zu systematisieren.

In diesem Referat möchte ich einen Überblick vermitteln über die Anwendungsmöglichkeit der Quantenmechanik in der chemischen Forschung, d.h. der Quantenchemie, welche durch den Einsatz von modernsten und grössten Computern erst vor kurzem möglich geworden ist. Es soll also ein Überblick über den Arbeitsbereich des Computer-Chemikers in unserer symbolischen Aufteilung gegeben werden.

2. Theoretische Grundlagen

Die Grundlage der modernen Theorie der chemischen Phänomene ist die Quantenmechanik der Elektronensysteme – die Schrödinger-Gleichung. Da es in der Quantenmechanik nur sehr wenige Probleme gibt, die mathematisch exakt gelöst werden können, hängt die

praktische Anwendbarkeit der Quantenmechanik entscheidend davon ab, ob es gelingt, genügend genaue Verfahren zur näherungsweisen Bestimmung von Wellenfunktionen und physikalisch-chemischen Eigenschaften von Molekülen zu ermitteln. Wir bleiben bei der nicht-relativistischen Quantenmechanik, da relativistische Effekte erst bei den inneren Elektronen der schweren Atome spürbar werden und für viele chemische Probleme innerhalb unserer Fehlergrenzen völlig unbedeutend sind. Da wir sehr häufig an der Chemie von Molekülen interessiert sind, deren Gesamtenergie nicht von der Zeit abhängt, beschäftigen wir uns in erster Linie mit der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung.

Als Näherungsverfahren sind zwei Methoden besonders wichtig: die Störungsrechnung und die Variationsmethode, auf denen zur Zeit die meisten quantenchemischen Rechnungen an Atomen und an Molekülen beruhen. Das Variationsverfahren erlaubt es, das Rechenergebnis systematisch zu verbessern, da in diesem Verfahren sehr häufig die Energie als ein Kriterium für die Güte einer Näherungslösung gehalten wird. Es ist nämlich diejenige Näherungslösung die beste, welche die niedrigste Energie liefert.

Für die Behandlung von Mehr-Elektronen-Systemen in Molekülen ist die bei weitem am häufigsten benutzte erste Approximation die Born-Oppenheimer-Näherung, bei der Elektronen- und Kernbewegung separat behandelt werden, da die Massen der Atomkerne sehr gross gegenüber der Elektronenmasse sind. Die Schrödinger-Gleichung für das Elektronenproblem bei allen möglichen Kernpositionen in Molekülen wird zuerst gelöst. Die resultierende elektronische Energie bildet dann die Potentialenergiefläche für die Kernbewegung. Unsere primäre Aufgabe in der Quantenchemie besteht darin, die approximative Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung zu finden. Die Kernbewegung, d.h. sowohl Molekülschwingungen und Rotationen als auch Stossvorgänge, insbesondere chemische Reaktionen, können anschliessend studiert werden.

In der Abb. 1 wird ein sehr stark vereinfachtes Arbeitsschema gezeigt, mit dem man elektronische Wellenfunktionen meistens bestimmt. Die Merkmale dieses Schemas sind kurz ausgedrückt die *Linearkombination* und das *Variationsverfahren*. Die elektronische Wellenfunktion wird dadurch approximiert, dass man eine

* Teilweise revidierte Fassung der Antrittsvorlesung, gehalten am 22.1.1976 an der ETH Zürich

** PD. Dr. Tae-Kyu Ha, Laboratorium für Physikalische Chemie der ETHZ, Universitätstr. 22, CH-8006 Zürich

lineare Entwicklung nach Determinanten, nämlich die Konfigurationen von Molekül-Spinorbitalen ansetzt und die Koeffizienten nach dem Variationsverfahren bestimmt. Diese Wellenfunktion nennen wir die CI-Wellenfunktion (CI für configuration interaction). Im Prinzip kann man dadurch beliebig exakte elektronische Wellenfunktionen berechnen. Dass man Determinanten für die Beschreibung von Elektronenkonfigurationen benutzt, ist der mathematische Ausdruck der quantenmechanischen Postulate, dass die Wellenfunktion gegenüber der Vertauschung von zwei beliebigen Elektronen antisymmetrisch sein soll.

$$H\Psi = E\Psi$$

- $\Psi \sim$ Linearkombination von Determinanten oder Konfigurationen (CI)
- $H \Rightarrow$ Kinetische Energie + Kern-Elektron W. W. + Elektron-Elektron W. W. + Kern-Kern W. W.
- $E \rightarrow$ Minimum (Variationsverfahren)
- Ein-Determinante (optimal in bezug auf Energie) $\Rightarrow$ Hartree-Fock-Wellenfunktion (SCF)
- Elemente der Determinante $\Rightarrow$ Molekül-Spinorbitale = Molekül-Orbital (MO) $\times$ Spin
- MO $\Rightarrow$ Linearkombination von Atom-Orbitalen (AO)
- AO $\Rightarrow$ Linearkombination von Basisfunktionen
- Basisfunktion $\Rightarrow$ Exponential- oder Gauss-Funktionen

Abb. 1: Vereinfachtes Arbeitsschema in der numerischen Quantenchemie

Wenn man aber die elektronische Wellenfunktion mit Hilfe einer optimalen Ein-Determinante oder Konfiguration zu approximieren versucht, hat man es mit der Hartree-Fock-Wellenfunktion zu tun. In der Hartree-Fock-Wellenfunktion nimmt man an, dass sich jedes Elektron unabhängig von der momentanen Lage der übrigen Elektronen in einem zeitlich gemittelten Potential der übrigen Elektronen und Kerne bewegt. Dieses Modell der unabhängigen Teilchen (independent particle model) liefert für viele Moleküleigenschaften oft brauchbare Ergebnisse.

Für die Bestimmung solcher Hartree-Fock-Wellenfunktionen wird das iterative Verfahren angewendet – wir nennen es das SCF-Verfahren (SCF für self-consistent-field). Die resultierende Hartree-Fock-Wellenfunktion wird daher oft als SCF-Wellenfunktion bezeichnet.

In der Praxis wird die SCF-Wellenfunktion sehr häufig wieder durch eine Reihe von Ansätzen von Linearkombinationen analytisch bestimmt [1]. Der räumliche Teil der Spin-Orbitale, nämlich das Molekül-Orbital (MO), wird nach Atom-Orbitalen entwickelt, die ihrerseits Linearkombinationen von Basisfunktionen sind. Als Basisfunktionen verwenden wir häufig Exponential- oder Gauss-Funktionen [2, 3].

Der Hamilton-Operator H enthält die gesamte elektrostatische Wechselwirkung im Molekül. Er setzt sich im allgemeinen aus Teilen zusammen, die jeweils nur die Koordinaten eines Elektrons enthalten, nämlich die kinetische Energie der Elektronen und die Kern-Elek-

tron-Wechselwirkung, und aus solchen, die von den Koordinaten von je zwei Elektronen abhängen, nämlich die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die Kern-Kern-Wechselwirkung wird klassisch behandelt.

3. Computereinsatz

Der Computereinsatz für die Durchführung von numerischen Rechnungen in der Quantenchemie wird in der Abb. 2 schematisch dargestellt.

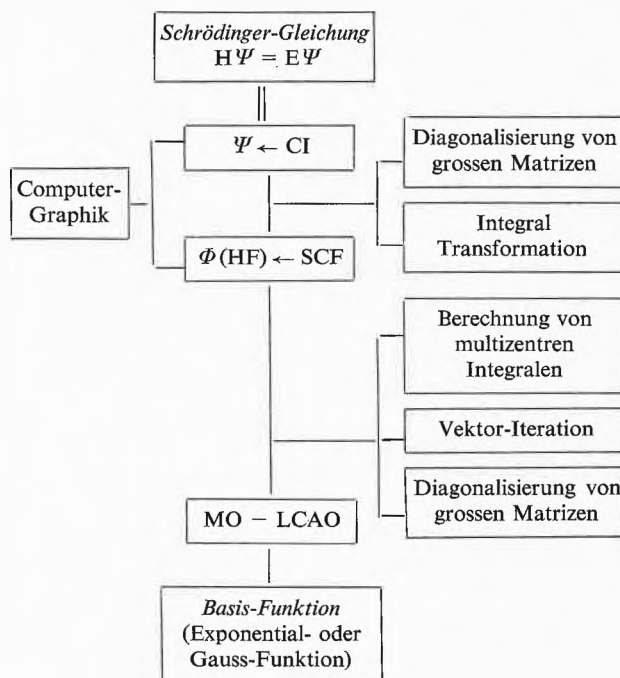


Abb. 2: Computereinsatz für die Durchführung von numerischen Rechnungen in der Quantenchemie

Der zeitraubendste Teil der Computerrechnung besteht aus der Berechnung von Multizentren-Molekülintegralen, den Integraltransformationen und der Diagonalisierung von Matrizen sehr grosser Dimension. Insbesondere die Berechnung von Multizentren-Molekülintegralen, die auf der Elektron-Elektron-Wechselwirkung des Hamilton-Operators beruhen, bleibt noch eines der Haupthindernisse in der Bestimmung von SCF-Wellenfunktionen für grosse Moleküle. Durch Verwendung von Gauss-Funktionen als Basisfunktionen ist es möglich geworden, solche Zweielektronen-Molekülintegrale analytisch zu berechnen. Da die Zahl von derartigen Integralen aber von der Zahl der Basisfunktionen sehr stark abhängig ist – etwa n^4 , wenn n die Zahl der Basisfunktionen ist, ist es notwendig über 100 Millionen Integrale zu berechnen, wenn man mit 100 Basisfunktionen ein Molekülsystem beschreiben möchte [4]. Die Erfahrung zeigt, dass 100 mehr oder weniger optimisierte Gauss-Funktionen einigermaßen zuverlässige Resultate liefern für die Beschreibung der Elektronenstruktur von Molekülen der Grössenordnung des Benzolmoleküls.

Für die Bestimmung der CI-Wellenfunktionen haben wir es mit Matrizen sehr grosser Dimension zu tun, da die CI-Entwicklung im allgemeinen sehr langsam konvergiert. Wir haben oft Matrizen mit einer Dimension grösser als 1000 zu diagonalisieren.

Die Computergraphik ist ohne Zweifel ein sehr nützliches Hilfsmittel, mit der man die Rechenresultate anschaulich darstellen kann. Einige Beispiele dafür möchte ich Ihnen später zeigen.

Wegen der rechentechnischen Probleme oder besser wegen der begrenzten Kapazität der heute verfügbaren grossen Computer ist es zweckmässig, die Moleküle folgendermassen zu klassifizieren [5]:

Kleine Moleküle sind solche, bei denen die Zahl der Kerne (N) weniger als 3, die Zahl der Elektronen (n) weniger als 20 oder $n \times N$ weniger als 50 beträgt. Für solche Systeme ist es heute ohne weiteres möglich, sehr genaue und vollständige Resultate zu erzielen.

Die mittelgrossen Moleküle sind solche, bei denen die Zahl der Kerne zwischen 3 und 10, die Zahl der Elektronen zwischen 20 und 50 oder $n \times N$ zwischen 50 und 100 liegt. Solche Systeme kann man innerhalb des SCF-Verfahrens sehr gut behandeln. Die CI-Wellenfunktion ist jedoch nur beschränkt zugänglich.

Als grosse Moleküle bezeichnen wir schliesslich diejenigen Moleküle, bei denen die Zahl der Kerne grösser als 10, die Zahl der Elektronen grösser als 50 oder $n \times N$ grösser als 500 ist. Für die Behandlung von solchen Molekülsystemen sind die SCF-Wellenfunktionen mit einer bescheidenen Anzahl von Basisfunktionen zugänglich. Die semi-empirische Methode, bei der im Gegensatz zu der *ab-initio*-Methode die Berechnung von Multizentren-Integralen durch Einführung von empirischen Parametern ersetzt wird, ist oft für solche Moleküle verwendet worden. In diesem Referat befassen wir uns ausschliesslich mit der *ab-initio*-Methode.

Die Zahl der Kerne (N) spielt in dieser Klassifizierung insofern eine Rolle, als für eine vollständige Beschreibung der Energiehyperfläche für ein nicht lineares Molekül $3N-6$ Freiheitsgrade von Bedeutung sind. Diese Klassifizierung ist keineswegs strikt.

Wenn man bedenkt, dass, abgesehen von einzelnen Ausnahmen, in der Literatur von 1965 keine systematische SCF-Wellenfunktion für mehratomige Moleküle und vor 1970 kaum eine systematische CI-Wellenfunktion für mehr als 4 Elektronen erwähnt wurde, können die heutigen Möglichkeiten der Computer-Chemiker als sehr weitreichend bezeichnet werden.

4. Beispiele

Die unmittelbaren Grössen, die man aus der Bestimmung der Energie und der Wellenfunktion direkt ableiten kann, sind die Molekülgeometrie, die Energie, die Reaktivität und die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Molekülen. In der folgenden Diskussion möchte ich Ihnen einige Beispiele aus der quanten-

chemischen Rechnung zeigen, in denen diese Grössen bestimmt wurden.

Die geometrische Struktur von Molekülen im elektronischen Grundzustand oder in elektronisch angeregten Zuständen ist ohne Zweifel von grossem Interesse für fast alle Gebiete der Chemie. Verschiedene strukturanalytische Methoden inklusive die diversen molekülspektroskopischen Studien ermöglichen die experimentelle Bestimmung von Molekülgeometrien. Wenn die quantenchemische Rechnung überhaupt einen brauchbaren Beitrag zur Chemie leisten will, sollen die berechneten Ergebnisse mit den experimentell ermittelten Ergebnissen annähernd gut übereinstimmen. Glücklicherweise ist das der Fall. Die Erfahrung zeigt in meisten Fällen, dass die quantenchemische Rechnung die Bindungslänge genauer als $0,05 \text{ \AA}$, den Bindungswinkel genauer als 5° und den dihedralen Winkel genauer als 10° verglichen mit den experimentellen Werten reproduzieren kann, und zwar schon auf SCF-Niveau. Einige Resultate deuten darauf hin, dass sich diese Fehlergrenze durch eine erweiterte CI-Rechnung verkleinern wird. Der Fehler beträgt in vielen Fällen weniger als $0,03 \text{ \AA}$ für die Bindungslänge und weniger als 2° für den Bindungswinkel.

Auf der Basis des qualitativen MO (Molekül-Orbital)-Bildes und aus den experimentellen Daten hat man eine modellmässige Untersuchung durchgeführt, um eine Gesetzmässigkeit zwischen der Zahl der Valenzelektronen und der Molekülgestalt (etwa linear oder gewinkelt, planar oder pyramidal usw.) zu finden. Die quantitative quantenchemische Rechnung ist jetzt imstande, auch solche halb-empirische Regeln (bekannt unter «Regel von Walsh») systematisch zu überprüfen [6].

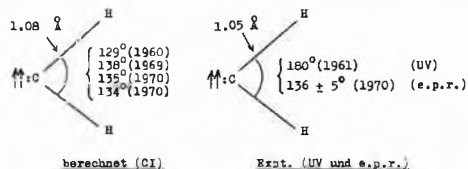
Die experimentelle Bestimmung der Molekülgeometrie ist in manchen Fällen auch nicht immer so eindeutig wie das nächste Beispiel zeigt.

Das Methylen-Radikal (CH_2) ist einer der wichtigsten Grundsteine in der organischen Chemie und es wird postuliert, dass dieses Radikal in verschiedenen organisch-chemischen Reaktionen sehr häufig als ein kurzlebiges Zwischenprodukt auftritt. Als solches hat es das Interesse sowohl der Molekülspektroskopiker als auch der Theoretiker geweckt. Die Abb. 3 zeigt den experimentellen Befund und die berechneten Ergebnisse für die Geometrie der zwei stabilsten Elektronenzustände des CH_2 -Radikals [7]. Die ultraviolett-spektroskopischen Untersuchungen haben klar gezeigt, dass der Grundzustand des CH_2 -Radikals ein Triplett-Zustand ist mit einer wahrscheinlich linearen Struktur (das war im Jahre 1961). Verschiedene quantenchemische Rechnungen haben inzwischen bestätigt, dass es sich in einem Triplett-Grundzustand befindet, dass die Struktur aber nicht linear, sondern gewinkelt ist. Somit bestand zwischen dem spektroskopischen Befund und den Rechenergebnissen eine Zeit lang eine klare Diskrepanz. Erst im Jahre 1970 hat man mit Hilfe der EPR-spektroskopischen Studien die Geometrie des

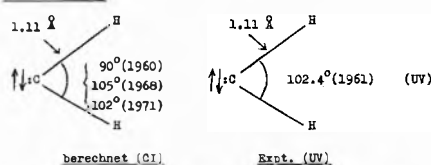
CH_2 -Radikals im Grundzustand definitiv bestimmen können. Das Radikal ist gewinkelt mit einem Bindungswinkel von $136 \pm 5^\circ$.

GEOMETRIE VON CH_2

TRIPLETT (3B_1) (GRUNDZUSTAND)



SINGLET (1A_1)



TRIPLETT - SINGLET

$$\Delta E = 9.2 \text{ kcal/Mol (CI, 1971)} \quad \Delta E = \begin{cases} 1.2 \text{ kcal/Mol (1970)} \\ 2.5 \text{ " " (1967)} \\ 8.0 \text{ " " (1972)} \end{cases}$$

Abb. 3: Das Methylen-Radikal

Zuerst wurde also die Geometrie des Methylen-Radikals durch quantenchemische Rechnungen bestimmt; erst später konnte diese Struktur experimentell bestätigt werden.

In bezug auf den Energieunterschied zwischen dem Triplett-Grundzustand und dem Singlett-Zustand existieren immer noch einige Diskrepanzen wie die Abb. 3 zeigt.

Wie der Fall des CH_2 -Radikals zeigt, kann die quantenchemische Berechnung der Molekülgeometrie einen bedeutenden Beitrag leisten, besonders für solche Molekülsysteme, die experimentellen Untersuchungen schwer zugänglich sind, etwa für solche Systeme, die sehr kurzlebig sind, oder die sehr giftig oder sogar sehr explosiv sind.

Die chemische Bindungsenergie, die als Energieunterschied zwischen der molekularen Energie und der Summe der beteiligten Atomenergien definiert ist, kann auch mit der quantenchemischen Rechnung bestimmt werden. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass nur eine umfangreiche CI-Rechnung eine annähernd gute quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Bindungsenergien liefert. So kann z. B. eine SCF-Rechnung die Existenz von F_2 Molekülen nicht erkennen lassen oder die Stabilität der neuartigen Edelgasverbindungen wie die Xenon- oder Kryptonverbindungen nicht erklären. Wenn ein bislang unbekanntes Molekül auf dem SCF-Niveau stabil wäre, könnte man annehmen, dass das Molekül unter günstigeren experimentellen Bedingungen ohnehin existenzfähig ist. Definitive Voraussagen über die Stabilität können erst

durch eine umfangreiche CI-Rechnung quantitativ ermittelt werden.

Wie die Erfahrung zeigt, kann andererseits der Energieunterschied innerhalb eines Moleküls, der durch eine interne Bewegung des Moleküls zustande kommt, mit Hilfe der SCF-Rechnung quantitativ sehr gut berechnet werden. Die Energiebarriere, welche durch die behinderte interne Rotation oder Inversion oder durch die molekülinterne Protonenbewegung zustande kommt, ist eines der Beispiele.

Tabelle 1: Barriere für interne Rotation (kcal/Mol)

Moleküle	SCF	Expt.
CH_3-CH_3	3,07 [8]	2,93
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F}$	2,60 [9]	3,33
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3,48 [10]	3,57
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	63,7 [11]	65,0
CH_3-OH	1,08 [12]	1,07
CH_3-PH_2	1,83 [13]	1,96
CH_3-NH_2	2,02 [14]	1,98
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$	6,02 [15]	4,83
CH_3-NO	1,05 [16]	1,10
CH_3-CHO	1,09 [17]	1,16
$\text{HO}-\text{OH}$	8,3 [18]	7,0 (trans)
	1,1 [18]	1,1 (cis)

In der Tabelle I sind einige Beispiele aus der SCF-Rechnung mit der experimentell meist aus der Mikrowellen-Spektroskopie ermittelten Rotationsbarriere verglichen worden. Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Werten ist unverkennbar sowohl für eine niedrige Barriere wie bei Methanol als auch für eine sehr hohe Barriere wie beim Äthylen-Molekül. Nicht nur die Energiebarriere, sondern auch die Änderung der gesamten potentiellen Energie durch die interne Bewegung kann quantenchemisch studiert werden. Die durch eine Rotation um die C-C-Achse entstandene Potentialkurve für das Glyoxal Molekül ist eines der Beispiele [19] (Abb. 4).

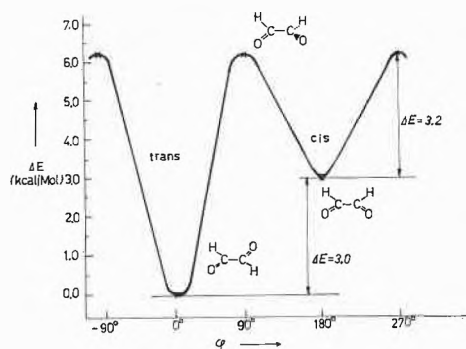


Abb. 4: Potentialkurve für das Glyoxal Molekül; Rotation um die C-C-Achse (φ)

In den folgenden Abbildungen sehen Sie die Flächen der potentiellen Energie, die durch eine simultane Bewegung der beiden OH-Gruppen entstanden sind und zwar bei Methandiol ($\text{CH}_2[\text{OH}]_2$) (Abb. 5) und bei

Äthylen-Glykol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$) (Abb. 6) und schliesslich die Potentialfläche für eine simultane Rotation der CH_3 -Gruppe und die Inversion der NH_2 -Gruppe im Methylamin (CH_3NH_2) Molekül (Abb. 7).

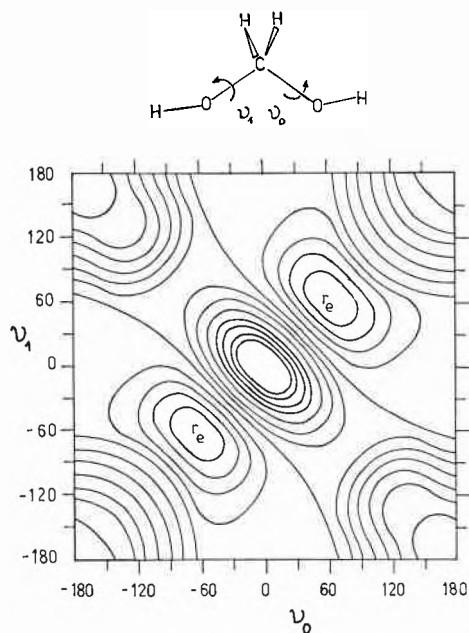


Abb. 5: Potentialfläche für das Methandiol-Molekül; Rotation um die beiden C—O-Achsen (ν_0 und ν_1)

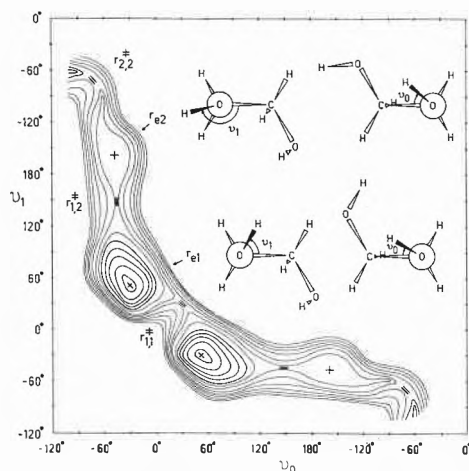


Abb. 6: Potentialfläche für das Glykol-Molekül; Rotation um die beiden C—O-Achsen (ν_0 und ν_1)

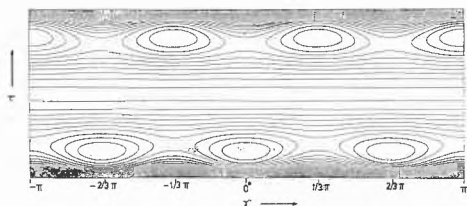


Abb. 7: Potentialfläche für das Methylamin-Molekül (CH_3-NH_2); Rotation um die C—N-Achse (γ) und Inversion der NH_2 -Gruppe um τ

Die Abb. 5 betrifft das Methandiol Molekül [20]. Die mit r_e bezeichneten Punkte entsprechen der Gleichgewichtsgeometrie, also der r_e -Struktur dieses Moleküls. Das Methandiol-Molekül ist experimentell noch nicht im Gaszustand identifiziert. Versuche sind im Gange, etwa aus der Reaktion von Formaldehyd mit Wasser in der Gasphase dieses Molekül herzustellen.

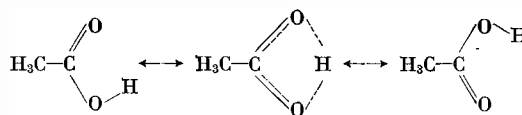
Die Abb. 6 betrifft das Äthylen-Glykol-Molekül [21]. Die zwei Gleichgewichtsgeometrien von verschiedener Energie, die mit r_{e1} und r_{e2} bezeichnet sind, werden durch die mit r_{11} , r_{22} und r_{12} bezeichneten Energiepässe getrennt. Die mit r_{e1} bezeichnete Geometrie entspricht der stabileren Form. Die entsprechenden Molekülgeometrien sind mit Hilfe eines Molekülmodells anschaulich dargestellt. Die beiden Moleküle, Methandiol und Äthylen-Glykol, sind als strukturelle Bestandteile in verschiedenen biologischen Molekülen, insbesondere für die Zuckerchemie von Bedeutung.

Die Fläche der potentiellen Energie für eine simultane Rotation der CH_3 -Gruppe und der Inversion der NH_2 -Gruppe in Methylamin ist in Abb. 7 dargestellt [22]. Diese simultane molekülinterne Bewegung ist insbesondere bei mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen von Interesse. Sowohl bei Methylamin als auch bei Methandiol und Glykol, stellen wir aus den Energie-Fläche-Diagrammen fest, dass die zwei internen Bewegungen nicht voneinander unabhängig, sondern miteinander gekoppelt sind.

Als ein weiteres Beispiel von Interesse möchte ich noch die intramolekulare Protonenbewegung erwähnen.

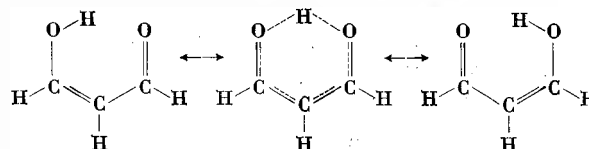
Die Moleküle Essigsäure und Malondialdehyd sind zwei solche Fälle. Die SCF-Rechnung zeigt, dass das Proton-Tunnelling in Essigsäure viel schwieriger ist als in Malondialdehyd, da die berechnete Energiebarriere in Essigsäure erheblich höher liegt. Die Energiebarriere beträgt ca. 96,7 kcal/Mol in Essigsäure [23], aber nur ca. 11,5 kcal/Mol in Malondialdehyd [24] (Abb. 8). Die quantenchemische Rechnung kann somit zur Klärung der umstrittenen Proton-Tunnelling-Hypothese für die Deutung der Infrarotspektren von Essigsäure etwas beitragen.

Essigsäure



Doppelminimum Potential $\Delta E = 96,7 \text{ kcal/Mol}$ (nach [23])

Malondialdehyd



Doppelminimum Potential $\Delta E = 11,5 \text{ kcal/Mol}$ (nach [24])

Abb. 8: Proton-Tunnelling im Essigsäure und Malondialdehyd

Die Elektronenladungsverteilung ist ein brauchbares Hilfsmittel und kann am besten auch mit Hilfe der Computergraphik studiert werden. Die Abb. 9 zeigt die

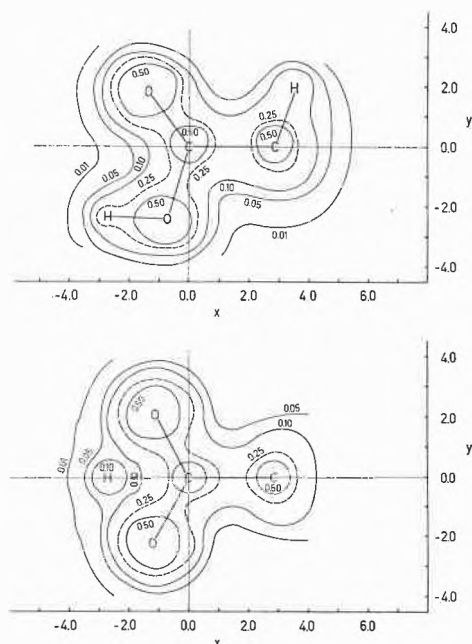


Abb. 9: Ladungsdichte von Essigsäure; das obere Bild entspricht der Gleichgewichtsgeometrie und das untere entspricht dem Übergangszustand

Elektronen-Dichte-Diagramme für Essigsäure [23]. Das obere Bild entspricht der Gleichgewichtsgeometrie, während das untere den Übergangszustand zeigt, also die Geometrie auf dem Gipfel der Potentialkurve. Es ist zu bemerken, dass das Proton im Übergangszustand von einem Dichteminimum umgeben ist. Dies ist verantwortlich für eine sehr hohe Tunnelling-Barriere. Die Änderung in der Ladungsdichteverteilung durch die interne Rotation kann ähnlich studiert werden [25]. Bis jetzt haben wir nur den elektronischen Grundzustand diskutiert. Die quantenchemische Rechnung kann aber genau so einen bedeutenden Beitrag zum Studium der elektronischen Struktur in den elektronisch angeregten Zuständen leisten; beispielsweise zur Bestimmung der Molekülgeometrie und der physikalischen und chemischen Eigenschaften der angeregten Zustände, welche häufig experimentell schwer zugänglich sind. In diesem Zusammenhang möchte ich zwei Beispiele zeigen, nämlich die Berechnung der elektronischen Anregungsenergie und des Ionisierungspotentials.

In der Tabelle 2 sind die Rechenergebnisse für die erste sichtbare- oder ultraviolette Bande in diversen Molekülen zusammengestellt, die jeweils aus einer umfangreichen CI-Rechnung bestimmt worden sind. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten kann als sehr befriedigend bezeichnet werden. Die Bestimmung der Anregungsenergie ist von Bedeutung, da die relative Energielage der verschiedenen angeregten Zu-

stände für die Interpretation diverser photochemischer Mechanismen wie Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Lumineszenz, strahlungslose Übergänge usw. eine grosse Rolle spielt. Die rein experimentelle Deutung ist oft sehr schwierig und nicht immer eindeutig.

Tabelle 2: Die erste ($n \rightarrow \pi^*$)¹ Bande (eV)

Moleküle	CI	Expt.
HCHO	3,98 [26]	3,8
CH ₃ CHO	4,27 [26]	4,28
NH ₂ CHO	5,52 [26]	5,66
HOCHO	5,46 [26]	5,64
FCHO	5,58 [26]	5,68
CH ₃ NO	2,17 [27]	1,75–2,05
CH ₂ =CHNO ₂	4,42 [28]	4,20
(NH ₂) ₂ CO (Harnstoff)	7,42 [29]	7,20
C ₄ N ₂ H ₄ (Pyrazin)	4,22 [30]	3,8–4,3
C ₂ N ₄ H ₄ (s-Tetrazin)	2,80 [31]	2,2–2,7

Ähnlich wird das experimentelle Ionisierungspotential, das man aus der Photoelektron-Spektroskopie gewinnen kann, mit Hilfe der quantenchemischen Rechnung gedeutet, wie es die Tabelle 3 für das Wassermolekül zeigt. Es zeigt sich, dass man mit Hilfe einer erweiterten Rechnung wie CI, eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielen kann [32].

Tabelle 3: Theoretische und experimentelle Ionisierungspotentiale (eV) (nach [32])

H ₂ O	(1 a ₁) ² (2 a ₁) ² (1 b ₂) ² (3 a ₁) ² (1 b ₁) ² (elektronische Konfiguration)			¹ A ₁ (Zustand)
ion. Orbital	Zustand H ₂ O ⁺	SCF (- ε _i)	CI (direkt)	Expt. (P.E.)
1 a ₁	² A ₁	559,5	539,6	539,7
2 a ₁	² A ₁	36,77	32,25	32,19
1 b ₂	² B ₂	19,50	18,73	18,55
3 a ₁	² A ₁	15,50	14,54	14,73
1 b ₁	² B ₁	13,86	12,34	12,61

Eines der wichtigsten Probleme in der Chemie ist die Interpretation der chemischen Reaktivität mit Hilfe der Molekülstruktur. Das Problem ist deshalb auch in der Quantenchemie von primärem Interesse.

Die Berechnung der Energie von Atom- oder Molekül-aggregaten als Funktion der Lage im dreidimensionalen Raum soll die hier gegebenen Möglichkeiten aufzeigen. Durch die Rechnung kann man nicht nur den optimalen Reaktionsweg einer chemischen Reaktion voraussagen, sondern auch jegliche Änderung der Geometrie des beteiligten Moleküls während des Reaktionsvorganges genau verfolgen. Diese Information ist nicht ohne weiteres aus dem Experiment erhältlich. Da jeder Punkt entlang des Reaktionsweges durch Energieminimierung bezüglich der Molekülgeometrie gefunden werden soll, ist diese Art von Rechnung im allgemeinen sehr aufwendig. Deswegen sind solche Rechnungen heute erst für Moleküle der Klasse 1 oder von einem Teil der Klasse 2 in unserer Klassifizierung, d. h.

für kleine Moleküle oder für einen Teil der mittelgrossen Moleküle zugänglich.

Hingegen sind die Reaktionswärmen relativ einfach, d.h. mit geringen Rechenkosten berechnet worden, da nur die Energiedifferenzen zwischen den Edukten und den Produkten von Bedeutung sind. Sogar die SCF-Rechnung führt für gewisse Gasphasenreaktionen zu einer guten Übereinstimmung mit den thermochemisch ermittelten Reaktionswärmen [33–35].

In den nächsten Abbildungen zeige ich zwei Beispiele. Das Methylenperoxid (CH_2O_2) ist von Bedeutung im Zusammenhang mit der chemischen Reaktion zwischen Äthylen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) und Ozon (O_3), die unter anderem für das Studium der Entstehung extremer Luftverschmutzung (nämlich photosmog) eine sehr wichtige Rolle spielt. Mit Hilfe neuer spektroskopischer Techniken wird diese Reaktion in grossem Umfang studiert, als ein Beitrag zur Umweltschutzforschung. Als eines der Zwischenprodukte dieser Reaktion wurde das Methylenperoxid oft postuliert, und zwar in einer offenen Form als Zwitterion (Abb. 10, oben links).

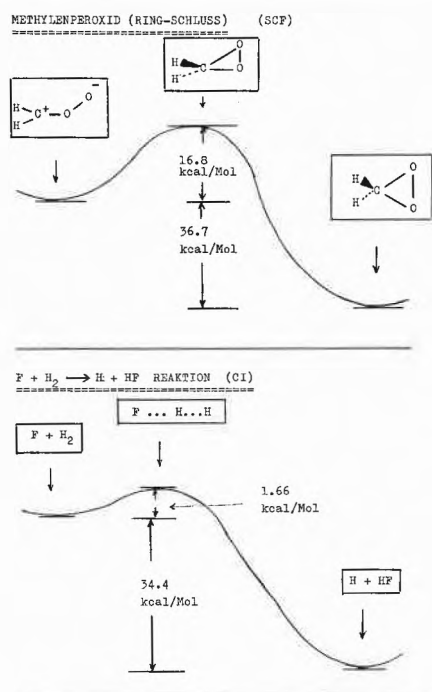


Abb. 10: Ringschlussreaktion in Methylenperoxid (oben) (nach [36]) und die Reaktion $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HF}$ (unten) (nach [37])

Mittels quantenchemischer Rechnung konnte man den Weg einer Ringschlussreaktion dieses intermediären Moleküls vorschreiben [36]. Es zeigt sich, dass die geschlossene Form energetisch stabiler ist als das offene Zwitterion, und zwar um 36,7 kcal/Mol auf dem SCF-Niveau der Rechnung. Ein Übergangszustand (Abb. 10, oben Mitte) kann postuliert werden, und die Aktivierungsenergie, d.h. der Energieunterschied zwischen dem Zwitterion und dem Übergangszustand in

dieser Ringschlussreaktion kann berechnet werden. Er beträgt in unserer Rechnung um 16,8 kcal/Mol.

Ein weiteres Beispiel ist die Reaktion $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HF}$, die für die chemische Laserspektroskopie von Bedeutung ist. Die quantenchemische Rechnung [37] stellte fest, dass diese Reaktion linear verläuft und dass die Reaktion exotherm ist mit einer Reaktionswärme von 34,4 kcal/Mol. Die Geometrie des Übergangszustandes, $\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{H}$, wie auch die Aktivierungsenergie von 1,66 kcal/Mol können berechnet werden (Abb. 10, unten).

Die aus der Energieminimierung bestimmte Molekülwellenfunktion (SCF- oder CI-Wellenfunktion) kann für die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften und spektroskopischen Konstanten von Molekülen, wie Dipolmoment, Quadrupolmoment, Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante und Schwingungs- oder Rotationskonstante usw. benutzt werden. Die physikalischen Eigenschaften sind im allgemeinen als Erwartungswert der entsprechenden Operatoren aus der Wellenfunktion unmittelbar erhältlich. Der Vergleich zwischen den berechneten und den experimentellen Werten dient somit als ein weiteres Kriterium für die Güte der aus der Energieminimierung gewonnenen Wellenfunktion.

Tabelle 4: Theoretische und experimentelle Dipolmomente (Debye)

Moleküle	SCF	Expt.
BH_3CO	1,850 [38]	1,785
HCOOH	1,638 [26]	1,41
CH_3COOH	1,633 [23]	1,595
$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$	4,429 [15]	3,70
NH_2CN	4,625 [39]	4,30
CH_3CN	4,410 [40]	3,97
CH_3NC	4,178 [40]	3,83
$\text{CHO}=\text{O}=\text{CHO}$ (Ameisensäure Anhydrid)	2,274 [41]	1,70
$\text{CH}_2\text{O}_3\text{CH}_2$ (Sekundäre Ozonid)	1,286 [42]	1,09
$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ (Pyrazol)	2,78 [43]	2,214
$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ (Imidazol)	4,50 [43]	3,8

Tabelle 5: Theoretische und experimentelle Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante (eQq) für ^{14}N (MHz)

Moleküle	SCF	Expt.
$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$	-1,11 [15]	-1,25
$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ (Pyrazol)	-3,600 [44]	-3,02
	-4,405 [44]	-4,48
$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ (Imidazol)	-3,020 [44]	-2,573
	-4,252 [44]	-4,03
C_5NH_5 (Pyridin)	-7,13 [45]	-5,44
$\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ (Pyrazin)	-7,34 [45]	-5,79

Als Beispiel werden die elektrischen Dipolmomente (Tabelle 4) und die Kern-Quadrupol-Kopplungskonstanten (Tabelle 5) für einige Moleküle aus SCF-Rechnungen mit einheitlicher Grösse des Basisfunktionensatzes mit den experimentellen Werten vergli-

chen. Die behandelten Moleküle stammen hauptsächlich aus der Klasse 2 in unserer Klassifizierung; es sind also mittelgrosse Moleküle.

Wie die Erfahrung zeigt, kann eine SCF-Rechnung sogar mit einer bescheidenen Grösse des Basisfunktionensatzes einige Moleküleigenschaften wie das elektrische Dipolmoment und die Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante mit einer Fehlergrenze kleiner als 20% berechnen. Bessere Resultate erhält man durch die Vergrösserung des Basisfunktionensatzes und durch die Einführung der Konfigurationswechselwirkung [26, 46, 47].

Einige quantenchemische Rechnungen sind auch für die fundamentalen biologischen Moleküle, also meist für Moleküle der Klasse 3 in unserer Klassifizierung, durchgeführt worden, so z.B. für Purine, Pyrimidine, Aminosäuren und Peptide, energiereiche Phosphate, metallorganische Verbindungen usw. [48]. Diese Rechnungen sind heute ausschliesslich auf das SCF-Niveau beschränkt. Die Rechnungen über die biologischen Moleküle dienen nicht nur als ein brauchbares Hilfsmittel für das Studium von Konformationen, der elektronischen Ladungsverteilungen, der chemischen Reaktivitäten etwa mit Hilfe der isopotentiellen Diagramme [49], sondern auch für das Verständnis von Struktur und Eigenschaften von grossen Polymeren, Coenzymen, Steroiden, Vitaminen, der Wirkung der Drogen usw.

In diesem Zusammenhang wurde die intermolekulare Wechselwirkung insbesondere für solche Systeme mit einfachen oder mehrfachen Wasserstoffbrücken, wie auch die Wechselwirkung zwischen Metallionen und Wasserpolymeren ausführlich studiert [50].

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend kann man als bedeutende Anwendungsbereiche der quantenchemischen Rechnungen folgende aufzählen:

- Chemische Bindungsenergie
- Geometrie, Struktur von Molekülen
- Barriere für interne Rotation und Inversion
- Energie-Hyperfläche
- Ladungsverteilung in Molekülen
- Physikalisch-chemische Eigenschaften und spektroskopische Konstanten
- Stossvorgänge zwischen Atomen und Molekülen; chemische Reaktion in der Gas-Phase
- Intermolekulare Wechselwirkung
- Elektronenanregung, Ionisierung

In diesem Referat habe ich nur einige Beispiele aus diesen Anwendungsbereichen andeutungsweise diskutieren können. Die quantenchemische Rechnung kann ferner einen bedeutenden Beitrag leisten etwa zur

- Astrophysik
- Quantenbiologie und Quantenpharmakologie und
- Festkörperphysik.

Eines der wichtigsten Verdienste der Quantenchemie besteht auch darin, dass sie den Kolben-Chemikern, den Spektroskopikern und den Theoretikern eine gemeinsame Sprache geliefert hat. Etwa die MO (Molekül-Orbital)-Sprache ermöglicht es ihnen, ihre Probleme auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen, so dass die Kommunikation unter ihnen wesentlich erleichtert wird. Die traditionelle chemische Sprache wird mit der physikalisch besser fundierten MO-Sprache reinterpretiert, welche durch die numerische Rechnung quantitative Bedeutung gewinnt. Beispielsweise dient das lokalisierte Molekül-Orbital [51] als eine solche Brücke zwischen der chemischen Intuition und der molekularen Quantenmechanik.

Dieser chemikalienfreie Forschungsbereich liefert ohne Zweifel als vielversprechende Hilfsmittel für unser Verständnis der Molekülstruktur, Moleküleigenschaften, Wechselwirkungen, Reaktionen usw., kurz, er vertieft unser Verständnis der vielfältigen chemischen Phänomene.

Resultate aus quantenchemischen Rechnungen sollen wenigstens zum Vergleich mit den vorhandenen experimentellen Werten oder, besser noch, zur Voraussage des Experimentes, dienen; erweiterte Experimente können auch zur Bestätigung von Rechnungen herangezogen werden.

Weitere Fortschritte der Rechenmethoden und der Computertechnik lassen hoffen, dass sich diese theoretische Forschungsrichtung zu einer Alternative zur experimentellen chemischen Forschung entwickelt. Bis dahin bleibt die Computerchemie ein unentbehrliches Hilfsmittel für die moderne chemische Forschung.

Ich danke den Herren Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Dr. J. Sunkel, H. Frey, W. Gans und P. Felder für die Durchsicht des Manuskriptes und viele wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 C. C. J. Roothaan: *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69; 32 (1960), 179;
- R. K. Nesbet: *Proc. Roy. Soc. Ser. A* 230 (1955) 312.
- 2 E. Clementi, C. C. J. Roothaan und M. Yoshimine: *Phys. Rev.* 127 (1962) 1618;
- E. Clementi und D. L. Raimondi: *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2686;
- E. Clementi: *ibid.*, 40 (1964) 1944.
- 3 H. Preuss: *Z. Naturforsch.* 11 (1956) 823;
- S. Huzinaga: *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 1293;
- J. L. Whitten, *ibid.*, 44 (1966) 359.
- 4 Die Zahl der Ein-Elektron-Integrale beträgt genau $3p = 3n(n+1)/2$ und die Zahl der Zwei-Elektronen-Integrale $q = p(p+1)/2$, wenn n die Zahl der Basisfunktionen ist.
- 5 Eine ähnliche Klassifizierung gibt J. Hinze: *Ann. Rev. Chem. Phys.* 213 (1974);
- siehe ferner, E. R. Davidson: *Energy, Structure and Reactivity*, *Proc. of the 1972 Boulder Summer Research Conf. on Theoret. Chem.*, D. W. Smith und W. B. McRae, John Wiley & Sons, 179 (1973).
- 6 R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff: *Chem. Rev.* 74 (1974) 127.
- 7 J. F. Harrison: *Accounts of Chem. Res.* 7 (1974) 378.
- 8 A. Veillard: *Theoret. chim. Acta* 18 (1970) 21.
- 9 D. T. Clark und D. M. J. Lilley: *Chem. Commun.* (1970) 603.

- 10 J.R. Hoyland: J. Chem. Phys. 49 (1968) 1908;
L. Radom und J. Pople: J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 4786.
- 11 R.J. Buenker, S. Peyerimhoff und H.L. Hsu: Chem. Phys. Letters 11 (1971) 65.
- 12 E. Taillandier, T.B. Lakdar und D.-J. David: Mol. Phys. 30 (1975) 1427.
- 13 I. Absar und J.R. Van Walzer: Chem. Commun. (1971) 611.
- 14 L. Pedersen und K. Morokuma: J. Chem. Phys. 46 (1967) 3941.
- 15 T.-K. Ha: J. Mol. Struct. 21 (1974) 311.
- 16 P.A. Kollman und L.C. Allen: Chem. Phys. Letters 5 (1970) 75.
- 17 R.B. Davidson und L.C. Allen: J. Chem. Phys. 54 (1971) 2828.
- 18 T.H. Dunning und N.W. Winter: Chem. Phys. Letters 11 (1971) 194.
- 19 T.-K. Ha: J. Mol. Struct. 12 (1972) 171.
- 20 T.-K. Ha, P. Felder und Hs. H. Günthard: Publikation in Vorbereitung (1976);
siehe ferner, G.A. Jeffrey, J. Pople und L. Radom: Carbohyd. Res. 25 (1972) 117.
- 21 T.-K. Ha, H. Frei, R. Meyer und Hs. H. Günthard: Theoret. chim. Acta 34 (1974) 277.
- 22 T.-K. Ha, E. Mathier und Hs. H. Günthard: Publikation in Vorbereitung (1976).
- 23 R. Meyer, T.-K. Ha, H. Frei und Hs. H. Günthard: Chem. Phys. 9 (1975) 393.
- 24 G. Karlström, H. Wennerström, B. Jönsson, S. Forsen, J. Almlöf und B. Roos: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 4188.
- 25 Siehe z.B. J.R. Van Walzer und I. Absar: Electron Densities in Molecules and Molecular Orbitals, Academic Press (1975).
- 26 T.-K. Ha und L. Keller: J. Mol. Struct. 27 (1975) 225;
L. Keller: Diplomarbeit, ETH Zürich (1974).
- 27 T.-K. Ha und U. Wild: Chem. Phys. 4 (1974) 300.
- 28 T.-K. Ha: Mol. Phys. 27 (1974) 753.
- 29 S.T. Elbert und E.R. Davidson: Int. J. Quantum Chem. 8 (1974) 857.
- 30 M. Hackmeyer und J.L. Whitten: J. Chem. Phys. 54 (1971) 3739.
- 31 T.-K. Ha: Mol. Phys. 29 (1975) 1829;
T.-K. Ha: Habilitationsschrift, ETH Zürich (1974).
- 32 W. Meyer: Int. J. Quantum Chem. 5S (1971) 341.
- 33 L.C. Snyder: J. Chem. Phys. 46 (1967) 3602.
- 34 L.C. Snyder: J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 2189.
- 35 H. Kühne, S. Vaccani, T.-K. Ha, A. Bauder und Hs. H. Günthard: Chem. Phys. Letters, 38 (1976) 449.
- 36 T.-K. Ha, H. Kühne, S. Vaccani und Hs. H. Günthard: Chem. Phys. Letters 24 (1974) 172;
siehe ferner, W.R. Wadt und W.A. Goddard III: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 3004.
- 37 C.F. Bender, S.V. O'Neal, P.K. Pearson und H.F. Schaefer III: Science 176 (1972) 1412.
- 38 T.-K. Ha: J. Mol. Struct. 30 (1976) 103.
- 39 A. Attanasio, Hs. H. Günthard und T.-K. Ha: Mol. Phys. 24 (1972) 215.
- 40 T.-K. Ha: J. Mol. Struct. 11 (1972) 185.
- 41 T.-K. Ha, S. Vaccani, H. Kühne, A. Bauder und Hs. H. Günthard: Publikation in Vorbereitung (1976).
- 42 T.-K. Ha: Publikation in Vorbereitung (1976).
- 43 T.-K. Ha: Publikation in Vorbereitung (1976).
- 44 T.-K. Ha: Chem. Phys. Letters 37 (1976) 315.
- 45 T.-K. Ha und C.T. O'Konski: Int. J. Quantum Chem. 7 (1973) 609.
- 46 F. Grimaldi, A. Lecourt und C. Moser: Int. J. Quantum Chem. 1S (1967) 153.
- 47 R.E. Kari und I.G. Csizmadia: Theoret. chim. Acta 22 (1971) 1.
- 48 A. Pullman: Fortschritte d. Chem. Forsch. 31 (1972) 45.
- 49 R. Bonaccorsi, E. Scrocco und J. Tomasi: J. Chem. Phys. 52 (1970) 5270.
- 50 H. Kistenmacher, G.C. Lie, H. Popkie und E. Clementi: J. Chem. Phys. 61 (1974) 546.
- 51 W. England, L.S. Salman und K. Ruedenberg: Fortschritte d. Chem. Forsch. 23 (1971) 31.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Fluorination with Xenon Difluoride Part X: Reactivity of Hexamethylbenzene*

M. Zupan

Department of Chemistry and "J. Stefan" Institute, University of Ljubljana, 61 000 Ljubljana, Yugoslavia

Summary

Fluorination of hexamethylbenzene with xenon difluoride catalyzed by hydrogen fluoride resulted in pentamethylbenzyl fluoride, while fluorination in the presence of trifluoroacetic acid resulted in pentamethylbenzyl trifluoroacetate.

Electrophilic chlorination of alkyl-aromatics which results in side-chain substitution, has been the subject of considerable study [1]. Baciocchi, Illuminati and co-workers proposed for side chain chlorination a heterolytic mechanism [1] (the formation of σ -adduct), while on the other hand, Kochi proposed an electron

transfer mechanism [2] (formation of a cation radical). Filler and coworkers [3] have demonstrated the utility of xenon difluoride as a selective fluorinating agent for aromatic compounds in the liquid phase; Mackenzie and Fajer [4] have fluorinated aromatic compounds in the vapour phase. In our continuing interest in acid-catalyzed liquid-phase fluorination of organic compounds with xenon difluoride [5], we found it instructive to fluorinate hexamethylbenzene. We now report that xenon difluoride readily reacts with hexamethylbenzene. The reaction was conducted at 25°C in methylene chloride with anhydrous hydrogen fluoride as catalyst. The structure of pentamethylbenzyl fluoride, the only product formed, was determined on the

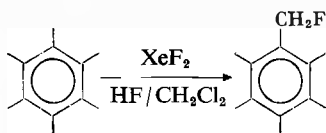
* Received April 23, 1976

basis of its n.m.r., and mass spectral data. The product shows in its ^{19}F n.m.r. spectra a triplet signal at -207 ppm with coupling constant of 50 Hz and in ^1H n.m.r. one doublet at lower field 5.4 ppm corresponding the two protons. On the other hand, the reaction of xenon difluoride with hexamethylbenzene in the presence of trifluoroacetic acid as catalyst resulted in the formation of pentamethylbenzyl trifluoroacetate only. The structure of the product was determined on the basis of its n.m.r. and mass spectral data. Product shows in its ^{19}F n.m.r. spectra a singlet signal at -77.3 ppm and in ^1H n.m.r. a singlet signal at lower field 4.3 ppm corresponding the two protons.

The character of the intermediately formed species (carbocation, free radical or cation radical) seems to depend on the three component system: organic compound-xenon difluoride-catalyst [3, 5]. In order to clarify the mechanism of fluorination of alkylsubstituted benzenes with xenon difluoride, our interest is now being directed to fluorination of various polyalkylbenzenes.

Pentamethylbenzyl fluoride

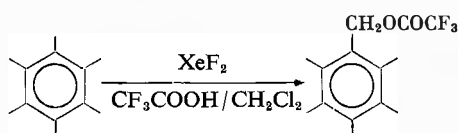
To a solution of 1 mmol of hexamethylbenzene in methylene chloride (2 ml) 1 mmol of xenon difluoride was added at 25°C and under stirring hydrogen fluoride was introduced into the reaction mixture (trace amounts). After a few seconds the colourless solution turned dark blue and xenon gas quickly evolved. After 15 min gas evolution had ceased, the reaction mixture was diluted with methylene chloride, washed with sodium hydrogencarbonate (5%, 10 ml), water (10 ml, twice) and dried over anhydrous sodium sulphate. The solvent was evaporated in vacuo. The crude product was crystallized from cyclohexane and obtained in 72% yield, $\text{mp} = 108-10^\circ\text{C}$. N.m.r. spectrum: $\delta \text{CH}_2\text{F} = 5.4$ ppm (d, 2H), $\delta \text{F} = -207$ ppm (t), $J_{\text{FH}} = 50$ Hz, mass spectrum: calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{F}$ m/e 180.1330 found 180.1330, m/e 180 (M^+ , 85%), 165 (85), 147 (100), 115 (9), 91 (16).



Pentamethylbenzyl trifluoroacetate

To a solution of 1 mmol of hexamethylbenzene in methylene chloride (2 ml) 1 mmol of xenon difluoride

was added at 25°C and under stirring trifluoroacetic acid (1.2 mmols) was introduced into the reaction mixture. After a few seconds the colourless solution turned dark blue and xenon gas quickly evolved. After 15 min gas evolution had ceased, the reaction mixture was diluted with methylene chloride, washed with sodium hydrogencarbonate (5%, 10 ml), water (10 ml, twice) and dried over anhydrous sodium sulphate. The solvent was evaporated in vacuo. The crude product was crystallized from cyclohexane and obtained in 68% yield, $\text{mp} = 94-96^\circ\text{C}$. N.m.r. spectrum: $\delta \text{CH}_2\text{OCOCF}_3$ 4.3 ppm (s, 2H), $\delta \text{F} = -77.3$ ppm (s); mass spectrum: calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{O}_2$ m/e 274.1177, found m/e 274.1180, m/e 274 (M^+ , 32%), 161 (94), 160 (100), 147 (81), 119 (17), 115 (19), 105 (23), 91 (32).



Acknowledgements

We thank Prof. J. Slivnik for the xenon difluoride and Prof. J. Marsel for providing facilities. The financial assistance of the «Boris Kidrič» Foundation is acknowledged.

References

- 1 E. Baciocchi, A. Ciana, G. Illuminati and C. Pasini: J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 3953; G. Illuminati, L. Mandolini, E. M. Arnett and R. Smoyer: J. Chem. Soc. B 1971, 2206; G. Illuminati, L. Mandolini, A. Patara and E. Baciocchi: Tetrahedron Letters 1972, 4161; E. Baciocchi and G. Illuminati: Tetrahedron Letters 1975, 2265.
- 2 J. K. Kochi: Tetrahedron Letters 1974, 4305; *ibid.* 1975, 41.
- 3 M. J. Shaw, J. A. Weil, H. H. Hyman and R. Filler: J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 5096; M. J. Shaw, H. H. Hyman and R. Filler: J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 6498; J. Org. Chem. 36 (1971) 2917; S. P. Anand, L. A. Quaterman, H. H. Hyman, K. G. Migliorese and R. Filler: J. Org. Chem. 40 (1975) 807; S. P. Anand, L. A. Quaterman, P. A. Christian, H. H. Hyman and R. Filler: J. Org. Chem. 40 (1975) 3796.
- 4 D. R. Mackenzie and J. Fajer: J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 4994.
- 5 M. Zupan and A. Pollak: J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1973, 845; Tetrahedron Lett. 1974, 1015; J. Org. Chem. 39 (1974) 2646; J. Org. Chem. 40 (1975) 3794; J. Fluorine Chem. 7 (1976) 443, 445.

Über die Reaktion von Mn_3O_4 mit Säuren*

R. Giovanoli **, W. Feitknecht †, R. Maurer und H. Häni

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern

Summary

Mn_3O_4 dissolves with an excess of H^+ in water into Mn^{2+} and Mn^{3+} ions. The latter undergoes a disproportionation into Mn^{2+} and $\gamma\text{-MnO}_2$ of very poor crystallinity. In effect 2 of the 3 Mn are found in the solute phase. Prolonged standing or boiling of this $\gamma\text{-MnO}_2$ in excess acid leads to a recrystallisation and subsequent nucleation of $\beta\text{-MnO}_2$. Otherwise (i.e. with little acid) the solid product of the reaction of Mn_3O_4 with HNO_3 is $\gamma\text{-MnOOH}$.

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen der Chemie der $\gamma\text{-MnO}_2$ -Oxidkathode [1] trat die Frage auf, was für Reaktionen das in ein Kristallgitter eingebaute Manganion in wässriger Suspension mit Säuren eingeht. Dabei schien uns das Verhalten des Mn_3O_4 besonders interessant, da dieses vom Spinelltyp ableitbare Gitter das Mangan in zwei verschiedenen Oxydationszahlen enthält.

2. Experimentelles

Zur Herstellung von Mn_3O_4 wurden je 0,8 l 0,5-M MnCl_2 -Lösung und 1-M NaOH , getrennt auf 60°C erwärmt, rasch zusammengegossen. Die entstandene Suspension wurde mit 2,4 l H_2O von 60°C verdünnt und durch 6stündiges Einleiten von O_2 (0,2 l/Min.) über eine Glasfritte G3 bei Zimmertemperatur oxydiert. Das Produkt war danach frei von $\text{Mn}(\text{OH})_2$, wie durch Extrahieren einer ausgewaschenen Probe mit 2-N NH_4Cl -Lösung und Prüfen des Extrakts mittels $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ auf Ausfällen von fleischfarbenem MnS gezeigt wurde. Die abgesetzte Substanz wurde nach Abhebern der Mutterlauge 3 mal mit je 3 l H_2O von 60°C aufgeschlämmt und erneut dekantiert. Danach wurde bei 60°C getrocknet. Das Mn_3O_4 war röntgenographisch rein, enthielt jedoch nach elektronenmikroskopischem Befund gelegentlich Spuren von $\gamma\text{-MnOOH}$ -Nadeln. Der formale Oxydationsgrad x der Formel MnO_x betrug 1,35 (theor. $\text{MnO}_{1,333}$), und die nach BET bestimmte spezifische Oberfläche schwankte, je nach Ansatz, zwischen 10 und 35 m^2/g , was einer Kristallitgrösse (Würfelkante) von 350–1200 Å entspricht.

Je 1 g Mn_3O_4 wurden in je 100 ml 1-N HClO_4 , H_2SO_4 bzw. HCl bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Eine zweite, sonst identische Serie wurde bei 50°C durchgeführt. Langdauernde Versuche wurden ferner in 2-N HNO_3 mit 20 Mol Säure pro Mol Mn_3O_4 bei Zimmertemperatur und unter Rückfluss bei $95\text{--}100^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die entnommenen Proben wurden, wie früher beschrieben, röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Ferner wurde der Mn-Gehalt im Überstehenden durch AAS oder durch komplexometrische Titration bestimmt.

In einem Kontrollversuch wurden schliesslich (statt 4 Mol H^+ pro Mol Mn_3O_4) $1\frac{1}{2}$ Mol HNO_3 pro Mol Mn_3O_4 bei sonst gleichen Bedingungen vorgegeben.

* Eingegangen am 7. Mai 1976

** PD Dr. R. Giovanoli, Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Anorganisch-chemisches Institut, Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

3. Ergebnisse

Aus Abb. 1 geht der rasche Anstieg der Menge herausgelösten Mangans bis zu einem Grenzwert hervor. Der Einfluss des Anions ist zwar bemerkbar; doch lässt die Genauigkeit der Messdaten keine klare Deutung zu.

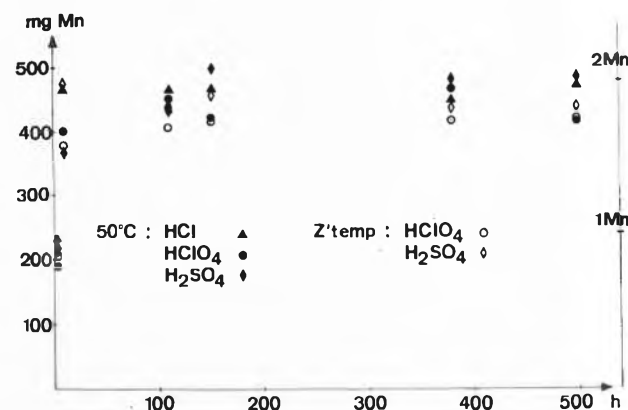


Abb. 1: In der Lösungsphase vorgefundenes Mangan
Ordinate links: Absolute Mn-Menge
Ordinate rechts: Mol Mn pro Formelgewicht Mn_3O_4

Die Endkonzentration des Mn im Überstehenden schwankte (je nach Versuchsreihe) von 0,1–0,15 Mol/l. Röntgenographisch lassen sich für die drei untersuchten Säuren keine wesentlichen Unterschiede im Reaktionsverlauf erkennen. Das Röntgendiagramm des Mn_3O_4 , bei Zimmertemperatur nach 1 h noch erkennbar, verschwindet innert 4 h (bei 50°C schon nach 1 h). Der in diesem Stadium erhaltene Röntgenfilm ist völlig blank; das Reaktionsprodukt ist «röntgenamorph». Die mit kürzerer MoK_α -Strahlung aufgenommenen Röntgendiagramme lassen allerdings bereits die intensivsten Reflexe von $\gamma\text{-MnO}_2$ erkennen. Diese bilden sich im Verlaufe einiger Tage, bei 50°C schon nach einigen Stunden, vollends aus. Das Produkt ist allerdings, wie aus den verbreiterten und zum Teil sogar fehlenden Reflexen hervorgeht, noch wenig kristallin (Abb. 2).

Nach wochenlangem Stehen in HNO_3 bei Zimmertemperatur und erst recht nach längerem Kochen am Rückfluss liegt schliesslich das vollständige Röntgendiagramm des $\gamma\text{-MnO}_2$ mit seinen charakteristischen, selektiv und asymmetrisch verbreiterten Reflexen vor. In diesem Stadium entnommene Proben bestanden analytisch aus $\text{MnO}_{1,98}$ und wiesen eine nach BET bestimmte Oberfläche von ca. $25\text{ m}^2/\text{g}$ auf. Dieses Produkt ist das grösst-kristalline je von uns erhaltene $\gamma\text{-MnO}_2$.

Fortgesetztes Stehen in HNO_3 oder Kochen am Rückfluss führt zwar zu einem weiteren Wachstum der grossen auf Kosten der kleinen Kristalle; doch setzt früher oder später Keimbildung des $\beta\text{-MnO}_2$ ein, und schliesslich liegt nur noch diese Phase vor.

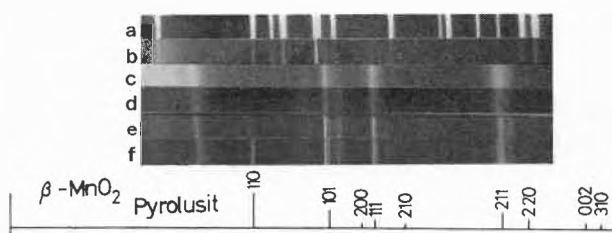


Abb. 2:

- a) Ausgangsprodukt: Mn_3O_4
 - b) Nach 1 h bei ZT in H_2SO_4 : Mn_3O_4
 - c) Nach 69 h bei ZT in H_2SO_4 : $\gamma\text{-MnO}_2$
 - d) Nach 500 h bei 50°C in H_2SO_4 : $\gamma\text{-MnO}_2$
 - e) Nach 4 h bei 95°C in HNO_3 : $\gamma\text{-MnO}_2$
 - f) Nach 312 h bei 95°C in HNO_3 : $\beta\text{-}$ und $\gamma\text{-MnO}_2$
- Zuunterst zum Vergleich ein $\beta\text{-MnO}_2$ -Strichdiagramm

Im Elektronenmikroskop lassen sich folgende Vorgänge beobachten: Im selben Masse, wie röntgenographisch das Mn_3O_4 verschwindet, werden die Würfel dieser Kristallart poröser. Zunächst treten gleichzeitig vereinzelt, sehr lange $\gamma\text{-MnO}_2$ -Nadeln auf. Es handelt sich dabei nicht etwa um $\gamma\text{-MnOOH}$ -Nadeln des Ausgangsprodukts, wie die Überprüfung mit reinem Mn_3O_4 zeigte.

Danach fallen, nach einer gewissen Latenzzeit, innert weniger Stunden sehr viele kleine $\gamma\text{-MnO}_2$ -Kristalle aus, welche dann im Bild mengenmässig dominieren. Längeres Kochen führt zwar zu einer Umkristallisation; doch ist diese nach dem elektronenmikroskopischen Befund noch nicht beendet, wenn bereits $\beta\text{-MnO}_2$ röntgenographisch in Erscheinung tritt; daher die ziemlich grosse Oberfläche selbst des kristallinsten $\gamma\text{-MnO}_2$. Führt man die Behandlung mit HNO_3 über mehrere Monate weiter, so bilden sich $\beta\text{-MnO}_2$ -Prismen mit kristallographischen Formen.

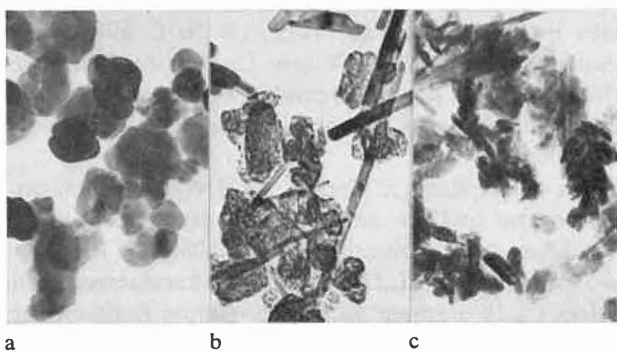


Abb. 3:

- a) Ausgangsprodukt: Mn_3O_4
- b) Nach 1 h/ 50°C in 1 N HNO_3
- c) Nach 327 h/ 50° in 1 N HCl : $\gamma\text{-MnO}_2$

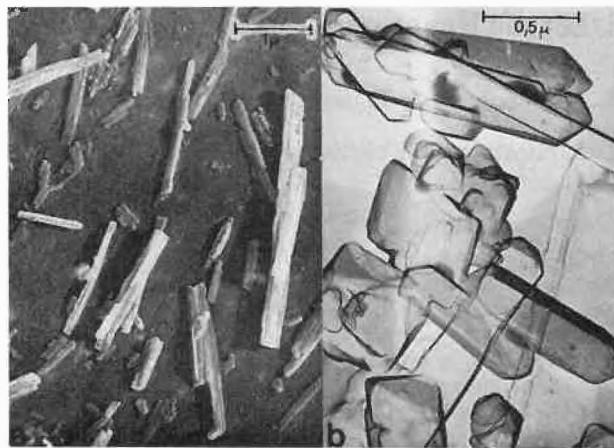
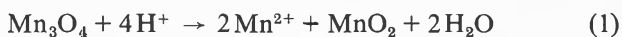


Abb. 4:

- a) Nach 22 h/ 95°C in 1 N HNO_3 : $\gamma\text{-MnO}_2$
- b) Nach 1910 h/ 95° in 2 N HNO_3 : $\beta\text{-MnO}_2$

4. Diskussion

In der Hauptversuchsreihe haben wir einen 5–6fachen Säureüberschuss in bezug auf die wie folgt formulierbare Reaktion:



Die beobachteten Vorgänge lassen sich folgendermassen deuten: Mn_3O_4 ist ein Mangan(II,III)oxid; in einem grossen Säureüberschuss gehen das Mn^{2+} -Ion und die 2Mn^{3+} -Ionen in Lösung. Dabei wird zunächst die kristalline Phase angegriffen. Je nach vorliegendem Anion wird das Mn^{3+} -Ion unterschiedlich stark komplexiert; es unterliegt indessen einer Disproportionierung in ein Mn^{2+} -Ion und eine Formeleinheit $\gamma\text{-MnO}_2$ pro 2Mn^{3+} . Da zu Beginn die Keimzahl gering und die Mn^{3+} -Übersättigung niedrig sind, entstehen wenige und ziemlich gut ausgebildete $\gamma\text{-MnO}_2$ -Nadeln. In einem zweiten Stadium dagegen, wenn die Mn_3O_4 -Würfel gänzlich zerfallen, steigt die Keimzahl steil an, und die Übersättigung an Mn-Ionen wird beträchtlich. Als Folge fallen sehr viele und sehr kleine $\gamma\text{-MnO}_2$ -Kristalle aus.

Abb. 1 (Ordinate rechts aussen) bestätigt diese Deutung insofern, als (aufs Mn_3O_4 umgerechnet) ziemlich genau 2 der 3 Manganionen in Lösung gehen; das heisst eins direkt und ein zweites als Folge der Disproportionierung des Mn^{3+} -Ions. Abb. 3a–c stützt die Deutung in bezug auf die zwei unterschiedlich ausgebildeten $\gamma\text{-MnO}_2$ -Varietäten des frühen bzw. des späten Stadiums der Reaktion. Nun kann allerdings, formal betrachtet, Mn_3O_4 auch als Mangan(II,IV)-oxid formuliert werden; auch diese Formulierung erfüllt die oben angegebene Bruttogleichung.

Betrachten wir nun die zweite Versuchsreihe, die mit Säureunterschuss durchgeführt wurde. Nach 24 Stunden bei 95°C in 1- HNO_3 ($1\frac{1}{3}$ Mol H^+ pro Mol Mn_3O_4) lag, wie Abb. 5 belegt, ein gänzlich anderes Produkt als das in grossem Säureüberschuss erhaltene vor.

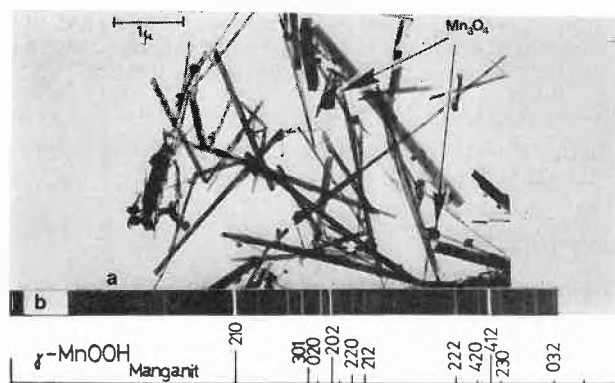
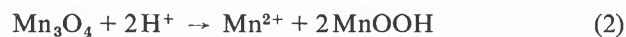


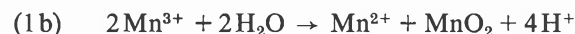
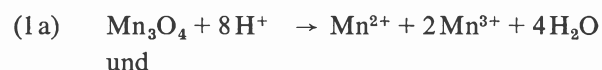
Abb. 5: Umsatz von Mn_3O_4 in HNO_3 bei Säureunterschuss

- a) Reaktionsprodukt (γ - MnOOH -Nadeln) nebst vereinzelten Würfeln des Ausgangsprodukts (Pfeile)
 b) Zugehöriges Guinier-Pulverröntgendiagramm (FeK_α). Der Vergleich mit dem darunter angeführten γ - MnOOH -Strichdiagramm zeigt, dass nur noch geringe Anteile von Mn_3O_4 (Ausgangsprodukt) neben sehr viel γ - MnOOH vorliegen.

Die Überreste nicht umgesetzten Oxids sind ein Beleg für den Säureunterschuss. Die neue feste Phase besteht jetzt aus γ - MnOOH . Das Mn^{4+} -Ion tritt nicht auf. Demnach lässt sich die Bruttoreaktion hier wie folgt formulieren:



Damit scheint uns die Deutung der Gleichung (1) als



näherliegend als eine Deutung unter Einbezug von Mn^{4+} -Ionen, welche aus dem Gitter des Mn_3O_4 austreten.

Dass dieses Mn^{3+} -Ionen enthält, darf man wohl auch aus der tetragonalen Deformation des (eigentlich kubischen) Spinelltyps im Mn_3O_4 schliessen.

Verdankungen

Die Autoren sind Herrn Dr. P. Rüetschi für wertvolle Diskussionen und Anregungen, Frl. E. Ettinger für photographische Arbeiten, Frl. Ch. Coullery für die Laborexperimente und elektronenmikroskopische Arbeiten, und dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung verbunden.

Literaturverzeichnis

- 1 P. Rüetschi, R. Giovanoli and P. Bürki: The Electrochemistry of γ - MnO_2 ; in: Symposium on Manganese Dioxide, The Electrochemical Society, Cleveland Section, Cleveland, Ohio 1975, p. 7.

Korrigenda

M. Schlosser und Huynh Ba Tuong: Die Horner Variante der Wittig-Reaktion: unter milden Bedingungen durchführbar und mit stereochemischen Optionen ausgestattet, *Chimia* 30 (1976) 197 (Heft 3/76).

S. 198, letzter Satz, Teil in der Klammer:

falsch: Äthyl-diphenyl-phosphinoxid und Benzaldehyd

richtig: Benzyl-diphenyl-phosphinoxid und Acetaldehyd

Chemie-Dissertationen 1975

Universität Basel

Institut für Anorganische Chemie

- Amsler Peter: Zur Metallionen-beschleunigten Hydrolyse von Adenosin-, Inosin-, Guanosin- und Cytidin-5'-triphosphat (H. Sigel *).
 Fischer Boda: Zur Stabilität ternärer Mangan(II)-, Kobalt(II)-, Nickel(II)-, Kupfer(II)- und Zink(II)-Komplexe in Lösung (H. Sigel *).
 Matt Helmuth: Untersuchungen zur Bestimmung von Spurenelementen in Nahrungsmitteln (H. Seiler *).
 Rheinberger Volker: Zur Koordinationschemie von Thioäthern und verwandten Verbindungen (H. Sigel *).
 Schmutz Hansruedi: Untersuchungen zur Neutronenaktivierungsanalyse organischer Halogenverbindungen (H. Seiler *).
 Stutz Walter: Untersuchungen zur inverspolarographischen Quecksilberbestimmung (H. Seiler *).
 Thöny Dieter: Sterische Hinderung bei der Oxygenierung von Kobalt(II)-Chelaten (S. Fallab *).

* = Dissertationsleiter

Institut für Organische Chemie

- Baschong Werner: Autumnariniol: Bestimmung der Struktur mit Hilfe von Modellverbindungen und Versuche zur Synthese (Ch. Tamm *).
 Bentz Rolf: Untersuchungen zur Realisierung von Substanztrennungen nach den Verteilungsprinzipien von Cornish und van Dijk (M. Brenner *).
 Billia Mario: Die Stereochemie der Fragmentierung von α -Aminoketoximen (C. A. Grob *).
 Bloch Peter: Pseurotin, ein neuer Metabolit von Pseudeurotium ovalis Stolk mit einer ungewöhnlichen heterospirocyclischen Konstitution (Ch. Tamm *).
 Breitenstein Werner: Beiträge zur Partial- und Biosynthese der Verrucarine und Roridine (Ch. Tamm *).
 Cerletti Nico: Konzept zur Untersuchung der DNA-Polymerase-Spezifität anhand einer DNA-Matrize, die ein unnatürliches Nucleotid enthält, und Synthese von Desoxyribonucleotiden mit 2 (1H)-Pyridon als Base (Ch. Tamm *).
 Graf Werner Georg: Biogenetische Untersuchung an Cytochalasin D (Ch. Tamm *).
 Grunder Rudolf: Konkurrierende Fragmentierung, Eliminierung und Cyclisierung bei stereoisomeren γ -Aminoalkohol-Derivaten (C. A. Grob *).

- Hunziker Hans-Rudolf: Synthese der 2,5-Oxide des 17 β -Hydroxy-17 α -methyl-A-norandrostans (Ch. Tamm *).
- Randegger Hans: Gezielte Moderation des Quellverhaltens bei der Festphasensynthese (M. Brenner *).
- Schenk Peter: Zum Verlauf von Peptidkupplungen mit Phosphor-III-Verbindungen (M. Brenner *).
- Schlageter Markus: Polare Effekte in 4-substituierten Chinuclidinen (C. A. Grob *).
- Schweizer Thomas: Polare und sterische Effekte bei substituierten Chinuclidinen und Bicyclo [2.2.2.]octanen (C. A. Grob *).
- Schwob Rudolf: Proximitätseffekte bei 1,1-disubstituierten Cyclohexanderivaten (C. A. Grob *).
- Sutter Alfred: Synthese und Reaktionen von 14,15-Dihydroxy-Derivaten in der Androstan- und Pregnanreihe (Ch. Tamm *).
- Thummel Josef: I. Ein Aldosteroneffekt auf Froschhautepithel: Sekretion von Kohlensäure-anhydrase aus den Mitochondrienreichen Zellen. II. Ein Verfahren zur Zelltrennung auf Basis von Dichte, Volumen- und Formunterschieden (M. Brenner *).
- Wenk Paul: Der Mechanismus der Beckmann-Umlagerung von acyclischen α,β -ungesättigten Ketoximen (C. A. Grob *).
- Ziegler René: Eucosterol und 16 β -Hydroxyeucosterol, zwei neuartige spirocyclische Nor-Triterpene aus Eucomis-Arten (Ch. Tamm *).

Physikalisch-Chemisches Institut

- Jachimowicz Felician: Kinetik und Thermodynamik der Protonierung des 3.5.8.10-Tetramethyl-Aceheptylens: Eine Verletzung der «chemischen Nicht-Überkreuzungsregel» (E. Haselbach *).
- Jachimowicz Joanna: ESR-Untersuchungen an Radikal-Ionen einiger neuartiger nichtbenzoider Aromaten.
- Plattner Georges: ESR-Untersuchungen von N- und P-haltigen Radikationen mit besonderer Berücksichtigung der Beziehung zwischen Linienbreiten und π -Spinpopulationen (F. Gerson *).
- Rettig Wolfgang: Elektronenstruktur und photochemische Reaktivität von N-Methylisoidindol (J. Wirz *).
- Rossi Michel: Schwache Donor-Akzeptor Komplexe: Eigenschaften des Grund- und angeregten Zustands und Beziehung zur chemischen Reaktivität (E. Haselbach *).
- Stohler Felix: Präparative und spektroskopische Untersuchungen an Bis-(η -aren)-Komplexen des Chroms und Vanadins (Ch. Elschenbroich *).

Institut für Farbenchemie

- Golder Manuel: Kinetik und Mechanismus der alkalischen Hydrolyse von Triazatrimethincyaninen (H. Balli *).
- Lehmann Urs: Sterische Hinderung bei Monomethincyaninen, Azamonomethincyaninen und Phosphamonomethincyaninen der Benzimidazolreihe (H. Balli *).
- Priester Martin: Ringschlussreaktionen an Chinonylmethanfarbstoffen und analogen Merocyaninen-Synthese und Polarographie (D. Schelz *).
- Schmid Konrad: Synthese, Reaktivität und Spektroskopie einiger 2-Azido-3-methyl-4,5-alkyl(en)thiazolium-hexafluorophosphate – ein Beitrag zum Mills-Nixon-Effekt (H. Balli *).
- Simon Charles: Über 1-Triphenylphonio-3-hetaryliden-triazen-tetrafluorborate (H. Balli *).

Biozentrum Basel

- Bösterling Bernhard: Die Bindung des Soja-Bohnen-Trypsin-Inhibitors an β -Trypsin und des pankreatischen Trypsin-Inhibitors an α -Chymotrypsin. Kinetik und Gleichgewichtsuntersuchungen (J. Engel *).
- Bruckner Peter: Synthese der kollagenähnlichen Polytripeptide Z(GlyProPro)_nOBu⁺ (n = 5, 6 und 7) und Verfolgung der Kettenlängenabhängigkeit ihrer Tripelhelix-Knäuel Umwandlung (J. Engel *).
- Hatten Mary Elizabeth: The Influence of Membrane Lipids on the Lectin-Induced Agglutination of Transformed and Untransformed Cell Lines (M. M. Bruger *).

- Noonan Norine: The Effects of Protease Inhibitors on Cell Growth: Isolation of a Variant Cell Line from Polyoma Transformed Mouse Embryo Fibroblasts (M. M. Burger *).

Pharmazeutisches Institut

- Güntert Theodor W.: Cardiotonische Steroide vom Digitalis-Typ (H. H. A. Linde *).

Universität Bern

Institut für Anorganische Chemie

- Buser Hansjörg: Strukturchemische Untersuchungen an kubischen und nichtkubischen Kobalt-Hexacyanoferraten. Die Kristallstruktur von Berlinerblau Fe₄(Fe(CN)₆)₃·15H₂O (A. Ludi *).
- Rieder Konrad: Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von Ruthenium-Chinonimin-Komplexen (A. Ludi *).
- Santschi Peter: Chemische Prozesse im Bielersee (P. Schindler *).
- Stadelmann Willy: Über Mechanismus und Kinetik von Zersetzungsreaktionen. Am Beispiel: 2 α -FeOOH $\rightarrow$ α -Fe₂O₃ + H₂O und β -Zn(OH)₂ $\rightarrow$ ZnO + H₂O (R. Giovanoli *).

Institut für Organische Chemie

- Bissig Peter: Studien zur Bildung von Cyclopropan- und Oxiran-Derivaten in der Dreikomponenten-Reaktion von Basen, α -Halogen-acrylsäure-derivaten und Carbonylverbindungen (R. Scheffold *).
- Frey Alfred: Synthese von Nonafulven (M. Neuenschwander *).
- Frey Peter: Der Einfluss von D-Aminosäureresten auf das konformative Verhalten von Kollagenmodellpeptiden (H. Nitschmann *).
- Mareis Ulrich: Olefin-bildende Eliminierungen mit Diazetidinium-Salzen (R. Scheffold *).
- Slongo Mario: Beiträge zur Polymerisation von 6,6-disubstituierten Pentafulvenen (M. Neuenschwander *).

Institut für Biochemie

- Blaser Kurt: Peptidsynthese mit der Zwei-Phasen-Methode. Darstellung von Glu-LAG-Dodekapeptiden und Synthese von Peptiden des C-Terminus der β -Untereinheit von humanem Choriogonadotropin (C. H. Schneider *).
- Brügger Martin: 1- und 2-dimensionale elektrophoretische Untersuchungen an ribosomalen Proteinen von streptomycinsensiblen und -resistenten Mutanten von Chlamydomonas reinhardtii (A. Boschetti *).
- Cuendet Pierre: Isolierung und teilweise Charakterisierung von Plasminogenaktivator aus Schweineherzgewebe (E. Rickli *).
- Kramer Ruth: Lecithinase-Aktivität in Schaferythrozyten-Membranen (P. Zahler *).
- Siegrist Hans-Peter: Über die enzymatische Acylierung von Steringlucosid in Karotten (W. Eichenberger *).

Theodor-Kocher-Institut

- Rüfenacht Hans Jakob: Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polymethylmethacrylat mit Gegenstromverteilung (P. von Tavel *).

Medizinisch-Chemisches Institut

- Braga-Schmid Susanna: Katalaseaktivität und Blutbild bei den Schweizer Akatalasiefamilien (H. Aebi *).
- di Francesco Cristina: Zur Charakterisierung der intrazellulären Bindung von basischen lipophilen Pharmaka: Identifikation der Fettsäureketten von Membranlipiden als Bindungsstellen für Chlorpromazin (M. H. Bickel *).
- Moser Ulrich K.: Einfluss von Funiculosin und Flavonoiden auf die oxydative Phosphorylierung in Rattenlebermitochondrien (P. Walter *).
- Ott Peter: Untersuchungen an Acetylcholinesterase aus Menschenerythrocyten und Electrophorus Electricus (U. Brodbeck *).

- Scherz Bernhard: Isolierung und Eigenschaften von menschlicher Erythrocytenkatalase und ihrer Untereinheiten (H. Aebi *).
 Schoep-Chevalley Michèle: Einfluss der Ernährung auf Leuko- cyten- und Leberenzyme bei Mensch und Ratte (H. Aebi *).
 Stegmann Roland: Bedeutung der intracellulären Bindung für die First-Pass-Kinetik von Imipramin im System der Nicht- rezirkulierend perfundierten Rattenleber (M. H. Bickel *).

Pharmazeutisches Institut

- Dietiker Hans-Martin: Beiträge zur alk. Oxydation von Anthron- derivaten über die Struktur von Glucofrangulin und Frangul- aemodoglucosid B. (H. Mühlemann *).
 Horrisberger Paul: Einflüsse des Komprimierungsvorganges bei der Herstellung von Sulfonamid-Tabletten (H. Mühlemann *).
 Kämpf Reinhard: Gaschromatographische Untersuchungen an ätherischen Ölen der Ph. Helv. VI (E. Steinegger *).
 Scherz Bernhard: Isolierung und Eigenschaften von mensch- licher Erythrocytenkatalase und ihren Untereinheiten (H. Aebi *).
 Scheurer Samuel: Chemotaxonomische Untersuchungen von Genista radiata (L.) Scop. in versch. Entwicklungsstadien (E. Steinegger *).
 Stegmann Robert: Bedeutung der intracellulären Bindung für die First-Pass-Kinetik von Imipramin im System der nicht- rezirkulierend perfundierten Rattenleber (M. H. Bickel *).

Universität de Fribourg

Institut de Chimie Inorganique et Analytique

- Ayranci Halim: Komplexe von Metallionen mit geschlossenen Schalen mit Semichinon und Diimin Liganden (A. von Zelewsky *).
 Hunziker Hansrudolf: Charge Transfer Komplexe mit planaren Koordinationsverbindungen als Akzeptoren (A. von Ze- lewsky *).
 Maissen Carli: Spektroskopische Untersuchungen von gasför- migen Eisen(III)-halogeniden (F. P. Emmenegger *).
 Studer Peter: Optische Untersuchungen an Chrom(IV)-Halo- geniden (F. P. Emmenegger *).

Institut de Chimie Organique

- Coviello Vincenzo: Über die Darstellung von 1,2,3-Triaryl-propan- Verbindungen und cyan-substituierten Styryl- bzw. Stilben- Verbindungen (A. E. Siegrist *).

Universität de Genève

Département de Chimie Minérale et de Chimie Analytique

- Blum-Weibel Irène: Contribution à l'étude du dosage de la vitamine C (D. Monnier *).
 Celardin Fredi: Contribution à l'analyse des constituants – traces de l'atmosphère: une méthode spectrophotométrique pour le dosage du nitrite et étude cinétique de la réaction chimiluminescente entre l'ozone et la rhodamine – B (M. Marcantonatos *).
 Conkic Milica: Contribution à l'étude des oxydes mixtes dérivés du ferrite bicalcique (C. K. Jørgensen *).
 Dallenbach Raynald: Contribution à l'étude physico-chimique et électrochimique des trifluoroacétates de potassium et de sodium fondus (R. Monnier *).
 Merat Edmond: Contribution à l'étude des séparations rapides de traces métalliques sur goutte de mercure (séparation appli- quée plus spécialement au cuivre) (W. Haerdi *).
 Parthasarathy Nalini: Study of the characteristics of some solid- state anion membrane electrodes in relation to their applica- tions in analytical chemistry (D. Monnier *).

Département de Chimie Organique

- Gehret Jean-Claude: Synthèses et réactions de dérivés norborna- niques difluorés en C (7) (C. W. Jefford *).
 Perlberger Jean-Claude: Etude conformationnelle des vitesses d'oxydation chromique des alcools secondaires (P. Müller *).

Département de Chimie Physique

- Lambelet Pierre: Conformation et configuration de radicaux – Anions par résonance paramagnétique électronique (E. A. C. Lucken *).
 Pozzi Roland: Etude structurale de quelques molécules poly- cycliques par spectroscopie microondes (E. A. C. Lucken *).

Laboratoires de Chimie Biologique et Organique Spéciale

- Peter Alain: Etude enzymatique et thermodynamique de l'hydro- lyse de phospho-monoesters et phosphodiesteres de quelques nucléotides (Th. Posternak *).

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique

- Mihaly Eva: Nitrones et radicaux libres nitroxydes dérivés de Sucres (M. J. Tronchet *).

Université de Lausanne

Institut de Chimie Minérale et Analytique

- Aslan Bijan: Applications analytiques de la résonance nucléaire à impulsion basse résolution (A. Merbach *).
 Eggimann Pascal: Contribution à l'étude des diagrammes bi- naires cobalt-gallium et nickel-gallium (P. Feschotte *).
 Guex Pierre F.: Contribution à l'étude des diagrammes de phases des systèmes Pt-Al, Pt-Ga, Pt-In (P. Feschotte *).
 Renaud Jacques: Synthèse et réactivité de complexes platine- cyanoalkyle (R. Roulet *).

Institut de Biochimie

- Sauser Daniel: Etude d'Antigènes Membranaires Spécifiques des Thymocytes et des Lymphocytes Thymodépendants de la Souris (C. Bron *).

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Institut de Chimie Physique

- Boksanyi Laszlo: Zur Kenntnis von oberflächenmodifizierten silikatischen Werkstoffen; Monofunktionelle Organosilane an silikatischen Oberflächen (E. Kovats *).
 Dubugnon Jean-Luc: Etude chromatographique de surfaces de silice diméthylalkylsilylées (E. Kovats *).
 Luu Son-Ha: Isomerisation photochimique et thermique du Cycloheptatriene (J. Troe *).
 Stahl Daniel: Fragmentation du 1-iodoheptane sous impact électronique: Acquisition et traitement des données (T. Gäu- mann *).

Institut d'Electrochimie et Radiochimie

- Friedli Claude: Etude cinétique de la précipitation des phosphates calciques basiques par double décomposition (P. Lerch *).

Institut de Génie Chimique

- Bosset Jacques: Le dosage des protéines totales et du lactose du lait: Revue des méthodes actuelles et contribution à l'étude et au développement de nouvelles méthodes d'analyse automa- tique (E. Plattner *).
 Kürsner Jean-Daniel: Réduction électrochimique de composés nitro-2-azobenzène pour une application industrielle (E. Plattner *).
 Noppel René: Etude d'un procédé cyclique d'oxydation de l'acide nitro-4-toluène sulfonique-2 en stilbène correspondant avec régénération électrochimique de l'oxydant (E. Plattner *).

- de Rougemont Michel: Etude de procédés de réduction de l'acide salicylique en aldéhyde salicylique (E. Plattner *).
- Schneider Bernard: Absorption dans l'eau de SO_2 à faibles concentrations, sur des remplissages constitués de tôles ondulées (A. B. Ponter *).

Universität de Neuchâtel

Institut de Chimie

- Bernhard Claude: Isométrie géométrique dans les complexes octaédriques. Etude de complexes cobalt (III) diaminotricarboxylates (K. Bernauer *).
- Colomb Gérard: Synthèse et isomérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'acide (S)-aspartique-N-monoacétique et différents acides aminés (K. Bernauer *).
- Gavin José: Etude de la composition chimique du lichen *Evernia Prunastri* (L.) Ach. (mousse de chêne) (R. Tabacchi *).
- Haefeli John: Quelques aspects des complexes chiraux macromoléculaires synthétiques (K. Bernauer *).
- Roulet Daniel: Réactivité de quelques composés benzyliques du titane IV. Essai d'application de la théorie de Pearson (A. Jacot-Guillarmod *).

Universität Zürich

Anorganisch-Chemisches Institut

- Asper Robert: Einfluss der Epitaxie auf das chemische Verhalten: Nachweis am System Kupfer(I)oxid auf Kupfer (H. R. Oswald *).
- Flückiger Ulrich: Darstellung und Eigenschaften von reinen und dotierten, eindomänigen KNbO_3 -Kristallen (H. Arend * und H. R. Oswald).

Organisch-Chemisches Institut

- Bilinski Vanda: Zur Reaktionsweise von Diphenylcycloproponen mit Enaminen und β -Carbonyl-Enaminen (A. S. Dreiding *).
- Egli Robert: Katalytische Hydrierung aromatischer Sulfonsäuren zu Cyclohexansulfonsäuren (C. H. Eugster *).
- Frick Willi: Ein Beitrag zur Chemie und Konfiguration der Tetrahydrofolsäure (M. Viscontini *).
- Gilgen Paul: I. Neue Semibenzol-Benzol-Umlagerungen. II. Photochemische Synthesen von Oxazolinen, Triazolinen und Isoindol-Dionen (H. Schmid *).
- Helbling André Marcel: Isolierung, Synthese und Biogenese von Proferrosamin A, ein Pigment aus *Pseudomonas roseus fluorescens* (M. Viscontini *).
- Hollenstein Roger: ^{13}C Puls-Fourier-Transform NMR-Spektroskopie (W. v. Philipsborn *).
- Iff Robert: Zur Konfigurations- und Konformationsermittlung von N(1)-Nicotiniumsäureamid-Glykosiden (M. Viscontini *).
- Koch Herbert: Russulafarbstoffe. Zur Struktur der gelben Komponenten (C. H. Eugster *).
- Naranjo Jorge: Untersuchungen über Indolalkaloide (H. Schmid *).
- Mukherjee-Müller Gabriele: Umlagerungen von Ketonen und Alkoholen aus der 6-Methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-Reihe (H. Schmid *).
- Mülly Martha Verena: I. Über die «aus dem Ring»-Claisen-Umlagerung von Naphthalinderivaten. II. 3-Alkyl-1-benzoxepin-5-on-Derivate und 2-Alkyl-naphthalin-1,4-dione aus 2-Acylaryl-propargyläthern (H. Schmid *).
- Savaskan Sabri: Untersuchungen über Indolalkaloide (H. Schmid *).
- Vittorelli Piero Roberto: Untersuchungen über thermische und säurekatalysierte sigmatropische Umlagerungen (H. Schmid *).
- Widmer Jürg: Synthese von 1,3-Dioxo- und 1,3,5-Trioxo-pyrrolizinen (M. Viscontini *).
- Woggon Wolf-Dietrich: Zur Biosynthese des Cantharidins (H. Schmid *).

Physikalisch-Chemisches Institut

- Spichtig Josef Karl: Magnetfeldeffekte auf die Triplett-Triplett-Annihilation von 1,2 Benzantracen und Pyren in Lösung (H. Labhart *).

Biochemisches Institut

- Kunz Peter-Andreas: Isolierung, Charakterisierung und partielle Sequenzanalyse eines Haemproteins des kleinen Lebergels *Dicrocoelium dendriticum* (R. E. Humbel *).

Institut für Pharmakologie und Biochemie

- Bruggmann Stephan: Die immunologische Muskeltyp-, -Spezies- und Klassenspezifität der Myosine quergestreifter Muskeln (E. Jenny *).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Laboratorium für Anorganische Chemie

- Anner Christian: Die Hydrolyse des dreiwertigen Eisens in Chloridmedium (W. Schneider *).
- Egli Hans: Cyclohexanderivate als multidentate N-Donoren (G. Schwarzenbach *).
- Iff Walter: Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit multidentaten N-Donoren (G. Schwarzenbach *).
- Johnson David: Some Transition Metal Complexes of a Novel Diphosphine Ligand (L. M. Venanzi *).
- Kaufmann Gregory: Präparationsmethoden für die spektrochemische Analyse mit Röntgenfluoreszenz (G. Schwarzenbach *).
- Ruede Jürg: Potentiometrie mit Hilfe der Silberelektrode in anhydrichem Fluorwasserstoff (R. Gut *).
- Schoder Alphonse: Metallaustausch von Porphyrinkomplexen. Kinetik, Mechanismus, Ligandkatalyse (W. Schneider *).
- Wechsler Peter: Die Anwendbarkeit der flammenlosen Atomabsorption in der messenden Komplexchemie (G. Schwarzenbach *).

Laboratorium für Organische Chemie

- Ammann Daniel: Darstellung von alkali- und erdalkaliionen-selektiven, elektrisch neutralen Trägerliganden und Entwicklung eines hochselektiven Ca^{2+} -Sensors (W. Simon *).
- Bisaz Roman: Isopropylidenderivate von Monosacchariden (E. Hardegger *).
- Borschberg Hans-Jürg: Zur Biogenese des Diterpens Sordarin (D. Arigoni *).
- Dorn Franz: Metaboliten von *Helminthosporium victoriae* und *H. sativum*: Struktur und Biosynthese (D. Arigoni *).
- Fischer Irving Balthasar: Auftrennung von Monosaccharid-Gemischen (E. Hardegger *).
- Gerhard Andreas: Über eine Umlagerung des Chlorothricins (O. Jeger *).
- Hadorn Matthias: Presteady-state-kinetische Untersuchung der Alkoholdehydrogenase aus *Pferdeleber*: Entwicklung von theoretischen und apparativen Grundlagen (V. Prelog *).
- Heiniger Robert: Beiträge zur Synthese von 3-Isoxazolidinonen (E. Hardegger *).
- Kirchen Roger: Die Bindungsverhältnisse in einigen Cyclobutadienderivaten. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung (J. F. M. Oth *).
- Kuster Thomas: Beitrag zur Kenntnis der Wassereliminierung an Alkoholkationen in der Gasphase (O. Jeger *).
- May Kurt: Über den Einbau von Tritium in Cyclohexen nach den Methoden von Wolfgang und Rowland sowie Wilzbach (W. Simon *).
- Meili Jürg: Beitrag zur Automatisierung im organisch-analytischen Laboratorium. Computer-unterstützte Dokumentation spektroskopischer Daten (W. Simon *).
- Müller Willi: Stereochemischer Verlauf der δ -Aminolävulin-säure-Synthetase-Reaktion (D. Arigoni *).

- Nägeli Paul: Beitrag zur Computerunterstützten Interpretation von Massenspektren organischer Verbindungen mit Hilfe von Pattern Recognition und Spektrenvergleich (W. Simon *).
- Pachlatko Johannes: Natürliche und unnatürliche Vorläufer in der Biosynthese der Ergotalkaloide (D. Arigoni *).
- Schlatter Hans-Rudolf: Synthetische Versuche in der Limoninreihe (O. Jeger *).
- Szczepanski Henry: 2-Aza-7-thia-isotwistane und -twistane, 2-Thia-7-aza-isotwistane sowie 2-Aza-7-oxa-isotwistane und -twistane (O. Jeger *).
- Vogel Hugo: Struktur eines Fettsäuresynthetasekomplexes aus Schweineleber und Spezifität seiner β -Keto-acyl-ACP-Reduktase-Komponente (V. Prelog *).
- von Wartburg Beat: Zur Photochemie vinyloger Epoxyketone (O. Jeger *).
- Wuhrmann Peter: Beitrag zur theoretischen Erfassung des träger-induzierten Ionentransportes durch Flüssigmembranen und Trägereigenschaften synthetischer Komplexbildner für Alkali- und Erdalkalitionen (W. Simon *).
- Zink Markus: Verbindungen der Dihydrojonon-Reihe als Modelle zur Photochemie γ,δ - bzw. δ,ϵ -ungesättigter Ketone und Aldehyde (O. Jeger *).
- Zweifel Bernhard O.: Die Synthese von Depsipeptiden und Peptiden und deren Eigenschaften als Substrate von α -Chymotrypsin (V. Prelog *).

Laboratorium für Biochemie

- Karabellnik David: Drug-induced Lipidosis. Experimental studies with three foam cell producing substances (C. Martius *).
- Schlegel Susanna: Untersuchungen an den Microvilli-Membranen aus Hamsterdünndarm, Isolierung, Solubilisation, Rekonstitution, Reinigung von Lactase und Glucoamylase (G. Semenza *).
- Sigrist Kristine: A study of nonelectrolyte transport in isolated intestinal epithelial cell membranes (G. Semenza *).
- Sigrist Hans: Detergens-Solubilisierung, Reinigung und Charakterisierung der lipophilen Saccharase-Isomaltase (G. Semenza *).
- Vögeli Hans: Rekonstitution eines Saccharase-abhängigen Zuckertransportsystems in künstlichen Lipid-Membranen (G. Semenza *).
- Wolfensberger Max: Gaschromatographische und massenfragmentographische Methoden zur Bestimmung von Dopamin, Noradrenalin, Adrenalin, 6-Hydroxydopamin, 5-Hydroxytryptophol und 5-Methoxytryptophol in biologischem Material; Anwendungen in der klinischen Biochemie (C. Martius *).
- Zulliger Hans: Über Vitamin E-bindende Proteine im Körper (C. Martius *).

Technisch-Chemisches Laboratorium

- Hub L.: Entwicklung von Prüfmethode zur Erhöhung der Sicherheit bei der Durchführung chemischer Prozesse (D. Rippin *).
- Markatos G.: The Optimal Design of Chemical Plant Considering Uncertainty and Changing Circumstances (W. R. Johns *).

Laboratorium für Physikalische Chemie

- Baltagi Faruk: Theory of the Rotation-Puckering Motion of 4-membered Ring Molecules (H. H. Günthard *).
- Bartholdi Enrico: Theorie der stochastischen Kernresonanz: Das Modell der stochastischen Differential-Gleichung (R. Ernst *).
- Baumann Thomas: Beitrag zur hochauflösenden C^{13} -Kernresonanz-Spektroskopie in Festkörpern (R. Ernst *).
- Blum Herbert: Hochtemperatur-Redoxreaktionen von Übergangsmetall-dotierten Saphiren (H. H. Günthard *).
- Hurni Bendicht: Nanosekunden Pulsradiolyse von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff (R. E. Bühler *).

- Loth Klaus: Anwendung der ESR-Spektroskopie mit modulierter Anregung auf Radikale mit internen H-Brücken (H. H. Günthard *).
- Stolkin Ignacio: Die IR-Spektren des N-Methylmethylenimins und der cis- und trans-Äthylidenimine (H. H. Günthard *).
- Vo Dinh Tuan: A. Development of a Digital Luminescence Spectrometer. B. Emission Spectra of some Vitamin K System in Shpolskii Matrices (U. Wild *).

Institut für Lebensmittelwissenschaft

- Aeschbach Robert: Die Bildung von Dityrosin in Proteinen durch Oxidation von Tyrosinresten (H. Neukom *).
- Dumelin Erich: Die Bedeutung der RNS-abbauenden Enzymsysteme für die Anreicherung von 5'-Nukleotiden in zubereiteten Kartoffeln (J. Solms *).
- Guigoz Yves: Fraction amère d'un fromage glaronnais, isolation et identification d'un peptide à goût amère (J. Solms *).
- Markwalder Hans-Ulrich: Isolierung und Charakterisierung der nicht-stärke-artigen Polysaccharide im Weizenmehl (H. Neukom *).
- Strübi Peter: Untersuchungen über die Herstellung von Apfelnektar mit einem pektolytischen Enzympräparat (H. Neukom *).

Institut für Molekularbiologie und Biophysik

- Grathwohl Christoph: ^{13}C Kernresonanz-Studien an kleinen Peptiden (R. Schwyzer *).
- Meuli Conradin: Stoffwechsel- und Bindungsstudien mit Insulin und Nsila-S am isolierten, perfundierten Herzmuskel der Ratte (R. Schwyzer *).
- Meyer-Grass Maria: Chemische und physikalische Eigenschaften von Neurophysinen aus neurosekretorischen Granula (R. Schwyzer *).
- Müller Rolf: Isolierung und Charakterisierung des «Malatenzyms» aus Schizosaccharomyces pombe und Untersuchung einer möglichen Anwendung für den Säureabbau in Weinen (H. Zuber *).
- Portmann Rudolf: Transkription von Polyoma DNA in vitro mit DNA-abhängiger RNA-Polymerase aus E. coli (R. Schwyzer *).

Pharmazeutisches Institut

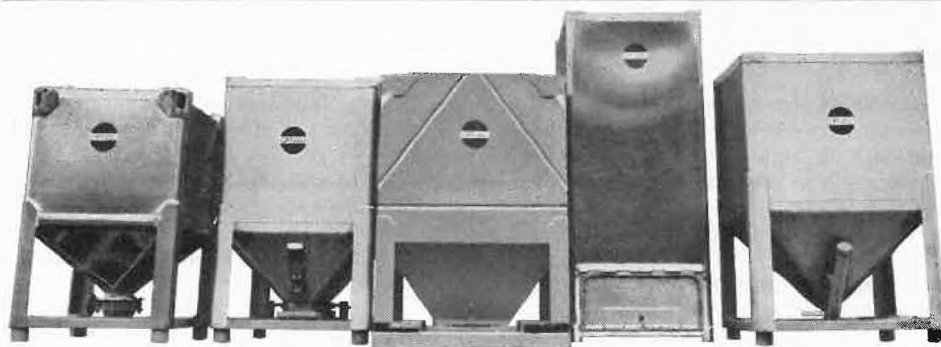
- Rogenmoser Erich: Isolierung, Charakterisierung und Strukturauflösung der Iridoidglucoside von Galeopsis pubescens Besser (O. Sticher *).
- Schramm Gottfried: Beitrag zum Studium pharmazeutischer Inkompatibilitäten mit besonderer Berücksichtigung der neuen halbsynthetischen Tetracycline (J. Büchi *).
- Tiani Hari: Relationships between some physicochemical properties, pharmacokinetic parameters, and pharmacological activities of tricyclic neurotropic agents (J. Büchi *).
- Weisflog Andreas: Isolierung, Charakterisierung und Strukturauflösung der Tridoidglucoside von Galeopsis tetrahit L. (O. Sticher *).

Photographisches Institut

- Daniel Adolf: Zum Mechanismus der Entwicklung photographischer Silberhalogenid-Kristalle (W. F. Berg *).

Institut für Metallforschung

- Diserens Marc: Beitrag zur Untersuchung von verformungsbedingten Gittereffekten an Kanthal, Nikrothal und Konstantan (W. Epprecht *).
- Peternier Jean-Pierre: Die primäre Rekristallisation der zweiphasigen Legierung AlSi12 (W. Epprecht *).
- Villat Marcel: Kohlefaserverstärktes Weissmetall. Herstellung, Charakterisierung und Optimierung eines Komposites (W. Epprecht *).



ORVAL

*Container, Kippstationen
Normalstahl, Alu, Edelstahl
vieltausendfach bewährt*

Gericke

CH-8105 Regensdorf-Zh.
Telefon (01) 840 27 11
Telex 52227

D-77 Singen/Hohentwiel
Telefon (0 77 31) 20 06
Telex 079 37 24

ACHEMA 76: Halle 8, Stand A 5-7

Leserdienst 16

Thermostatische Planschliff-Gefäße

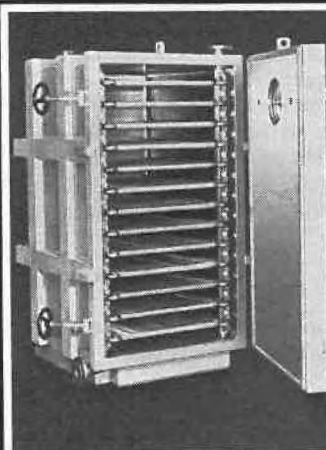
- Verschiedene Ausführungen bis 20 Liter
- Mit oder ohne Bodenauslauf-Ventile
- Druck- und Vakuum-Schnellverschlüsse
- Planschliff-Verschlussdeckel
- Umfangreiches Typenprogramm

ACHEMA Halle 6 I Stand F23
SCHMIZO Hs. Schmid Laboratoriums- und Wassertechnik
CH-4800 Zofingen/Schweiz



Leserdienst 17

Serien- und Einzelanfertigungen aus rostfreiem Stahl



Vakuum- und Druckkessel,
Rührwerke, Klimaschränke, Misch-
trommeln, Lagertanks, Behälter,
Container und Apparateile aus
rostfreiem und säurebeständigem
Chromnickelstahl nach den
Normen und Vorschriften der
Basler Chemie.

**Rolf
Baumgartner AG**
Fabrik für rostfreien
Apparatebau und Metallwaren
4665 Oftringen
Telefon 062 41 27 44

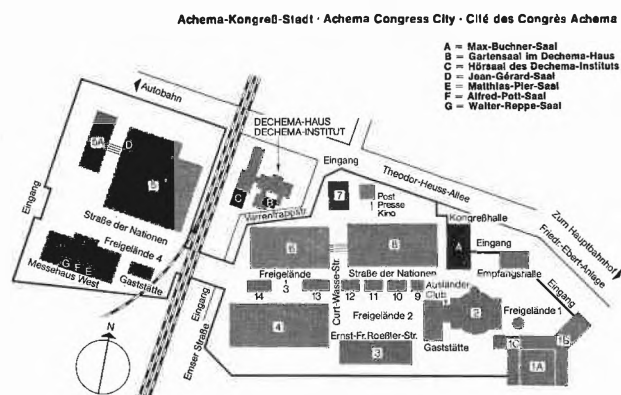
Praxis, Technik

ACHEMA 76

18. Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen
Europäisches Treffen für Chemische Technik
Frankfurt/Main, 20.–26. Juni 1976

Zur Einführung

Die 75 Firmen, die 1920 die erste Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen in Hannover beschieden, waren vielleicht nicht alle davon überzeugt, dass sich diese Veranstaltung über 50 Jahre halten, geschweige zu der Welt grössten Schau dieser Art aufsteigen könnte. Der von seiner Idee, eine gemeinsame Apparateausstellung zu installieren, besessene Initiator Max Buchner hatte aber in Erkenntnis dessen, dass in Nachkriegszeit nur eine Neuorientierung die Schwierigkeiten eines industriellen Wiederaufstiegs mindern könnte, die ganze Kraft seiner Persönlichkeit in die Waagschale geworfen und sich durchgesetzt. So war die Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker (heute: Gesellschaft Deutscher Chemiker) in Hannover die Geburtsstunde derACHEMA, die in diesem Jahr vom 20. bis 26. Juni in Frankfurt am Main auf einer fast 97000 m² grossen Fläche mit rund 2100 Ausstellern (davon ein Drittel Nichtdeutsche) eine in die Tausende gehende Besucherzahl registrieren dürfte.



Es wäre müssig, gerade den Lesern der CHIMIA noch einmal erläutern zu wollen, was dieACHEMA will; zu viele von ihnen sind seit Jahren ständige Besucher. Vielmehr soll vor Augen geführt werden, wie sich der wohlorganisierte Kongress naht- und fugenlos dem Fortschritt anpasst, bei genauer Beschau: wegweisend ist. Seit Beginn ist der beabsichtigte und nie aufgegebene Drehpunkt die «Diskussion am ausgestellten



Objekt», um die Neuentwicklungen den zukünftigen Benutzern vorzustellen; sie wiederum finden dabei Gelegenheit, praktische Vorschläge zu unterbreiten, die aus den sich bei ihrer Forschung ergebenden Bedürfnissen resultieren. Hier erfolgte in Richtung «Zukunft» bereits eine Abrundung: 1958 wurde die Ausstellungsgruppe «Forschung» ins Leben gerufen, die es wissenschaftlichen Instituten ermöglicht, eigene technische Konzepte oder Entwicklungen bis hin zum Prototyp zu zeigen. Die DEHEMA, Veranstalter derACHEMA unterstützt die für die Technik überaus nützliche Einrichtung mit erheblichen Zuschüssen. 1973 unterteilte man den grossen Bereich «Betriebs-technik – Verfahren und Verfahrensstufen» in «Mechanische Verfahren» und «Thermische Verfahren». In der Trennung wird die Ausdehnung eines Gebietes deutlich, das nur noch in der Spezialisierung erfassbar bleibt. Im gleichen Jahr gab es erstmals die Ausstellungsgruppe «Literatur, Information, Lern- und Lehrmittel», eine Konzentration die notwendig wurde, um Lernenden und Lehrenden einen Gesamtüberblick und zudem an einem Ort zu vermitteln. Zeitlich fällt dies ungefähr zusammen mit den Bemühungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker, ihre «Chemie-Dokumentation» zu zentralisieren.

Der Entwicklung angepasst, tritt das Thema «Umweltschutz» in diesem Jahr stark in den Vordergrund. Es sind mehr als 500 Firmen, die die zu diesem Bereich gehörende Technik und damit das grösste an einem Platz konzentrierte Angebot demonstrieren. Übersichtlich geordnet ist der Komplex in dem Ausstellungsführer «Umweltschutz auf derACHEMA 76». Er informiert über Entsorgungstechnik (Verfahren und Produkte), umweltfreundliche Produktionsverfahren, Technologien und aktuelle Möglichkeiten des Recycling, Umwelttechnik für Branchen und Prozesse, Mess- und Analysetechnik (Verfahren und Komponenten). Mehr als 400 umweltschutzbezogene Suchworte sind enthalten, ferner ein Aussteller-Leistungsverzeichnis im Telegrammstil, die Aufbereitungsstellen für Industrie- und Sondermüll sowie eine Liste der wesentlichen Vorschriften und Regelungen. Nicht vergessen sind die für Umweltschutz zugelassenen Messstellen.

Dass dieser Bereich, wie alle anderen auf der ACHEMA, umfassend von Vorträgen umrahmt wird, geht aus den inzwischen publizierten Hauptthemen hervor:

1. Verfahrenstechnik.
2. Fortschritte der mechanischen Verfahrenstechnik.
3. Fortschritte der thermischen Verfahrenstechnik.
4. Konstruktive Entwicklungen im Apparatebau.
5. Konstruktionen, Werkstoffe.
6. Neues über Eigenschaften, Verhalten und Verarbeiten von Werkstoffen.
7. Fortschritte der Werkstoffprüfung.
8. Neue chemische Verfahren.
9. Abgas, Abwasser, Abfall und Recycling, Lärm.
10. Fortschritte der Mess-, Regelungs- und Automatisierung im Chemiebetrieb.
11. Fortschritte bei der Erfassung und Verarbeitung von Mess- und Analysendaten im Labor.

12. Aktuelle Probleme der Luftreinhaltung und ihre Lösungswege.

Insgesamt fächern knapp 300 Einzelvorträge die Themengruppen auf.

Neben diese sich aus dem letzten Stand von Technik und Wissenschaft ergebenden Neuerungen treten solche organisatorischer Art. Die Terminierung der Veranstaltung ist geändert worden und hat nicht mehr das Wochenende in ihrer Mitte eingeschlossen. Sie nimmt jetzt eine glatte Woche von Sonntag bis Samstag, damit um einen Tag verkürzt, in Anspruch, um den zahlreichen Feiertagen in Deutschland im Monat Juni ausweichen und Ferienterminen zuvorkommen zu können. Neu – und elegant – ist schliesslich die Aufmachung des wenn auch immer noch dreiteiligen ACHEMA-Jahrbuches, aber wesentlich platzsparender und damit leichter, was wohl besonders dankbar vermerkt werden wird.

RS

Die ETH-Zürich stellt an der ACHEMA 1976 aus

G. K. Giger* und D. Hody**

Wer stellt aus?

An der ETH-Zürich bestehen zwei verschiedene Ausbildungsrichtungen der Verfahrenstechnik und des Chemieingenieurwesens, die mit den beiden folgenden Instituten verbunden sind:

- Technisch-Chemisches Laboratorium (TCL)
- Institut für Verfahrens- und Kältetechnik (IVUK)

Das TCL gehört zur Abteilung für Chemie und befasst sich demzufolge vorwiegend mit chemischen und reaktionstechnischen Problemen und der Verfahrensentwicklung. Im Gegensatz dazu liegen die Schwerpunkte des IVUK auf der Seite der Berechnung physikalischer Austauschvorgänge, der Apparate- und Anlagen-dimensionierung sowie der Konstruktion. Die Ausbildung an diesem Institut, das der Abteilung für Maschineningenieurwesen angegliedert ist, baut auf den ingenieurwissenschaftlichen Grundlagen auf.

Beide Institute stellen gemeinsam auf der ACHEMA 1976 in Frankfurt aus.

Warum wird ausgestellt?

Mit dem Ausstellungsstand soll versucht werden, der Öffentlichkeit einen Einblick in die Ausbildungsmöglichkeiten der erwähnten Fachrichtungen zu geben.

* Dipl.-Masch.-Ing. G. K. Giger, Assistent und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH-Zürich, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich

** Dr.sc.techn. D. Hody, Oberassistent und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH-Zürich, Sonneggstrasse 3, CH-8092 Zürich

Die Präsentation einiger Beispiele aus laufenden Forschungsprojekten dient der Darstellung der Tätigkeitsbereiche der beiden Institute mit dem Ziel, den Informationsaustausch zu fördern und Kontakte zu anderen Hochschulen und industriellen Forschungsgruppen aufrechtzuerhalten.

Was wird ausgestellt?

Entsprechend den beiden wesentlichen Aufgaben der Hochschule – Unterricht und Forschung – sind graphische Darstellungen aus diesen beiden Hauptzweigen zu sehen. Behandelt werden die bestehenden Studienpläne, die Unterrichtsgestaltung und ausgewählte Beispiele spezieller Unterrichtsbestandteile wie Semester- und Diplomarbeiten, sowie die neuesten Ergebnisse von Forschungsarbeiten.

Einige Apparateteile und Messeinrichtungen sollen zeigen, welche Eigenentwicklungen bei der Verwirklichung der Forschungsarbeiten eingesetzt werden.

Aus dem Bereich Forschung sind zwei betriebsfähige Apparaturen aus laufenden Projekten ausgestellt:

1. Kugelbettwäscher

Der Kugelbettwäscher ist ein nach dem Gegenstromprinzip arbeitender Absorptionsapparat, dessen Haupteinsatzgebiet im Bereich der Reinigung feststoffhaltiger Abgase, z. B. aus Kehrlichtverbrennungsanlagen, zu suchen ist. Der Apparat arbeitet mit einem fluidisierten Füllkörperbett, das bedeutend höhere Flüssigkeits- und Gasbelastungen als eine herkömmliche Füllkörperkolonne zulässt. Die fluidisierten Füllkörper dienen der

stetigen Erneuerung der Flüssigkeitsoberfläche und verhindern das Ansetzen von Feststoff im Kolonneninnern. Ziel der Untersuchungen ist die Kenntnis des hydrodynamischen Verhaltens eines solchen Systems in Funktion der Geometrien und Stoffeigenschaften des Füllkörpermateri als und der Betriebsparameter (Abb. 1).

2. Verweilzeitmessungen in Rohrreaktoren

Verweilzeitmessungen in hochviskosen Flüssigkeiten machen besonders dann Schwierigkeiten, wenn der Flüssigkeitsstrom nach Austritt aus dem Messsystem

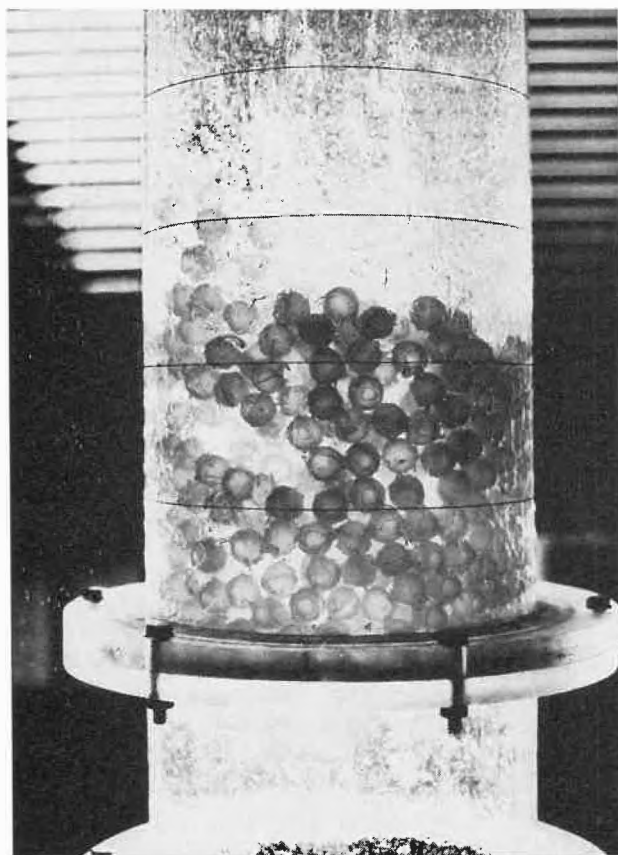


Abb. 1: Modellkolonne mit Füllkörpern im fluidisierten Zustand

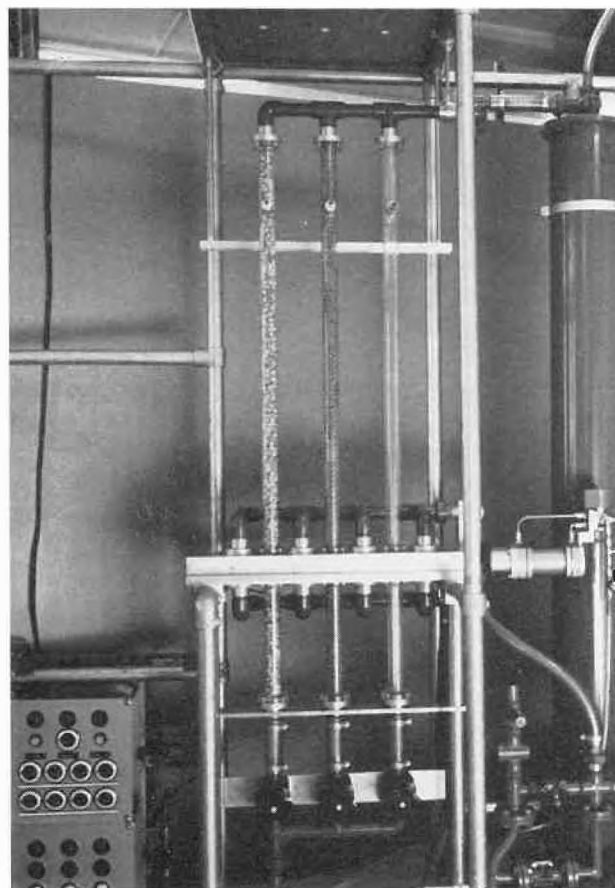


Abb. 2: Ansicht der Verweilzeit-Messapparatur

aus wirtschaftlichen Gründen nicht verworfen werden kann, sondern wieder zurückgeführt werden muss. Es konnte eine Messmethode gefunden werden, die es erlaubt, Experimente auch in grösserem Massstab durchzuführen.

Die Bestimmung der Verweilzeitverteilung in einem leeren und zwei bepackten Rohren zeigt eine Anwendung dieser Messmethode, wobei die 3 Spektren gleichzeitig aufgezeichnet werden können (Abb. 2).

AusstellungsstandACHEMA 1976.

Halle: 1 B

Stand: C 9

Auslegung einer Schuppenmaschine (Kühlwalze)

B. Covelli *, J. Wochele **, F. Widmer ***

1. Einleitung

Um aus Schmelzen Kristallisate bei Umgebungstemperatur zu gewinnen, benützt man häufig sogenannte «Schuppenmaschinen». Die Schuppenmaschine besteht aus einer rotierenden horizontal gelagerten Kühlwalze, die innen mit einem Medium (z. B. Wasser) gekühlt wird. Diese Walze taucht teilweise in die mit Schmelze gefüllte Wanne ein. Auf der Oberfläche der Trommel bildet sich während des Eintauchens ein dünner, langsam wachsender Film von kristallisierter Schmelze, der sich nach dem Austausch weiter abkühlt und schliesslich mit einem Messer abgeschabt wird (Abb. 1).

Zur Berechnung der Schuppenmaschine sind verschiedene Verfahren entwickelt worden, die meistens von einer makroskopischen Massen- und Energiebilanz ausgehen [1, 2]. In dieser Arbeit kommt eine möglichst exakte differentielle Beschreibung der Wärmeleitung und des Wachstums der Kristallschicht unter Berücksichtigung der Betriebsbedingungen, des Wärmeleitwiderstandes der Walze und der durch die Drehung der Walze verursachten Hydrodynamik zur Anwendung. Mit Hilfe numerischer Methoden kann das System der Differentialgleichungen für alle instationären Wärmetransporte in den verschiedenen Bereichen der Flüssigkeitsgrenzschicht, Kristallschicht, der Walzenwand usw. integriert werden.

2. Theoretische Ableitung der Wärmetransportgleichungen für die verschiedenen Bereiche

Nach Abb. 1 kann der Wärmetransport von der Schmelze ins Bad über die Trommel zum Kühlmedium durch fünf verschiedene aufeinanderfolgende Bereiche beschrieben werden, die verfahrenstechnisch getrennt zu betrachten sind.

1. Wärmeleitung durch die laminare Unterschicht, die durch die Drehung der Trommel in der flüssigen Schmelze gebildet wird. Falls die Dicke der laminaren Impulsunterschicht kleiner als die Dicke der Temperaturgrenzschicht ist, muss die Temperaturanpassung an die stationäre Badtemperatur für kleine Drehgeschwindigkeiten speziell berücksichtigt werden.
2. Wärmeleitung durch die wachsende Kristallschicht.
3. Wärmeleitung durch die Wandung der Kühlwalze.
4. Wärmeübergang von Kühlmedium an das Innere des Trommelbleches.

* B. Covelli, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich

** J. Wochele, Diplomand am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich

*** Prof. Dr. F. Widmer, Vorsteher des Instituts für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich, Sonneggstrasse 3, CH-8006 Zürich

5. Wärmeübergang von der Kristallschicht an die umgebende Luft nach dem Austausch der Trommel aus dem Bad.

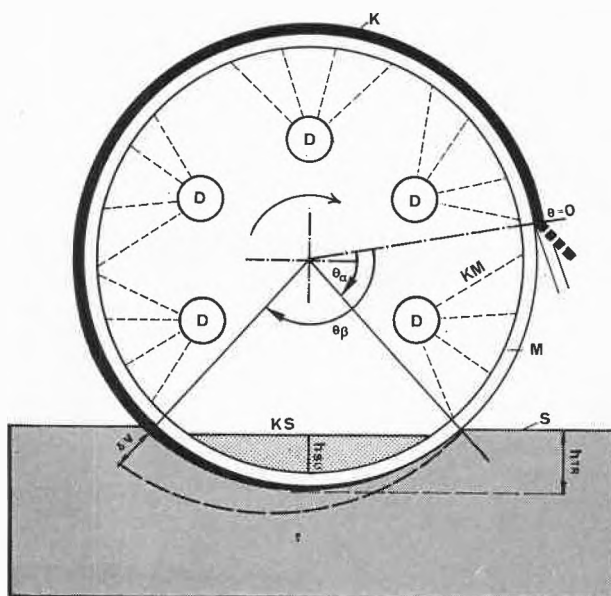


Abb. 1: Querschnitt durch die Kühlwalze. D = Düsen, die die Kühlflüssigkeit KM gegen die Walzenwand sprühen. K = Kristallschicht auf der Walze. KS = Kühlmittelsumpf mit Tiefe h_{KS} . M = Trommelwand. S = Schmelze. Die gestrichelte Linie in der Schmelze deutet die laminare Geschwindigkeitsgrenzschicht der Dicke δ_v an.

Für die Formulierung der verschiedenen Wärmetransportgleichungen für diese Bereiche, die über die Randbedingungen miteinander verbunden sind, ist ein zweckmässiges Koordinatensystem zu wählen.

Bezieht man das Koordinatensystem auf die sich drehende Trommel, so kann das Wachsen der Kristallschicht als ein instationärer Vorgang in Funktion der radialen Koordinate r und der Zeit t betrachtet werden. Für einen Beobachterstandpunkt, der mit dem Bad festgehalten ist, erweist sich das Wachsen des Kristallfilms als ein stationärer, zweidimensionaler Vorgang. Unter diesen einfacheren Bedingungen kann mit den Zylinderkoordinaten r (Radius) und θ (Winkel) die Schicht der erstarrten Schmelze für eine genügend breite Kühlwalze (vernachlässigbarer Einfluss der Walzenende) eindeutig festgelegt werden. Beide Bezugspunkte (drehende Trommel oder Bad) sind jedoch gleichwertig, da für stationäre Bedingungen (d. h. konstante Drehgeschwindigkeit) die Zeit t als Funktion des Winkels θ nach folgenden Beziehungen dargestellt werden kann:

$$\omega = \frac{\theta}{t} r \quad (1)$$

Für die Ausarbeitung und Benützung des Computerprogrammes hat es sich als Vorteil erwiesen, mit dem im Bad verankerten Bezugssystem, also stationär, zu arbeiten.

Für das badfeste Zylinderkoordinatensystem wird vorausgesetzt, dass die Länge der Kühltrommel ohne Einfluss auf den lokalen Kristallisationsvorgang ist ($\partial/\partial z = 0$).

a) Wärmeleitung durch die laminare Unterschicht

Durch die Drehung der Trommel baut sich in der Schmelze eine laminare Impulsunterschicht und eine laminare Temperaturgrenzschicht auf. Der Temperaturverlauf in der Temperaturgrenzschicht ist durch die folgende Wärmetransportgleichung in Zylinderkoordinaten gegeben:

$$\rho_L c_{pL} \frac{v_{\theta g}}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \lambda_L \left[\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad (2)$$

Die Stoffeigenschaften λ_L , ρ_L , c_{pL} der Schmelze werden als von der Temperatur unabhängig angenommen und die Geschwindigkeit $v_{\theta g}$ entspricht nicht mehr der Drehgeschwindigkeit v_θ , sondern der lokalen Geschwindigkeit in der laminaren Unterschicht.

Die Randbedingungen der Differentialgleichung (2) sind einerseits durch die wachsende Kristallschicht und andererseits durch die ruhende Schmelze bestimmt. Nach Oezisik [5] kann mittels einer Energiebilanz um die Erstarrungsfront die folgende Randwertgleichung aufgestellt werden, wobei ε die Kristallschichtdicke darstellt:

$$\frac{v_\theta}{r} \rho_L L \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \lambda_s \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\varepsilon} - \lambda_L \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\varepsilon} \quad (3)$$

mit $\varepsilon = r_E - r_A$, $\rho_L \approx \rho_s$

Die übrigen Rand- und Anfangsbedingungen lauten:

$$r = r_E : T = T_E \quad (4)$$

$$\theta = \theta_A : T = T_A(r) \quad (5)$$

$$r_E \leq r < r_A + \delta_T$$

Gleichung (2) kann nur integriert werden, falls die örtliche Geschwindigkeit in der laminaren Grenzschicht $v_{\theta g}(r, \theta)$ [$r > r_E$] bekannt ist.

Zur Bestimmung von $v_{\theta g}$ können die Kontinuitäts- und Impulsgleichungen der Theorie der laminaren Grenzschicht benützt werden. Die ebene Plattenströmung unter Berücksichtigung der Prandtl'schen Grenzschichtannahmen muss für inkompressible Medien folgenden Bedingungen genügen:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad (6)$$

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu_L \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \quad (7)$$

Mit guter Genauigkeit sind diese Gleichungen auch für gekrümmte Flächen anwendbar, falls man ein x, y -Koordinatensystem gemäss Abb.2 wählt und weiter die Dicke der laminaren Unterschicht gegenüber dem

Trommelradius vernachlässigbar klein ist [6, 7]. Obwohl Gleichung (7) über die kinematische Viskosität ν_L mit der Wärmetransportgleichung (2) gekoppelt ist,

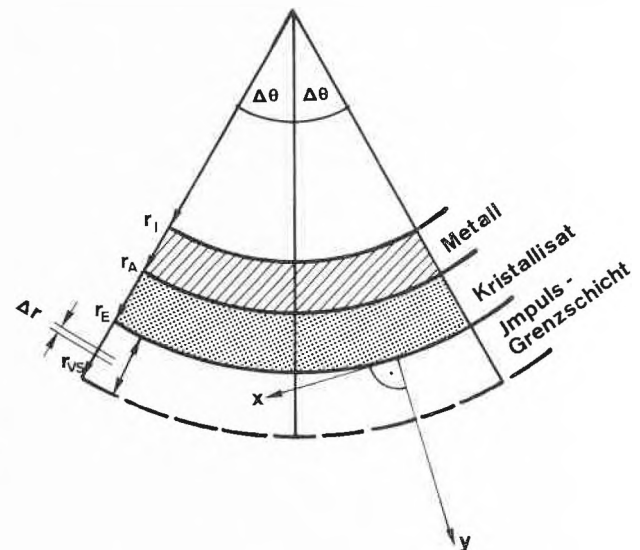


Abb. 2: Darstellung der verschiedenen Wärmeleitungsgebiete mit der in der Numerik zur Anwendung kommenden Strahlauflösung ($\Delta\theta$). Das (x, y) -Koordinatensystem wird für die Berechnung der Geschwindigkeitsgrenzschicht verwendet.

wird ν_L vorerst konstant angenommen. Mittels einer temperaturabhängigen Korrelationsfunktion kann später im Rechenprogramm die analytische Lösung ohne Schwierigkeiten dem Einfluss des Temperaturverlaufes auf ν_L angepasst werden. Als analytischer Lösungsweg für die Beziehungen der Impulsgrenzschicht wurde die Methode von Pohlhausen [8] angewendet. Für die Grenzschichtdicke δ_v erhält man

$$\delta_v = \frac{5,84x}{\sqrt{Re_x}} \quad Re_x = \frac{v_{\theta g} x}{\nu_L} \quad (8)$$

und für das Geschwindigkeitsprofil

$$v_{\theta g} = v_\theta(r) \cdot (1 - 2\eta + 2\eta^2 - \eta^3) \quad (9)$$

$$\eta = \frac{y}{\delta_v}$$

$$x = r_E (\theta - \theta_A) : \theta > \theta_A$$

$$y = r - r_E : r > r_E$$

Für die analytische Lösung der Impulsgrenzschicht wurden auch Ansätze nach [6, 7] untersucht, die aber zu keinen nennenswerten Abweichungen gegenüber der oberen Lösung führten. Die hier vorgeschlagene kombinierte analytisch-numerische Lösungsart für die Impuls- und Temperaturgrenzschicht erwies sich als guter Kompromiss zwischen Aufwand und zu erwartender Genauigkeit.

Wärmeleitung ausserhalb der laminaren Unterschicht

Bei Prandtl-Zahlen wesentlich kleiner als 1 ist die Dicke δ_v der Impulsgrenzschicht kleiner als die Dicke δ_T der Temperaturgrenzschicht. Die örtliche Geschwindigkeit in der laminaren Unterschicht nähert sich mit zunehmendem Radius dem Wert null, obwohl die lokale Temperatur T noch unterhalb der konstanten

Badtemperatur T_B liegt. Die Wärmetransportgleichung (2) nimmt dann folgende Form an:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad (10)$$

mit den dazugehörigen Randbedingungen

$$r = r_E + \delta_V := r_{ES} : T = T(r_{ES}) \quad (11)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_{ES}} = \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_{ES}^*} \quad (12)$$

Der sich als Lösung dieser Gleichung ergebende Temperaturverlauf

$$T(r) = T(r_{ES}) + r_{ES} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_{ES}} \ln \left(\frac{r}{r_{ES}} \right) \quad (13)$$

beschreibt das Temperaturprofil im Schmelzbad, sofern die Temperatur nicht schon innerhalb der Impulsgrenzschicht die stationäre Badtemperatur T_B erreicht hat.

b) Wärmeleitung durch die Kristallschicht

Gleichung (2) beschreibt auch in diesem Gebiet den Temperaturverlauf und damit den Wärmetransport, nur müssen die Stoffeigenschaften ρ_L , λ_L , c_{pL} durch diejenigen der erstarrten Schmelze ρ_S , λ_S , c_{pS} ersetzt werden und die Grenzschichtgeschwindigkeit $v_{\theta g}$ geht in die konstante Drehgeschwindigkeit v_θ über. Als Rand- und Anfangswertgleichungen für diesen Bereich ergeben sich:

$$r = r_A : T = T(r_A) \quad (14)$$

$$\lambda_S \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_A} = \lambda_N \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_A} \quad (15)$$

$$\theta = \theta_A : T = T_A(r) \quad r_A \leq r \leq r_E \quad (16)$$

Das anfängliche Temperaturprofil T_0 beim Eintauchpunkt der Trommel in das Schmelzbad muss vorgegeben werden. Durch mehrmalige Integration des Systems über den ganzen Trommelumfang ($\theta = 0^\circ$ bis $\theta = 360^\circ$) kann dieses Temperaturprofil iterativ bestimmt und somit die Kühltrommel stationär eingefahren werden.

c) Wärmeleitung durch die Wandung der Kühlwalze

Die allgemeine Wärmetransportgleichung für das badfeste Bezugssystem unter Vernachlässigung eines Wärmetransportes in axialer Richtung z lautet:

$$3N C_{NN} \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} = \lambda_N \left[\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad (17)$$

mit den dazugehörigen Rand- und Anfangswertbedingungen:

$$r = r_i : T = T_{Ki} \quad (i = [1, 3]) \quad (18)$$

$$\lambda_N \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_i} = \alpha_{Ki} (T(r_i) - T_{Ki}) \quad (19)$$

$i = 1: \theta \in [\theta_A, \theta_B]:$ innerhalb des Sumpfes

$i = 3: \theta \in [\theta_A, \theta_B]:$ ausserhalb des Sumpfes

$$\theta = \theta_A : T = T_A(r) \quad r_i \leq r \leq r_A \quad (20)$$

Wie oben erwähnt, ist das anfängliche Temperaturprofil T_0 auch in der Schmelze iterativ zu bestimmen.

d) Wärmeübergang Trommelblech-Kühlmedium

Nach Abb. 1 wird angenommen, dass das Kühlmedium durch Düsen mit der Temperatur T_{K1} an die Trommelinnenwand versprüht wird. Nach dem Aufprall fällt das Kühlmittel ohne Filmbildung an der Wand in einen Sumpf mit der grössten Tiefe h_{su} . Während der kurzen Kontaktzeit beim Aufprall erwärmt sich das Kühlmittel von T_{K1} auf T_{K2} . Je nach Versprühungsart und Düsenanordnung kann ein Wärmeübergangskoeffizient α_{K1} ermittelt werden [3]. Das Kühlmittel erreicht den Sumpf mit der Temperatur T_{K2} , um sich dort auf die Sumpftemperatur T_{K3} zu erwärmen. Für diesen Wärmeübergang Wandung-Sumpf ist die laminare Unterschicht zu berücksichtigen. Infolge des relativ kleinen und damit fast vernachlässigbaren Wärmeübergangswiderstandes dieser Schicht gegenüber den anderen Bereichen wurde vereinfachend der Wärmeübergangskoeffizient α_{K2} zwischen Sumpf und Wandung nach der Nusselt-Theorie der ebenen angeströmten Platte berechnet [4]. Ohne zusätzliche Schwierigkeiten wäre es möglich, diese zwei Wärmeübergänge mathematisch genauer zu beschreiben und zu lösen, was aber im Hinblick auf die verschiedenen technischen Lösungsmöglichkeiten der Innenkühlung der Kühlwalze hier kaum sinnvoll ist.

e) Wärmeübergang nach dem Austauchen

Nachdem die Walze mit der erstarrten Schicht aus dem Bad austaucht ($\theta > \theta_B$), kühlt sich die kristallisierte Schicht sowohl durch die weitere Wärmeabfuhr durch die Wandung zum Kühlmedium wie auch durch Wärmeaustausch an die umgebende Luftschicht ab, bis das Kristallinat an der Stelle $\theta = 2\pi = 0$ von der Walze abgeschert wird.

In Analogie zum Wärmeübergang zwischen Wandung und Sumpf innerhalb der Trommel kann auch für den Wärmeübergang zwischen Kristallinat und umgebende Luft die Nusselt-Theorie für die ebene angeströmte Platte mit genügender Genauigkeit angewendet werden. Mit der zusätzlichen Annahme, dass die Lufttemperatur T_{LU} über den ganzen ausgetauchten Trommelumfang konstant bleibt, erhält man durch die Gleichungen (17), (18), (19), (14), (15) mit der Randbedingung

$$\lambda_S \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_A} = \alpha_{LU} (T(r_A) - T_{LU}) \quad (21)$$

$\theta \notin [\theta_A, \theta_B]$

den Temperaturverlauf im Kristallinat im ausgetauchten Zustand.

3. Wärmebilanzen für das System

Mit der Annahme einer vorgegebenen Kühlmittelmenge m_K^* und Kühlwassereintrittstemperatur T_{K1} können über Massen- und Energiebilanzen folgende Beziehungen für die Kühlmitteltemperatur T_{K2} nach Aufprall an der Wand und für T_{K3} im Sumpf (Q_1^* = Wärmestrom beim Aufprall, Q_2^* = Wärmestrom im Sumpf) hergeleitet werden:

$$T_{K2} = T_{K1} + \frac{Q_1^*}{m_K^* c_{pk}} \quad (22)$$

$$T_{K3} = T_{K2} + \frac{Q_2^*}{m_K^* c_{pk}} \quad (23)$$

Für eine normierte Trommellänge von 1 m ergeben sich für die Wärmeströme Q_1^* und Q_2^* :

$$Q_1^* = \int_0^{\theta_1} \alpha_{K1} r_i [T(r_i, \theta) - T_{K2}] d\theta + \int_{\theta_1}^{2\pi} \alpha_{K1} r_i [T(r_i, \theta) - T_{K2}] d\theta \quad (24)$$

$$Q_2^* = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \alpha_{K2} r_i [T(r_i, \theta) - T_{K3}] d\theta \quad (25)$$

Diese Wärmeströme sind mit Hilfe einer Iteration zu bestimmen, d.h. man muss mit Hilfe numerischer Simulationen die Trommel mit einer Iteration «stationär einfahren».

Die von einer Trommelleinheit der Breite 1 m sekundlich erzeugte Kristallinatmenge m_S^* ergibt sich dann zu:

$$m_S^* = \nu_\theta \varepsilon_s \varphi_s \quad (26)$$

ε_θ ist dabei die für $\theta_\beta < \theta \leq 2\pi$ konstant bleibende Dicke der Kristallschicht im ausgetauchten Zustand.

4. Numerische Methoden zur Berechnung des Temperaturverlaufs

Das durch die Numerik bedingte Differenzenverfahren verlangt eine Einteilung der Koordinaten in ein Netz von Stützstellen. Nach Abb.2 werden die radialen Strahlen in Intervalle der Breite Δr und die Öffnungen der Strahlen in Winkelabschnitte $\Delta \theta$ eingeteilt. Wie bereits in einer früheren Arbeit dargestellt, werden die Differentialquotienten durch Differenzenquotienten ersetzt [9]. Obwohl dieses Verfahren rechenzeitmässig aufwendig ist, kann die numerische Stabilität und das bezüglich dem Winkel θ instationäre Verhalten der Erstarrungsfront einfacher beherrscht werden. Die Wärmetransportgleichung (17) im Differenzenschema nimmt dann folgende Gestalt an [5, 9]:

$$T(N, J) = T(N-1, J) + \frac{a_r \Delta \theta}{\nu_\theta} \left\{ \frac{T(N-1, J+1) - T(N-1, J-1)}{2r \Delta r} + \frac{T(N-1, J-1) + T(N-1, J+1) - 2T(N-1, J)}{(\Delta r)^2} \right\} \quad (27)$$

mit
$$a_r = \frac{\lambda_i}{\rho_i c_{pi}}$$

Auf Grund der Stabilitätsbedingungen muss für alle Gebiete, in der die Wärmetransportgleichung angewendet wird, die Ungleichung

$$\Delta \theta_i \leq \frac{(\Delta r_i)^2 \cdot \nu_\theta}{2 a_r} \quad (28)$$

erfüllt sein [5]. Das Anwachsen der Kristallschicht verlangt, dass sowohl im Kristallinat wie in der Schmelze Δr und $\Delta \theta$ je gleich sind. Wählt man ein Δr und erfüllt $\Delta \theta$ in allen Gebieten die Ungleichung

$$\Delta \theta_M = \Delta \theta_i = \Delta \theta_s \leq (\Delta r)^2 \varphi \quad (29)$$

$$\varphi = \frac{\nu_{\theta s}}{2 a_r}$$

für den kleinsten vorkommenden Quotienten φ , so ist die numerische Stabilität in allen Integrationsgebieten gewährleistet.

Ein Hauptproblem der numerischen Integration stellt der Phasenübergang von Flüssigkeit zu Feststoff dar. Nach dem Eintauchen in die Kristallschmelze wandert die Erstarrungsfront von der Trommelaussenwand weg.

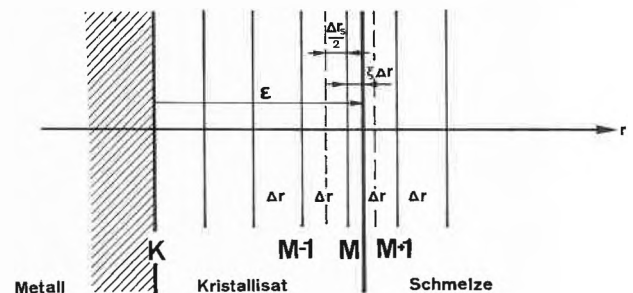


Abb.3: Numerisch bedingte Intervallaufteilung (Δr) auf einem Strahl eines beliebigen Winkels θ . Die Kristallschichtdicke ε ist gleich dem Abstand zwischen Walzenwand (Stützstelle K) und der wachsenden Schmelzschicht, die mittels der Stützstelle M und dem Abstandsfaktor ξ dargestellt wird. Sobald $|\xi| \geq 0.5$, wird die Stützstelle M um eine Intervallbreite Δr erhöht.

Der radiale Abstand ε der Erstarrungsfront von der Aussenwand der Trommel und damit die Schichtdicke der Kristallinate kann nach Abb. 3 ausgedrückt werden als

$$\varepsilon = (M - K + \xi) \Delta r \quad (30)$$

$$\text{mit } -0.5 \leq \xi < 0.5$$

Der der Erstarrungsfront am nächsten liegende Stützpunkt wird mit M bezeichnet. Mit Hilfe von Taylor-Entwicklungen 2. Ordnung um die benachbarten Stützstellen M-1 und M+1 von M, ergeben sich die Temperaturen an den Stellen M+1 bzw. M-1. Als Beispiel ergibt sich für die Temperatur an der Stelle M+1:

$$T(N, M+1) = T(N-1, M+1) \quad (31)$$

$$+ q_L \Delta \theta \frac{r}{v_\theta} \left[\frac{1}{\Delta r r} \left(- \frac{T_E}{(1-\xi)(2-\xi)} \right) \right. \\ \left. + \frac{\xi}{1-\xi} T(N-1, M+1) + \frac{1-\xi}{2-\xi} T(N-1, M+2) \right] \\ + \frac{T_E + (1-\xi) T(N-1, M+2) - (2-\xi) T(N-1, M+1)}{(1+\xi) \frac{(\Delta r)^2}{2} + (1-\xi)^2 \frac{\Delta r}{2}} \quad (31)$$

Die Temperatur des Stützpunktes M , über den die Erstarrungsfront mit zunehmender Drehung der Walze wandert, kann durch Linearisierung aus den Temperaturen an den Stellen $M-1$ und $M+1$ dargestellt werden:

$$T(M) = T(M+1) + \frac{T_E - T(M-1)}{(1-\xi)} \quad (32)$$

Das Wandern der Phasengrenze wird durch Gleichung (3) beschrieben, die in Differenzenformen wie folgt lautet:

$$\varepsilon(N) = \varepsilon(N-1) + \frac{v_\theta \Delta \theta}{\lambda_L r \Delta r} \left[\lambda_L \frac{T_E - T(M-1)}{1-\xi} - \lambda_L \frac{T(M+1) - T_E}{1-\xi} \right] \quad (33)$$

Die übrigen Gleichungen, insbesondere die Wärmeübergangsgleichungen (19), (21) werden nach den üblichen Methoden [9] in Differenzenform umgewandelt.

Unter Berücksichtigung des Stabilitätskriteriums (30), (31) wurden Δr und $\Delta \theta$ mehrfach variiert. Für $\Delta r \leq 10^{-4} \text{ m}$ und $\Delta \theta \leq 5 \cdot 10^{-4}$ sanken die relativen Abweichungen der Kristallschichtdicken beim Abscheren unter 1,5%, womit die Konvergenz des Systems gewährleistet ist.

5. Anmerkungen, Resultate

Für einen spezifischen Fall, der durch die nachfolgenden Angaben festgelegt ist, wurde der Einfluss der verschiedenen Parameter wie Umfangsgeschwindigkeit v_θ , Eintauchtiefe h_{TR} , Wandstärke d der Kühlwalze und Wärmeleitfähigkeit λ_M des Trommelmateri- als auf das Wachstum der Kristallschicht untersucht.

Stoffwerte des Produktes

Erstarrungstemperatur	$T_E = 132^\circ \text{C}$
Dichte (Mittelwert)	$\rho_L = \rho_S = 1200 \text{ kg/m}^3$
spez. Wärme flüssig	$c_{pl} = 2800 \text{ J/kg K}$
spez. Wärme fest	$c_{ps} = 1900 \text{ J/kg K}$
Wärmeleitfähigkeit flüssig	$\lambda_L = 0.15 \text{ W/m K}$
Wärmeleitfähigkeit fest	$\lambda_S = 0.174 \text{ W/m K}$
Erstarrungswärme	$L = 209340 \text{ J/kg}$
kin. Viskosität flüssig	$\nu_L = 2.71 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Betriebsbedingungen

Trommeldurchmesser	1,5 m
Trommellänge	1 m
Badtemperatur	$T_B = 142^\circ \text{C}$
Lufttemperatur	$T_{Lu} = 40^\circ \text{C}$
Kühlwassertemperatur	$T_{K1} = 30^\circ \text{C}$
	$T_{K3} = 34^\circ \text{C}$
Kühlwasserstrom	$m_K = 4 \text{ kg/s}$
Wärmeübergangskoeffizient	$\alpha_{K1} = 1000 \text{ [W/m}^2 \text{ K]}$

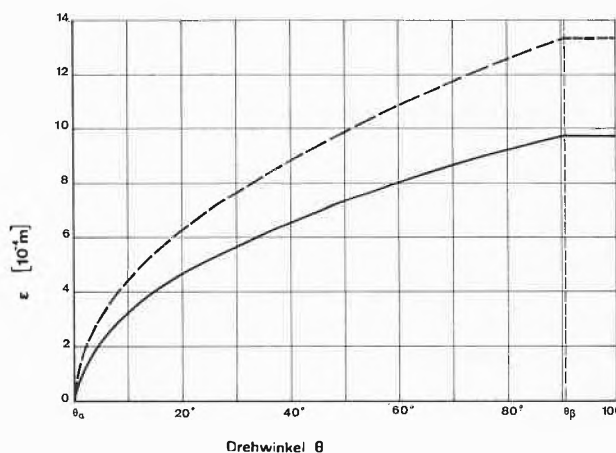


Abb. 4: Kristallschicht ε als Funktion des Drehwinkels θ für $h_{TR} = 0,2 \text{ m}$, $n = 1 \text{ pro Minute}$, $d = 0,01 \text{ m}$, $\lambda_M = 40 \text{ W/m K}$. (θ_β = Austauschpunkt). Die unterbrochene Linie zeigt den Verlauf einer analogen analytischen Lösung, bei der die Trommelwand als ebene Platte mit einer konstanten Temperatur betrachtet und das Temperaturprofil in der Schmelze vernachlässigt wird ($\varepsilon \propto \sqrt{t}$ nach [5], p. 329).

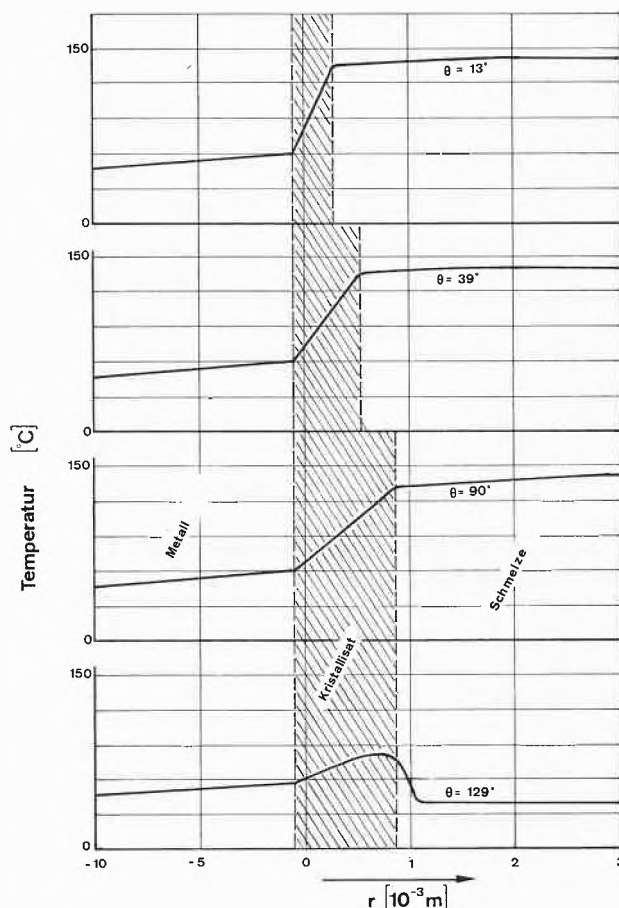


Abb. 5: Temperaturverlauf und Dicke ε der Kristallschicht für vier verschiedene Stellen θ . (Schraffiertes Gebiet = Kristallschichtdicke). Nach dem Austauschen ($\theta_\beta = 91^\circ$) tritt eine starke Veränderung des Temperaturverlaufes infolge des Wärmeaustausches mit der Luft auf ($\theta = 129^\circ$).

Die Dicke der Kristallschicht ε in Funktion des Drehwinkels θ zeigt Abb. 4. Gegenüber einer rein analytischen Methode, die das Kristallisieren an einer Platte

ohne Temperaturprofil in der Schmelze und mit konstanter Plattenoberflächentemperatur ($T_B = T_E$) vorausgesetzt [5, p.329] (schrattierte Kurve), führt das hier abgeleitete Verfahren zu einer kleineren Schichtdicke. In Abb. 5 kann der Verlauf des Temperaturprofils bei verschiedenen Drehwinkel θ verfolgt werden. Das schrattierte Gebiet soll jeweils die kristallisierte Schicht darstellen. Das oberste Profil zeigt den Temperaturverlauf kurz nach dem Eintauchen in die Schmelze. Das Temperaturprofil unmittelbar nach dem Austausch beschreibt die unterste Kurve. Durch den Einfluss der umgebenden Luft weicht der in diesem Fall dargestellte Temperaturverlauf wesentlich von den übrigen ab.

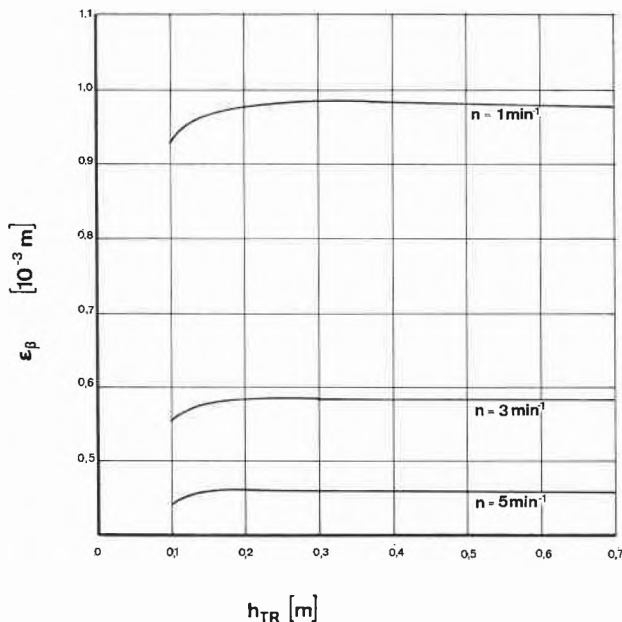


Abb. 6: Kristallschichtdicke ϵ_β nach dem Austauschen als Funktion der Eintauchtiefe h_{TR} der Trommel für verschiedene Trommeldrehzahlen n pro Minute, für $d = 0,01$ m und $\lambda_M = 40$ W/m K.

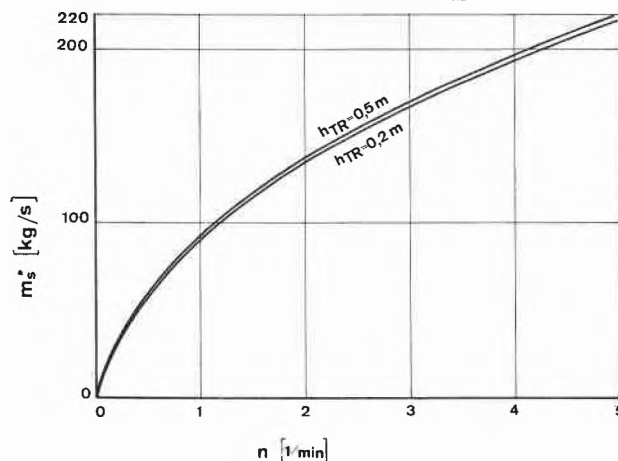


Abb. 7: Massendurchsatz m_s^* des Kristallises als Funktion der Trommeldrehzahl n für verschiedene Eintauchtiefen h_{TR} .

Der Einfluss der Eintauchtiefe h_{TR} der Trommel in der Schmelze sowie die Abhängigkeit der Kristallschichtdicke und des Kristallisdurchsatzes von der Umfangsgeschwindigkeit ist in Abb. 6 und 7 ersichtlich.

Wie leicht verständlich, ist die Umfangsgeschwindigkeit und damit die Verweilzeit von grossem Einfluss auf die Schichtdicke, wobei eine höhere Drehzahl der Trommel trotz der kleineren Schichtdicke zu einem grösseren Kristallisdurchsatz führt. Dagegen ist die Eintauchtiefe ohne grosse Bedeutung im betrachteten Bereich. In Abb. 8 wurde die Dicke der Kristallschicht als Funktion der Wandstärke der Trommel und der Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials dargestellt. ϵ_β wird unabhängig von der Wandstärke d für Wandstärken grösser als 15 mm, jedoch kann für die Wärmeleitfähigkeit ein Optimum gefunden werden, das für die Auslegung einer Kühlwalze von Bedeutung sein kann.

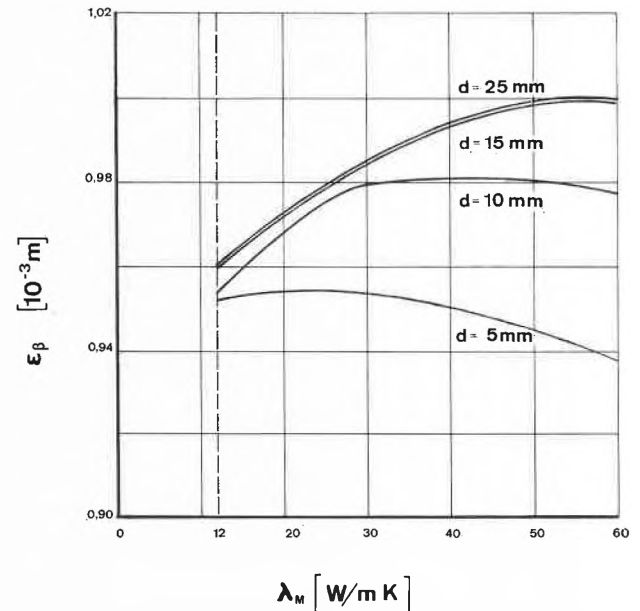


Abb. 8: Zusammenhang zwischen der Trommelwandstärke d , der Wärmeleitfähigkeit λ_M , des Wandmaterials und der Kristallschichtdicke ϵ_β . Wandstärken, die grösser als 15 mm sind, haben praktisch keinen Einfluss mehr auf ϵ_β . Für λ_M ergibt sich bezüglich der Kristallschichtdicke ϵ_β ein Maximum.

Symbol-Verzeichnis

a	Temperaturleitfähigkeit	[m ² /s]
c_p	spez. Wärme bei konstantem Druck	[J/kg K]
d	Wandstärke	[m]
J	Winkelindex	[-]
K	erste Radiusstützstelle in der Kristallschicht	[-]
L	Erstarrungswärme	[J/kg]
M	Radiusstützstelle, über die die Erstarrungsfront wandert	[-]
m^*	Massenstrom	[kg/s]
N	Radiusindex	[-]
n	Drehzahl der Trommel	[1/min]
Pr	Prandtl-Zahl = ν/a	[-]
Q^*	Wärmestrom	[W]
q	Stabilitätsfaktor $[v_{0g}/2a_i r]$	[-]
r	Radius	[-]
Re_x	Reynolds-Zahl = $v_{0g} X / \nu_L$	[-]
T	Temperatur	[°C]
T_B	stationäre Badtemperatur	[°C]
t	Zeit	[s]
ν	Geschwindigkeit	[m/s]

x	Koordinatenrichtung	[m]
y	Koordinatenrichtung	[m]
z	Koordinatenrichtung	[m]
α	Eintauchpunkt	
β	Austauchpunkt	
θ	θ -Richtung	
θG	θ -Richtung in der Grenzschicht	

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m ² K]
Δ	Differenz	[-]
δ	Grenzschichtdicke	[m]
ε	Dicke der Kristallschicht	[m]
η	Abstandsfaktor (Grenzschicht)	[-]
θ	Drehwinkel	[grad]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/m K]
ν	Kin. Viskosität	[m ² /s]
ξ	Abstandsfaktor (Erstarrungsfront)	[-]
ϱ	Dichte	[kg/m ³]

Indizes

A	Trommelwandaussenseite
E	Erstarrung
I	Trommelinnenwand
i	freier Index
K_i	Kühlmittel (i : Kennzeichnung des Ortes)
L	Schmelze (liquid)
LU	Luft
M	Trommelwand (Metall)
S	Kristallinat (Solid)
SU	Sumpf
T	Temperatur
TR	Trommel
V	Geschwindigkeit
VS	Impulsgrenzschichtende

Literatur

- 1 *L. Griesser*: Beitrag zur Berechnung von Schuppenmaschinen. Aufbereitungs-Technik (1973).
- 2 *M. Preyer*: Die Kühlwalze unter veränderlichen Betriebsbedingungen. Escher Wyss Mitteilungen 1973/1, 51.
- 3 *F. Korgner und M. Krizek*: Stoff- und Wärmeübergang beim Aufprall der Strömung aus einer Einzeldüse auf eine Platte. Verfahrenstechnik 7 (1973) 376.
- 4 VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, 1974.
- 5 *M. N. Özisik*: Boundary Value problems of Heat Conduction. International Textbook Company, Pennsylvania 1968.
- 6 *R. B. Bird, W. E. Stewart und E. N. Lightfoot*: Transport phenomena. Wiley International Edition, New York 1960.
- 7 *A. Walz*: Strömungs- und Temperaturgrenzschichten. Verlag Braun, Karlsruhe 1966.
- 8 *H. Thomann*: Strömungslehre (Autographie der Vorlesung). AMIV-Verlag, Zürich 1973.
- 9 *P. Schweizer, B. Covelli und F. Widmer*: Dimensionierung eines Prillturmes, *Chimia* 29 (1975) 78.

Zusammenfassung

Es wird ein Berechnungsverfahren für die Auslegung von Kühlwalzen beschrieben, welches den Abkühlungs- und Erstarrungsvorgang an der Walzenwand, in der Kristallisationschicht und in der Grenzschicht der Schmelze berücksichtigt. Die Zunahme und die resultierende Dicke der Kristallisationschicht wird als Funktion der Umfangsgeschwindigkeit, der Eintauchtiefe und der Wandstärke der Kühlwalze sowie der Wärmeleitfähigkeit des Walzenmaterials dargestellt.

Ein Forum der modernen Analytik

Die ANALYTICA 76 war ein eindrucksvolles Beispiel für die Partnerschaft von Wissenschaft, Forschung, Industrie und Anwendung und demonstrierte die grosse Bedeutung der modernen Analytik. Diese Veranstaltung, die vom 9. bis 13. April 1976 auf dem Münchener Messegelände stattfand und Wissenschaftler, geräte- und reagenzienherstellende Industrie sowie Anwender aus aller Welt zusammenführte, wurde zur grössten, wichtigsten und erfolgreichsten Kongressmesse dieses Fachbereiches. Insgesamt kamen 13 200 Fachbesucher aus 43 Staaten auf das Münchener Messegelände. Gleiches gilt für die Europäische Tagung «Biochemische Analytik 76», an der 1400 Experten aus 26 Staaten teilnahmen. Bezeichnend für die Internationalität dieser Veranstaltung ist es auch, dass sich das Präsidium des Weltverbandes der Klinischen Chemie (IFCC) anlässlich der ANALYTICA 76 in München traf.

Die Zahlen der ANALYTICA bestätigen, dass sich, international und fachlich, die biochemische und instrumentelle Analytik auf München im Zweijahresturnus konzentriert. Allein 45 Prozent der Aussteller und 22 Prozent der Besucher kamen aus dem Ausland.

Die Europäische Tagung, die «Praktika» und die Fachausstellung zeigten sich 1976 wiederum als eine Informationseinheit, die für alle Beteiligten zum Wertmassstab der ANALYTICA geworden ist.

Damit hat sich Münchens Konzept der Kongressmesse erneut bestätigt. Bei Besuchern, Tagungsteilnehmern und Ausstellern ist man übereinstimmend der Meinung, dass die erfolgreiche Entwicklung der ANALYTICA auf die partnerschaftliche Zusammenarbeit zwischen Forschung, Anwendung, Industrie und Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft zurückzuführen ist. Deshalb haben der Fachbeirat und die drei die Tagung tragenden Gesellschaften – es sind dies die Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie, die Gesellschaft Deutscher Chemiker mit den Fachgruppen Analytische Chemie, Lebensmittelchemie und Gerichtliche Chemie sowie die Gesellschaft für Biologische Chemie – beschlossen, diese Konzeption in vollem Umfang beizubehalten. Die nächste ANALYTICA findet vom 18. bis 22. April 1978 statt.

Auf der ANALYTICA 76 zeigten sich vier Trends besonders deutlich:

1. Ein besonderes Interesse an Immuno-Assay-Verfahren.
2. Die Entwicklung neuer analytischer Geräte und Verfahren mit der Tendenz zur Automatisierung.
3. Der Einsatz des Computers bei der biochemischen und instrumentellen Analyse.
4. Die Frage nach der Wirtschaftlichkeit bei der Anwendung von Laborgeräten und Labormethoden.

Wir werden auf einzelne Vorträge zurückkommen.



**PAUL WELKER AG
BASEL**

Solothurnerstr. 57
Tel. 061 341934

Baustoffe für den Säureschutzbau

Beratung, Planung, Lieferung und
Ausführung sämtlicher Säure- und Korrosions-
schutzarbeiten in chemikalienverarbeitenden
Industrien.

Leserdienst 24

ACHEMA 76: Halle 5, Stand X11

Kinematische Hochfrequenz-Verfahrenstechnik

(nach Prof. P.Willems)

mit: **POLYTRON®
MICROTRON®
REACTRON®**

Dispergieren
Homogenisieren
Zerkleinern usw.



von 2 ml–60 t/h
bis in den Mikrobereich



aber auch:

Rühren und Kneten

mit **IKA-Turbotron®
Sigma- und Duplex-
Kneten bis 1000 Liter**

Beratung und Vertrieb durch:

KINEMATICA

GmbH 6005 Luzern
Steinhofhalde 20-22
Telefon 041 41 37 27

Wir sind Dauer-Aussteller bei der E.G.Z., Seestr. 301, 8038 Zürich

Leserdienst 25

ACHEMA 76: Halle 6 I, Stand KL 23–25; Halle 8, Stand GH 25–26

Dies ist eine Anzeige, die sich von Mal zu Mal mit neuen Informationen an Personen wendet, welche wie wir verantwortlich sind, dass richtig Investieren eine gute Zukunft vorbereiten heisst. Unsere Anlagen, Apparate und Geräte sind erstklassige Investitionsgüter, weil sie vom Preis her interessant

sind, die Qualität von Material und Verarbeitung stimmt,

der Service rund um die Uhr funktioniert, die Garantie über

dem Durchschnitt liegt, und weil wir Ihnen das Know how unserer Ingenieure zur Verfügung stellen.

Deshalb bereiten Sie mit unsern Produkten und unserer Partnerschaft eine gute Zukunft vor.

SORDINA STERILISATOREN

Wer in diesem Stil Sterilisatoren baut, muss davon etwas verstehen:

- Jährlich mehr als 400 Anlagen
- Elementbauweise
- Über 40 verschiedene Modelle
- 2 Jahre Garantie



Verlangen Sie unsere Unterlagen.

**MADAG
LUCKS**

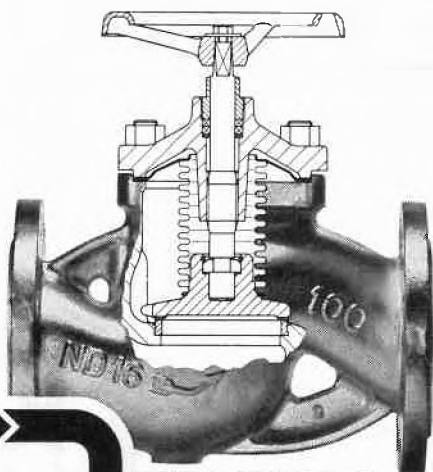
MADAG Maschinen- und
Apparatebau Dietikon AG
8953 Dietikon 01/740 63 11

Leserdienst 26

Chimia A 75

BOA Wartungsfrei ND 16, GG-25

Neu mit Faltenbalg statt Stopfbüchse –
100% dicht – umweltfreundlich



Verkaufsbüro KSB Zürich AG
Postfach 8035 Zürich, Tel. 01/60 20 20

Leserdienst 27

Labor- Gefriertrockner LOYLAB D



LOYLAB D mit Rechen
mit 16 Anschlüssen

- Max. Leistung: 15 kg Eis pro Charge
- Universeller Anwendungsbereich mit, je nach Bedarf:
Igel und Rechen für Ampullen und Kolben. Kammern (auch mit
Verschlussvorrichtung) für Schüttgut und Vials
- Eingebautes Einfrierbad: 13,5l
- 3 Modelle zur Wahl:
– mit 1 oder 2 unabhängigen Kältekompressoren (Mindesttemperatur
unter -50°C)
– mit 2 Kompressoren in Kaskade (-80°C)
- Diverse optionelle Zusatzgeräte wie: Anzeiger, Schreiber, Steuergeräte,
Schaleneinfrierer, etc.
- Totalgarantie: 12 Monate
- Service binnen max. 48 Stunden in der ganzen Schweiz

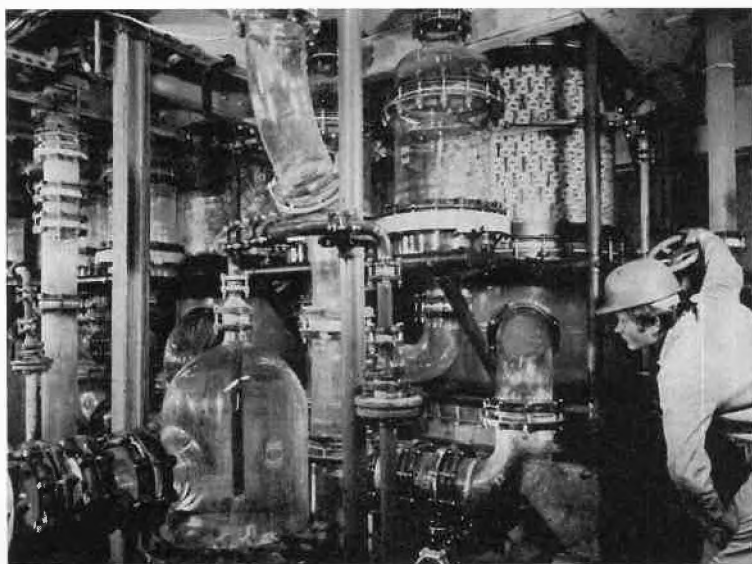
SECFROID SA

1024 ECUBLENS Tél. 021 34 98 91 Télex 24 536

Unser Programm: GEFRIERTROCKNER, BIOKALORIE-
METER, TIEFKÜHLTRUHEN, INKUBATOREN, KLIMA-
SCHRÄNKE, STERILISATOREN

ACHEMA 76: Halle 4, Stand A 18-19

Leserdienst 28



Schott plant und baut
komplette Anlagen
zur Rückgewinnung
und Konzentrierung
von Salzsäure,
Schwefelsäure
und Salpetersäure.

ACHEMA 76

Halle 9 Schott-Pavillon

Schleiffer

Schleiffer Technik AG
8714 Feldbach
Tel. 055 42 25 20

Methodische und apparative Entwicklungen in der Potentiometrie

K. Baumberger, P. Gilgen und W. Richter *



K. Baumberger



P. Gilgen



W. Richter

1. Einleitung

Die Fortschritte der elektrischen Indikation mit Hilfe unpolarisierter Elektroden zur Aktivitätsbestimmung haben wesentlich zum Aufschwung der elektrochemischen Analysenverfahren in den letzten zehn Jahren beigetragen. Es wurden neue Sensoren – ionensensitive Elektroden – entwickelt, die den Anwendungsbereich der klassischen Potentiometrie stark erweiterten. Es wurden eine ganze Reihe von Messverfahren populär, die bis anhin in der Potentiometrie wenig oder gar nicht gebräuchlich waren. Einige von ihnen bedürfen jedoch besonderer gerätetechnischer Voraussetzungen. An drei Beispielen soll der methodische, am Beispiel des neuen Ion-Activity-Meters E 580 von METROHM auch der apparative Fortschritt aufgezeigt werden.

2. Die direkt-potentiometrischen Methoden des inneren Standards

Diese Messmethoden, die seit vielen Jahren in der Polarographie und der Fotometrie üblich sind, wurden für die Potentiometrie adaptiert und erweitert. Ihr Vorteil liegt darin, dass mit geringem zeitlichem und apparativem Aufwand als analytische Aussage die Gesamtkonzentration erhalten wird, obwohl die Elektrodenpotentiale primär von der Ionenaktivität bestimmt werden.

In der Probelösung wird eine gezielte Änderung der Mess-Ionenaktivität vorgenommen: entweder Erhöhung durch Hinzufügen einer bekannten Menge dieses Mess-Ions (Additionsmethoden) oder Verminderung mittels Fällung oder Komplexbildung (Subtraktionsmethoden); vergleiche dazu Tabelle 1.

* K. Baumberger, P. Gilgen, Dr. W. Richter, METROHM AG, Elektronische Messgeräte für die Chemie, CH-9100 Herisau, Schweiz

Tabelle 1

Mess-Ionenaktivität	Vorlage	
	Probelösung mit geringer Konzentration	Standardlösung mit geringer Konzentration
	Zugesetzte Lösung	
	Standardlösung mit höherer Konzentration	Probelösung mit höherer Konzentration
erhöht	Methode des additiven Standardzusatzes (standard addition)	Methode des additiven Probezusatzes (sample addition)
vermindert	Methode des subtraktiven Standardzusatzes (standard subtraction)	Methode des subtraktiven Probezusatzes (sample subtraction)

Die gesuchte Konzentration c_x ergibt sich aus

$$c_x = c_{\text{Standard}} \cdot Q$$

Der Faktor Q enthält das Anfangs- und Endvolumen, die gemessene Potentialdifferenz und die Elektrodensteilheit [1, 2]. Er ist entweder tabelliert [1, 2], in Diagrammen dargestellt [3, 4] oder auf Geräten mit besonderer Skala direkt für feste Volumenverhältnisse aufgetragen [5]. Siehe auch [6, 7, 8].

3. Differenz-Potentiometrie

Misst man die Spannung zwischen zwei gleichartigen Elektroden, die sich in zwei, durch ein Diaphragma getrennten, Lösungen befinden, so lässt sich bei Kenntnis der Konzentration c_R einer der Lösungen (Referenzlösung) die Konzentration c_x der zweiten Lösung aus der Potentialdifferenz ΔE berechnen [9, 10]. Voraussetzung ist, dass die Ionenstärken beider Lösungen durch einen zugesetzten Neutralelektrolyten identisch sind, so dass gleiche Aktivitätskoeffizienten und ein vernachlässigbares Diffusionspotential erreicht werden.

Noch genauere Ergebnisse im Mikrobereich werden dann erzielt, wenn durch mehrfaches Aufstocken erhaltene Eichkurven der Probelösung und eines Blindwertes aufgetragen werden: vergleiche Abb. 1.

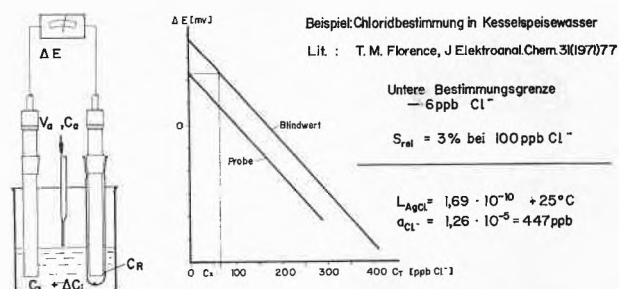


Abb. 1

Der Vorteil der Differenz-Potentiometrie liegt darin, dass noch Konzentrationen bestimmt werden können, die weit unter der Eigenlöslichkeit des Sensormaterials liegen; die Potentialanteile aus der Eigenlöslichkeit heben sich bei der Differenzmessung gegenseitig auf. Es gelingt so beispielsweise, Chlorid in hochreinem Kesselspeisewasser bis hinab zu 6 ppb ($\cong 1,7 \cdot 10^{-7}$ mol/l) zu bestimmen [11], die Löslichkeit des Elektrodenmaterials AgCl liegt aber bei etwa 450 ppb Cl^- ($\cong 1,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

Durch konstruktive Massnahmen ist es möglich, Mikro-Durchflussmesszellen mit geringem Asymmetriepotential zu bauen [12].

4. Nullpunkt-Potentiometrie

Über diese Methode, die wie die Differenz-Potentiometrie ebenfalls auf einer Konzentrations-Messkette beruht, wurde erstmals 1928 berichtet [13]. Ein kleines Probevolumen in einem Diaphragma-Gefäss befindet sich in elektrischem Kontakt mit einem grösseren, bekannten Volumen V_0 einer Aussenlösung. Da diese zunächst keine Mess-Ionen enthält, wird zwischen zwei gleichartigen Elektroden, die in beide Lösungen eintauchen, eine Spannungsdifferenz auftreten (vergleiche Abb. 2). Dosiert man nun in die Aussenlösung so lange eine Standardlösung zu, bis die Potentialdifferenz Null wird, dann sind die Mess-Ionenkonzentrationen in beiden Gefässen gleich. Bedingung ist jedoch, dass die Ionenstärken in beiden Lösungen gleich sind. Das ist

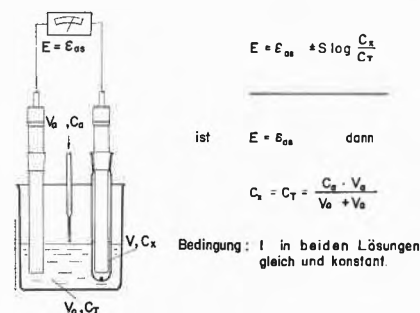


Abb. 2

dann erfüllt, wenn die Probematrix selbst eine hohe Ionenstärke bedingt, wie beispielsweise bei der Bestimmung von Jodid in Sole oder jodiertem Kochsalz [14]. Anderenfalls muss die Ionenstärke mit einem Elektrolyten, der die Messung nicht stört, eingestellt werden.

Neben der direkten Bestimmung von geringen Chloridgehalten [15], der Bestimmung von Silber und Kupfer ohne Trennung [16] wurde auch die indirekte, jodometrische Bestimmung von Oxidations- und Reduktionsmitteln im Mikrobereich mittels coulometrisch generiertem Jod untersucht [17].

Wird, als Abwandlung dieser Nullpunkt-Potentiometrie (auch Präzisions-Nullpunkt-Potentiometrie, PNPP, genannt), der dekadische Logarithmus der Konzentration gegen das Potential aufgetragen ($\lg c_T$ gegen E), dann kann mit der Ausgleichsgeraden durch mehrere Messpunkte zusätzlich überprüft werden, ob die Messbedingungen den theoretischen Annahmen genügen: die Steilheit muss dem Nernstfaktor entsprechen. Man spricht hier von der linearen Nullpunkt-Potentiometrie (LNPP).

Die beiden Methoden besitzen folgende Vorteile:

- Bis auf die evtl. Fixierung der Ionenstärke wird die Probe nicht verändert.
- Geringe Probenmengen genügen zur Bestimmung (100 μl oder weniger), so dass im Sub- μg -Bereich beispielsweise Fluorid oder Silber bestimmt werden können [18, 19].
- Aus dem Verhältnis der beiden Volumina aussen und innen ergibt sich ein Verstärkungsfaktor: werden beispielsweise 10 μl Probelösung direkt auf der Sensorfläche der Messelektrode gemessen und beträgt das Volumen der Aussenlösung 100 ml, dann beträgt der Verstärkungsfaktor 10^4 . Eine 10^4 -fach grössere Reagensmenge lässt sich jedoch mit geringerem Volumenfehler dosieren.
- Keine Probleme mit der temperaturabhängigen Steilheitskorrektur.

5. Ionensensitive Elektroden als Referenzelektroden

Bei potentiometrischen Messungen in Probelösungen, in denen sich die Aktivität eines bestimmten Ions nicht verändert, kann als Bezugslektrode eine für eben dieses Ion empfindliche Elektrode benutzt werden. Es ergeben sich so Messketten ohne Überführung, die messtechnisch etliche Vorteile bieten:

- Die häufig störenden Diffusions- und Strömungspotentiale fallen weg [20].
- Die Messlösung wird nicht mit Bezugslektrolyt und dieser nicht mit Messlösung kontaminiert [20].
- Die in aggressiven oder stark verunreinigten Messmedien auftretenden Probleme mit dem Diaphragma können umgangen werden.

- Auf die bei Messungen unter Druck oder bei Druckschwankungen notwendige komplizierte Druckkompensation kann verzichtet werden.

Derartige Messketten ohne Überführung werden seit längerem in der Betriebsmesstechnik angewendet, so beispielsweise zur Überwachung des Na^+ -Schlupfes von Ionenaustauscher-Anlagen. Als Bezugsselektrode wird dabei eine pH -Glaselektrode verwendet. F^- - und I^- -sensitive Elektroden sind in anderen Anwendungen ebenfalls als Bezugssysteme beschrieben worden [21, 22].

Voraussetzung für die Verwendung einer zweiten ionensensitiven Elektrode als Bezugsselektrode ist unter anderem, dass der Isolationswiderstand des Bezugselektrodeneinganges am Gerät genügend hoch ist, so dass eine Polarisierung der Bezugsselektrode und dadurch bedingte Fehlmessungen vermieden werden. Es ergeben sich deshalb folgende

6. Elektrische Anforderungen an Potentiometrische Messgeräte

Der Zusammenhang zwischen Ionenaktivität und Elektrodenpotential wurde von Nernst für den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes abgeleitet. Um diesen Zustand nicht durch Konzentrations- und Widerstandspolarisation zu stören [1], ist es notwendig, die Messkettenspannung stromlos zu messen. Kein Verstärker vermag das im strengen Sinne des Wortes zu tun. Folgende Mindestanforderungen müssen aber erfüllt werden:

- Der Eingangsstrom (bias current) i des Verstärkers muss so klein sein, dass der dadurch verursachte Spannungsabfall am Elektrodenwiderstand R_{El} viel kleiner als die gemessene Spannung E_{El} ist:

$$i \cdot R_{\text{El}} \ll E_{\text{El}}$$

Setzt man den möglichen maximalen Elektrodenwiderstand R_{El} mit $10^9 \Omega$ und die zulässige Fehlergrenze mit $\pm 0,1 \text{ mV}$ ($= 10^{-4} \text{ V}$) an, dann darf der Eingangsstrom i nur $10^{-4}/10^9 = 10^{-13} \text{ A}$, also $0,1 \text{ pA}$, betragen. Ist $i \leq 0,1 \text{ pA}$, dann ist auch gewährleistet, dass die zulässige Austauschstromdichte an der Elektrodenmembran nicht überschritten wird (an ionensensitiven Elektroden beispielsweise beträgt sie etwa 10^{-6} A/m^2) [1].

- Der Eingangswiderstand des Verstärkers bildet mit dem Quellenwiderstand zusammen einen Spannungsteiler. Legt man als maximale Elektrodenpotential $\pm 1000 \text{ mV}$ sowie eine Fehlergrenze von $\pm 0,1 \text{ mV}$ für einen Quellenwiderstand von $10^9 \Omega$ fest, dann muss der Eingangswiderstand $10^{13} \Omega$ betragen.
- Normale Bezugsselektroden-Eingänge von pH/mV -Verstärkern haben nach DIN 19265 einen Isolationswiderstand von $10^7 \Omega$ ($10 \text{ M}\Omega$) gegen Erde. Will man am Bezugsselektroden-Eingang nun ebenfalls eine ionensensitive Elektrode anschliessen – bei-

spielsweise für die oben angeführten Messmethoden – dann ist hierzu ein Verstärker mit zwei hochohmigen Eingängen erforderlich [23], wie er weiter unten beschrieben wird.

- Beide Verstärkereingänge müssen wegen der Differenzmessung eine genügend hohe Gleichtaktunterdrückung (common mode rejection ratio, CMRR) aufweisen. Bei einem angenommenen maximalen Messsignal von $\pm 1000 \text{ mV}$ und einer zulässigen Fehlergrenze von $\pm 0,1 \text{ mV}$ muss die Gleichtaktunterdrückung $20 \cdot \log 10^3/10^{-1} = 80 \text{ dB}$ betragen.
- Um die hohe Auflösung von $0,1 \text{ mV}$ auch wirklich ausnutzen zu können, ist ein entsprechend kleiner Temperaturkoeffizient von $\leq 20 \mu\text{V/K}$ erforderlich.

7. Das neue Ion-Activity-Meter E 580 von Metrohm

Mit diesem potentiometrischen Messgerät können mV absolut, mV relativ, pH , die negativen Exponenten der Ionenaktivitäten ($\text{p}a$) von ein- und zweiwertigen Kationen (M^+ , M^{2+}) und Anionen (X^- , X^{2-}), beziehungsweise deren Aktivität (a) über 10 Zehnerpotenzen hinweg bestimmt werden. Die technischen Daten genügen den oben aufgestellten Anforderungen. Eine zusammenfassende Darstellung der technischen Daten wurde in der *Chimia 30* (1976) 287 gegeben.

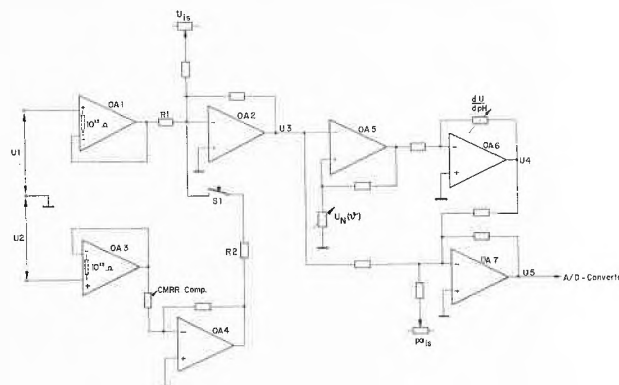


Abb. 3

Ergänzend dazu zeigt die Abb. 3 schematisch die Eingangsstufe der hochohmigen Elektrodenanschlüsse bis zum Analog-/Digital-Wandler. Im Rechenverstärker OA1 wird das Potential U_1 der ersten Messkette in eine niederohmige Spannung gleicher Grösse und Polarität umgewandelt. Das Potential U_2 der evtl. zweiten Messkette wird ebenso erfasst. Über die beiden Widerstände R_1 und R_2 fliesst je ein entsprechender Strom in den virtuellen Nullpunkt des Verstärkers OA2. Mit dem Schalter S_1 kann gewählt werden, ob $U_3 = U_1 \pm U_{\text{is}}$ oder $U_3 = U_1 - U_2 \pm U_{\text{is}}$ sein soll. Das Potentiometer CMRR Comp. dient zur optimalen Einstellung der Gleichtaktunterdrückung. Eingezeichnet sind ferner die Potentiometer zur Einstellung der ersten Schiebespannung (U_{is}), der zweiten Schiebespannung ($\text{p}a_{\text{is}}$), für die Kompensation der Temperaturabhängigkeit der Nernst-Spannung [$U_{\text{N}}(\vartheta)$] und für die Steilheit

(dU/dpH). Der Eingangsstrom i der Verstärker OA1 und OA3 ist $\leq 0,1$ pA. Die variablen Widerstände für die erwähnten Parameter-Einstellungen sind 10-Gang-Potentiometer (mit Duodial-Skalen an der Geräte-Frontplatte), um der hohen Auflösung von 0,1 mV zu genügen.

Zusammenfassung

Die Fortschritte der letzten zehn Jahre auf dem Gebiet der ionensensitiven Elektroden hatten auch Neuerungen in der Messmethodik zur Folge. Die Methoden des inneren Standards, der Differenz- und der Nullpunkt-Potentiometrie, sowie die Verwendung ionensensitiver Elektroden als Bezugssysteme werden beschrieben und die sich ergebenden gerätetechnischen Konsequenzen diskutiert.

Die Verstärkerschaltung mit zwei hochohmigen Eingängen des Ion-Activity-Meters E 580 von Metrohm wird vorgestellt.

Literatur

- 1 Karl Cammann: Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973.
- 2 METROHM-Gebrauchsanweisung zu den ionensensitiven Elektroden.
- 3 B. Karlberg: Anal. Chem. 43 (1971) 1911.
- 4 METROHM-Dokumentation.

- 5 Z. B. METROHM-Präzisions-pH-Meter E 510.
- 6 ORION Newsletter 1 No 2 (1969) 9.
- 7 ORION Newsletter 1 No 4 (1969) 25.
- 8 ORION Newsletter 2 No 5/6 (1970) 23.
- 9 H. V. Malmstadt, E. R. Fett and J. D. Winefordner: Anal. Chem. 28 (1956) 1878.
- 10 W. J. Blaedel, W. B. Lewis and J. W. Thomas: Anal. Chem. 24 (1952) 509.
- 11 T. M. Florence: J. electroanal. Chem. 31 (1971) 77.
- 12 R. Wawro and G. A. Rechnitz: Anal. Chem. 46 (1974) 806.
- 13 L. de Brouckere: Bull. Soc. Chim. Belges 37 (1928) 103; zitiert in: R. A. Durst and J. K. Taylor: Anal. Chem. 39 (1967) 1374.
- 14 H. V. Malmstadt and J. D. Winefordner: Anal. Chim. Acta 24 (1961) 91.
- 15 H. V. Malmstadt and J. D. Winefordner: Anal. Chim. Acta 20 (1959) 283.
- 16 H. V. Malmstadt, T. P. Hadjiioannou and H. L. Pardue: Anal. Chem. 32 (1960) 1039.
- 17 H. V. Malmstadt and H. L. Pardue: Anal. Chem. 32 (1960) 1034.
- 18 R. A. Durst: Anal. Chem. 40 (1968) 931.
- 19 R. A. Durst, E. L. May and J. K. Taylor: Anal. Chem. 40 (1968) 977.
- 20 H. Galster: Z. Anal. Chem. 245 (1969) 62.
- 21 S. E. Manahan: Anal. Chem. 42 (1970) 128.
- 22 E. W. Baumann: J. Electroanal. Chem. 34 (1972) 238.
- 23 M. J. D. Brand and G. A. Rechnitz: Anal. Chem. 42 (1970) 616.

Notizen

Die Kaltumformung thermoplastischer Kunststoffe

Die heute praxisüblichen Kunststoff-Verarbeitungsmaschinen haben einen hohen Rationalisierungsstandard erreicht. Eine weitere Verbesserung der Wirtschaftlichkeit in der Kunststoff-Verarbeitung scheint nur durch neue Verfahren und Technologien möglich. Eine dieser Chancen liegt in der Kaltumformung von Thermoplasten, wenn es also gelingt, ein von der Verarbeitung metallischer Werkstoffe her bekanntes Verfahren auf die Kunststoffe zu übertragen.

Ein wesentlicher Hinderungsgrund für die Anwendung der Verfahren der Kaltumformung bei Kunststoffen lag bisher darin, dass diese Werkstoffe nach der Verformung eine unterschiedlich starke Tendenz zur Rückdeformation aufweisen. Vielfach beginnt diese nach erfolgter Kaltumformung sofort nach Entlastung des Werkstoffes. Hieran schliesst sich ein Relaxationsvorgang mit typischem Langzeiteffekt an.

Dieses Problem konnte durch den Einsatz metallgefüllter Verbundwerkstoffe gelöst werden. Man erreicht damit, dass die metallische Einlagerung ebenso wie die Kunststoffmatrix den Verformungsvorgang mit durchläuft, wobei für den metallischen Anteil des Verbundwerkstoffes die Verformung völlig irreversibel, also frei von Relaxationserscheinungen ist. Als Folge hiervon wirkt die Metallkomponente nach der Verformung als Stütze für die Matrix und schränkt somit das Rückdeformationsverhalten des Kunststoffes ein.

Man hat damit eine Ausgangsbasis, die eine erfolgreiche Anwendung der Verfahren der Kaltumformung auf Kunststoffwerkstoffe wahrscheinlich macht. Am Beispiel der Zylinderkopfschraube M6, DIN 84, sollte diese Hypothese überprüft werden. Für die Schraubenherstellung im Stahl- und NE-Gebiet werden ausnahmslos Einfach- bzw. Mehrstufenpressen eingesetzt, die im allgemeinen bei sehr hohen Arbeitsgeschwindigkeiten betrieben werden. Ausgangshalbzeug für die Herstellung von Schrauben ist ein Draht mit sehr eng begrenzten radialen und axialen Mass-toleranzen. Die hieraus sich ergebenden Forderungen an die Massgenauigkeit des Drahtes bedeuten, dass die zulässigen Ab-

weichungen nur wenige Hundertstel Millimeter des Drahtdurchmessers betragen dürfen. Diese Bedingungen sind bei den üblichen Verfahren zur Drahtherstellung durch Extrusion nicht zu erfüllen. Man hat deshalb ein Verfahren zur Drahtkalibrierung zwischengeschaltet, bei welchem der Draht durch eine Kalibrierdüse gezogen wird, hierbei die gewünschten Dimensionen erhält und je nach Abstreckungsgrad eine vorgegebene Kaltverfestigung durchläuft. Auf diese Weise werden dem eingesetzten Kunststoffdraht auf das spätere Fertigteil abgestimmte mechanische Eigenschaften aufgeprägt.

In der beschriebenen Weise ist es möglich, Kunststoffschrauben M6, DIN 84, mit Arbeitsgeschwindigkeiten oberhalb 120 min^{-1} herzustellen. Die Gebrauchseigenschaften solcherart hergestellter Schrauben liegen aufgrund der eingebrachten Kaltverfestigung eindeutig über Schrauben gleicher Abmessung, die im Spritzgiessverfahren hergestellt werden.

K. H. Scholl

Japan: erstes Uran aus dem Meerwasser

Nach Berichten aus Japan wurde dort vor kurzem eine von der Regierung finanzierte Versuchsanlage zur Gewinnung von Uran aus dem Meerwasser in Betrieb genommen. Diese Möglichkeit der Urangewinnung wird zwar schon seit vielen Jahren diskutiert – die Weltmeere enthalten insgesamt 4 Milliarden Tonnen Uran –, doch ist, wohl wegen der zu erwartenden hohen Extraktionskosten (der Urangehalt beträgt nur 0,003 Gramm je Tonne Meerwasser), nie zuvor ein Versuch bekanntgeworden, sie zu nutzen.

Die japanische Anlage auf der Insel Shikoku dient ausschliesslich dem Sammeln von Erfahrungen über das angewendete Verfahren: Ein bestimmtes Volumen Meerwasser zirkuliert mehrere hundert Mal durch einen speziellen Aktivkohlefilter aus und dem im Filter verbliebenen Uranylkarbonat wird auf chemischem Wege das Uran ausgeschieden. Bei einem Wasserdurchsatz von 40 Tonnen pro Tag hofft man mit dieser Testeinrichtung auf eine Jahresproduktion von 10 Gramm Uran (nach Nuclear News, Januar 1976).

SVA

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neues Mitglied

Christian Müller, dipl. Chem. HTL, Könizbergstr. 63, 3097 Liebefeld

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

Chronik

Beförderungen

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Der Bundesrat hat Dr. Kurt Hermann Wüthrich, bisher Assistenzprofessor für Biophysik zum ausserordentlichen Professor für das gleiche Lehrgebiet befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. Gerhard Geier, zurzeit Assistenzprofessor ist zum ausserordentlichen Professor für anorganische Chemie befördert worden.

Ehrungen

Friedrich-Miescher-Preis. Der diesjährige Friedrich-Miescher-Preis wurde im Rahmen der Jahrestagung der Union schweizerischer Gesellschaften für experimentelle Biologie an Dr. med. Heidi Diggelmann verliehen. Die Preisträgerin leitet eine Forschungsgruppe am «Institut suisse de recherches expérimentales sur le cancer» in Lausanne und hat sich durch grundlegende Arbeiten über tumorbildende Viren ausgezeichnet.

Laboratorium für Technische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich: Internationales Symposium über Textilveredlung und Conrad-Preis. Zum dreitägigen internationalen Symposium «Textilveredlung 1976» an der ETH Zürich fanden sich rund 400 Fachleute aus 14 Ländern ein, die die Hochschul- und Industrie-Forschung, die Faser-, Maschinen und Chemische Industrie sowie die Textilveredlungsindustrie vertreten. Der vom Schweizerischen Verein der Chemiker-Coloristen (SVCC) organisierte 6. Kongress dieser Art dauerte bis zum 19. März 1976 und sollte den Teilnehmern die neuesten wissenschaftlichen und technischen Erkenntnisse auf Gebieten wie Färbung, Druck, Hochveredlung von Textilien und Veränderung von Fasereigenschaften vermitteln. Zu den diskutierten Themen gehören zum Beispiel Verfahren, die ein Färben mit geringerem Energie- und Wasserverbrauch erlauben oder die ein wirtschaftlicheres Färben durch neuartige Methoden der Prozesssteuerung oder durch Änderung der Strukturen von synthetischen Fasern ermöglichen. Mit der Verminderung der Umweltbelastung befassten sich mehrere Referenten, wobei die Wiederverwendung des Wassers im Kreislaufsystem, die Wärmerückgewinnung und die fabrikinterne Klärung im Vordergrund stehen. Am Symposium wurde der «Conrad-Preis» an dipl. Ing. ETH Adolphe Zarn, Zürich, dem Erfinder und Konstrukteur der vollautomatischen hydropneumatischen Schützen-Auffangvorrichtung moderner Webmaschinen, verliehen. Die Auszeichnung wird vom SVCC jährlich für Arbeiten auf wissenschaftlichem oder technologischem Gebiet vergeben, die befruchtend auf die Entwicklung der Textilindustrie wirkten.

100 Jahre American Chemical Society. Die American Chemical Society feierte anfangs April in New York ihr hundertjähriges Bestehen. International bekannt sind vor allem die Leistungen der ACS auf dem Gebiet der chemischen Literatur. Neben den verschiedenen von der ACS herausgegebenen Zeitschriften von hohem Niveau ist besonders der «Chemical Abstract Service» zu nennen, der längst für die moderne chemische Forschung unentbehrlich geworden ist.

Veranstaltungen

Inland

Chemische Gesellschaft Fribourg. 29. Juni 1976: Prof. Dr. H. J. Brandenberger (Zürich), Aus der Tätigkeit eines Gerichtschemikers. (17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 1. Juli 1976: Dr. I. Tomka (Ciba-Geigy Photochemie AG, Marly), 2. Eggert-Preis-Vortrag: Stand der Forschung an der photographischen Gelatine. – 15. Juli 1976: Dr. U. Gast (Rudolf Hell GmbH, Kiel), Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der elektronischen Reproduktionstechnik, (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal F82, Clausiusstrasse 25).

Ausland

6. Internationales Farbensymposium – Freudenstadt/Schwarzwald 1976

Das 6. Internationale Farbensymposium findet vom 27. September bis 1. Oktober 1976 in Freudenstadt/Schwarzwald statt. Es werden 9 Plenarvorträge und 28 Diskussionsvorträge gehalten. Unterlagen über das Symposium können bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt/Main 90, die die Organisation des Symposiums übernommen hat, angefordert werden.

2. Europäisches Colloquium über Hypothalamus-Hormone

Das 2. Europäische Colloquium über Hypothalamus-Hormone wird in Tübingen vom 26.–28. Juli 1976 stattfinden. Es soll über die Isolierung, Synthese, biologische Funktion, Nachweismethoden und klinische Anwendungen berichtet werden. Ausser 20 Plenarvorträgen werden etwa 40 freie Mitteilungen zum Vortrag ausgewählt werden. Genauere Informationen sind von den beiden Organisatoren erhältlich: Prof. Dr. Wolfgang Voelter, Chemisches Institut der Universität, Auf der Morgenstelle, D-74 Tübingen, Prof. Dr. Derek Gupta, Abteilung für Endokrinologische Laboratoriumsdiagnostik, Universitäts-Kinderklinik, D-74 Tübingen.

1st European Conference on Organometallic Chemistry

21–24 September 1976, Jablonna-Warsaw (Poland).

Topics of the conference

1. Direct synthesis of organometallics from metals
2. Formation of the metal-carbon bond via insertion reactions
3. Metallation reactions
4. Metal-carbon bond cleavage

5. Coordination of the central metal atom in transition states
6. Physical methods of investigation of the nature of the metal-carbon bond

Correspondence

All correspondence concerning the Conference should be addressed to

Prof. W. Kuran, Institut of Organic Chemistry and Technology, Warsaw Technical University (Politechnika), ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa, Poland.

Forthcoming International Chemistry Symposia

1. II IUPAC Symposium on Photochemical Processes in Polymer Chemistry, Leuven, Belgium, 2-4 June 1976
2. International Conference on Colloids and Surfaces, San Juan, Puerto Rico, 21-25 June 1976
3. III International Meeting on Boron Chemistry, München and Ettal, FRG, 5-9 July 1976
4. International Symposium on Low Molecular Weight Sulfur Containing Natural Products, Jablonna, Poland, 6-10 July 1976
5. V Discussion Conference and XVI Microsymposium on Macromolecules, Prague, Czechoslovakia, 12-16 July 1976
6. V International Symposium on Medicinal Chemistry, Paris, France, 19-22 July 1976
7. VII International Mass Spectrometry Conference, Florence, Italy, 30 August to 3 September 1976
8. II Europhysical Topical Conference, Berlin (West), 30 August to 3 September 1976
9. III IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Montpellier, France, 6-10 September 1976
10. Symposium on Nonisothermal Systems, Zürich, Switzerland, 9-10 September 1976
11. IUPAC International Symposium on Techniques for Retrieval of Chemical Information, London, UK, 9-10 November 1976
12. V International Conference on Crystal Growth, Boston, Mass., USA, 17-22 July 1977
13. International Symposium on Macromolecules, Dublin, Ireland, 17-22 July 1977
14. IV International Congress of Pesticide Chemistry, Zürich, Switzerland, 24-28 July 1978

Please note that the main lectures from meetings 1, 3, 4, 5, 9, 11, 13 and 14 will definitely be published by IUPAC in its official journal *Pure and Applied Chemistry*.

Informations: IUPAC, Secretariat: Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, Great Britain.

Buchbesprechungen

Nobel führte sie zusammen

Von Begegnungen in Lindau. *A. Dées de Sterio*. 231 Seiten. Belser, Stuttgart und Zürich 1975. Lw. DM 45.-.

Jährlich tagen seit 1951 die Nobelpreisträger in Lindau, ursprünglich um die durch den Krieg entstandene geistige Isolation zu durchbrechen und in der Folge ohne grosse Feierlichkeiten die Kontakte weiter zu pflegen. In lebendiger Form schildert der Autor die verschiedenen Phasen der Tagungen, und weitere Mitarbeiter vermitteln Einblicke in die wissenschaftliche Ausbeute. Die Schwerpunkte liegen wechselweise auf dem Gebiete der Medizin, der Physik und der Chemie. Als wertvolle Ergänzungen finden wir ein Verzeichnis «Die Vorträge eines Vierteljahrhunderts» von 1951 bis 1975 und eine Zusammenstellung mit Bildern und Kurzbiographien der Laureaten seit 1914. (Die Stiftung besteht seit 1901). Das Format des Buches (17,3 × 24 cm) und die graphische Gestaltung halten leider mit dem erbaulichen Inhalt nicht ganz Schritt.

M. Lüthi

Reagents for Organic Synthesis

Vol. 5. By *Mary Fieser* and *L.F. Fieser*. V + 864 Pages. John Wiley + Sons Ltd., Chichester 1975. Bound £ 16.15.

Der 5. Band dieser Zusammenfassung umfasst Hinweise auf ungefähr 350 neue und 400 in früheren Bänden bereits erwähnte Reagenzien, über die in der Originalliteratur zwischen 1972 und August 1974 berichtet worden war. Die grundsätzlichen Bemerkungen, die anlässlich der Besprechungen des Bandes IV dieser Reihe gemacht wurden (*Chimia* 29, 292; 1975) gelten naturgemäss auch für den vorliegenden Band: Die Kommentare der Autoren zu den einzelnen Reagenzien begrenzen sich auf einen kurzen Abschnitt im Vorwort.

H. Zollinger

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Teil C4; Band 46: Zinn. Redakteure: *H. Bergmann* et al. XXII + 247 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 489,-.

Der vierte, dem Zinn gewidmete Band behandelt die Verbindungen des Zinns (ohne Legierungen) mit folgenden Elementen: Zn, Cd, Hg; Al, Ga, In, Tl, Seltene Erden; Ti, Zr, Hf, Th, Ge. Dementsprechend werden in diesem Band enorm viele Verbindungen aufgeführt, wobei in vielen Fällen lediglich einige rein qualitative Angaben zu finden sind. Als wichtigste Verbindungsklassen treten binäre und ternäre Halogenide, Chalkogenide, Phosphide und Arsenide auf. Eine ausführliche Dokumentation über die strukturellen, optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften ist in den Abschnitten über die Systeme Sn-Zn-P, Sn-Zn-As, Sn-Cd-P, Sn-Cd-As und Titanzinn-Oxide enthalten. Knappe, in deutscher und englischer Sprache abgefasste Einleitungen bzw. Zusammenfassungen am Anfang der wichtigeren Kapitel erleichtern dem Leser die Orientierung in diesem recht heterogenen Gmelin-Band.

A. Ludi

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Teil C; System-Nr. 56: Mangan. Redakteure: *L. Berg* et al. XX + 307 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 592,-.

Mit dem vorliegenden dritten Band über Manganoxide wird die Behandlung dieser Verbindungsklasse abgeschlossen. Der erste Teil des Bandes enthält eine ausführliche Übersicht über Systeme Mangan-Sauerstoff-M, wobei M Metalle der 3. bis 6. Gruppe des Periodensystems repräsentiert. Neben knappen Angaben über Darstellungsbedingungen der stöchiometrischen und der vielen nicht-stöchiometrischen Verbindungen werden die strukturellen Parameter und die elektrischen und magnetischen Eigenschaften zusammengestellt. Zu Beginn jedes Abschnittes findet sich eine Orientierung über das Anordnungsprinzip, nach dem die in ihrer Zusammensetzung oft sehr komplizierten und nicht leicht systematisch zu behandelnden Verbindungen klassiert werden. Diese Kapiteleinführungen und -zusammenfassungen sind auch in englischer Sprache abgefasst.

Der zweite Teil des Bandes ist den Mangan-Stickstoff-Verbindungen gewidmet. Als wichtigste Kapitelüberschriften seien erwähnt: Nitride, Doppelnitride, Nitrate. Rund 40 Seiten umfasst die Zusammenstellung der physikalisch-chemischen Daten von Mangan(II)-Nitrat, seiner Hydrate und der Doppelsalze mit anderen Metallnitraten. Auch im zweiten Teil erscheinen die kurzen Kapitelübersichten sowohl in deutscher als auch in englischer Sprache.

A. Ludi

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Formula Index, Vol. 2: B bis Br₂. Hauptredakteur: *R. Warncke*. XIV + 313 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 598,-.

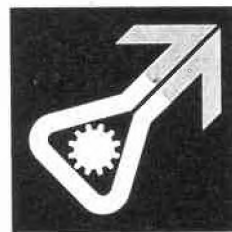
Das Formelregister zum Gmelin Gesamtwerk ist kürzlich beim Erscheinen des ersten Bandes vorgestellt worden. Insgesamt sind etwa 12 Index-Bände geplant, von denen soeben der zweite Band herausgekommen ist. Weitere Bände sollen in einer Sequenz von 4 bis 6 Monaten folgen.

A. Ludi

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

ACHEMA 76

18. Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen
Europäisches Treffen für Chemische Technik
Frankfurt/Main, 20.–26. Juni 1976



Willy A. Bachofen Maschinenfabrik, 4005 Basel

Programm W. A. Bachofen

DYNO®-Mill, pat. und pat. pend
Horizontal arbeitende Rührwerks-
kugelmühle zur kontinuierlichen
Feinst-Nassmahlung, Dispergierung,
Desintegration in geschlossenem Sys-
tem von sehr leichtflüssigen bis
hochviskosen, pumpfähigen Sus-
pensionen. Sämtliche materialber-
ührten Teile leicht auswechselbar.
Erhebliche Leistungssteigerung und
Vorteile gegenüber den herkömm-
lichen Mühlen. Baugrößen 0,6 bis
250 Liter. Neu im Programm 3 Vari-
anten Labormühlen, die Typen KDL,
KDL-M1 und KDL-M2. Die DY-
NO-Mill hat sich in den letzten Jah-
ren vor allem auf den Gebieten der
Lacke und Farben, Farbstoffe, all-
gemeinen Chemie, Pharmazeutik,
usw., mit bestem Erfolg eingeführt.
TURBULA®-Schüttelmischer,
System Schatz

Hochwirksamer Schüttelmischer.
Mischt zwangsläufig dank der drei-
dimensionalen Umstülpungskine-
matik nach Ing. P. Schatz. Verwen-
dung in allen Zweigen der chemischen
Industrie. Maschinengrößen von
2–500 Liter.

WAB-Vakuum-Rotations-
verdampfer

In Normalausführung oder als explo-
sionsgeschützte Anlage zum Kon-
zentrieren von flüssigen Medien
durch Verdampfen unter Vakuum.
Sämtliche materialberührten Teile
aus Glas. Der Apparat kann ohne
Spezialwerkzeuge leicht montiert
und demontiert werden. Pilot-Plant
Typ 602 mit 20 Liter Verdampfer-

kolben. Arbeitsweise im Chargen-
betrieb oder kontinuierlich.

WAB-Schlauchpumpen LP-A

Weltweite zufriedene Resonanz der
vielseitigen Einsatzmöglichkeiten des
Schlauchpumpen-Systems für die
verschiedensten Medien. Keine Be-
rührung des Mediums mit mechani-
schen Teilen.

Neu im Programm: LP-A-Pumpen
mit Antrieb und Auswechselbarkeit
im Baukastensystem mit Zahnrad-
pumpe und Impellerpumpe.

Programm DIAF

Seit mehr als 60 Jahren hat DIAF
sich auf die Herstellung von Ma-
schinen für die Techno-Chemische
Industrie konzentriert.

Unser jetziges Programm umfasst:

1. Eine Reihe von serienhergestellten
Maschinen eigener Konstruktion
für die Vorbereitung und Verpak-
kung von flüssigen und festen Sub-
stanzen.
2. Zur Ergänzung unseres eigenen
Herstellungsprogrammes liefern
wir auch Maschinen und Aus-
rüstungen anderer bekannten und
anerkannten Fabrikate.
3. Service und Reparaturen innerhalb
der Techno-Chemischen Industrie.
4. Design und Planung von Betrieben
und Fabriken auf dem Farben-
und Druckfarbengebiet.

Halle 6, Stand HJ 5

BELATEC, Dr. F. Schneider, 4465 Magden

Vollsichtrührwerksapparat, 20 Liter
mit Universal-Glasaufbau

Die Reihe der Vollsicht-Rührwerks-
apparate ist um die Größen VSA 20

und VSA 40 erweitert worden. Das
bewährte Bauprinzip der Größen
VSA 63, VSA 100 und VSA 160 ist
übernommen worden.

Ein weiss emaillierter Stahlkessel mit
Strömungsdoppelmantel, betriebs-
fertig isoliert, ist mit einem Glasha-
benaufsetzrührwerk kombiniert. Der
Kessel wird von der Glashaube her
voll ausgeleuchtet, so dass durch das
Schauglas des Handlochschnellver-
schlusses jede Einzelheit des Reak-
tionsablaufs beobachtet werden
kann.

Das Rührwerk in der Kombination
Ankerrührer/Stromstörer ist bei den
Synthese- und Aufarbeitungsopera-
tionen universell einsetzbar. Bei ho-
hen Drehzahlen kann ohne weiteres
auch hydriert werden, und es lassen
sich selbst schwere Feststoffteilchen
(Katalysatoren, Magnesiumspäne,
Eisenpulver, Jod, Phosphor usw.)
vollständig aufwirbeln.

Die Drehzahl des Rührers kann von
0–280 Upm stufenlos verstellt wer-
den.

Die Rührwerksapparate der VSA-
Reihe sind in ganz besonderem Ma-
ße dazu geeignet, nach erfolgreicher
Laborsynthese grössere Mengen be-
reitstellen, weil die laborübliche
Sicht und die laborübliche Sauber-
keit und Korrosionsfestigkeit ge-
wahrt ist. Ferner haben die Rühr-
werke die betriebsübliche Robust-
heit.

Der Universal-Glasaufbau ist so ge-
macht, dass nur sehr geringe Raum-
höhen nötig sind. Der Kühler ist sehr
gross dimensioniert, so dass auch
mit leichtsiedenden Medien und im
Vakuum grosse Destillationsleistun-
gen erfüllt werden.

Labor-Rührwerksapparat, 5 Liter

Dieser Apparat ist Bindeglied zwischen dem laborüblichen Ganzglas-Rührkolben und den Vollsicht-Rührwerksapparaten.

Er ermöglicht es, die Syntheseoperationen im vergrösserten Labormassstab durchzuführen und gewährleistet ein sicheres Umsteigen auf die Vollsicht-Apparate.

Der Labor-Rührwerksapparat, Typ LRA 5, ist an einer Stativ-Hohlsäule festgeklemmt und kann dank Ausgleichsgewicht in der Hohlsäule leicht in der Höhe verstellt werden. Dies ermöglicht ein leichtes Ausfahren des Rührbehälters.

Der Rührbehälter besteht aus Glas. Er kann zum Heizen und Kühlen in ein entsprechendes Bad eingetaucht werden. Es stehen aber auch Glas-Doppelmantelgefässe mit oder ohne Auslaufventil zur Verfügung.

Der Stahlemail-Ankerrührer ist mit der bewährten BELATEC-Gleitringdichtung abgedichtet, so dass auch Vakuum bis 0,5 Torr angesetzt werden kann. Die Drehzahl kann wie bei den Vollsichtapparaten von null an bis zum Maximum von 580 Upm stufenlos eingestellt werden.

Es sind auch Modifikationen nach Kundenwunsch möglich. Rührer und Behälter aus rostfreiem Stahl oder Sonderwerkstoffen ermöglichen Studien über Werkstoffefflüsse. Für Reaktionen unter leichtem Überdruck können auch Apparate mit Gefässen aus Stahlemail geliefert werden.

Halle 6-I, Stand H 21

Brogli + Co. AG, 4123 Allschwil

Um das Angebot zu erweitern und den Kunden möglichst vielseitig dienen zu können hat die Firma Brogli + Co. AG folgende Maschinen und Apparate neu in ihr Verkaufsprogramm aufgenommen:

Granuliermaschine B-EMZ

Die Granuliermaschine B-EMZ wird aufgrund einer fast 30jährigen Erfahrung gebaut und eignet sich vorzüglich zum Trockengranulieren, Feuchtgranulieren, Sieben, Brechen,

Granulieren in Würstchenform. Der Oberteiler der Maschine ist massiv aus rostfreiem Stahl V4A 18.8.2.5. Die Grösse des Granulators wird durch den Einsatz entsprechender Siebe bestimmt. Indem durch den Variator die Oszillationen desselben beliebig von 50–250 min⁻¹ eingestellt werden können, kann man sich jedem zu verarbeitendem Material anpassen. Die Maschine kann in einigen Minuten von der oszillierenden auf rotierende Bewegung umgestellt werden und mit Einsatz des Lamellenrotors können Granulate in Würstchenform erzeugt werden. Antrieb durch Motor 1 PS, 220/380 Volt, 50 Hz.

Kapsel-Kontrollapparat mit Absaugvorrichtung B-EMZ 600

Die Konstruktion des Apparates ist einfach und zweckmässig. Aus dem 60 Liter fassenden Trichter fliessen die Kapseln auf das Förderband. Abfluss und Bandgeschwindigkeit sind regulierbar. Am Ende des Bandes sind Absaugehaube und Abflusstrichter angebaut und mit dem Ventilator durch einen Schlauch verbunden. Der Ventilator erzeugt das genau regelbare Vakuum, durch welches zerrissene, ungefüllte Kapseln abgesaugt werden. Der Apparat ist farbgelb, alle blanken Teile sind rostfrei.

Zähl- und Abfüllmaschine für Steckkapseln B-EMZ-500

Die in den Einfülltrichter gegebenen Kapseln werden durch Drehen der Speisewalze der Zähltrommel zugeführt. Die sich drehende Zähltrommel und die Abstreiferbürste legen die Kapseln in Längsrichtung und lassen diese in die Nuten der Kanalplatte gleiten. Am unteren Ende der Kanalplatte werden die Kapseln in Zeilen durch Rückhalter gesperrt. Durch Drücken eines Tasters von Hand oder Fusspedal wird eine oder mehrere Zeilen freigegeben und die Kapseln rutschen durch Auslauftrichter in die bereit gehaltenen Pakungen. Durch Loslassen von Taster oder Pedal gleiten die durch die Zähltrommel im Kanal geförderten Kapseln wieder bis zum Rückhalter und sind für den Abfüllzyklus bereit.

Tabletten-Entgratungs- und -Entstaubungsgerät ZYKLON

Im Entgrater fallen die Tabletten direkt von der Presse zwischen zwei parallel rotierende und verstellbare Bürsten, wobei alle anhaftenden Fremtteile (Staub usw.) in schonender Weise gelöst werden. Im Entstauber bläst und saugt ein umgewälzter starker Luftstrom den feststehenden Staub allseitig von den Tabletten. Der Staub wird im Kessel gesammelt. Der Zyklon-Entstauber ist aus V4A-Stahl, Filtergehäuse und Ventilator sind gespritzt.

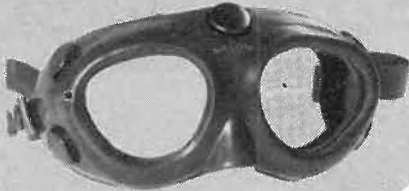
Halle 8, Stand E 30

Maschinenfabrik Burckhardt AG, 4002 Basel

Die Maschinenfabrik Burckhardt AG stellt auf derACHEMA 76 folgende Objekte aus:

- Modell eines zweistufigen Höchstdruck-Kompressors, Typ F8, zur Herstellung von LD-Polyäthylen. Ansaugmenge bis 82 t/h, Enddruck bis 3600 bar, Leistung bis 9200 kW
- Luftgekühlter Kolbenkompressor. Ansaugvolumen 140 m³/h, Enddruck 350 bar, Drehzahl 960 U/min, Antriebsleistung 45,6 kW. Anwendungsbereich: Verdichten von Luft und Gasen
- Vierstufiger Hochvakuum-Pumpstand COMBIVAC. Ansaugvolumen 1800 m³/h, Endvakuum 5×10^{-2} mbar, Antriebsleistung 9,1 kW. Anwendungsbereich: evakuieren von Behältern und Apparaten zum Trocknen, Destillieren, Rektifizieren, in der chemischen, pharmazeutischen und Parfümerie-Industrie
- Flüssigkeitsring-Vakuumpumpe APOVAC, Typ R2508 DX, mit geschlossenem Ringflüssigkeitskreislauf. Ansaugleistung 180 m³/h, erreichbares Vakuum 30 mbar, mit Gasstrahlsauger 10 mbar, mit Wasser als Ringflüssigkeit bei 15°C. Anwendung: Zum Absaugen von Gasen und Dämpfen, die nicht der Atmosphäre oder dem Abwasser zugeführt werden dürfen, und zur Rückgewinnung abgesaugter Dämpfe.

Halle 5, Stand BC 15–19



UNFALLVERHÜTUNG

Chemiker-Gummibrille

Abgeschirmte Ventilationsöffnungen. Triplexgläser, unempfindlich gegen Chemikalien, schlagfest.

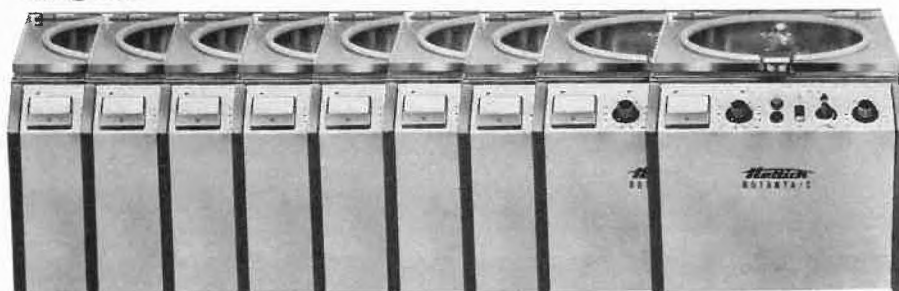
Katalog, Muster, fachtechnische Beratung unverbindlich durch

L. Hartmann – Unfallverhütung
 Aktiengesellschaft
 8401 Winterthur, Technikumstrasse 82
 Telefon 052 22 52 92

Leserdienst 46

Man sieht sie überall... aber man hört sie kaum: Hettich-Zentrifugen

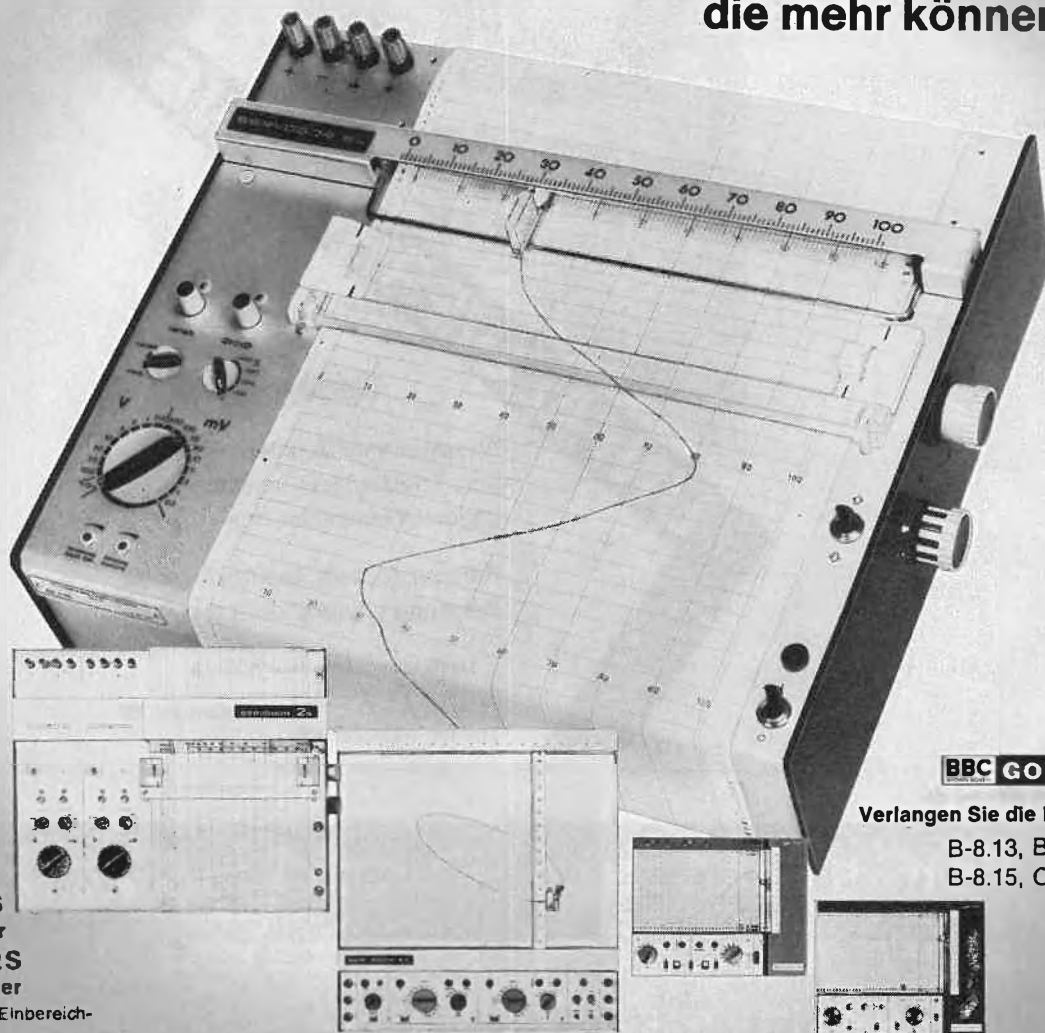
Ein ausgewogenes Programm vom kleinen Tischmodell bis zur grossen Kühlzentrifuge bringt auch Ihnen das passende Gerät. Wir beraten Sie aus jahrzehntelanger Erfahrung heraus. Zeitgemäss vertretbarer Servicetarif. Unterbreiten Sie uns bitte Ihre Wünsche.



Auer Bittmann Soulié AG Zürich Basel Genève
 4003 Basel Postfach
 Tel. 061 25 29 88 / Telex 63 073

Kompensationsschreiber

die mehr können



BBC GOERZ

Verlangen Sie die Listen

B-8.13, B-8.14,
B-8.15, C-3.22

SERVOGOR[®] S Einkanalschreiber **SERVOGOR[®] 2S** Zweikanalschreiber

- Mehrbereich oder Einbereichsausführungen
- Meßbereiche von 200 μ V ... 250 V
- Beliebige Zwischenbereiche durch variable Einstellung
- Nullpunkteinstellung kontinuierlich oder geeicht bis -400 %
- Einstellzeit 0,25 oder 0,5 sec
- Genauigkeit Klasse 0,25 oder 0,5
- Lin-Log-Version
- Eingebauter Integrator
- Schreibbreite 200 oder 250 mm
- 8 Papiervorschubgeschwindigkeiten
- Gebrauchslage senkrecht oder waagerecht
- Wählbare Schreibsysteme: Tinte, Kugelschreiber, Faserstift, Saphirstift oder Rotring-Zeichenfeder
- Viele Zusatzeinrichtungen: Markierfedern, Folgepotentiometer, Nebenwiderstände etc.
- Rollenpapier- oder Einzelblattregistrierung

SERVOGOR[®] XY Koordinatenschreiber XY-YT

- Einbereichstyp mit je einem Festbereich in X- und Y-Achse von 0,1 V bis 100 V
- Mehrbereichstyp mit 13 umschaltbaren Empfindlichkeiten von 50 μ V/cm bis 500 mV/cm
- Genauigkeit Klasse 0,2
- Kalibrierte Nullpunktunterdrückung
- Schreibgeschwindigkeit 70 cm/sec
- Zeitvorschub für die X-Achse mit 8 umschaltbaren Geschwindigkeiten
- Elektrostatische Papierhalterung
- Elektrisch gesteuerte Federabhebung
- Universell verwendbar, auch als YT-Schreiber

MINIGOR Kompakter XY-YT-Koordinatenschreiber

- Universelle Verwendbarkeit durch XY- und YT-Betrieb
- 6 Empfindlichkeitsstufen: 1 mV/cm ... 50 mV/cm
- Stetige Empfindlichkeitsregelung von 40 bis 100 %
- Nullpunkt verstellbar von -100 % bis +100 % der Schreibbreite
- 10 Papiergeschwindigkeiten im YT-Betrieb von 1 sec/cm bis 20 min/cm
- Netzunabhängigkeit durch Betrieb mit eingebauter Batterie
- Volltransistorisiert - mit elektronischem Zerhacker

SERVOGOR[®] M Kompakter Einkanalschreiber

- Kompakte Flachbauweise -- geringes Gewicht
- Lageunabhängig - wartungsfreie Aufzeichnung
- - 7 Meßbereiche: 0,1 V ... 10 V -
- - 13 Bereiche: 1 mV ... 10 V -
- - 14 Bereiche: 0,1 V ... 10 V -
- - 26 Bereiche: 1 mV ... 10 V -
- Stetige Empfindlichkeitsregelung von 40 bis 100 %
- Nullpunkt verstellbar von 0 bis 100 % der Schreibbreite
- 6 Papiervorschubgeschwindigkeiten von 30 mm/h bis 10 mm/sec
- Ausführung für Netzbetrieb oder für 12 V-Batteriebetrieb

AG FÜR MESSAPPARATE

3013 Bern • Schläflistrasse 17 • Tel. 031 - 42 15 06

Eschmann Plastic AG, 3604 Thun*esplag-Gaswäscher*

Während der ACHEMA 76 in Frankfurt stellt die Firma Eschmann Plastic AG in Halle 5, Stand R 15 bis R 16, eine Neuentwicklung vor. Seit Jahren betreibt die esplag Studien über ein neues System der Abscheidung und Absorption von Gasen und Dämpfen.

Wegen ihrer chemischen Resistenz eignen sich Kunststoffe für die Konstruktion solcher Anlagen und Installationen besonders gut.

Das Ziel der Studie war, ein einfaches Abgasreinigungssystem für die Elimination von verschiedenen schädlichen Gasen, Dämpfen sowie für eine eventuelle Entstaubung zu finden. Ein System also, welches keine kritischen Elemente in bezug auf Einsatz und Unterhalt enthält. Das Pflichtenheft verlangte daher ein System ohne Düsen, ohne Füllkörper oder andere sich leicht verstopfende Einschnürungen, da nur ein Waschturm ohne enge Öffnungen und ohne dynamische Elemente einen minimalen Verschleiss garantiert.

Das charakteristische Merkmal des Gaswäschers ist ein neuartiges Reguliervsystem. Die einzelnen Waschstufen verfügen über zwei eng aufeinander liegende Siebböden (Lochplatten), welche in ihrer Ebene relativ zueinander verschiebbar sind, so dass der Durchtrittsquerschnitt der Siebbödenlöcher regulierbar ist. Der Gaswäscher wird von unten nach oben von der zu reinigenden Abluft durchströmt, während die Waschflüssigkeit quer über den Siebboden fliesst, wo die durch die zahlreichen Löcher strömende Abluft zu einer schaumartigen Schicht aufgewirbelt wird. Durch das neuartige Reguliervsystem kann die Aufenthaltszeit der Abluft im Waschmedium verlängert und die Abscheideleistung gesteigert werden. Der Gaswäscher wird im Baukastensystem für einen Luftdurchsatz von 1000–55000 m³/h gebaut, ist mit einem Tropfenabscheider versehen und kann zusätzlich zur Beseitigung allfälliger, lästiger Gerüche mit einer Aktivkohlenfilter-Stufe ausgestattet werden. **Halle 5, Stand R 15–R 16**

Gericke AG, 8105 Regensdorf*Computergesteuerte gravimetrische Dosierung für Feststoffe (und Flüssigkeiten)*

Alle gewünschten Betriebsdaten wie Leistung, Schüttgewicht des Gutes, Bandbreite für Abweichungsalarm usw. können sehr einfach in die Steuerung eingegeben und gespeichert werden. Jederzeit können Informationsdaten wie momentane Effektivleistung, totalisierte Menge, Produktniveau im Vorratsbehälter, Belastung der Waage usw. abgerufen, abgelesen oder in andere Prozesse weitergegeben werden. Auf der Ausstellung wird eine solche Steuerung in Verbindung mit einer neuen Differentialdosierwaage in Hängebauweise gezeigt (Abb. 1). Diese dosiert mit Kontrolle der Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit (dg/dt). Sie ist dadurch völlig unabhängig von Taraänderungen, Verstaubung des Dosiergerätes, Anbacken des Gutes im Gerät usw.



Abb. 1: Differentialdosierwaage in Hängebauweise

Leistungsbereiche von 0,15 bis 10000 kg/h bei Dosiergenauigkeiten von $\pm 0,25$ –1 % werden erreicht.

Volumetrisches Präzisionsdosiergerät mit Durchschiesstop

Eine Neukonstruktion des bekannten Präzisionsdosiergerätes ist eine an-

gebaute Einrichtung zum Verhindern von Durchschiesen von Schüttgütern.

Neuer Schüttgutverdichter in Kombination mit Feindosierung

Der neue Verdichter zur Erhöhung des Schüttgewichtes von Schüttgütern vor der Abfüllung führt selbst sowohl die Grobstrom- als auch die Feinstromdosierung für Gebindeabfüllung durch.

Neuer Scheibenträger GERIFLOW

Eine Neukonstruktion eines Scheibenträgers dient der schonenden Überhebung und Förderung von Schüttgütern bis zu Höhen bzw. Förderlängen von 12 m bei Leistungen von 10–20 m³/h. Das Gerät arbeitet staubdicht und praktisch ohne Gutrückstände. Auch schwer fließende, haftende und klebende Güter lassen sich fördern.

Austragshilfe durch Belüftungspfeifen

Mit Luftstößen von 0,1–6 bar werden Materialbrücken abgeschert.

Pneumatische Dichtstromförderung mit minimalem Luftbedarf

Das in Betrieb gezeigte Fördersystem kann bis zu 300 kg und mehr Fördergut pro kg Förderluft transportieren.

ORVAL-Kippcontainer

Inhalt von 600 bis 3100 l, eignen sich für die Zwischen- und Endlagerung von Schüttgütern, auch von schwer fließenden Pulvern.

Gericke zeigt auf seinem Stand ferner eine Dosierschneckenwaage, einen Doppelkonus-Labormischer, einen Sicherheitsbrecher für Mahlanlagen, eine Klappenschleuse und pneumatische Minisender.

Ferner eine Wirbelstromsiebmachine in Grossausführung für Leistungen bis 50 T/h bei einer Maschenweite von 1,4 mm.

Halle 8, Stand A 5–7

Dr. W. Ingold AG, 8902 Urdorf*Möchten Sie ionisiertes Calcium in Vollblut messen?*

Calcium spielt eine wesentliche Rolle bei lebenswichtigen physiologischen Vorgängen wie Muskelkontraktion,

Hormonfreigabe aus den Neben-Schilddrüsen, Nervenleitung und Blutgerinnung.

Die ersten Messungen von ionisiertem Calcium in extrazellulären Flüssigkeiten wurden 1935 von den Herren McLean und Hastings vorgenommen. In einer Serie von einfallsreichen Experimenten fanden sie heraus, dass sich ein isoliertes Froschherz zusammenzieht, wenn es mit Calciumlösungen in Berührung kommt. Sie entdeckten weiterhin, dass der Ausschlag der Kontraktionen eher proportional zum Niveau des ionisierten Calciums als zum Gesamt-Calcium war.

Im Jahr 1966 entwickelte und vertrieb die Firma Orion Research Inc. eine calciumsensitive Elektrode, mit der es zum ersten Mal möglich wurde, ionisiertes Calcium zu messen. Eine Reihe von Forschern bestätigten mit ihren Publikationen die physiologische Wichtigkeit des ionisierten Calciums.

Diese Erkenntnis und ein spezieller Auftrag der NASA gaben den Anstoß zu einem grossen Entwicklungsprojekt.

Heute, nach langer intensiver Entwicklung, ist ein automatisches System entstanden, das folgende wesentliche Merkmale aufweist:

- Messung in Vollblut, Plasma und Serum
 - keine Probenvorbereitung
 - automatische Eichung und periodische Selbstreinigung
 - Ein-Knopf-Bedienung in der Routine
 - digitale Ergebnisanzeige in mval/l.
- Möchten Sie vielleicht jetzt ionisiertes Calcium messen? Dann steht Ihnen nichts mehr im Wege.

Halle 6 II, Stand KL 5-6

Mettler Instrumente AG, 8606 Greifensee

Elektronische Präzisionswaagen in Briefbogensgrösse

Nur wenig grösser als ein Geschäftsbriefbogen sind die neuen vollelektronischen Präzisionswaagen, welche Mettler in Kompaktbauart entwickelt hat und jetzt als PL-Typenreihe anbietet. Modernste integrierte Schaltungstechnik wurde bei dieser Kreation genauso zu Hilfe genommen wie die vom Unternehmen während vieler Jahre gemachten Erfahrungen beim Bau von mechanischen und elektronischen Waagen. Denn die Gewichtsbestimmung unterliegt natürlich auch im Zeitalter der Elektronik unumstösslichen physikalischen Gesetzen, welche selbst beim Gestalten von scheinbar wenig wichtigen Details besondere Sorgfalt erfordern.

Das robuste Waagengehäuse ist vollständig geschlossen, so dass auch in rauher Betriebsumgebung keine Unreinheiten ins Waagenninnere dringen können. Die von der Elektronik ent-

wickelte Wärme wird teils im System selber kompensiert, teils über Kühlrippen auf der Geräterückseite abgeführt.

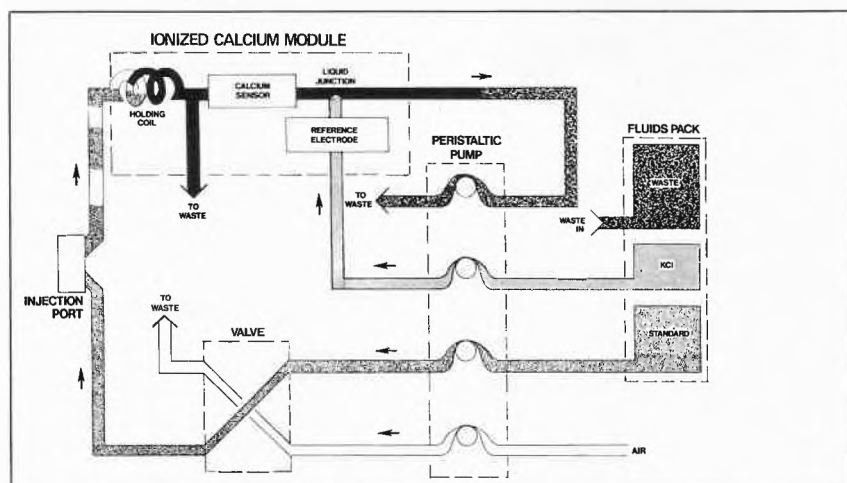
Die Bauart und das geringe Eigengewicht machen die PL-Waagen sehr gut transportierbar, zumal sie nicht arretiert werden müssen und weitgehend niveauunempfindlich sind. Alle PL-Typen verfügen über die Mettler 1-Tasten-Automatik, welche für das Ein- und Ausschalten sowie das Trieren dient. Gefäss auflegen – Taste drücken – und das Einwiegen ab Null kann beginnen.



Auffallend gross und aus einem weiten Blickwinkel erfassbar ist die parallaxfreie 7-Segment-Anzeige. Zur Funktionskontrolle leuchten nach dem Einschalten der Waage sämtliche Segmente kurz auf.

Die PL300 hat einen Wägebereich von 320 g mit einer Ablesbarkeit von 0,01 g; das Modell PL3000 zeigt 0,1 g an und wägt bis 3200 g. Die letzte Stelle wird jeweils automatisch gerundet (5er-Rundung). Bei Überbelastung der Waagschale erlöscht die Anzeige, so dass Fehlresultate vermieden werden. Wer seine Wägeresultate ausgewertet sehen möchte (z. B. auf einen Streifen ausgedruckt oder für Zählerfunktionen gewandelt), kann die PL300 und PL3000 mit einem Digitalausgang für den Anschluss von Zusatzgeräten beziehen.

Die Seriefertigung dieser neuen Waagenreihe ist bei Mettler voll aufgenommen worden. Aufwendige Vorrichtungen und Testsysteme



kommen zur Anwendung, um das einwandfreie Funktionieren der Geräte auch bei stark unterschiedlichen Umgebungsbedingungen (Labors, Fabrikbetriebe, Schulen u.ä.) zu gewährleisten. Bei all diesen Anstrengungen hat Mettler jedoch ein weiteres Ziel nicht aus den Augen verloren: Die weitere Annäherung der Preise dieser PL-Serie an jene von Waagen mechanischer Bauart ist gelungen.

Weitere Neuheiten aus dem Fabrikationsprogramm der Firma Mettler Instrumente AG führen wir Ihnen an unserem Stand an derACHEMA 76 gerne vor.

Halle 6-III, Stand M 3

Polymetron AG, 8634 Hombrechtikon

Polymetron ist eine Tochtergesellschaft der Zellweger Uster AG und seit bald 30 Jahren auf dem Gebiet der elektrochemischen Mess- und Regeltechnik tätig. Nebst den bekannten und bewährten industriellen Messeinrichtungen für pH, Redox und Leitfähigkeit stellt Polymetron folgende Neuheiten aus:

- Einen Analysenautomaten zur kontinuierlichen Messung von Fluoriden, Cyaniden, Chloriden, Natrium, Sulfiden und Chromaten unter Feldbedingungen. Das Messprinzip basiert auf dem Einsatz ionensensitiver Elektroden und der Fotometrie. Grosse Aufmerksamkeit wird der Probenaufbereitung (Konditionierung) gewidmet, welche das zu untersuchende Muster chemisch in die zur Messung geeignete Form bringt. Eine spezielle Bildung von Hilfskomplexen gestattet die Konzentrationsmessung von Aluminium-Ionen, einer Grösse, welche in der Papierindustrie von grosser Bedeutung ist.
- Den USTER-ACC, einen Automaten, der zur kontinuierlichen Konzentrationsbestimmung eines Bades sowie zur eigentlichen Prozessregelung im Sinne der Konstanthaltung einer vorgegebenen Konzentration dient. Der Sollwert der Badkonzentration ist über

einen Regelbereich von 1:6 beliebig einstellbar.

- Eine komplette Serie von Leitfähigkeits-Messgeräten und -Messwertgebern, darunter ein Multi-elektroden-Modell. Dieses Prinzip erlaubt die Messung von kleinen und grossen Leitfähigkeiten mit ein und demselben Geber. Dabei sind die Elektroden sehr wenig stör anfällig gegenüber Verschmutzungen.
- Eine Auswahl von Selbstreinigungssystemen, die das bestehende Programm von pH- und Redox-Messgebern ergänzen und dank ihrer Vielfalt (mechanisch, chemisch, akustisch, hydrodynamisch) mit all den verschiedenen Verschmutzungsproblemen fertig werden, die im industriellen Betrieb auftreten können.

Halle 1 A, Stand L 3-4

von Roll AG, Dep. Umwelttechnik, 8021 Zürich

Die Behandlung von Sonderabfallstoffen wird für Staat und Industrie in zunehmendem Masse eine Verpflichtung, deren Erfüllung zahlreiche Schwierigkeiten mit sich bringt. An die hierfür entwickelten Behandlungssysteme werden ständig höhere Ansprüche gestellt. Die Rohstoff- und Energieverknappung hat dazu geführt, dass das Recycling an Bedeutung zugenommen hat.

Ganz besonders Abfälle aus der chemischen Industrie mit ihrem teilweise hohen Gehalt an schädlichen, oft sogar giftigen Stoffen, verlangen nach speziellen Behandlungsmethoden. Daher immer häufiger der Ruf nach besonderen Anlagen für die Behandlung von Sonderabfällen, in denen der Verbrennungsprozess nur noch eines der angewandten Verfahren darstellt.

Das Departement Umwelttechnik der von Roll AG ist eines der ersten Unternehmen, das Anlagen für die Behandlung von Sonderabfällen plante und baute. Seine langjährige Erfahrung auf diesem Gebiet ermöglicht es, für die komplexe Zusammensetzung der einzelnen Stoffströ-

me die jeweils geeignetste und wirtschaftlichste Gesamtlösung zu erarbeiten. Sie verfügt heute über ein umfangreiches Verfahrensprogramm für flüssige, emulgierte, pastöse und feste Abfallstoffe jeder Art, das durch eigene Forschung und Entwicklung fortwährend ausgebaut, verfeinert und erweitert wird.

DieACHEMA 76 steht dieses Jahr unter dem Zeichen des Umweltschutzes. Der Beitrag des Departementes Umwelttechnik der von Roll AG besteht darin, anhand von mehreren ausgeführten Anlagen Lösungsbeispiele für Probleme der Sondermüllbehandlung aufzuzeigen. Einerseits steht da die zentrale Behandlungsanlage Dänemarks, Nyborg, in der die im ganzen Land anfallenden Sonderabfallstoffe mittels verschiedenartiger Behandlungsmethoden für die Errichtung eines Drehrohrofens und die Lösung aller damit verbundenen, sehr vielschichtigen Probleme verantwortlich. Andererseits wird auf die regionale Sondermüll-Behandlungsanlage der GMU in Bochum hingewiesen, wo eine stillgelegte Schwefelsäurefabrik zu einer Verbrennungsanlage mit Hochtemperaturkammer umzubauen war. Im Rahmen derACHEMA Vortragsreihe zum Thema «Abgas, Abwasser, Abfall und Recycling, Lärm» wird dazu vom Projektleiter dieser Anlage, Ing. Heribert Muckenheim, auf die besondere Aufgabenstellung hingewiesen (Samstag, 26. Juni 1976).

Halle 7, Stand F 3-4

Hans Schmid, SCHMIZO, 4800 Zofingen

Es gibt viele Gründe, warum Sie dieACHEMA 76 besuchen sollten! Einer davon ist dieser, sich über die Neuheiten der Firma SCHMIZO, Zofingen, ausführlich orientieren zu lassen. Das technisch versierte Standpersonal freut sich auf ein angeregtes Fachgespräch mit Ihnen.

Die Firma stellt in diesem Jahr erstmals an einer deutschen Fachmesse ihre Produkte, die teilweise weit über die Grenzen hinaus bekannt und beliebt sind, dem Fachpublikum vor.

Die Firma SCHMIZO arbeitet seit vielen Jahren eng mit einem schweizerischen Chemiekonzern zusammen, um auf diese Weise immer wieder praktische Verbesserungen und Neuheiten im Laborsektor vorstellen zu können.

So finden Sie an der diesjährigen ACHEMA z. B.

- Miniatur-Kläranlage für Laboratorium und Schule
- Kohlenstoff-Bestimmungsapparat für Abwasser
- Planschliff- und Doppelmantel-Planschliff-Programm komplett mit Halterungen und Deckel System SCHMIZO
- ZRS-Programm (Thermometer/Gaseinleitungsrohre mit geschliffenem Stock zur stufenlosen Höhenverstellung)
- Pt-100-Temperaturmessfühler in ZRS-Ausführung
- Homogenisier-Anlage
- Elektronische Regel- und Überwachungsgeräte
- Wasser- und Abwasseruntersuchungs-Geräte
- Rotationsverdampfer System SCHMIZO
- Wasserddestillier-Automat PYRODEST
- Schliff-Fette STIRR-OL und VACU-DEST-OL

Halle 6-I, Stand F 23

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., D-65 Mainz

Schott-Neuheiten im Anlagenbau

Eine ganze Reihe an Neuentwicklungen von Bauteilen aus Borosilikatglas «Duran» stellt Schott zur ACHEMA 76 in Frankfurt vor. In und vor Halle 9 wird an interessanten Anwendungsbeispielen der Anlagenbau für hochkorrosive Produkte in der chemischen Industrie demonstriert. Neben der konsequenten Weiterentwicklung des bewährten Baukastensystems erweitert das Mainzer Unternehmen die Anwendungsbereiche seiner Borosilikatgläser durch Kombination mit geeigneten korrosionsbeständigen Werkstoffen. Daraus folgt auch das Messe-Motto: «Schott – mehr als Glas».

Auf dem Armaturenssektor steht ein komplettes neues Programm an Glas-Kugelhähnen der Nennweiten 25 bis 80 zur Verfügung. Die Einbaumasse aller Hähnen entsprechen dem Schott-Rastersystem und sind damit austauschbar gegen alle Armaturen und Formstücke des Lieferprogramms. Für die Fernverstellung von Armaturen wurden neue Antriebe gewählt, die in ihren Abmessungen und Gewichten den Anforderungen des Glas-Apparatebaus Rechnung tragen.

Verbesserte Leistungen bei Schnecken-Wärmeaustauschern und wichtige Weiterentwicklungen bei Rohrbündel-Austauschern kennzeichnen den Fortschritt auf dem Gebiet der Wärmeübertragung.

Der grosse Bedarf an korrosionsbeständigen Rohrbündel-Austauschern hat zu einer Verbreitung des vor zwei Jahren erfolgreich gestarteten Programms geführt. Heute stehen Aggregate mit Flächen von 2,5 bis 25 m² zur Verfügung, die folgende Einsatzbedingungen erfüllen: beidseitig korrosionsfest; zulässige Betriebsdrücke bis zu 3 bar; hohe *k*-Werte durch mehrfache Umlenkungen; horizontale und vertikale Einbaulage möglich.

Für die Einsatzfälle, bei denen der Werkstoff Graphit vorteilhaft nutzbar ist, wurden Block-Wärmetauscher (System SIGRI) und Ringnut-Wärmetauscher (System Neumann) aus «Diabon» entwickelt. Alle Abmessungen und Anschlussmasse sind an das 25 mm-Modul des Schott-Baukastensystems angepasst, so dass dem Anwender auch hier komplette Anlagen aus einer Hand angeboten werden können.

Der Einsatz der Kombination «Duran»/«Diabon» beschränkt sich nicht auf Wärmeaustauscher, sondern erstreckt sich auch auf Kolonneneinbauten, nämlich Auflageringe, Tragroste, Verteilerböden, Glocken- und Tunnelböden. Komplette Lösungen liegen für Kolonnen NW 300 bis NW 1000 vor.

Im Rahmen des Anlagebaus werden neben Graphit auch Kombinationen mit Edelstahl, Titan, Tantal, Steinzeug und Stahl-Email verwendet.

Dadurch lassen sich betriebssichere, wartungsfreie Anlagen für folgende Prozesse realisieren: Reinigung und Konzentrierung von Salz-, Schwefel- und Salpetersäure; Denitrieranlagen für Abfallsäuren der Sprengstoff-Industrie; Lösungsmittel-Rückgewinnung; Chlorierungsanlagen nach dem Wintershall-Prozess.

Bei Anlagen für die pharmazeutische Anwendung kommen einigen Werkstoffvorteilen des Borosilikatglases besondere Bedeutung zu: physiologische Unbedenklichkeit; glatte, porenfreie Oberfläche; katalytisch unwirksam, da keine Abgabe von Schwermetallen; keine Geruchs- und Geschmacksbeeinflussung. Zu den kompletten Wasserddestillations- und Produktionsanlagen mit Reaktoren, Pumpen und Behältern wurden Rotationsverdampfer (System Büchi) in das Programm aufgenommen. Die anschlussfertig gelieferten Verdampfer mit einem Nenninhalt von 20 l bzw. 50 l tragen in ihrer Konstruktion den speziellen Anforderungen in Labor und Technikum Rechnung.

Halle 9

Gebrüder Sulzer AG, 8401 Winterthur

Sulzer-Rektifizierkolonnen

Sulzer-Rektifizierkolonnen finden in vielen Industriebereichen, insbesondere aber – wegen des kleinen Druckverlustes – bei der Vakuum-Rektifikation Verwendung. Zusammen mit den Lizenznehmern in den USA und Japan hat Sulzer bisher über 500 Kolonnen an Industrieunternehmen geliefert.

Auf der ACHEMA 76 stellt Sulzer das Schnittmodell einer Rektifizierkolonne mit 1,6 m Durchmesser aus. Das Modell zeigt die Sulzer-Packung sowie die dazugehörigen Einbauten in einer grossen Kolonne (bisher wurden Durchmesser bis zu 3 m ausgeführt). Alle Teile können durch Mannlöcher in eine Kolonne eingebaut werden. Die Packung lässt sich auch in bestehende dafür geeignete Kolonnen einbauen.

Im einzelnen ist die Sulzer-Packung, die in Segmentausführung und auch in einem Dia vorgestellt wird, zu sehen sowie die Sammler und Verteiler, die neu für grössere Kolonnen konstruiert wurden.

Die Sulzer-Packung wird in den verschiedensten Metallen ausgeführt (vor allem jedoch in rostfreiem Stahl). Es ist aber auch möglich, die Packung aus Geweben von Glasfasern, Kunststoffen usw. herzustellen. Solche Füllkörper werden in einem Schaukasten auf dem Stand gezeigt.

Halle 4, Stand DE 17-18

Sulzer-Labyrinthkolbenkompressor

Sulzer zeigt auf der ACHEMA 76 einen ölfreien Labyrinthkolben-Kompressor, Typ K 250-2 A. Dank spezieller Auslegung findet diese Maschine Anwendung besonders beim Transport kleinerer bis mittlerer Mengen gasförmiger Kohlenwasserstoffe (z. B. Äthylen bei höheren Drücken) durch Rohrleitungen.

Für den westeuropäischen Äthylenverbund sind bis heute 24 Labyrinthkolben-Kompressoren bestellt worden. 20 Maschinen sind bereits in Betrieb.

Einige Neuentwicklungen machten es möglich, den Anwendungsbereich

der ölfreien Labyrinthkolben-Kompressoren in der chemischen und petrochemischen Industrie beträchtlich zu erweitern. Berücksichtigt wurde insbesondere der potentielle Bedarf für Hochdruck-Sauerstoff, der beim Ersatz bisheriger Energieträger künftig eine bedeutende Rolle spielen wird.

Das Fabrikationsprogramm umfasst heute Standardmodelle mit Einheitsleistungen bis 10000 m³/h und Enddrücken bis 250 bar.

Halle 5, Stand BC 15-19

Statische Mischer

Statische Mischer von Sulzer finden vielseitige Anwendung in der chemischen Industrie, Erdölverarbeitung, Kunststoffindustrie, Wasseraufbereitungs- und Abwassertechnik. Erstmals werden an der ACHEMA folgende Neuentwicklungen vorgestellt:

- Sulzer-Mischelemente, Typ BKM. Spezielles Einsatzgebiet: Polymerisationsreaktoren, Verteilungen von Spinnanlagen
- Sulzer - Oxydationsreaktor zur Luftoxydation von Na₂SO₃-haltigen Abwässern
- Sulzer-Mischkopf für Homogenisierung von Kunststoffschmelzen in Spritzgiessmaschinen
- Sulzer-Schmelzemischer für Homogenisierung von Kunststoffschmelzen in Extrudern.

Halle 4, Stand DE 17-18

Paul Welker AG, 4008 Basel

Die Firma Paul Welker AG zeigt einen photographischen Querschnitt durch den gesamten Säureschutz-Bau mit dem Schwergewicht auf:

- Industriebodenbeläge für chemikalienverarbeitende Betriebe.
- Auskleidungen von Becken für Industrieabwasseranlagen (Lösungsmittelabscheider, Neutralisationsbecken, Vorklärbecken).
- Auskleidungen im chemischen Apparatebau, insbesondere Auskleidung mit Graphit für aussenbeheizte Apparate.
- Beschichtungen von Apparateteilen mit Kohlefaser-armierten Kunstharzen. (CFK-Beschichtungen).

Im weiteren Programm der Firma Paul Welker AG findet man:

- Beratung und Planung von Anlagen im Zusammenhang mit dem gesamten Korrosionsschutz.
- Fabrikation und Handel von Werkstoffen für den Säureschutz-Bau insbesondere von organischen und anorganischen Kittungen sowie Werkstoffen aus Keramik, Kohlenstoff und Graphit.

Als Neuentwicklung zeigt die Firma Paul Welker AG säure- und laugenbeständige sowie antistatische Industriebodenbeläge in verschiedenen hellen Farbtönen (Giessharz-Beläge und gleitsichere Spachtelbeläge).

Halle 5, Stand X 11

Berichte, Informationen

Commission Reports Published During 1975 in IUPAC's Official Pure & Applied Chemistry

1. General Aspects of Trace Analytical Methods: I. Methods of Calibration in Trace Analysis (Prepared by IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Microchemical Techniques and Trace Analysis). Published in *Pure and Applied Chemistry* 41 (1975) 395-403.
2. Nomenclature of Carotenoids (Rules Approved 1974) (Prepared by IUPAC Commission

on the Nomenclature of Organic Chemistry and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature). Published in *Pure and Applied Chemistry* 41 (1975) 405-431.

3. Basic Parameters, Melt Rheology, Processing and End-use Properties of Three Similar Low Density Polyethylene Samples (Prepared by IUPAC Macromolecular Division, Working Party on Structure and Properties of Commercial Polymers). Published in *Pure and Applied Chemistry* 42

(1975) 551-612.

4. Molecular Characterization of Polyethylene (Prepared by IUPAC Macromolecular Division, Working Party on the Molecular Characterization of Commercial Polymers). Published in *Pure and Applied Chemistry* 42 (1975) 613-625.
5. Hexamethylphosphoramide: Purification and Tests for Purity (Prepared by IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry). Published in *Pure and Applied Chemistry* 44 (1975) 115-124.

Forschung an der ETH Zürich

Zum zweitenmal hat die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich einen Bericht über die Forschungstätigkeit ihrer Institute und selbständigen Professuren herausgegeben. Für den alle zwei Jahre erscheinenden Bericht sind die Forschungsprojekte von 1974 erfasst worden, weitaus die meisten Angaben gelten aber auch für 1975. Zusätzliche Auskünfte werden über Arbeitsgebiete,

Dienstleistungen und neue Methoden und Einrichtungen gegeben. Mit rund 350 Seiten ist der neue Forschungsbericht fast doppelt so umfangreich wie der erste, vor allem weil nun die meisten Projekte einzeln kurz beschrieben werden. Erstmals enthalten sind die Institute aus den Bereichen Architektur sowie Geistes- und Sozialwissenschaften, ebenso Berichte von neuen oder neu formierten Instituten wie Denkmalpflege, Biomechanik, Biomedizi-

nische Technik, Geschichte, Gewässerschutz/Wassertechnologie, Informatik, Lebensmittelwissenschaften und Zellbiologie.

Den Benützern des Werkes, dessen erste Ausgabe offensichtlich dazu beigetragen hat, Brücken innerhalb der ETH und nach aussen zu Hochschulen und Forschungsabteilungen zu schlagen, ermöglichen die Angaben über Kontaktpersonen in den Instituten, weitere Auskünfte zu erlangen.

Chemie-Wirtschaft

Die Chemie: 23,6 Prozent des Schweizer Exportes

Im ersten Quartal 1976 bezifferte sich die Chemieausfuhr auf 2021 Millionen Franken, was einem Zuwachs um 8,5% gegenüber der Vergleichsperiode 1975 entspricht; erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass die Farbstoff- und Kunststoffverkäufe ins Ausland nahezu wieder ihr Niveau 1973 erreichten. Der Anteil der chemischen Produkte am gesamtschweizerischen Export, der 1975 auf 21,6% zurückgefallen war (19,6% im September), ist im ersten Quartal 1976 wiederum auf 23,6% angestiegen.

Obschon die Einfuhr im März relativ stark zugenommen hat (397 Mio./ + 14,9%), ist die Quartalsbilanz immer noch um 3,5% (1081 Mio.) im Rückstand auf 1975.

Die Aussenhandelsbilanz, Sektor Chemie, weist für die ersten drei Monate 1976 einen Aktivsaldo von 939 Mio. zugunsten der Schweiz aus, was eine Zunahme um 26,7% gegenüber dem Vorjahr bedeutet. IC

BBC erwirbt Mehrheit an der englischen Kent-Gruppe

Die von der Brown, Boveri Kent Ltd., Luton, abgeschlossene Erhöhung des Aktienkapitals im Gesamtbetrag von 2,2 Millionen Pfund ist vom Kapital-

markt gut aufgenommen worden. In diesem Zusammenhang erwarb die BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden, eine von den zuständigen Regierungsstellen gebilligte Mehrheit von knapp 51 Prozent am gesamten Aktienkapital dieser englischen Gesellschaft. Vor etwas mehr als einem Jahr hatte sich BBC Baden bekanntlich mit 49 Prozent an der Kent-Gruppe beteiligt. Das durch einen erneuten Kapitaleinsatz verstärkte Engagement unterstreicht die Bedeutung, die Brown, Boveri dem auf dem Gebiet der Mess- und Regeltechnik sowie der Prozessautomation tätigen englischen Unternehmen beimisst.

Am Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern

ist infolge Wegwahl des bisherigen Inhabers auf den 1. April (evtl. 1. Januar) 1977 die Stelle eines

vollamtlichen ausserordentlichen Professors

und Leiters einer Forschungsabteilung neu zu besetzen. Gesucht wird ein Biochemiker (Dr. med. oder Dr. phil.), dessen Arbeitsgebiet sich in den Kontext der anderen am Institut tätigen Gruppen gut einfügt. Lehrerfahrung auf dem Gesamtgebiet der Biochemie und ein Mindestmass an organisatorischen Fähigkeiten sind unerlässlich.

Anmeldungen sind bis zum 15. Juli 1976 zu richten an das Dekanat der Medizinischen Fakultät, Murtenstrasse 11, CH-3010 Bern, unter Beilage eines Curriculum Vitae und einer vollständigen Publikationsliste.

Forschung, Wissenschaft

Anorganische Chemie: Von der Analyse zur Synthese*

Walter Schneider**

Laboratorium für anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Summary

Some aspects of basic inorganic chemistry are discussed from the point of view of coordination chemistry. Remarkable progress over the last two decades refers to molecular dynamics, kinetics and mechanism of reactions of complexes, structure and reactions of biologically relevant systems, organometallic compounds, quantum chemistry, effects of weak chemical bonding, synthetic methods based on matrix isolation. The space of compounds which could be isolated is densely populated, indicating some rather unrestricted variety with regard to composition. It is pointed out that the present situation is antisymmetric in a defined way to the situation when Boyle's postulate of chemical elements was going to penetrate into sciences. It is stressed that new principles are required which focus the numerous experimental and theoretical means on prospective aspects of basic research.

Der zweite Teil des Titels stammt von mir, der erste ist Gewohnheit. Ich möchte «Analyse» und «Synthese» im engeren und weiteren Sinne benützen. Analyse im engeren Sinne würde zum Beispiel die qualitativen und quantitativen Analysen betreffen, welche bei vielen unter Ihnen den wesentlichsten Berührungspunkt mit anorganischer Chemie dargestellt haben und welche vielleicht sogar Ihr Bild von der anorganischen Chemie geprägt haben. Die chemische Synthese hat in der vielgenannten Renaissance der anorganischen Chemie eine phänomenologische Expansion sondergleichen bewirkt.

Diese Expansion will verarbeitet sein, und Folgerungen aus der Verarbeitung müssen zur Synthese verschweisst

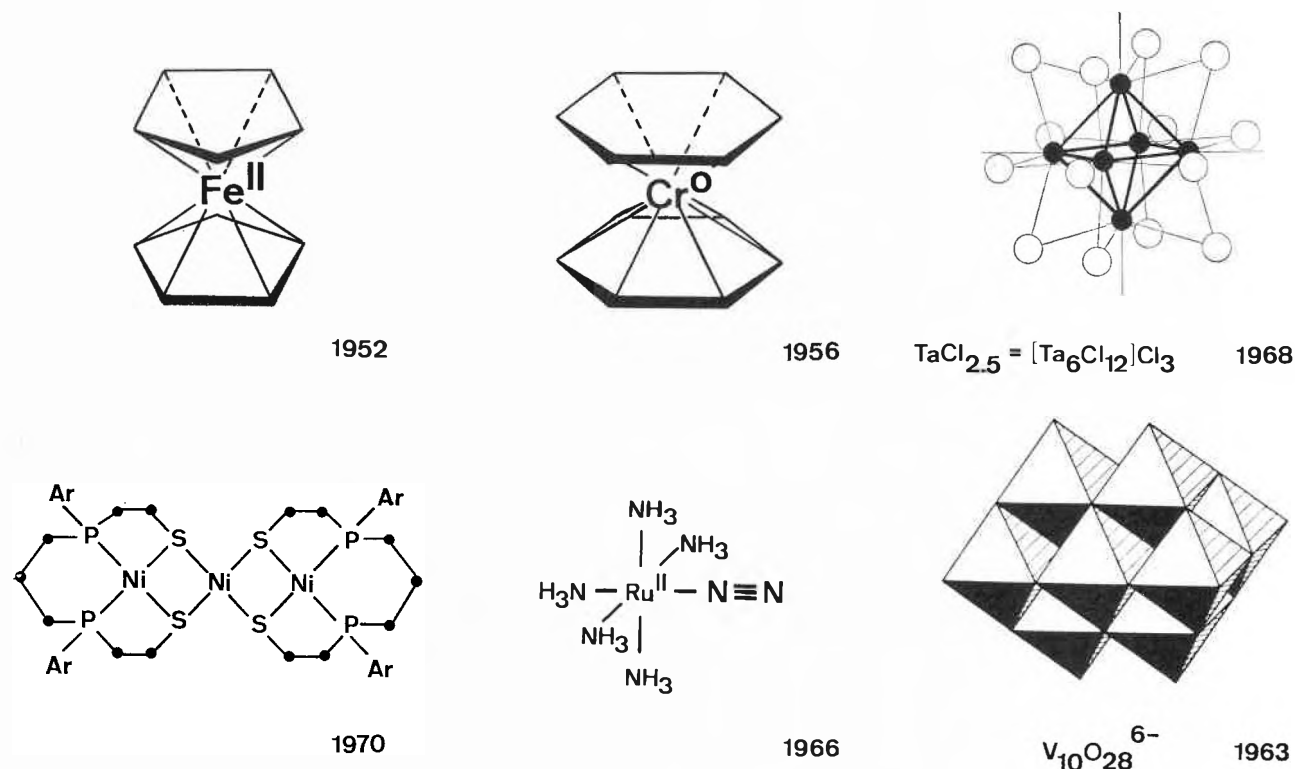


Abb. 1: Präparative Koordinationschemie nach 1950. Beispiele wichtiger Substanzklassen [1]: Metallocene, Halogenide mit Metallclustern, beschränkt Polynukleare mit weichen Liganden, Distickstoffkomplexe, polynukleare Oxokomplexe.

* Vortrag, der am Symposium zum Jubiläum 75 Jahre Schweizerische Chemische Gesellschaft am 26. März 1976 in Basel gehalten wurde

** Prof. Dr. W. Schneider, Laboratorium für anorganische Chemie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

werden. Dies gilt besonders für die geographische Region Schweiz, in der mir die Gestaltung der Naissance wichtiger erscheint als der Gedanke an eine Renaissance.

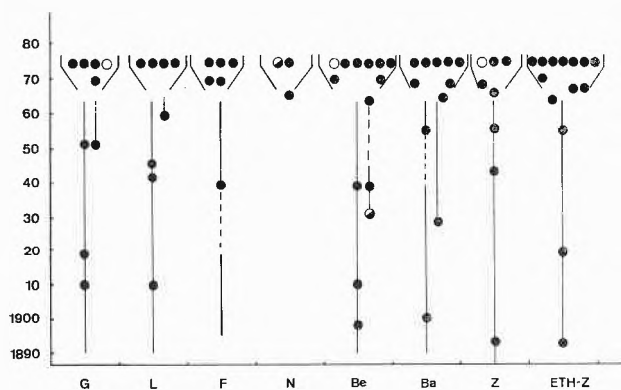


Abb. 2: Dozenten für anorganische Chemie (Professoren, P.D.) an schweizerischen Hochschulen seit ca. 1900.

Ich möchte hier versuchen, eine zeitgemässe Auffassung von anorganischer Chemie darzulegen und ihren Standort im Spiegel der Zukunft zu umreissen. An der Schwelle steht allerdings die Frage, ob die Entwicklungen der letzten Jahrzehnte überhaupt noch eine Identifikation als Anorganiker zulassen. «Anorganische Chemie ist alles, was Anorganiker interessiert!» Mit dieser Tautologie ging der Verfasser eines amerikanischen Lehrbuches zur Sache über [2]. Lassen Sie mich drei Postulate vorwegnehmen, die ich anschliessend erläutern möchte:

1. Anorganische Chemie ist im Kern Chemie aller Elemente im Zusammenhang, eine Chemie der Mitte und integraler Bestandteil der Chemie schlechthin.
2. Eine vernünftige Einschränkung für die geographische Region Schweiz liegt in der Identifikation von anorganischer Chemie mit Koordinationschemie der Metalle.
3. Das wichtigste offene Problem der anorganischen Chemie betrifft die Dimensionen des zugänglichen phänomenologischen Raumes.

Mit dem letzten Punkt möchte ich eine Frage beantworten, welche mir von einem Kollegen (H. B. B.) vor drei Jahren gestellt worden ist.

Im Rückblick: Klassische qualitative Analyse

Im Chemiestudium vor zwanzig Jahren lieferte die qualitative Analyse über die Trennungen und die Nachweisreaktionen die Erlebnisbasis für eine empirische Systematik der Metallchemie. Man lernte etwa in den Aufschlüssen, wie man beliebige Materialien der Erdkruste auflösen kann. Das bunte Durch- und Nebeneinander von thermodynamisch und kinetisch bedingten Ereignissen wurde hauptsächlich mit dem Massenwirkungsgesetz und durch eifriges Wiederholen bewältigt. Von der physikalischen Chemie kam etwas Theorie der Elektrolytlösungen hinein, viele Strukturen fehlten, aber Silberchlorid war ein lichtempfindlicher weisser Festkörper und kein hellgrünes Gas. Seltene Erden waren extrem selten, die Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe fehlten fast ausnahmslos,

das Wasser dominierte. Ich behaupte, dass es damals nicht attraktiv war, das Bewusstsein zu stärken, man hätte in einem Mineral ein Stück Umwelt in den Händen. Vielmehr wuchs der Wunsch, ins detaillierte molekulare Geschehen Einblick zu bekommen. Diesem Wunsch hat die Entwicklung entsprochen.

Die letzten zwanzig Jahre

Moleküldynamik, labile Zentren, Ligandersatz

Machen wir den Sprung nach heute anhand eines denkbar gut bekannten Metallkomplexes. Das Kupfer(II)-aquoion hat nicht nur jene Ära der Lösungchemie eingeleitet, die ein für allemal mit den Namen Bjerrum, Schwarzenbach und Sillén verknüpft bleiben wird. Dieser kleine Komplex eignet sich als Beispiel eines genuin enorm dynamischen Moleküls. In komprimierter, anschaulicher Form lautet heute der Rapport (Abb. 3): Die oktaedrische Form trifft nicht zu. Als

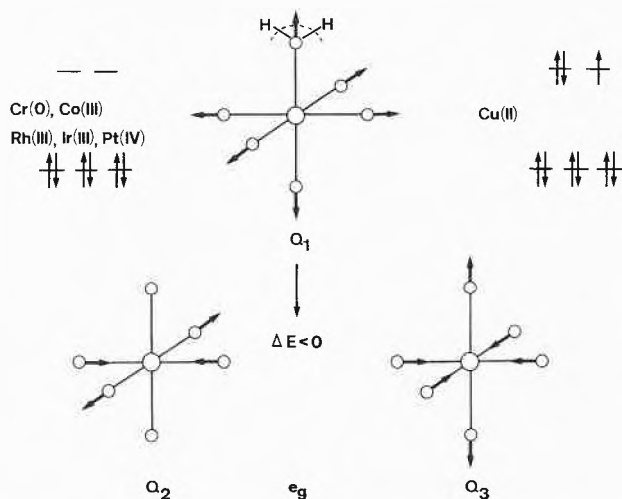


Abb. 3: Jahn-Teller-aktive Normalkoordinaten Q_2 , Q_3 eines oktaedrischen Komplexes Cu^{II}O_6 . Kontrast (oben links): Zentren mit Bevorzugung der oktaedrischen Ligandsphäre.

Folge der d^9 -Konfiguration ist eine spontane Verzerrung (d.h. axiale Dilatation bzw. Kompression) zwangsläufig. In der ersten Näherung sind die Jahn-Teller-aktiven Normalkoordinaten Q_2 und Q_3 entartet, und das System bewegt sich frei auf dem Muldenkreis des Sombrierpotentials (Abb. 4). Dabei wird also die oktaedrische Form permanent vermieden [3]. Die Muldentiefe beträgt etwa 8–10 kcal/Mol. Im Kupfer-aquoion der wässrigen Lösung beträgt die charakteristische Zeit für den Zyklus axiale Dilatation-Kompression ca. 10^{-11} Sekunden [4]. Das Aquoion kann fast keine Wackelbewegungen («tumbling») wie etwa ein Nickel(II)- oder Chrom(III)aquoion vollziehen. Im Durchschnitt werden ungefähr 100 Zyklen durchlaufen, bis Wasseraustausch erfolgt. In gewissen festen Kupfer(II)komplexsalzen kann der Übergang von der eingefrorenen Deformation zur dynamischen Situation mit thermoanalytischen und Röntgenmethoden ver-

folgt werden [5]. Die korrekte Abbildung des geschilderten Verhaltens ist nur im Rahmen der quantenmechanischen Molekülphysik möglich, und diese – und nur diese – gewährleistet das nacherzählte Bild. Jetzt haben wir den gewünschten Einblick! Das Bild fügt

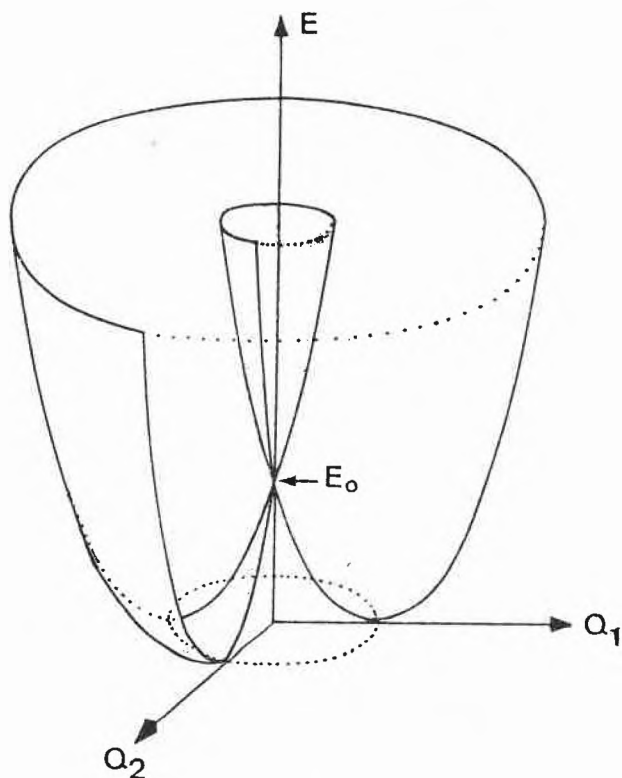


Abb. 4: Sombrero-Potential von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_6$ bei Entartung von Q_2 und Q_3 (siehe Abb. 3).

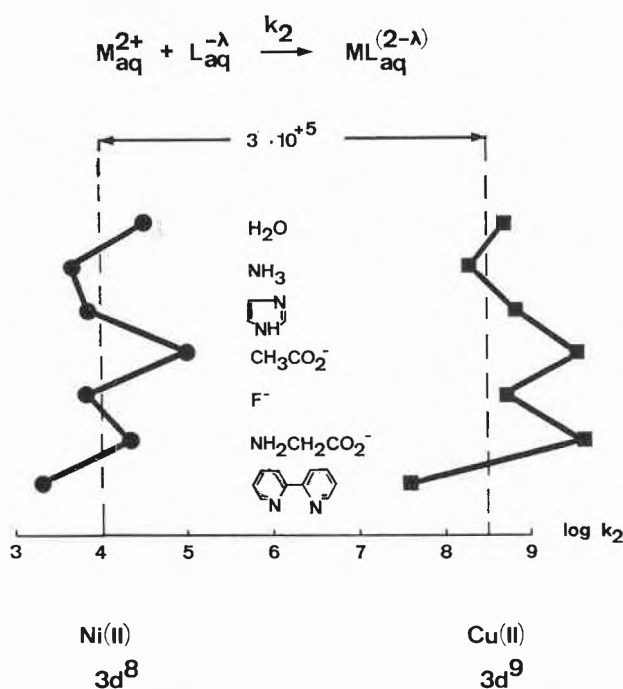


Abb. 5: Genuiner Labilitätsunterschied der Aquoionen $\text{Ni}_{\text{aq}}^{2+}$ und $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ bei Substitutionen von Wasser durch ein- und zweizählige Liganden [6].

sich nun sofort in die chemischen Ereignisse bzw. in Aussagen von Experimenten ein: Der Wasseraustausch von der ersten Sphäre zur Umgebung erfolgt innerhalb ca. 10^{-9} s, und entsprechend rasch sind Substitutionen von Wasser durch andere Liganden (Abb. 5) [6]. Dieser Unterschied zwischen $\text{Ni}_{\text{aq}}^{2+}$ und $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ ist somit Ausdruck der Konfigurationen d^8 ($S = 1$) und d^9 .

In den letzten Jahren sind sehr viele Studien immer noch dem Problem gewidmet worden, wie sich im Einzelfall die Tendenz zur tetragonalen lokalen Umgebung in $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexen auswirke [7]. Das Absorptionsspektrum sagt darüber etwas aus. In Abb. 6 sind zwei Fälle von ausgeprägt quadratischen Chromophoren $\text{Cu}(\text{II})\text{N}_4$ angegeben. Im Tetraamminkomplex $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ der wässrigen Lösung ist CuN_4 weniger quadratisch als im Wirtsgitter $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Ts}_2$ [8] oder in den Komplexen $\text{Cu}(\text{tfa})_2$ und $\text{Cu}(\text{tca})_2$ [9].

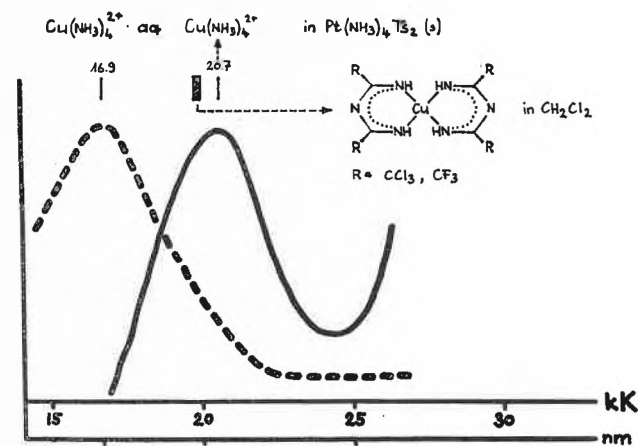


Abb. 6: Optische Spektren von ausgeprägt quadratischen Chromophoren $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ [8, 9].

Die Auswirkungen der partiell gefüllten d -Schalen sind viel tiefgreifender und spezifischer als jene der partiell gefüllten f -Schalen in den Lanthaniden, deren Chemie in den letzten 20 Jahren ebenfalls mit grösster Intensität bearbeitet worden ist [10]. Die einst legendäre Tren-

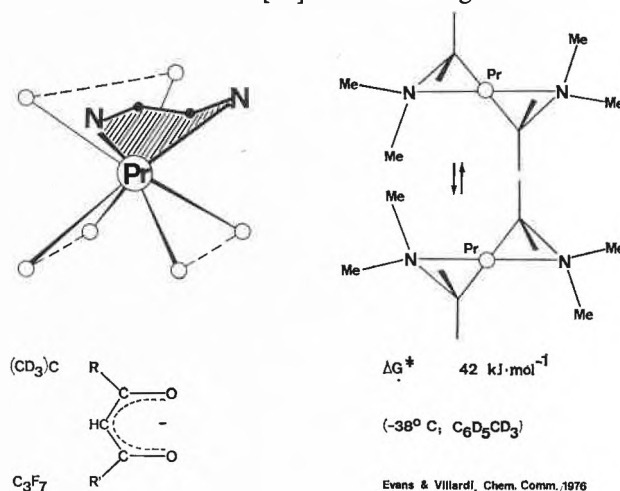


Abb. 7: Inversion des Chelatringes $\text{Pr}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ im Komplex $\text{Pr}(\text{fod})_3(\text{tmen})$; $\text{fod}^- = \text{OCCRCRCR}'\text{CO}^-$; $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_3$; $\text{R}' = \text{C}_3\text{F}_7$. Zit. [12].

nung ist schon lange kein Problem mehr. Bekanntlich ändern die chemischen Eigenschaften nicht drastisch, was räumliche Struktur und Stabilität von Ln(III)-Komplexen anbetrifft. Dies gilt etwa für die Aquoionen, deren Wasseraustauschgeschwindigkeit über die ganze Reihe hinweg innerhalb einer Größenordnung bleibt [11]. Wegen der hohen Koordinationszahlen und der fehlenden Einschränkungen bezüglich Koordinationsgeometrie seitens der Zentralionen sind die Lanthanidenkomplexe prädestiniert für das Studium subtiler Effekte in Mischkomplexen. Kürzlich wurde die Ringinversion von Chelatringen in Praseodymkomplexen mit der zentralen Einheit PrO_6N_2 studiert [12], dessen idealisierte Struktur in Abb. 7 angegeben ist. Die Ringinversion erfolgt bei -38°C mit einer Frequenz von $\text{ca. } 4 \cdot 10^{+3} \text{ s}^{-1}$ und somit wesentlich rascher als jene von Äthylendiamin in robusten Komplexen wie $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ und $\text{Rh}(\text{en})_3^{3+}$ [13]. Die Ringinversion führt nicht zum Molekül hinaus.

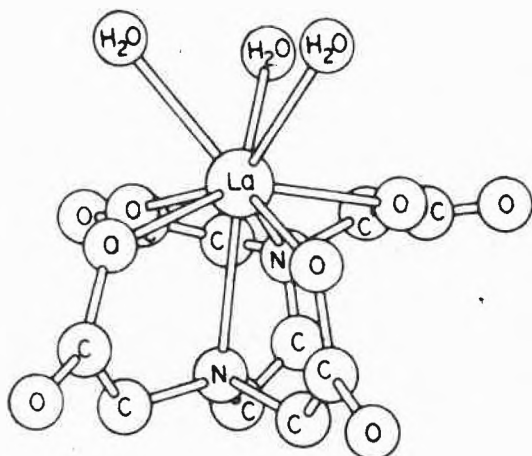


Abb. 8: Räumliche Struktur von $\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$ nach Hoard [14].

Noch interessanter sind Auswirkungen gemischter Ligandhüllen auf den Ablauf von Reaktionen. Abb. 8 gibt die räumliche Struktur von $\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$ [14]. Dieses Bild trifft auch hinreichend zu für die Komplexe $\text{Ln}(\text{TDTA})(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{TDTA}^{4-} = \text{Trimethylen-diamin-tetraacetat}$), welche Geier untersucht hat [15]. Die kinetischen Daten für den Ersatz von Wasser durch 8-Oxychinolin-5-sulfonat zeigen, dass die gemischte Ligandensphäre als ein Verstärker auf die Unterschiede von Glied zu Glied der Lanthanidenreihe wirkt. Über die ganze Reihe hinweg erreicht der Effekt den Faktor 10^{+4} in den Geschwindigkeitskonstanten (Abb. 9). Der eintretende Ligand OXS^{2-} kann somit erkennen, ob er auf La(III), Ce(III) ... Gd(III) ... oder Lu(III) stösst. Molecular Recognition! Wer Shift-Reagenzien einsetzt, sollte solche Phänomene kennen.

Metallporphyrine, Oberflächenreaktionen, anorganische Biochemie

Ligandeneinflüsse auf die Reaktivität eines Metallzentrums umfassen eine Kombination von sterischen,

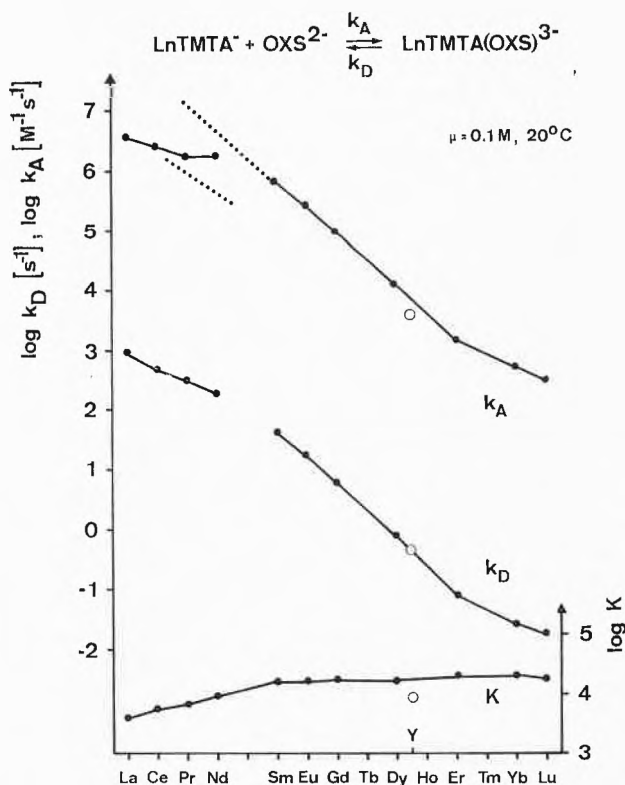


Abb. 9: Substitution von Wasser in Lanthanidenkomplexen $\text{Ln}(\text{TMTA})(\text{H}_2\text{O})_9$ durch 8-Oxychinolin-5-sulfonat (OXS^{2-}) nach G. Geier [15]. Stabilitätskonstanten für Mischkomplexe (unterste Kurve), Geschwindigkeitskonstante der Bildung (oberste Kurve), Geschwindigkeitskonstante für Austritt von OXS^{2-} (mittlere Kurve).

elektronischen und vibratorischen Effekten, die in allen Stadien einer Reaktion hervortreten können, also beispielsweise schon im ersten Stadium der Begegnung. Dieser Schritt ist ein äusserst wichtiger bei Enzym-Substrat-Komplexen. Porphyrine sind klein, gemessen an natürlichen Proteinen, aber schon recht gross, verglichen mit offenkettigen Liganden wie den klassischen Polyaminen en, den, tren, trien. Das gilt besonders für das von uns benutzte Tetra-(N-methylpyridyl)-porphin (Abb. 10). Die Daten über die Kinetik von Metallein-

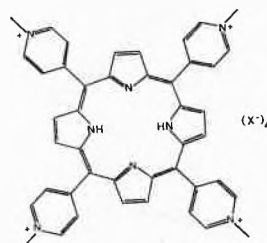


Abb. 10: Tetra-(N-methylpyridyl)-porphin (TMPyP)-kation.

bau [16] und Metallaustausch [17] zeigen klar, dass Solvations- und Assoziationsphänomene drastische Effekte ergeben können. Die Porphyrine interessieren aber ganz besonders von der sterischen Einschränkung her. Die Starrheit des planaren Skelettes darf allerdings nicht überschätzt werden, wie die kinetischen Daten einerseits [16] und die Kristallstruktur von protonierten

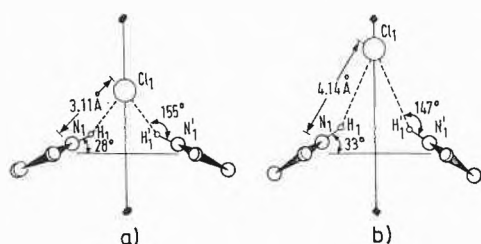
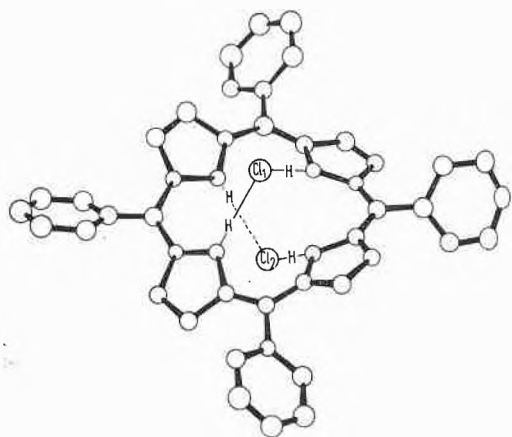


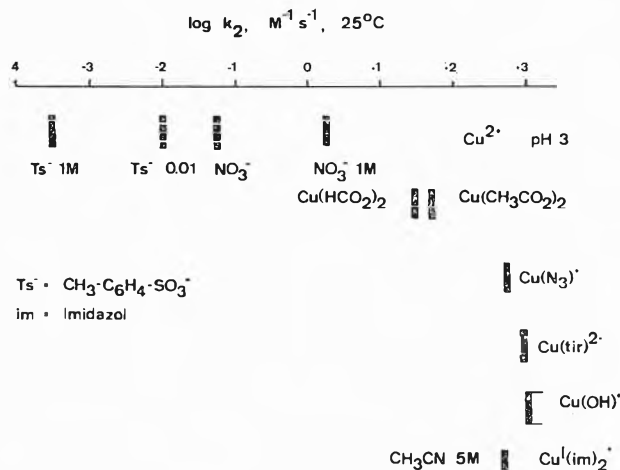
Abb. 11: Flexibilität des Porphyrinskelettes: Deformation in der N₄-Region durch Protonierung zur Disäure H₄P²⁺.

a) Tetraphenylporphyrin

b) Tetrapyrroldiporphyrin

Nach Fleischer [18].

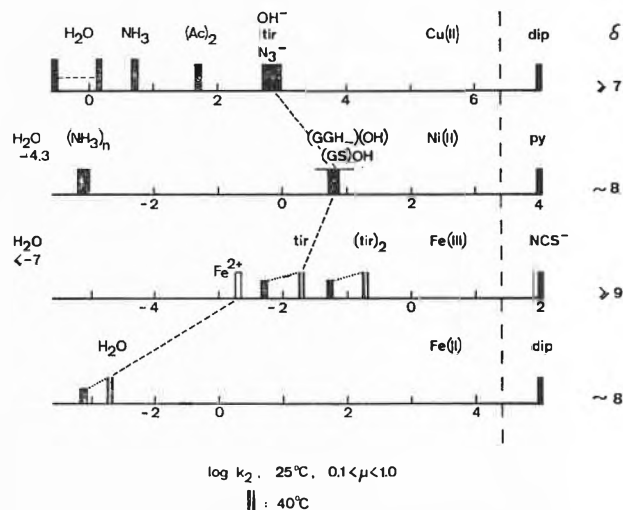
Porphyrinen andererseits zeigen [18]. Die Deformation aus der planaren Konfiguration, wie sie Abb. 11 illustriert, erscheint uns signifikant für die ersten Stadien der Reaktion eines Metallkomplexes mit den sogenannten freien Basen H₂P. Eine vielstufige Folge von Substitutionen am eintretenden Metall führt zum Metallporphyrin MP. Die Variation der Ligandenhülle von Cu(II) und spezifische Ioneneffekte des Lösungsmediums führen zu Unterschieden im Zeitbereich der Bildung von Cu(II)P, welche sich über 6 bis 7 Grössenordnungen erstrecken, wie aus Abb. 12 ersichtlich ist.



Ts⁻ = CH₃-C₆H₄-SO₃⁻

im = Imidazol

Abb. 12: Die Variation der Geschwindigkeit des Einbaus von Cu(II) in TMPyP durch Liganden in der 1. Sphäre und Medium-effekte [16].



log k₂ · 25°C, 0.1 < μ < 1.0

|| : 40°C

Abb. 13: Geschwindigkeitskonstanten k₂ (M⁻¹s⁻¹) des Einbaus von Cu(II), Ni(II), Fe(III) und Fe(II) in TMPyP vs. charakteristische Werte k₂ für M²⁺ + L → ML. Zit. [16].

Wenn so verschiedene Liganden wie N₃⁻, OH⁻ und tir⁴⁻ (deprotoniertes 3,5-Brenzcatechindsulfonat) in engen Grenzen denselben beschleunigenden Effekt ausüben, so ist dies ein Indiz dafür, dass die Grenzgeschwindigkeit eine Eigenschaft des Porphyrins widerspiegelt, eben die begrenzte Flexibilität, welche die planare Anordnung der vier N dynamisch aufhebt. Durch Ligandenkatalyse können auch die Reaktionen mit Ni(II) und Fe(III) gegenüber den Aquoionen um 4 bis 5 Grössenordnungen beschleunigt werden (Abb. 13), doch bleibt ein grosser Abstand zu Reaktionen mit niedrigzähligen Liganden stets gewahrt. Abb. 13 zeigt unter anderem zwei interessante Einzelheiten: Einmal ist verifiziert, dass Fe(III) entgegen früheren Erwartungen rascher reagieren kann als Fe_{aq}²⁺, und zweitens liefern die kinetisch optimalen Ni(II)-Komplexe ein instruktives Beispiel für die spezifischen Möglichkeiten dieses d⁸-Ions. Bei Oligopeptiden wie z. B. Triglycin wird nämlich der Ni(II)-Komplex quadratisch (S = O), wenn die Peptidgruppen deprotoniert werden [19]. Im Glycylglycin-komplex Ni(GGH₋) tritt die quadratische Form nicht in signifikantem Anteil auf, doch kann sie dynamisch durchlaufen werden und repräsentiert die zweifache

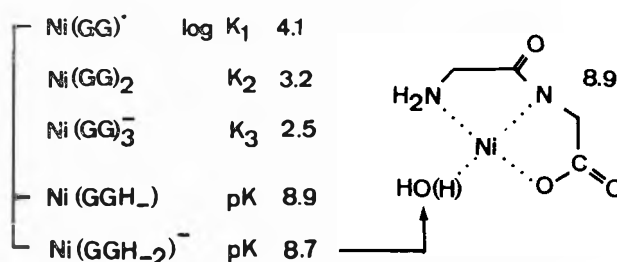
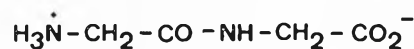


Abb. 14: Der kinetisch wirksamste Komplex Ni(GGH₋)⁻ im System Ni(II)/Glycylglycin (HGG)/TMPyP [16].

Desolvatation des oktaedrischen Komplexes. Kinetisch wirksame Komplexe von Ni(II) und Fe(III) sind in Abb. 14 und 15 angegeben. Die von Margerum [20] zur

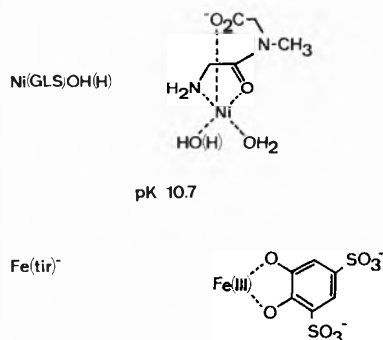


Abb. 15: Für relativ raschen Einbau von Ni(II) und Fe(III) geeignete Komplexe [16].

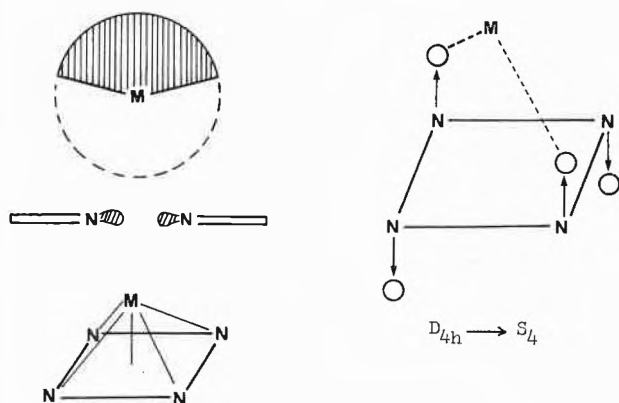


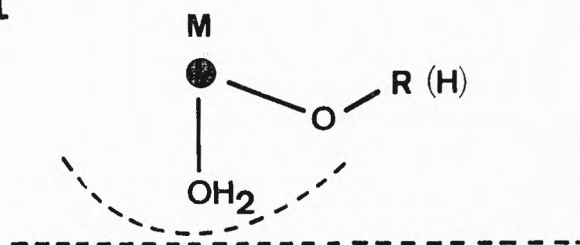
Abb. 16: Die Idee der multiplen koordinativen Entblössung von Metallkomplexen beim Einbau in Porphyrine (links) und deren Vermeidung dank Deformation des Porphyrinskelettes.

Diskussion gestellte Idee der multiplen Desolvatation (= simultaner Austritt von mindestens zwei Ligandgruppen) von Metallkomplexen als allgemeine Bedingung für den Eintritt von Metallionen in Porphyrine ist in Abb. 16 skizziert. Unsere Befunde [16] zeigen, dass die Substitution am Metallkomplex schrittweise erfolgen muss und die ersten entscheidenden Stufen die Deprotonierung einer NH-Gruppe des Porphyrins in Verbindung mit dem Austritt einer Ligandgruppe (in allen untersuchten Fällen H_2O) umfassen (Abb. 17). Auch bei Metallaustauschprozessen [17], wie z.B. $ZnP + Cu(II) \rightarrow CuP + Zn(II)$, wurde bei eindeutiger thermodynamischer Bevorzugung von CuP eine Breite der Ligandeffekte verifiziert, welche sich über den Faktor $\geq 10^5$ in zugeordneten Geschwindigkeitskonstanten erstreckt (Abb. 18). Im Zuge dieser Interpretation haben wir den Studien von Siegel [21] über Mischkomplexe von Cu(II) wertvolle Hinweise entnehmen können. Wir rücken aktuellen Prozessen in natürlichen Gewässern näher, wenn wir die Bildung von Metallporphyrinen an Oberflächen von Silikagel [22] bzw. Dolomit [23] erwähnen, die bei uns untersucht werden. Die homogene Lösungsreaktion von Fe^{3+} , $FeCl^{2+}$, $Fe_p(OH)_q^{3p-q}$ (Abb. 19) liefert selbst nach

Wochen keinen erfassbaren Umsatz, wogegen die Reaktion am Silikagel im Zeitbereich von Tagen abläuft. Schindler hat die Adsorption von Fe_{aq}^{3+} an Silikagel sorgfältig untersucht [24] und ist zum Schluss gekommen, dass Fe(III) ein- und zweizählig an deprotonierten Silanolgruppen koordiniert. Die erwähnte Bildung von $Fe(III)P$ ist ein starkes Argument für diese Interpretation, denn die postulierten Oberflächenkomplexe weisen eine Verwandtschaft mit den instabilen Mononuklearen $FeOH^{2+}$ und $Fe(OH)_2^+$ in homogener Lösung auf, welche relativ rasch mit Porphyrin H_2P zu $Fe(III)P$ reagieren sollten. Ein ganz wesentliches Motiv für unsere kinetischen Porphyrinstudien war es, die bekannten strukturellen, thermodynamischen und kinetisch-mechanistischen Daten der Lösungschemie quasi-synthetisch auf katalytische Effekte hin auszunützen.

Mit den Metallporphyrinen sind wir mitten im Bereich der anorganischen Biochemie [25]. Wo immer ein Metall in biologisch relevanter Situation entdeckt wird, meistens zeigt sich eine Beziehung zu bekannten mononuklearen, beschränkt polynuklearen oder festen Komplexen. Rubredoxine [25, 26] und Ferredoxine [25, 27] sind gute Beispiele für Eisen im Bereich der Oxidationszahlen II bis III in einer angenähert tetraedrischen Umgebung von vier Ligandatomen Schwefel

I



II

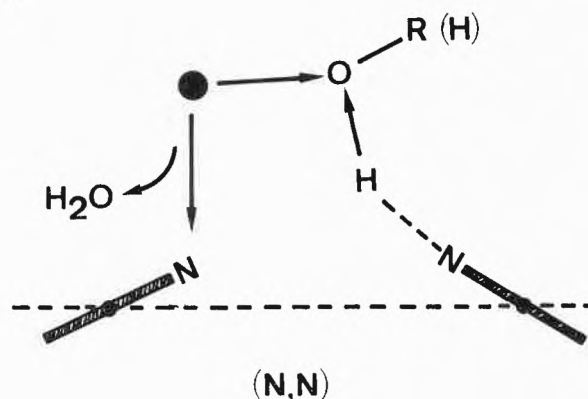


Abb. 17: Interpretation ligandkatalytischer Effekte als konzentrierter Prozess (Substitution/Protonenübertragung) am Metallkomplex [16].

(Abb. 20). Es ist vorherzusagen, dass relativ geringe Schwankungen in Fe-S-Abständen die Barrieren zu Elektronübertragungsprozessen niedrig halten können.

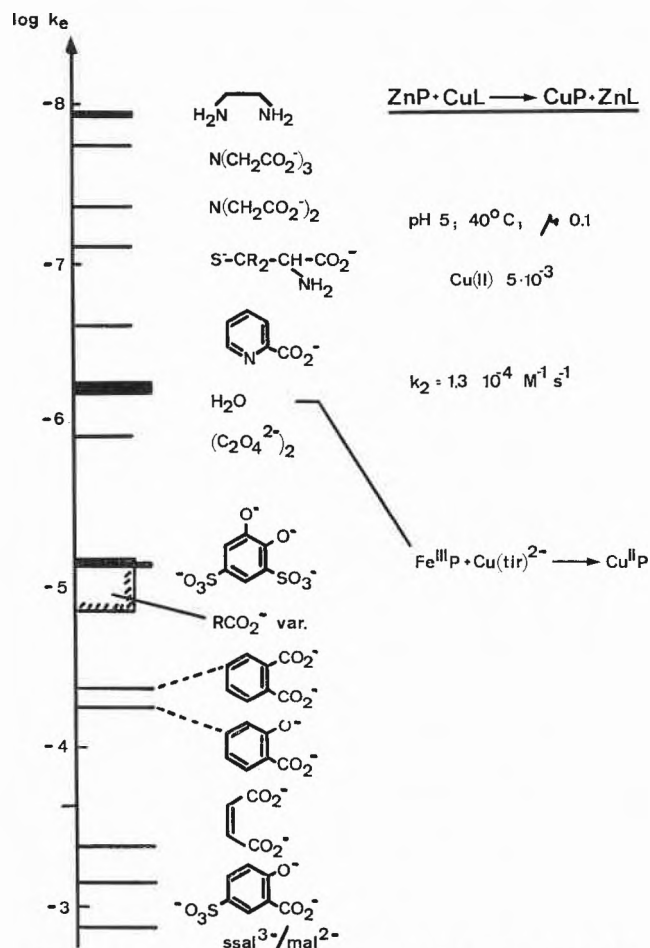


Abb. 18: Thermodynamisch erlaubter Metallaustausch $\text{ZnP} + \text{Cu(II)} \rightarrow \text{CuP} + \text{Zn(II)}$: Effekte der Ligandhülle von Cu(II) [17]. $k_e = [\text{H}_2\text{P}]^{-1} \cdot d[\text{CuP}]/dt$ unter annähernd vergleichbaren Verhältnissen.

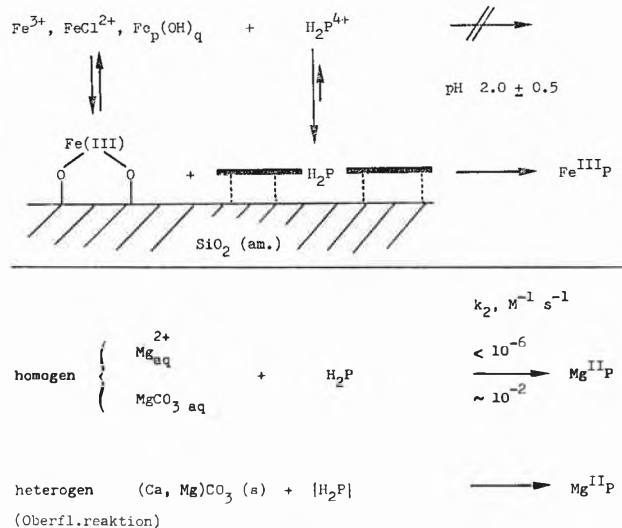


Abb. 19: Bildung von $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMPyP})$ und $\text{Mg}^{\text{II}}(\text{TMPyP})$ an Oberflächen von Silikagel bzw. Dolomit [22, 23].

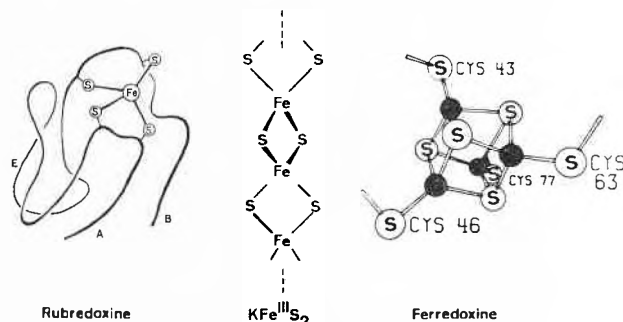


Abb. 20: Lokale Umgebungen FeS_4 in Rubredoxin [26], HiPIP [27] und KFeS_2 [28].

Damit ist auch die Funktion als Redoxkatalysatoren angedeutet. Ich möchte mich hier aber beschränken auf die strukturelle Beziehung zu einem alten Präparat KFeS_2 , welches aus Eisen, Kaliumcarbonat und Schwefel im bis zur Rotglut aufgeheizten Porzellantiegel gewonnen wird [29]. Lokale Einheiten vom Typ $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4$ sind mittlerweile von Holm und Mitarbeitern präparativ in handlicher Form gewonnen worden als polynukleare Komplexe mit kleineren Mercaptidliganden [30]. Man könnte zahlreiche Festkörperausschnitte von Sulfiden und Oxiden nehmen und chemisch abschirmen als begrenzte Polynukleare. Das Problem der latenten Vielfalt tritt hier ganz offenkundig zutage. Wenn die Vielfalt sich bedrohlich auf-türmt, regt sich der Wunsch nach Kontraktion. Letzte Rückzugsstation sind die atomaren Systeme, die Einheiten an der Schwelle zur Chemie.

Atomare Systeme, Quantenchemie, schwache chemische Bindungseffekte

Vom Typus der Valenzelektronenkonfigurationen her sind die Metalle in fünf Gruppen einzuteilen (Abb. 21). Phänomenologische Charakteristika lassen sich angeben, welche eine Reihe von grundlegenden Tatsachen straffen [32]. Die Expansion der letzten Jahre hat viele solcher Charakteristika relativiert und gesprengt. Es ist interessant, dass alle Bücher, Lehrbücher und viele Vorlesungen auch heute noch ein Aufbauprinzip lehren, das den freien ungeladenen Atomen nachkomponiert ist. Jørgensen hat aber seit einiger Zeit klargestellt, dass die Beziehung zwischen metallischen Zentren in Komplexen und freien Metallionen enger und natürlicher ist [31]. Dies ist im Einklang mit spektroskopischen

Valenzkonfigurationen A [2; 10; 18...] $^{z+}$

Ü nd q ; nf q

B [(n-1)d 10] $^{z+}$ resp. [](ns) 2

Chemisch relevantes Aufbauschema (CKJ):

vergl. freie M^{2+} , M^{3+} ...

$1s \ll 2s < 2p \ll 3s < 3p < 3d < 4s < 4p \ll 4d < 5s < 5p \ll 4f < 5d < 6s < 6p \ll 5f < 6d$

Abb. 21: Chemisch relevante Valenzkonfigurationen von Metallzentren und Aufbauschema [31].

schen Daten und quantenchemischen ab-initio-Berechnungen. Die ab-initio-Methoden setzen Moleküle aus Atomkernen und Elektronen zusammen, und es

zeigt sich dann, wie weit die Atome in Molekülen erhalten bleiben [31], ein Problem, zu dem die Photoelektronenspektroskopie, welche in der Schweiz in Jørgensen einen hervorragenden Betreuer hat, entscheidende experimentelle Daten liefert [33]. Die Abb. 22 gibt (Ausnahmen CrO_4^{2-} und MnO_4^-) alle Metallkomplexe wieder, welche nach ab-initio-Methoden

Quantenchemie: ab initio Methoden (≤ 1975)

Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$\text{Cr}(\text{O}_2)_4^{3-}$	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	- CH_3	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	$\text{Co}(\text{acacen})$	$\text{Ni}(\text{N}_2)_4$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$	- CN	$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)$	" O_2	$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$	- Cl	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	" O_2CN	$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}$
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$			" $\text{O}_2(\text{im})$	NiF_6^{4-}
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$				$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
$\text{Cu}(\text{II}) : \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}, n = 2, 4, 6$ $\text{CuCl}_4^{2-}; \text{CuCl}_5^{3-}$				
$\text{Ti}(\text{VII}) : \text{TiH}_9^{2-}$ $\text{Ag}(\text{I}) : \text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$				

 Durch Kokondensation von $\text{M}(\text{g})$ mit $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_5\text{H}_6/\text{N}_2$ bei -196°C erhalten.

Abb. 22. Elektronenstruktur grosser Molekeln: Mittels ab-initio-Methoden behandelte Metallkomplexe [34].

behandelt worden sind. Es ist ein schöner Kontrapunkt zur phänomenologischen Breite der Koordinationschemie! Aber diese präparative Chemie auf dem Computer (hier das Pendant zum Kolben) ist von entscheidender Bedeutung als Test auf die Zuständigkeit der quantenmechanischen Molekülphysik. Letztere ist Stütze und weder Ursprung noch Ziel der Chemie! Die Abb. 22 dient uns zugleich als Hinweis auf die metallorganische Chemie, weil alle Ligandprototypen darin vertreten sind. Die umrandeten Komplexe sind präparativ u. a. aus Metallatomen und freien Liganden nach den Methoden der Matrixisolation bei tiefen Temperaturen dargestellt worden [35]. Eine der schönsten und instruktivsten Neuschöpfungen ist Fischers Carbin-komplex in Abb. 23 [36]. Er vereinigt ein $\text{Cr}(\text{IV})$ mit

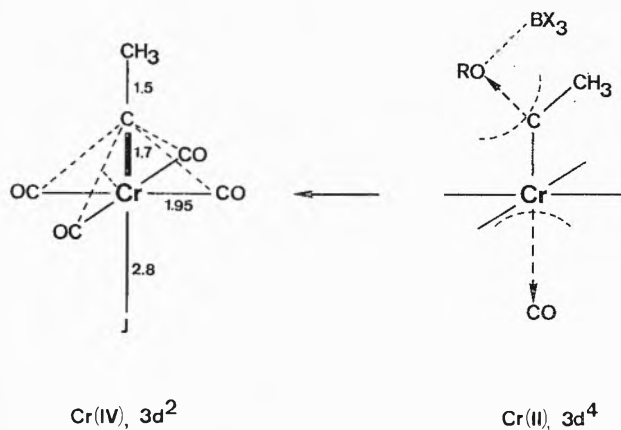


Abb. 23: Der Carbin-komplex $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CCH}_3)\text{J}$ von Fischer [36].

einem einseitig vollständig deprotonierten Äthan und vier CO, während Iodid in loser Wechselwirkung die Koordinationshülle ergänzt. Die Synthese schliesst einen Alkoxidenzug ein (der zur Oxidation via Hydrid-elimination in Parallele gesetzt werden kann), und die CO-Elimination ist ein wichtiges Indiz für die Kohärenz der Einheit $\text{CH}_3\text{CCr}(\text{CO})_4^+$. Das wäre ein sehr schönes Beispiel für eine ab-initio-Berechnung in Verbindung mit Fragmentstudien auf dem Computer! Diese würden nämlich zeigen, ob eine Beziehung zu CrC^+ oder CrC^{2+} nachweisbar ist.

Das letzte spezielle Beispiel in unserem Exkurs führt uns über die Grenze der ab-initio-Methoden in statischen Systemen hinaus. Ganz schwache Effekte der chemischen Bindung werden in magnetischen Kopplungsphänomenen angedeutet. Als Beispiel dient uns ein trinuklearer Komplex (Abb. 24) aus einer Klasse von Verbindungen, welche in unserem Kreis dargestellt worden sind. Als endständige Einheiten können

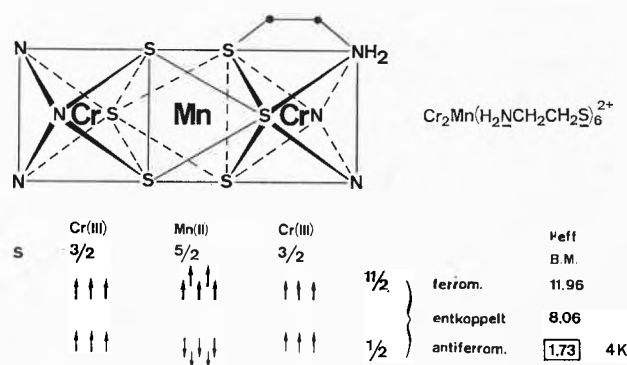


Abb. 24: Ein trinuklearer heterometallischer Komplex mit antiferromagnetischer Kopplung zwischen lokalen paramagnetischen Zentren mit «high spin»-Konfiguration [37].

$\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ns})_3$ [37], $\text{Co}^{\text{III}}(\text{ns})_3$ [38], $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{ns})_3$ [39] dienen, während $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ die lokalen Einheiten MS_6 ermöglichen. Die weitgehend entropiebedingte Stabilität (bezüglich der Mononuklearen), der aus Wasser $[\text{Co}(\text{III})]$, $[\text{Rh}(\text{III})]$ oder Acetonitril $[\text{Cr}(\text{III})]$ erhältlichen Trinuklearen, beruht nicht auf dem Energiegewinn durch die antiferromagnetische Kopplung, welche für $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ in den Vertretern des Typs $\text{Cr}(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{Cr}(\text{III})$ verifiziert worden ist [37]. Im gezeigten Fall (Abb. 24) genügt die Raumtemperatur noch nicht für die Situation der Entkopplung. Die Intervallbreite von $S_{\text{min}} = 1/2$ bis $S_{\text{max}} = 11/2$ beträgt ca. 800 cm^{-1} . Wir befinden uns hier in einem für die Festkörperphysik charakteristischen Problembereich. Für die Chemie ist die nachgewiesene Wechselwirkung in erster Linie ein wichtiges Strukturindiz.

Der skeptische Chemiker: Eine Forderung

Man sollte die nunmehr zur Genüge angetönte Vielschichtigkeit und Vielfältigkeit der Koordinationschemie noch viel radikaler profilieren und in Gedanken

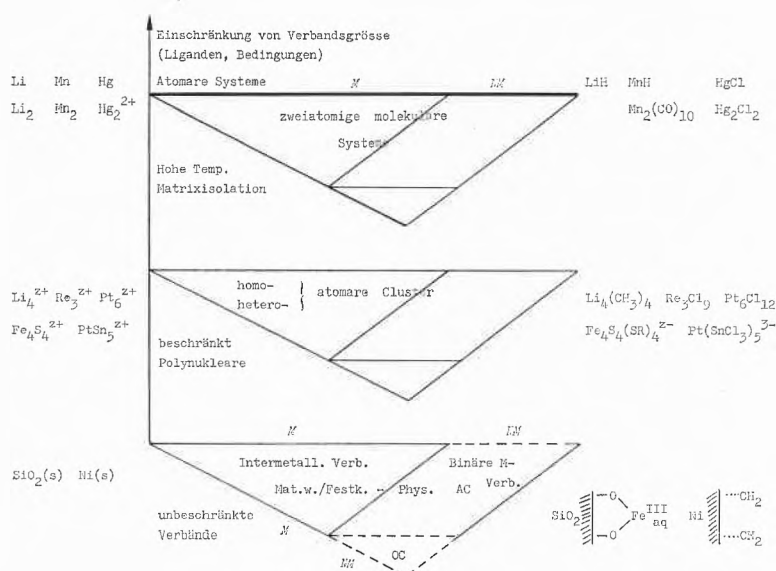


Abb. 25: Die Mannigfaltigkeit von Koordinationsverbindungen unter dem Gesichtspunkt der Dimensionen von Quasizentren (Cluster, Polynukleare) und der Verbandsgrösse.

zur Grenze vorstossen. Mit Abb. 25 soll nur ein vordergründiger Aspekt herausgegriffen werden, d. h. der unendliche Raum potentiell erfassbarer Gebilde – und hier möchte ich die Matrixisolation zur Erfassung ausdrücklich einschliessen! – soll lose angedeutet werden. Im untersten Teil sind die intermetallischen Verbindungen (Matrixfläche MM) markiert, eine Domäne der Materialwissenschaften und der Festkörperphysik. Am oberen Ende endet die chemisch relevante Zone mit den zweiatomigen Gebilden, homoatomaren und heteroatomaren, wobei die Ladung offenbleiben soll. Nur eine Minderheit dieser zweiatomigen Molekeln ist instabil ($T \rightarrow OK$) bezüglich den atomaren Komponenten. Beim Übergang zwischen den Endflächen in Abb. 25 würde nun die ganze Vielfalt der intermetallischen Verbindungen einerseits und der Feststoffe (MN) andererseits sukzessive über Ausdehnung der Quasi-Zentren (Cluster)-Bereiche aufgebaut. Die asymptotische Grenze ist der Festkörper mit chemisorbierten Liganden.

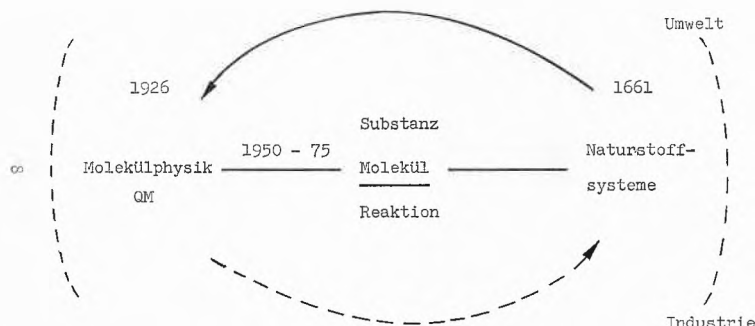


Abb. 26: Situation der «molekularen Mitte» und Richtungen historischer Entwicklungen.

Anorganiker sein heisst zumindest, diese versteckte Unendlichkeit aushalten! Das Bild ist aber vor allem als Anregung von aktuellem und richtungweisendem Wert.

Der individuelle Chemiker – und es gibt kein Ausweichen – muss trivialerweise eine Selektion in diesem Raume herstellen. Es scheint mir andererseits heute unmöglich, das differentielle Volumenelement in diesem Raum isoliert zu betrachten. Ein Blick auf die Situation in historischem Rahmen (Abb. 26) führt zu meiner Antwort auf die Frage nach dem grössten Problem der anorganischen Chemie. 1661 ist ein gutes Jahr im Zusammenhang mit unseren Betrachtungen, weil es die Herausgabe des Buches "The sceptical chemist" von Boyle betrifft. Die Alchemisten verharrten in der beharrlichen Ruhe der nie vor dem Nichtvollziehbaren Aufgebenden, und sie schlossen sich ein und ab, und in der Abgeschlossenheit vergassen sie wahrscheinlich, was sie eigentlich gesucht hatten. Das Prinzip des chemischen Elementes leitete jene ungebrochene dynamische Phase ein, welche über Substanz, Molekül bis zur Grenze der Chemie, nämlich zum Atomkern und zur Quantenmechanik der Elektronenhüllen führte. Die grundlegenden Gesetze sind freigelegt, eine Erkenntnisjagd ist zu Ende! *Es ist frappant: Eine historische Periode weist Anfang und Ende von einer verblüffenden Antisymmetrie auf. Der Anfang: Die Unendlichkeit des Unerkannten und Unmöglichen; das Ende: Die Unendlichkeit des Vollziehbaren und der Bestätigung von physikalischen Gesetzen.* Ein Verharren in dieser Phase wäre die wirkliche Gefahr, welche sich vor uns aufbauen könnte. Durch das Fenster der koordinationschemischen Vielfalt zeichnet sich unvermeidlich ab, dass neue, ausrichtende, einschränkende Prinzipien erforderlich sind, welche die Funktion der Boyleschen Elemente übernehmen. Das grösste Problem der anorganischen Chemie ist somit das Problem der Chemie im Bereich des Grundlagenzentrums, d. h. jenes Keimes, der sich beim Wachsen in anorganische, organische und physikalische Chemie aufgespalten hat: Die Suche nach neuen «Elementen». Solche vorzustellen wäre die ultima ratio der Synthese nach der Analyse. Ich möchte mir aber jetzt eine radikale Bescheidung auferlegen. Nur zwei Bemerkungen: Zunächst ist es klar, dass gerade in unserer Gegend ein uneingeschränktes Ja zur Naturstoffchemie im wirklichen und uneingeschränkten Sinne selbstverständlich sein muss. Und zweitens: In der geschilderten Situation werden Substanz, Molekül und Reaktionen zu einer Mitte, welche Beziehungen nach links und rechts (Abb. 26) herstellt. Sie werden aber erst richtig zur Mitte, wenn auch ein Drittes, die Sinngebung der Chemie, zur Sprache kommt. Nun steht ja Chemie nicht zur Debatte, sondern der Chemiker in seiner Haltung in der heutigen Situation! Ich möchte jetzt das Bild (Abb. 26) nicht ausschöpfen. Lieber möchte ich zum Schluss drei Molekülsysteme vorführen, welche in meinem eigenen Arbeitskreis die Mitte repräsentieren sollen.

Epilog: Normalwissenschaftliches Lagerfeuer

Das erste Beispiel betrifft Reduktionen mit aktiviertem Cu(I) [40]. Wenn Cu(I) in Kontakt mit einem macrocyclischen Liganden wie 1,7-CT von Curtis [41] gerät, so wird es drastisch reduzierender, was sich in der spontanen Disproportionierung äussert (Abb. 27). Wenn die Reaktion mit einem Substrat hinreichend rasch verläuft, geht Cu(I) quantitativ in den stabilen Cu(II)-Komplex über. Substrate mit solchen Eigenschaften sind z. B. aromatische Nitroverbindungen und Chinone. Interessanterweise bildet sich via Cu(I) nicht derselbe Cu(II)-Komplex wie mit Cu(II) selbst. Im letzteren Falle wird in rascher Reaktion ein blauer Komplex gebildet, der erst nach einer vorübergehenden Deprotonierung einer Iminogruppe in einen roten übergeht [42]. Der rote Komplex bildet sich jedoch

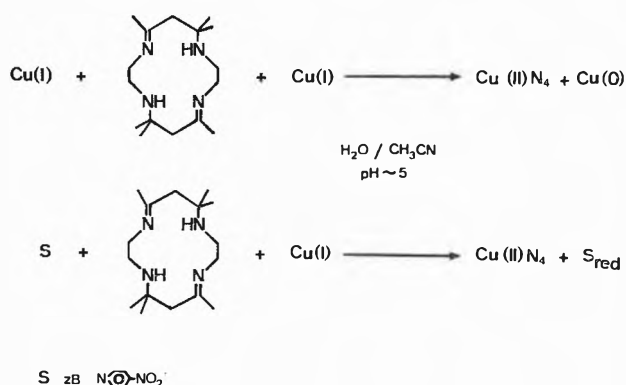


Abb. 27: Prinzip der Reduktion mit aktiviertem Cu(I) [40].

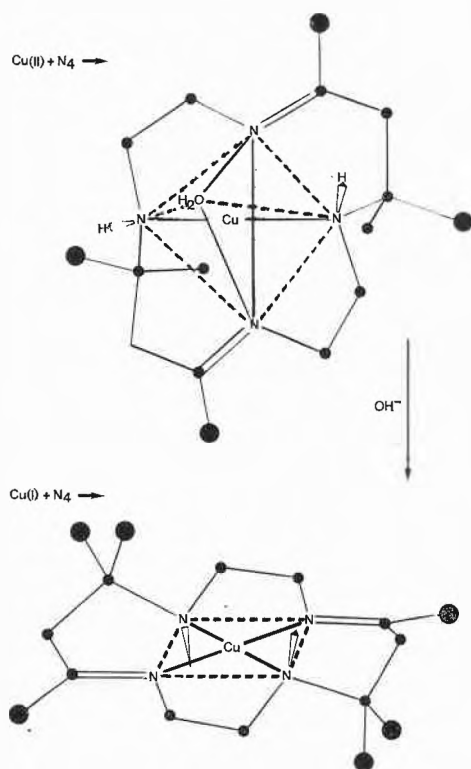


Abb. 28: Direkter und indirekter Weg von Cu(I) resp. Cu(II) zum roten Komplex Cu(1,7-CT) [40].

von Cu(I) aus unmittelbar im Zuge des Elektronüberganges zum Substrat (Abb. 28). Das geschilderte System beinhaltet somit Probleme der Elektronübertragungsmechanismen, der induzierten Reaktivität von koordinierten Liganden (Isomerisierung des macrocyclischen Liganden) und der Selektivität von Reduktionen organischer Substrate.

Das zweite Beispiel betrifft einen von Kasahara [43] erstmals dargestellten Pd(II)-Komplex mit zweizählig koordiniertem Phenylpyridin, auf den uns Herr Jørgensen aufmerksam machte (Abb. 29). Der Diaquo-komplex muss längere Abstände Pd-O aufweisen als das planare Tetraquoion, weil der pK -Wert ca. 6 des ersteren rund 5 Einheiten höher ist als für $\text{Pd}^{2+}_{\text{aq}}$ [44]. In organischen Lösungsmitteln kann z. B. ein Diolefin wie Cyclooctadien(1,5) koordinieren, was Chatt, Val-larino und Venanzi [45] schon vor zwanzig Jahren für Chlorokomplexe von Pd(II) gezeigt haben. Herr Roulet beschrieb kürzlich Reaktionen von Norbornadien in $\text{PdCl}_2(\text{nbd})$ [46]. Wir interessieren uns u. a. für die

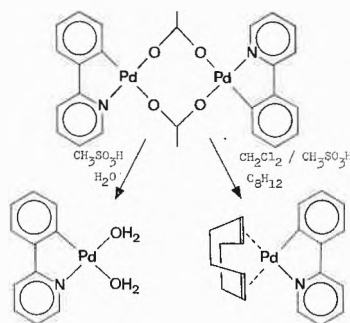


Abb. 29: Komplexe mit der Einheit $\text{Pd}^{II}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N})^+$ [43, 47].

besonderen Wirkungen des zweizähligen N,C-Liganden im Zusammenhang mit koordinierten Olefinen. Damit halten wir Kontakt mit einem engen Gebiet, welches anderweitig seit langem intensiv bearbeitet wird [47, 48].

Zuletzt noch eine Berührung zum Rubredoxin-/Ferrodoxin-Problemkreis. Unsere verallgemeinerte Frage zielt auf die Koexistenz von Mercaptid und Sulfid mit anderen Liganden in mono- und polynuklearen Eisen(III)-Komplexen. Im Komplex mit dem vierzähligen N_2O_2 -Liganden "salen" (Abb. 30) lässt sich ein fünfter O-Ligand wie CH_3OH bzw. Cl^- nur durch Diäthylthiocarbamat (dtc^-) ersetzen, während mit Alkylmercaptanen Reduktion zum Fe(II) eintritt und zweizähliges Äthylendithiol noch partielle Umwandlung in reine Thiolatkomplexe bewirkt. Der Komplex $\text{Fe}^{III}(\text{salen})(\text{dtc})$ sollte unserer Erwartung nach mononuklear sein, weil nur eine kaum messbare magnetische Kopplung gegen 78 K gemessen wird [49]. Diese Arbeiten sehen wir in einem losen grösseren Zusammenhang mit Studien über Hydroxo-/oxokomplexe [50], deren Umwandlung in Thiokomplexe von Fe(II, III) ein attraktives Problem ist, das sogar etwas geochemischen Umweltbezug hat. Magnetische Kopplung, Ligandsubstitution, Elektronübertragungsmechanismen

können recht umweltfreundliche Ereignisse sein. Ich meine, dass Moleküle gesund sind, welche zu Gedanken über die beiden Unendlichkeiten (Abb. 26), die Sinngebung in der Chemie, und über alte und neue Elemente einladen.

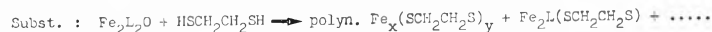
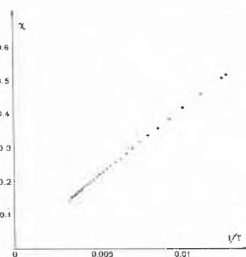
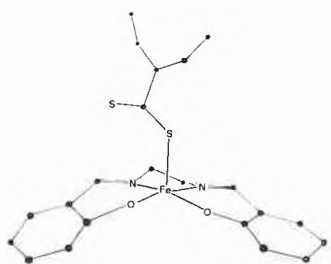
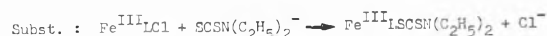
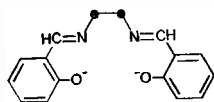


Abb. 30: Umsetzungen von $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salen})^+$ mit S-Liganden; magnetische Suszeptibilität von $\text{Fe}(\text{salen})(\text{dtc})$ und Strukturhypothese [49]. $\text{dtc}^- = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2^-$.

Literaturverzeichnis

- 1 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{TaCl}_{2.5}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^+$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$: siehe z.B. Cotton und Wilkinson: Anorganische Chemie, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1974;
- 2 $\text{Ni}_3(\text{SPPS})_2^{2+}$: W. Marty und G. Schwarzenbach: unveröffentlichte Arbeiten;
- 3 W. Marty: Diss. Nr. 4572, ETHZ 1970.
- 4 J.E. Huheey: Inorganic Chemistry, Harper & Row, New York 1972, S. 1.
- 5 M.D. Sturge: Solid State Physics 20 (1967) 91.
- 6 R. Poupko und Z. Luz: J. Chem. Phys. 57 (1972) 3311.
- 7 E. Dubler, J.P. Matthieu und H. R. Oswald: Thermal Analysis, Ed. I. Buzas, Proc. 4 Int. Conf. Therm. Anal., Vol. 1, 377, Budapest 1974, Akad. Kiado, Budapest 1975.
- 8 R. Wilkins: The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes, Kap. 4, Allyn & Bacon, Boston 1974.
- 9 B.J. Hathaway: Struct. Bonding 14 (1973) 49;
- 10 D.W. Smith: ibid. 12 (1972) 49.
- 11 W. Schneider und P. Baccini: Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1955.
- 12 W. Schneider und H. Tschudin: unveröffentlichte Arbeiten;
- 13 H. Tschudin: Diss. Nr. 3920, ETHZ 1966.
- 14 C.K. Jørgensen, E.C. Baker, G.W. Halstead, K.N. Raymond und S.P. Sinha: Struct. Bonding 25 (1976) 1-149 und dort zitierte Literatur.
- 15 G. Geier: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69 (1965) 617.
- 16 D.F. Evans und G.C. de Villardi: Chem. Comm. (1976) 7.
- 17 J.R. Gollgoly, C.J. Hawkins und J.K. Beattie: Inorg. Chem. 10 (1971) 317.
- 18 M.D. Lind, B. Lee und J.L. Hoard: J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 1612.
- 19 G. Geier, M. Furrer und R. Gehrig: Proc. 16 ICCS, contrib. 3.28, Dublin 1974.
- 20 W. Schneider: Struct. Bonding 23 (1975) 123.
- 21 A. Schoder: Diss. Nr. 5491, ETHZ 1975;
- 22 W. Schneider: in "The Nature of Seawater", Dahlem Workshop Report, p. 375, Dahlem Konferenzen, Berlin 1975.
- 23 E.B. Fleischer: Accounts Chem. Res. 3 (1970) 105.
- 24 A. Kaneda und A.E. Martell: J. Coord. Chem. 4 (1975) 137.
- 25 D.K. Cabiness und D.W. Margerum: J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 2151.
- 26 H. Sigel: Metal Ions in Biol. Systems 2 (1973) 63.
- 27 W. Schneider und U. Berner: unveröffentlichte Arbeiten.
- 28 W. Schneider und F. Funk: unveröffentlichte Arbeiten.
- 29 P.W. Schindler: J. Colloid Interface Sci. 45 (1975).
- 30 G.L. Eichhorn: Ed. Inorg. Biochemistry 1, 2, Elsevier, Amsterdam 1973.
- 31 K.D. Watenpaugh, L.C. Sieker, J.R. Herriott und L.H. Jensen: Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 36 (1971) 359.
- 32 C.W. Carter, S.T. Freer, Ng.H. Xuong, R.A. Alden und J. Kraut: ibid. 36 (1971) 381.
- 33 J.W. Boon und C.H. MacGillavry: Rec. Trav. chim. 61 (1942) 910
- 34 Inorg. Synth. 6, 171.
- 35 G.R. Dukes und R.H. Holm: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 528.
- 36 C.K. Jørgensen: Accounts Chem. Res. 4 (1971) 307.
- 37 W. Schneider: Einführung in die Koordinationschemie, Springer-Verlag, Berlin 1968.
- 38 C.K. Jørgensen: Struct. Bonding 13 (1973) 199; 22 (1975) 49; 24 (1975) 1.
- 39 B.J. Duke: in Theoretical Chemistry 2, Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London 1975.
- 40 P.L. Timms: Adv. Inorg. Radiochem. 14 (1972) 121; Angew. Chem. 87 (1975) 295.
- 41 E.O. Fischer und U. Schubert: J. Organomet. Chem. 100 (1975) 59.
- 42 W. Schneider und J. Zobrist: Chimia 25 (1971) 242.
- 43 R. Pfeiffer: Diss. Nr. 5350, ETHZ 1974.
- 44 R. Junet und W. Schneider: unveröffentlichte Arbeiten.
- 45 P. Hübner und W. Schneider: unveröffentlichte Arbeiten.
- 46 N.F. Curtis, Y.M. Curtis und H.K. Powell: J. Chem. Soc. (A) (1966) 1015.
- 47 Th. A. Kaden: Helv. Chim. Acta 54 (1971) 2307.
- 48 A. Kasahara: Bull. Chem. Soc. Jap. 41 (1968) 1272.

- 44 C.K. Jørgensen, M. Schurter und W. Schneider: unveröffentlichte Arbeiten.
 45 J. Chatt, L. M. Vallarino und L. M. Venzani: J. Chem. Soc. (1957) 2496, 3413.
 46 R. Roulet, R. Vonillamoz, U. Belluco und M. Graziani: Chimia 29 (1975) 348.

- 47 F. R. Hartley: Chem. Rev. 69 (1969) 799.
 48 P. M. Henry: Adv. Organomet. Chem. 13 (1975) 363.
 49 R. Gubler und W. Schneider: unveröffentlichte Arbeiten.
 50 Ch. Anner, D. Hametner, W. Künzi, B. Schwyn und W. Schneider: Proc. XV ICCS, Hamburg 1976.

Vortragsreferate

Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie *

Referate der Vorträge der ersten Fachtagung vom 26. März 1976 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

H. R. Oswald, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie – Vorgeschichte, Gründung und Zielsetzung

Thermoanalytiker aus der Schweiz haben vom Gründungsjahr 1965 an intensiv bei der «International Confederation for Thermal Analysis» (ICTA) mitgearbeitet, da sie die Notwendigkeit der Pflege internationaler und auch interdisziplinärer Kontakte auf diesem Gebiet erkannt hatten. In der Folge wurde uns 1971 die Durchführung des 3. Internationalen Thermoanalyse-Kongresses in Davos anvertraut, obgleich die statutarische Voraussetzung des Bestehens einer nationalen Thermoanalyse-Gruppe nicht erfüllt war. Erst nachher wurde im Kreis der damaligen Organisatoren die Gründung einer eigenen Vereinigung diskutiert, aber vorerst noch hinausgeschoben.

In den darauffolgenden Jahren machte die ICTA ihre Rolle als internationaler Dachverband insofern noch deutlicher, als sie durch eine Revision der Statuten die Zusammenarbeit mit regionalen und nationalen Thermoanalysegruppen förderte und gleichzeitig den Status einer affilierten Organisation bei der «International Union of Pure and Applied Chemistry» (IUPAC) erlangte. So wurde 1974 u. a. in der B. R. D. die «Gesellschaft für Thermische Analyse» (GEFTA) gegründet, welche einseitig die Vertretung der Thermoanalytiker anderer deutschsprachiger Länder, so auch der Schweiz, anstrebte.

Daraufhin wurde in der Schweiz eine Meinungs-Umfrage organisiert, deren Resultate von einer spontan gebildeten Gruppe von Thermoanalytikern, der auch Kollegen aus der welschen Schweiz angehörten, ausgewertet wurden. Dabei ergab sich folgendes Bild: Es besteht ein allgemeiner Wunsch nach Information und besseren Kontakten. 70% der rund 50 Antwortenden würden einer Schweizer Gruppe sicher, weitere 20% wahrscheinlich beitreten. Die Beitrittswilligkeit zur GEFTA ist gering. Kollegen aus der welschen Schweiz sind ganz besonders an einer Zusammenarbeit auf nationaler Ebene interessiert.

Durch die Umfrage wurde es ferner möglich, eine inzwischen in gegen 100 Exemplaren versandte Zusammenstellung «Thermoanalyse in der Schweiz – erste Liste der Namen, Einsatzgebiete, Labors und Geräte» aufzustellen, der erweiterte Neuauflagen folgen sollen.

Nach Vornahme der notwendigen Vorarbeiten und eingehender Diskussion, bei der insbesondere festgehalten wurde, dass die Thermoanalytik gegenwärtig in der Schweiz durch keine andere naturwissenschaftliche Vereinigung offiziell vertreten ist, konnten im Dezember 1975 die Statuten und ein Gründungsprotokoll der «Schweizerischen Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie» durch die Herren Prof. Bayer (Zürich), Dr. Delay

(Lausanne), Dr. Dubler (Zürich), Prof. Lerch (Lausanne), Dr. Marti (Basel), Dr. Müller-Vonmoos (Zürich), Prof. Richarz (Zürich), Dr. Wiedemann (Greifensee) und Prof. Oswald (Zürich) unterzeichnet werden.

Die Zielsetzung der Vereinigung ist statutarisch wie folgt festgehalten:

«Die Gesellschaft bezweckt die Förderung der wissenschaftlichen und technologischen Erkenntnisse in den Gebieten der Thermoanalytik, der Kalorimetrie und der chemischen Thermodynamik. Sie will in diesen Gebieten Bindeglied sein für alle involvierten Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, der Physik und der physikalischen Chemie sowie deren Träger an den Hochschulen und in der Industrie.

Die Gesellschaft erfüllt ihren Zweck in erster Linie mittels Tagungen, Vorträgen und Besichtigungen, ferner durch die Pflege von Kontakten zu anderen nationalen und internationalen Organisationen mit verwandtem Zweck. Sie kann solchen Organisationen als Mitglied beitreten.»

Der erste Vorstand wurde aus dem Kreis der Gründungsmitglieder wie folgt gebildet:

- Präsident: Prof. H. R. Oswald, Universität Zürich
- Vizepräsident: Dr. E. Marti, Fa. Ciba-Geigy AG, Basel
- Quästor: Prof. W. Richarz, ETH-Zürich
- Beisitzer: Prof. G. Bayer, ETH-Zürich
 Prof. P. Lerch, EPF-Lausanne
 Dr. M. Müller-Vonmoos, ETH-Zürich
 Dr. H. G. Wiedemann, Fa. Mettler Instrumente AG, Greifensee

Es versteht sich von selbst, dass die Gesellschaft gerade in der jetzigen Aufbauphase stark auf tatkräftige Unterstützung angewiesen ist, denn nur die Entwicklung während der nächsten Jahre kann beweisen, dass sie einem wirklichen Bedürfnis entspricht und in der Lage ist, ihren Zweck zu erfüllen.

Die rund 60 Anwesenden hatten anschliessend Gelegenheit, sich in einer Diskussion zu der geschilderten Entwicklung zu äussern. Es zeigte sich dabei, dass die gegründete Vereinigung und deren Zukunftspläne mehrheitlich positiv aufgenommen wurden.

Dem anschliessenden Vortragsprogramm lag die Absicht zugrunde, den Teilnehmern charakteristische Anwendungen thermoanalytischer Methoden in verschiedenen naturwissenschaftlichen Disziplinen vorzustellen.

E. Marti, Zentrale Forschungsdienste der CIBA-GEIGY AG, Basel

Thermoanalytik, Kalorimetrie und chemische Thermodynamik – Versuch einer Standortbestimmung

In den durch die Statuten unserer Gesellschaft vorgegebenen Gebieten, nämlich der Thermoanalytik, der Kalorimetrie und der chemischen Thermodynamik wird versucht, eine Standortbestimmung vorzunehmen. Bedingt durch die Vielfalt der theoretischen, methodischen, instrumentellen und applikatorischen Aspekte in jedem dieser Gebiete kann allerdings kein Anspruch auf einen umfassenden Überblick erhoben werden. Somit mussten Schwerpunkte gesetzt werden, wobei die Betrachtungen sich auf Fragen der Abgrenzung, der Definition und der Verknüpfung der diskutierten Gebiete beziehen.

* Sekretariat: Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

Die Abgrenzung eines Gebietes kann mehr oder weniger willkürlichen historischen Entwicklungen angepasst oder durch methodische und instrumentelle Gesichtspunkte festgelegt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Charakterisierung durch physikalische Grössen. Beispielsweise beschränkt sich nach Wendlandt [1] die Thermoanalytik auf Methoden, die eine physikalische Grösse als Funktion der Temperatur messen, wobei neben den historisch bedeutungsvollen Methoden, wie TG, DTA und DSC angedeutet wird, dass diese Definition auch auf spektroskopische Methoden ausgeweitet werden könnte. Im Vortrag wurde die Uneinheitlichkeit der historisch wichtigsten Methoden der Thermoanalytik durch eine thermodynamische Klassierung der jeweiligen Messgrössen aufgezeigt. Diese Diskussion führte uns zu einer Einengung der möglichen Definitionen des Gebietes der Thermoanalytik und zu folgendem Vorschlag:

- Thermoanalytische Methoden im engeren Sinne ermöglichen die Bestimmung einer kalorischen abhängigen Messgrösse auf direktem oder indirektem Wege,
- Thermoanalytische Methoden im weiteren Sinne erlauben die Messung einer physikalischen Grösse als Funktion der Temperatur, wobei dynamische oder isotherme Arbeitsweisen möglich sind.

Durch die Aufspaltung des Gebietes in einen engeren und einen weiteren Bereich wird einer Anpassung an die fortlaufenden methodischen und applikatorischen Entwicklungen Rechnung getragen.

Die chemische Thermodynamik ist ein weiteres Gebiet, dessen wissenschaftliche und technologische Aspekte in der Anwendung auf thermoanalytische Fragestellungen durch unseren Verein gefördert werden soll. Die chemische Thermodynamik kann in die Untergebiete chemische Thermostatik, statistische Thermodynamik, Kinetik und Thermodynamik irreversibler Prozesse aufgeteilt werden. In unseren Betrachtungen beschränkten wir uns auf die chemische Thermostatik, d.h. auf die Beschreibung von Gleichgewichtszuständen. Ausgehend von den Gibbschen Fundamentalgleichungen wurden Zustandsgleichungen diskutiert, im speziellen die kalorische und die thermische Zustandsgleichung. Es konnte gezeigt werden, dass die thermoanalytischen Methoden im engeren Sinne einen direkten Zugang zu Grössen wie Molwärmern, Energien, Entropien und Enthalpien ermöglichen, hingegen aus Messergebnissen der thermoanalytischen Methoden im weiteren Sinne nur durch die Anwendung thermodynamischer Gesetzmässigkeiten solche Grössen zugänglich werden.

Literatur

- 1 W. W. Wendlandt: Thermal Methods of Analysis, Wiley, New York, 1974, p. 1.

H. G. Wiedemann, Mettler AG, Greifensee, und
G. Bayer, Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH Zürich

Thermoanalytische Untersuchung der Bildung und Dissoziation von Bariumperoxid

Die Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba bilden Peroxide vom Typ MeO_2 . Mit zunehmendem Ionenradius des Erdalkalions steigt dabei die thermische Stabilität dieser Verbindungen an. Interessant ist, dass auf trockenem Wege – also durch direkte Oxidation des Metalloxides oder durch oxidative Zersetzung von Carbonaten und Nitraten – nur das Bariumperoxid hergestellt werden kann. Dies hängt damit zusammen, dass BaO_2 das thermisch stabilste von den 3 Peroxiden ist. Beim SrO erfolgt die Aufoxidation zum SrO_2 nur unter Sauerstoffüberdruck. Die relativ leichte Peroxidbildung beim Barium im Bereich von ca. 400 bis 700°C spielt wahrscheinlich auch als Zwischenreaktion bei der Synthese von Verbindungen, die BaO enthalten, eine gewisse Rolle. Mit den hier diskutierten Untersuchungen soll die Anwendbarkeit thermogravimetrischer Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen von Zersetzungsdrücken ge-

zeigt werden. Die Umrechnung der Dissoziationswärme auf Standardwerte (298 °K) erfolgte mittels der aus DTA-Messungen bestimmten spezifischen Wärme.

Für die Herstellung des BaO_2 wurde BaCO_3 im Hochvakuum (10^{-6} Torr) auf einer Thermowaage im Bereich von 500–900°C zersetzt. Das dabei entstandene BaO wurde im Vakuum auf 600°C abgekühlt und durch Einströmen von trockenem CO_2 -freiem Sauerstoff bei dieser Temperatur zum BaO_2 aufoxidiert, allerdings nicht stöchiometrisch. Die vollständige Aufoxidation konnte erst nach wiederholtem Aufheizen und Abkühlen innerhalb des Temperaturbereichs von ca. 500–600°C erreicht werden. Erhitzt man solche BaO_2 -Präparate im Hochvakuum, so lassen sich simultan thermogravimetrisch und massenspektrometrisch folgende Reaktionen nachweisen:

1. Desorption von Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid von Raumtemperatur bis ca. 300°C.
2. Zersetzung des Peroxids zu BaO unter O_2 -Abgabe im Bereich von 380–820°C. Das Maximum der Zerfallsgeschwindigkeit liegt bei 550°C, die Zersetzung des BaO_2 ist bei 820°C beendet.
3. Die CO_2 -Abgabe infolge eines geringen Gehaltes an BaCO_3 findet im Bereich von 600–800°C neben dem BaO_2 -Zerfall statt.

Eine Versuchsreihe von Experimenten über die thermische Dissoziation von BaO_2 bei verschiedenen Sauerstoff-Drücken wurde im Bereich von 760 Torr bis 100 Torr durchgeführt. Die Temperatur der max. Zersetzungsgeschwindigkeit von BaO_2 liegt bei diesen Drücken im Bereich von 833°C bei 760 Torr und 709°C bei 100 Torr. Die Dissoziationswärme von BaO_2 zu BaO wurde aus der Steigung der Geraden $\log p_{\text{O}_2}$ gegen $1/T$ abgeleitet ($2\text{BaO}_2 \rightleftharpoons 2\text{BaO} + \text{O}_2$, $\log p_{\text{O}_2} = -\frac{7796}{T} + 7,06$). Die mittlere

Temperatur des gemessenen Bereiches ist 1044°K, die berechneten Werte für $\Delta H_{1044}^0 = 17,8$ kcal/Mol und $\Delta S_{1044}^0 = 35,6$ cal/Mol°C. Mit der aus DTA-Messungen bestimmten spezifischen Wärme konnte die entsprechende Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von c_p abgeleitet werden. Der Standardwert für die Reaktion $2\text{BaO}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$ beträgt $\Delta H_{298}^0 = 19,3$ kcal/Mol. Dieser Wert entspricht der Bildungs-Wärme von BaO_2 aus BaO + Sauerstoff. Die aus der thermischen Dissoziation des Bariumperoxides, d.h. mit dynamischen thermoanalytischen Methoden ermittelten thermodynamischen Daten, sind mit den Literaturwerten aus statischen kalorimetrischen Methoden in guter Übereinstimmung.

M. Müller-Vonmoos, Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH Zürich

Thermoanalytisch-massenspektrometrische Untersuchung tonhaltiger Proben

Tonhaltige Proben enthalten oft verschiedene Minerale und organische Substanzen. Die thermoanalytische Untersuchung solcher Proben ist schwierig, weil Reaktionen verschiedener Minerale einander überlappen und oft durch Festkörperreaktionen verändert werden. Die Anwendung der Thermoanalyse gewinnt wesentlich an Bedeutung, wenn mit der DTA und TG gleichzeitig auch die freiwerdenden Gase analysiert werden. Dazu wurde eine Thermowaage (Mettler) mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers) durch ein Einlass-System verbunden. Das Gasgemisch wird durch eine Kapillare kontinuierlich und laminar von der Hochdruckseite (1 atü) durch ein Ventil (Vorvakuum 0,5 Torr) in den Rezipienten (Arbeitsdruck 10^{-5} Torr) eingelassen. Die Strömung in der Kapillare wird durch eine Vakuumpumpe erzeugt, die auch die überschüssige Gasmenge absaugt. Das gesamte Einlass-System wird auf 150°C erhitzt. Am Beispiel der Zersetzung von NaHCO_3 (Aufheizung 10°C/min) wird gezeigt, dass die Abgabe von H_2O und CO_2 bei 144°C nahezu

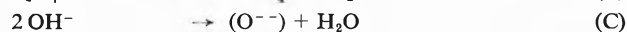
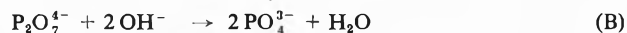
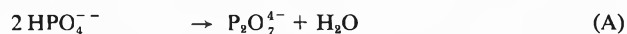
deckungsgleich durch DTA, TG und Massenspektrometer nachgewiesen wird. Am Beispiel eines metamorphen Kalkschiefers wird auf die Möglichkeiten der Anwendung thermoanalytisch-massenspektrometrischer Untersuchungen zur Charakterisierung organischer Substanzen hingewiesen (Inkohlungsgrad, Metamorphosegrad). Wie Untersuchungen an $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen, lassen sich H_2O und CO_2 auch quantitativ massenspektrometrisch nachweisen.

J. Kümmer, A. Delay und P. Lerch, Institut d'Electrochimie et de Radiochimie de l'EPF Lausanne

Etude de la structure et de la composition du phosphate octocalcique comme application de la thermoanalyse

Introduction: Cette étude est conduite dans le cadre d'une recherche générale et systématique sur les phosphates calciques basiques (PCB). Les PCB sont des phosphates de calcium de Ca/P intermédiaire entre 1 et 5/3; ils comprennent des composés bien définis, bien étudiés $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPH, et $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA; des composés contestés mais très étudiés $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2$, OCP, et $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)\text{OH}$, TCPH; des composés peu étudiés $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$, HAH, ou de façon plus générale tous les composés hydratés de Ca/P intermédiaire (1/3–5/3) mal cristallisés, de structure dite pseudoapatitique.

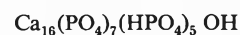
Intérêt de la thermoanalyse: Les réactions suivantes sont admises comme quantitatives et spécifiques [1]:



- l'exploitation de ces réactions permet de compléter l'information donnée par l'analyse du calcium et du phosphore;
- les composés hydratés, mal définis du point de vue cristallin, de teneur variable en eau ont une composition (HPO_4^- et OH^-) impossible à définir sans l'exploitation du traitement thermique.

Choix du phosphate octocalcique: Ce composé de Ca/P = 4/3 est intéressant comme référence car il est le seul de composition et de structure reproductible; de plus cette dernière a été déterminée par Brown [2].

A l'aide du comportement thermique, des analyses chimiques, du calcul du modèle [1], la composition obtenue correspond sensiblement à



Le tableau 1 indique les résultats moyens obtenus avec les déviations standard (5 synthèses).

Tableau 1

analyses chimiques	(Ca/P) _c	1,366 ± 0,010
	pyro6	0,393 ± 0,012
	pyro9	0,304 ± 0,012
	(Na/P) _c	0,033 ± 0,04
thermogrammes	Δ100	1,78 ± 0,71
	ΔB	0,46 ± 0,05
	ΔT	12,20 ± 0,69
surface spécifique	S	1,2 m ² g ⁻¹

où

- pyro6 et pyro9 sont les taux de phosphore sous forme pyrophosphates après calcination à 570°C et 900°C respectivement.
- Δ100, ΔB, ΔT sont les pertes d'eau exprimées en mg pour 100 mg d'échantillon lyophilisé perdues en dessous de 100°C, associée à la réaction (B) et totales entre 25°C et 950°C respectivement.

L'évolution de la structure par diffraction RX a été aussi étudiée en fonction de la température. Il a ainsi pu être montré que:

- la disparition de l'OCP et l'apparition de pseudoapatite sont liées et que le départ de 0,5 mole H_2O n'implique rien sur la structure.
- qu'avec l'apparition de $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ et la disparition de l' H_2O (zéolithique et cristalline) la structure pseudoapatitique se détruit.
- que l'évolution en $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ suppose un réarrangement non lié à la réaction thermique B.

Conclusion: Le comportement thermique est plutôt régi par des cinétiques liées à des phénomènes de diffusion après qu'un seuil d'énergie thermique minimum ait été atteint. Un modèle permettant de simuler un tel comportement est actuellement recherché et des expériences impliquant des traitements thermiques affinés sont poursuivies.

Littérature

- 1 A. Delay, C. Friedli et P. Lerch: Bull. Soc. Chim. (1974) 828.
- 2 W. Brown, J. Smith, J. Lehr et W. Frazier: Nature 196 (1962) 1048.

W. Regenss, CIBA-GEIGY AG, Basel

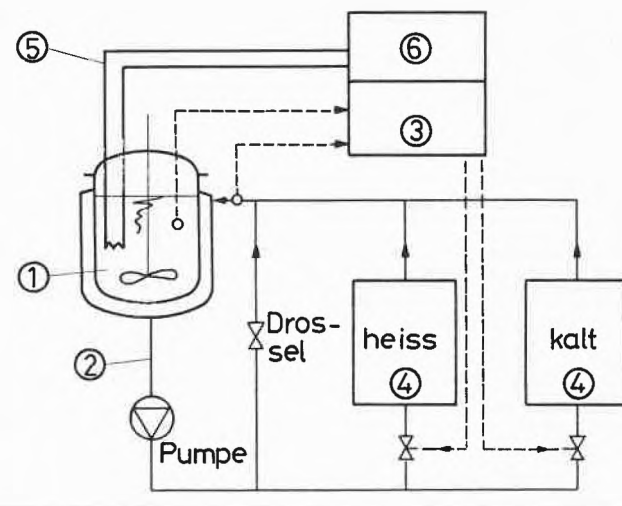
Thermoanalytische Methoden in der chemischen Verfahrensentwicklung

Thermoanalytische Methoden werden in der Verfahrensentwicklung eingesetzt zur Ermittlung kinetischer Reaktionsmodelle für Optimierungen, zur Festlegung von Sicherheitskriterien für technische Reaktionen und zur Bestimmung von kalorischen Daten für die Dimensionierung von Anlagen.

Für diese Applikationen sind Wärmeflussmethoden in der Regel besser geeignet als Akkumulationsmethoden. Bei den letzteren, auch als adiabatische Kalorimetrie bezeichnet, wird die Probe so gut wie möglich von der Umgebung abgeschirmt und ihre Temperaturänderung als Folge des Wärmeumsatzes gemessen. Bei der Wärmefluss- oder Wärmestrom-Kalorimetrie wird die umgesetzte Wärme auf eine messbare Weise mit der Umgebung ausgetauscht. Dabei wird primär die thermische Leistung der Reaktionsprobe erfasst, eine Grösse, welche der Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist.

Zur Zeit sind die Mikrowärmeflussmethoden (Differenz-Thermoanalyse, Differential-Scanning-Calorimetry) am gebräuchlichsten. Sie sind rasch und erfordern wenig experimentellen Aufwand; ihre Einsatzmöglichkeiten sind aber begrenzt: Dosierung von Reaktanden während der Messung ist nicht möglich, und die Untersuchung heterogener Gemische ist problematisch, weil Rührmöglichkeiten fehlen.

Bei CIBA-GEIGY ist ein Bench-Scale-Wärmeflusskalorimeter entwickelt worden, an welchem alle an technischen Reaktionskesseln üblichen Manipulationen möglich sind.



- 1 2-l-Reaktor
- 2 Wärmeübertragungs-System
- 3 Temperatur-Regelung
- 4 Behälter mit heissem/kaltem Wärmeträger (Öl)
- 5 Eichheizung
- 6 Eichgerät

Das Mess-System besteht aus einem Rührkesselreaktor mit einem Mantel, in welchem ein Wärmeträgeröl rasch zirkuliert. Die Manteltemperatur wird durch einen Regler so eingestellt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches genau auf Sollwert gehalten wird, dass also im Reaktor freigesetzte Wärme in dem Masse an die Umgebung abfließt wie sie entsteht. Als Mass für den Wärmefluss dient die sich einstellende Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsraum und Mantel, entsprechend der Wärmeleitgleichung $q = K \cdot F \cdot \Delta T$ (q = Wärmefluss, K = Wärmedurchgangskoeffizient, F = wirksame Austauschfläche).

Der Eichfaktor $K \cdot F$ wird bestimmt durch Zuschalten einer elektrischen Heizung bekannter Leistung.

Das Gerät arbeitet bei Temperaturen zwischen -20°C und 200°C , die Temperatur ist aufsteigend und absteigend programmierbar mit 1 bis 200°C pro Stunde. Der maximale Arbeitsdruck beträgt für Glasreaktoren 2 bar, für Metallreaktoren 50 bar.

Das Instrument wird eingesetzt zur Bestimmung kinetischer Parameter (Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien usw.); zur Messung von kalorischen Daten, wie Reaktionswärmen, spezifischen Wärmen von Reaktionsgemischen, Lösungswärmen, Desorptionswärmen von Gasen usw.; und schliesslich zur Bestimmung des Wärmeübertragungskoeffizienten Reaktionsmasse/Reaktorwand.

Da diese Messungen im Rahmen normaler präparativer Reaktionsansätze durchgeführt werden, können gleichzeitig Ausbeute und Qualität des Produktes bestimmt werden.

Im Referat wurde der Einsatz des Bench-Scale-Wärmeflusskalorimeters und die Auswertung der resultierenden Thermogramme an 3 Beispielen erläutert: der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid, der Isomerisierung von Trimethylphosphit und der Initialisierung von Grignard-Reaktionen.

A. Gäumann, Institut für Technische Physik der ETH Zürich

Thermoanalytische Untersuchungen an Salzschnmelzen

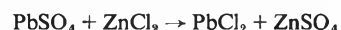
Schnmelzen anorganischer Salzsysteine können nach drei Gesichtspunkten klassiert werden:

1. Als nichtwässrige, inerte Lösungsmittel für wasserempfindliche Substanzen bei höheren Temperaturen. Technisch werden solche Schnmelzen als Flussmittel, Schlackenbildner oder Schutzschnmelzen eingesetzt; wissenschaftlich zur Präparation und Kristallzüchtung schwerlöslicher oder feuchtigkeitsempfindlicher Stoffe.
2. Als direkte Reaktionspartner mit bestimmten Zuschlägen. Schnmelzreaktionen spielen technisch bei Schlackenzuschlägen, bei Löt- und Abbeizmitteln und bei Raffinationsprozessen eine Rolle. Wissenschaftlich ermöglichen sie oft die Synthese und die Kristallisation schwer darstellbarer Substanzen.
3. Als Elektrolyte, weil geschmolzene anorganische Salze wenigstens teilweise als Ionen vorliegen. Die grosse technische Bedeutung der Schnmelzelektrolyse ist bekannt. Wissenschaftlich sind oft Sekundärreaktionen mit Elektrodenprodukten, sei es zur Regeneration der Basisschnmelzen oder im vielschichtigen Gebiet der Elektrokristallisation interessant.

Die Thermoanalyse ermöglicht, ergänzt durch Röntgenanalyse und elektrochemische Daten, eine recht umfassende Abklärung der – verglichen mit der Chemie wässriger Lösungen – nur sehr lückenhaft bekannten Vorgänge in Salzschnmelzen.

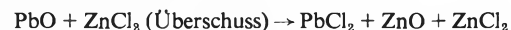
Aus dem Temperatur/Konzentrationsdiagramm lassen sich nicht nur die einzelnen Phasen genau begrenzen, sondern auch die relativen Löslichkeiten in der Eutektmischung (Liquiduskurve) und Hinweise auf Reaktionen zwischen Basisschnmelze und Zugaben herleiten.

Bleisulfat/Zinkchloridmischungen führen zu einem Eutekt bei ca. 210°C . Nach einstündigem Erhitzen der Probe auf 430°C weist das Temperaturspektrum Ausschläge bei 180°C , entsprechend dem ternären Eutekt $\text{ZnCl}_2/\text{PbSO}_4/\text{PbCl}_2$ und bei 272°C ($\text{ZnCl}_2/\text{ZnSO}_4/\text{PbCl}_2$) auf. Die zusätzliche Erhitzung derselben Probe (1 h) auf 500°C führt zu DTA-Kurven mit nur einem Ausschlag bei 272°C . Diese Kurve ist völlig identisch mit derjenigen einer stöchiometrisch berechneten Modellmischung aus $\text{PbCl}_2/\text{ZnSO}_4/\text{ZnCl}_2$ bei vollem Umsatz. Dies beweist, dass geschmolzenes ZnCl_2 mit PbSO_4 reagiert nach:



Zusätzlich lässt sich feststellen, dass zum vollen Umsatz Temperaturen über 430°C , jedoch höchstens 500°C benötigt werden. $\text{PbCl}_2/\text{ZnCl}_2$ -Mischungen sind im übrigen interessante Schnmelzen zur Raffination und zur Schnmelzelektrolyse von Altblei z. B. zur Aufarbeitung verbrauchter Akkumulatoren.

Blei-II-oxid reagiert schon bei ca. 350°C mit geschmolzenem Zinkchlorid nach



ZnO ist in Halogenidschnmelzen schlecht löslich, zudem kaum dissoziiert. Im Gegensatz zum gut elektrisch leitenden flüssigen PbCl_2 ist auch geschmolzenes ZnCl_2 ein schlechter, d. h. kaum dissoziierter Elektrolyt.

Aus dem Phasendiagramm ergibt sich zudem, dass $\text{ZnCl}_2/\text{PbCl}_2$ -Mischungen bis zu Gehalten von ca. 80% Gew. an PbCl_2 unter 450°C schnmelzen. Solche Mischungen eignen sich daher ausgezeichnet zur schnmelzelektrolytischen Abscheidung von Blei, wobei allerdings anodisch Chlor entsteht. Technisch interessant wird diese Möglichkeit, weil das durch die chemische Primärreaktion entstandene, hochdisperse ZnO mit Anodenchlor schon bei $\sim 400^\circ\text{C}$ reagiert. Das bedeutet einerseits die Vermeidung von Chlor im Abgas, andererseits eine laufende Regeneration der Basisschnmelze.

DTA-Untersuchungen zeitlich gestufter Proben solcher Schnmelzen während der Elektrolyse zeigen eine Abnahme der Liquidustemperatur um ca. 30°C entsprechend einer Verminderung des PbCl_2 -Gehaltes um 8% Gew. In Übereinstimmung damit steht die flächenmässige Zunahme des Eutektausschlages.

Der durch die Bildung von basischem Zinkchlorid ($\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnO}$) bedingte DTA-Ausschlag (um 230°C) wird relativ rasch abgebaut. Dieser Effekt und das Fehlen von Chlor im Abgas beweisen, dass die Sekundärreaktion $\text{ZnO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 1/2\text{O}_2$ bevorzugt stattfindet.

Praxis, Technik

Ausbildungsziele für Chemiker an einer HTL

H. P. Stauffer, HTL Burgdorf*

Am 17. Mai dieses Jahres trafen sich die Chemiedozenten der Höheren Technischen Lehranstalten von Fribourg, Muttens, Winterthur und Burgdorf zu einem Gespräch über aktuelle Fragen der Ausbildung. Es sind dies die im deutschsprachigen Raum der Schweiz anerkannten Ingenieurschulen, die an ihren Chemieabteilungen Chemiker HTL ausbilden.

Wie Herr Direktor Markwalder von der HTL Burgdorf in seiner Begrüssung feststellte, ist es hoch erfreulich, dass, mit zwei Ausnahmen, alle eingeladenen Chemieabteilungen mit dem vollständigen Lehrkörper der Einladung und der Initiative der Burgdorfer Kollegen Folge leisteten.

Das hier abgedruckte Referat greift verschiedene Probleme auf, lässt viele Fragen offen. Die Ausführungen waren gedacht als Einführung für eine anschliessende Diskussion. Entschlüsse wurden in der Folge keine gefasst. Der Text wurde hier aufgenommen in der Meinung, dass vielleicht ein grösserer Kreis von Chemikern sich ebenfalls für diese Probleme interessieren könnte.

Die nachfolgenden Überlegungen dienen dazu, den Raum für die Diskussion unseres Themas annähernd abzustecken. Bekanntes soll hier in Erinnerung gerufen werden.

Zielvorstellungen

Bevor man an die Diskussion der Ausbildungsziele herangehen kann, muss man sich Rechenschaft ablegen, welches die zu erreichenden Zielvorstellungen sind. Diese dürften für die verschiedenen betroffenen Körperschaften nicht ganz gleich definiert sein.

Die Schule möchte vor allem gute schulische Leistungen in dem von ihr angebotenen Fächerkanon. In unserem Jahresbericht steht zwar unter «Abteilung Chemie»: «Durch theoretische Grundausbildung ... ergänzt durch praktische Arbeiten ... wird der Absolvent zu selbständigem Arbeiten befähigt.» Ich möchte allerdings bezweifeln, ob wir überall die organisatorischen Formen gewählt haben, die diese Fähigkeit optimal fördern.

Oft sind die Motive viel egoistischer; man neigt dazu, Dinge zu unterrichten, die uns persönlich besonders liegen und uns interessieren. Aus irgendwelchen Gründen überlässt man gerne unbeliebte Lehrstoffe einem jüngeren Kollegen. Immerhin, man wünscht sich optimale Arbeitsbedingungen und eine Organisation, die möglichst reibungslos funktioniert.

Letztlich strebt die Schule als Ganzes, repräsentiert durch ihre Absolventen, nach Ansehen im regionalen oder nationalen Vergleich.

Etwas anders liegen die Dinge für den *Arbeitgeber*, die *Industrie*. Wenn man es in einem Wort zusammenfassen darf, so können wir sagen, dass die Industrie im HTL-Absolventen den Realisator sucht. Er soll die Grundlagen zur ständigen Weiterbildung (Spezialisierung) vom Studium mitbringen. Ferner erwartet man bestimmte charakterliche Voraussetzungen wie Zuverlässigkeit, einen gewissen «esprit de corps», um einmal das Wort «Teamgeist» durch ein französisches Schlagwort zu ersetzen.

Schliesslich wäre auch noch der *Absolvent* nach seinen Zielvorstellungen zu befragen. Aus einer Umfrage unserer Studenten entnehmen wir, dass seine Gedanken vornehmlich um die Begriffe Stellung, Sozialprestige und Einkommen kreisen. Sicher gehört dazu auch die Erwartung einer interessanten Arbeit. Von der Ausbildung direkt erstrebt man die Vermittlung breiter Grundlagen, welche später viele Einstiegsmöglichkeiten in das Berufsleben eröffnen. Um ganz konkret zu sein, in der heutigen Zeit erwarten unsere Studenten eine Ausbildung, die dann auch wirklich zu einer angemessenen Anstellung führt. Dieses Postulat sollte auch uns oberster Leitgedanke sein.

Mittel, um die Zielvorstellungen zu realisieren

Die uns zur Verfügung gestellten Mittel können sinnvoll in drei Kategorien gegliedert werden:

- | | |
|--------------------|--|
| 1. Personell | a) Dozentenschaft
b) Studenten-Körper |
| 2. Materiell | a) Infrastruktur (Hörsäle, Bibliotheken, Computer)
b) Fachspezifisch (Laboratorien, Apparate, Geräte) |
| 3. Organisatorisch | a) Lehrpläne, Stundenplan, Gestaltung des Unterrichtes (Kolloquien, Seminare usw.)
b) Schulreglemente (Verwaltung, Ordnung, Disziplin, Beschwerden usw.). |

Freiheitsgrade, die verändert werden können

In diesem Katalog von Einflussgrössen hat es nur wenige, die, wenn man auf dem Boden der Wirklichkeit bleiben will, tatsächlich kurzfristig variierbar sind.

Nehmen wir als Beispiel die den Beruf des HTL Chemikers als Ganzes charakterisierenden Vorstellungen. Diese sind, seit der Gründung der Techniken um die

* Dr. H. P. Stauffer, Kantonales Technikum, CH-3400 Burgdorf

Jahrhundertwende, weitgehend unverändert geblieben: In ihrem Konzept bleibt die HTL eine Abschluss-Schule, die nur in Ausnahmefällen als Vorbereitung zu einem Weiterstudium dient. Es ist ferner unbestritten, dass wir unsere Ausbildung auf die Berufspraxis aufbauen müssen, und die in den letzten Jahren bei uns vermehrt Anschluss suchenden Maturanden sind eher als Produkte einer unglücklichen Mittelschulpolitik, im Nachgang zur vergangenen Bildungseuphorie, zu betrachten.

Einen wesentlich grösseren Ermessensspielraum haben wir jedoch bei der Auswahl und beim Einsatz der oben aufgeführten Mittel.

Die Teillehrziele müssen einerseits der Entwicklung und andererseits den materiellen Möglichkeiten angepasst werden. Es ist offensichtlich, dass es sich hierbei um eine Art kybernetisches System mit vielfältigen Vernetzungen und Rückwirkungen handelt.

Sicher lassen sich neue Lehrinhalte nur von einer *Dozentenschaft* unterrichten, die den Willen, aber auch die Möglichkeit zur angemessenen Weiterbildung hat. Des weiteren ist es offensichtlich zweckmässig und den speziellen Zielsetzungen einer HTL angemessen, wenn von den Dozenten Industriepraxis und ständige Kontakte mit der Industrie erwartet werden. Nur vor diesem Hintergrund lassen sich die speziellen Lehrziele der Ingenieurschulen realisieren.

Der *Studenten-Körper* unserer Schulen hat sich über die Jahre wenig verändert. Immerhin hat man den Eindruck, dass kaum noch weitere Begabtenreserven auszuschöpfen sind. Es gilt jedoch, speziell für die Chemieabteilungen, eine Einschränkung zu machen: Bei Laborantinnen aller Richtungen besteht noch ein beträchtliches Potential von Talent, das für eine weiterführende Ausbildung geeignet wären. Im gesamten ist die Qualität der Absolventen durch die Aufnahmebedingungen gegeben. Wobei ich, bei allen Mängeln, eine umfassende Zulassungsprüfung für alle Kandidaten immer noch als sehr gutes Auswahlkriterium betrachte. Dass durch die spezialisierten Vorbereitungsschulen die Aussagekraft unserer Prüfungen gelegentlich eher in Frage gestellt wird, sei nur am Rande festgehalten.

Materiell stossen wir an eine Grenze, indem in der Zeit von 6 Studiensemestern nicht mehr alle Einrichtungen, bezüglich ihres Lehrgehaltes, voll ausgeschöpft werden können. Andererseits entnimmt man einer neueren IUPAC-Broschüre (in freier Übersetzung): «... Vielleicht der verbreitetste Trend im praktischen Unterricht ist der immer weiter ansteigende Einsatz von Instrumenten. Das Motiv hierbei ist offensichtlich der Wunsch, den Zeitaufwand für die Praktika zu verkürzen, ohne dass die Menge der erhaltenen Messdaten und Resultate kleiner wird. Es scheint, dass im Praktikumsversuch die Illustration einer Theorie mehr Gewicht bekommt gegenüber der Förderung einer professionellen Arbeitstechnik. Der vermehrte Einsatz von instrumentellen Methoden geht auf Kosten von Rou-

tinearbeiten, von manueller Laboratoriumstechnik und besonders von der klassischen anorganischen Analytik.» Trotzdem ich hier in diesem Gremium die Instrumentalanalytik vertrete, so möchte ich doch zu diesen Bestrebungen ein grosses Fragezeichen setzen.

Ich glaube mit Ihnen behaupten zu können, dass die Ausbildungsziele am besten und am ehesten durch die dritte Gruppe von Massnahmen, nämlich *organisatorische Veränderungen*, immer wieder den neuen Gegebenheiten angepasst werden können.

Im Vordergrund steht dabei die Formulierung der einzelnen Lehrziele in den Lehrplänen. Hier finden wir den wirksamsten Ansatz für eine zeitgemässe Ausbildung des Chemikers an der HTL. Vergessen wir eines nicht: Im Unterricht, in der Lehre sind wir vielen andern Institutionen überlegen. Dies resultiert in erster Linie aus einem Verzicht auf eine extensive Auslegung der Lehrfreiheit, durch eine weitgehende Unterordnung von persönlichen Liebhabereien unter ein, wie ich hoffe, gemeinsames Konzept der Chemikerausbildung.

Die Schulreglemente können immer nur als Resultate einer geschichtlichen Entwicklung, eines aus der Zeit entstandenen Kompromisses verstanden werden. Es darf aber hier trotzdem die Frage gestellt werden, ob unsere Schulreglemente mit ihren Absenzenordnungen und Qualifikationen des Fleisses der Erreichung unserer Ausbildungsziele förderlich sind? Diese Organisationsstrukturen mögen in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts, als die Schüler 16 bis 20 Jahre alt waren, richtig gewesen sein. Heute, mit einem mittleren Alter der Studierenden von 22 Jahren, müsste man einen entschlossenen Schritt in Richtung der freieren Regelung der Hochschule tun. Wobei diese letztere, dies sei nicht verschwiegen, mit einer ständigen Straffung des Betriebes sich unserem Schulbetrieb angenähert hat. Beachten wir auch, dass bei den gegenwärtig gültigen Wochenstundenzahlen von ca. 37 Lektionen wenig Raum bleibt für die selbständige Erarbeitung eines Lehrstoffes. (Empfehlungen der Dechema: 28 Lektionen pro Woche).

Natürlich wird niemand abstreiten wollen, dass zusätzliche Freiheiten im Studienbetrieb für viele Schüler nicht unbedingt zu einer Vergrösserung des Studien Erfolges beitragen würde. Wir haben an den Hochschulen genügend junge Studenten, die nicht zurecht kommen, weil ihnen die Führung, welche die Mittelschule gab, fehlt.

Die Entwicklung im Ausland

Die Schweiz wird nie darauf verzichten können, die Qualität ihrer Studiaausweise und Diplome am vergleichbaren Standard der Nationen mit führender Technologie zu messen. Nun haben wir überall Chemie-schulen, die ihrer Art nach näher bei der Industrie stehen. Unterlagen von Ingenieurschulen in unserem Sinn sind mir jedoch vornehmlich aus Deutschland zugänglich. Wenn ich hier einige Entwicklungstenden-

zen der Chemikerausbildung aufzeigen möchte, so stütze ich mich zum Teil auf Angaben, die Hochschulen betreffen. Diese können uns trotzdem interessieren, da unsere Studenten der gleichen Altersgruppe angehören und wir überdies für die Chemieausbildung zum Teil ohne Zweifel Hochschullehrmittel verwenden.

Betrachten wir die Entwicklung in den wichtigsten EG-Staaten:

1. *Frankreich*: Die aktuelle Hochschulreform verlangt Lehrpläne mit vermehrtem Bezug zur industriellen Praxis. Weniger enzyklopädisches Wissen, aber eine Chemieausbildung, die breiter abgestützt ist. Ganz in der französischen Tradition ist das Postulat nach der Erarbeitung von mathematischen Methoden und Modellen der Informatik, die sowohl in der Chemie wie auch in der Statistik und im Management gebraucht werden.

2. *England*: Integrierte Kurse für Anfänger (z. B. organische, anorganische und physikalische Chemie) haben sich nicht bewährt. Die Praktika werden kürzer. Sie dienen weniger zur Erarbeitung von theoretischen Einsichten, als nur noch zur Schulung des Geschickes im Experimentieren. Man kommt auch bei den neuen Schulen zurück zum ursprünglichen, britischen Modell des Unterrichts: weniger Vorlesungen und mehr Tutorials mit nur 3–4 Studenten. Es sollen aber auch mehr industrieorientierte Kurse durchgeführt werden.

3. *Bundesrepublik Deutschland*: Das Schulsystem der Bundesrepublik steht uns traditionell am nächsten. Aus einer sehr umfassenden neueren Untersuchung sollen die folgenden Punkte herausgegriffen werden (Quelle: Empfehlungen zur Neuordnung des Studienganges an *Fachhochschulen* für die Chemie-Fachbereiche [Dechema 1975]).

Es wurden Stoffpläne erarbeitet, die vor allem eine maximale Koordination der Fächer anstreben. Man entscheidet sich für zwei getrennte Studiengänge, nämlich in allgemeiner Chemie (C) und in chemischer Technik (T). Eigentliche Lehrziele sind in den Lehrplänen allerdings nicht formuliert.

Auffällig ist, nebst der bereits erwähnten geringeren Anzahl von 28 Wochenstunden, die Beschränkung bei den Laborpraktika. Zum Vergleich diene folgende Tabelle:

	Empfehlung BRD	HTL Burgdorf
1. Semester	4 Lektionen	9 Lektionen
2. Semester	10 «	9 «
3. Semester	10 «	9 «
4. Semester	14 «	12 «
5. Semester	14 «	24 «
6. Semester	6 «	23 «
Total	58 Lektionen	86 Lektionen

Als Beispiel diene das organisch-chemische Praktikum, dem nach den Dechema-Empfehlungen 26 Semesterlektionen zugestanden werden, gegenüber 32 Lektionen nach dem gültigen Studienplan an der HTL Burgdorf.

Man stellt weiterhin fest, dass ein System von Wahlpflichtfächern den Studienplänen die nötige Flexibilität verleihen.

Es sei hier noch auf eine kurze Mitteilung im ersten Januarheft 1976 der Angewandten Chemie hingewiesen: Die Schulreform von 1966 bis 1970 in der DDR wollte eine Neuordnung der Chemieausbildung im Sinne einer besseren Anpassung an die zukünftigen Erfordernisse des Berufslebens. Die Schlagworte waren: Straffung der Wissensvermittlung und Hinwendung zur Praxis, durch

- integrierten Unterricht
- weniger Laborpraktika und mehr Theorie, Methodik, Technologie
- chemiebezogene Mathematikausbildung
- im zweiten Teil des Studiums starke Spezialisierung
- einheitliches, umfassendes Lehrmittel (Autorenkollektiv)
- zeitlich stark beschränkte Studiendauer.

Heute gilt wieder

- Verlängerung der Ausbildung
- mehr Stoffkenntnisse
- weniger Spezialisierung
- mehr Praktika.

Die Chemie-Abteilung an der Schweizerischen Ingenieurschule: Aktuelle Ausbildungsschwerpunkte

Zu Beginn möchte ich meiner Überzeugung Ausdruck geben, dass wir die Schwergewichte unserer Ausbildung betont anders legen müssen als die Hochschule. Nur so können wir dem HTL-Chemiker einen eigenen Platz in unserer Industriegesellschaft sichern. Hüten wir uns vor dem Trend zur Minihochschule! Der HTL-Chemiker sollte als Realisator im Chemiebereich einen unangefochtenen Einsatzbereich haben.

Postulat 1: Die Hauptarbeit des Chemikers HTL ist an der Front, d. h. er ist verantwortlich für die Realisierung eines Projektes in einem Betrieb im weitesten Sinne. Er benötigt dazu spezielle Kenntnisse in der Handhabung der Informationsmittel und der Kommunikation:

Beschaffen von Information:

- Sprachkenntnisse
- Literatur (Bibliothek)

Verarbeiten von Information:

- EDV
- Planen und Auswerten von Versuchen (Methoden der angewandten Statistik und Netzplantechnik)

Weitergabe von Information:

- Vortrag, Diskussion
- Abfassen von Berichten
- Sprachkenntnisse

Postulat 2: Die Chemie ist mathematischer und physikalischer geworden. Eine ständige Weiterbildung und Spezialisierung sind nur möglich, wenn in diesen Fächern angemessene Grundlagen vorhanden sind.

Postulat 3: Die Chemie ist instrumenteller geworden. Unser Lehrstoff muss vermehrt auf die allgemeinen Prinzipien der Entstehung und Verarbeitung von Signalen eingehen.

Postulat 4: Die Entwicklung der Technik verläuft so rasch, dass man sich in den Technologiefächern wo immer möglich nur auf das grundsätzliche, allgemeine beschränken sollte.

Postulat 5: Unter den Überschriften Ökologie, Arbeits-hygiene, Toxikologie müssen unsere Studenten einen ersten Einblick in die Fächer Biologie, Mikrobiologie und Biochemie (Life-Sciences) erhalten.

Ein Letztes, worin ich wieder Ihrer Zustimmung gewiss bin, auch wenn Sie mir diese bis hierher vielleicht gelegentlich versagt haben: Tun wir nichts, das wir von den Voraussetzungen her, seien sie personeller, materieller oder organisatorischer Natur, nicht bewältigen können. Unsere Studenten werden uns für einmal diesen Realitätssinn dankbar anerkennen.

Quellen

- Teil II der Empfehlungen der DECHEMA, der GDCh, der Bunsengesellschaft Zur Neuordnung des Studienganges an Fachhochschulen für die Chemie-Fachbereiche, ausgearbeitet vom DECHEMA-Unterrichtsausschuss für Technische Chemie, Arbeitsgruppe Fachhochschulen, Frankfurt 1975.
- IUPAC Committee on Teaching Chemistry. Survey of Chemistry Teaching at University Level. Written and Published with the Assistance of UNESCO, 1972.
- Pour un nouvel enseignement de la chimie. Rapport de la session d'étude de l'OECE, Greystones, Irland 1960. Publiée par le bureau de l'organisation européenne de coopération économique.
- Angew. Chem. 88, Heft 1, 1976 mit Nachr. Chem. Techn. 24 (1976) 3.

Wir möchten darauf hinweisen, dass die CHIMIA 24, (1970) 237, sich ausführlich mit den Problemen der Chemieausbildung an Hochschulen, höheren technischen Lehranstalten und Gymnasien beschäftigt hat. Insbesondere hat Dr. H. Kühne, Dozent an der HTL Burgdorf (ibidem 257), einen Beitrag «Die Ausbildung zum Chemiker an der Höheren Technischen Lehranstalt» geliefert. Red.

Herstellungsverfahren für Chinacridon-Pigmentfarbstoffe



P. Pollak, LONZA AG, Basel *

Summary

The outstanding fastness of the red quinacridone pigments have spurred the interest of both the manufacturers and users of this young class of compounds. A usage on a very large scale has so far been hindered by technical difficulties connected with the conditioning and the complicated multi stage chemical synthesis. Recently different new synthesis routes have been developed, among these particularly the one based on chlorination of diketene has a good chance to substitute the existing manufacturing process based on diethyl succinate.

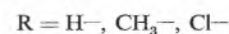
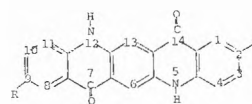
Zusammenfassung

Wegen ihrer hervorragenden Echtheitseigenschaften wenden viele Farbstoffhersteller ihre Aufmerksamkeit den roten Chinacridon-Pigmentfarbstoffen zu. Neben den mit der Konditionierung verbundenen technischen Problemen stand bisher einer weiteren Verbreitung die aufwendige chemische Synthese hin-

dernd entgegen. In letzter Zeit sind von verschiedenen Seiten neue Synthesen ausgearbeitet worden, wobei vor allem die auf der Chlorierung von Diketen basierende gute Aussichten hat, das bestehende Bernsteinsäureester-Verfahren abzulösen.

Einleitung

Chinacridone gehören zu den wichtigsten Neuentwicklungen der jüngeren Vergangenheit auf dem Pigmentsektor, der sonst noch stark von Produkten dominiert ist, die schon seit fünfzig und mehr Jahren auf dem Markt sind. Das aus fünf Ringen, einem zentralen und zwei peripheren aromatischen, verbrückt durch zwei stickstoffheterozyklische Ringe aufgebaute Molekül des linearen trans-Chinacridon [1] zeichnet sich im Vergleich zu den klassischen Azo-Rotpigmenten sowohl durch höhere Farbkraft als auch bessere Licht- und Lösungsmittellechtheit und Alterungsbeständigkeit aus. Auch die Hitzebeständigkeit (Smp. = 394°C!) und Migrationsechtheit erreichen überdurchschnittliche Werte. Die roten Chinacridon-Pigmentfarbstoffe werden deshalb besonders bei hoher Beanspruchung eingesetzt, wie z. B. bei Autolacken, in Polyamidfasern und hitzebeständigen Kunststoffen. Ein weiterer Vorteil ist bei vielen Anwendungen ihre Transparenz. Chinacridon ist polymorph, aufgrund der Röntgenstrukturanalyse werden vier bis fünf Modifikationen



Chin (2,3,6) acridin-5,12 dihydro-7,14-dion

* Dr. Peter Pollak, LONZA AG, CH-4002 Basel

unterschieden, deren Farbton von gelbrot über blau-rot bis violett variiert:

bluish red	yellowish red
brilliant violet	red
red color with blue undertone	

Nuancen können auch durch Einführung von Substituenten an den peripheren Benzolringen erhalten werden. Ausser dem unsubstituierten Chinacridon (Colour Index 46500, Pigment Violet 19) haben das magenta-farbige 2,9-Dimethyl- (C.I. 73915, Pigment Red 122) und das 2,9-Dichlorderivat kommerzielle Bedeutung erlangt.

Farbton und Nuance können also sowohl durch die chemische Konstitution als auch durch die physikalische Struktur des Chinacridons variiert werden. Tatsächlich erfordert die Herstellung von Chinacridon-Pigmentfarbstoffen die Beherrschung zweier separater Technologien, nämlich:

- die chemische Synthese
- die Konditionierung

Waren schon die letzten fünfzehn Jahre durch ein stetes Wachstum der Produktion von Chinacridon-Pigmentfarbstoffen gekennzeichnet, die allerdings wegen des hohen Preises bei weitem nicht die Grössenordnung etwa der Phthalocyanin-Pigmentfarbstoffe erreichte, ist in der näheren Zukunft eine weitere kräftige Steigerung zu erwarten, und zwar aus folgenden Gründen:

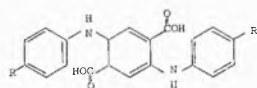
- Demnächst werden in den USA und anderen Industrieländern die grundlegenden Patente [2] auslaufen.
- Chinacridone werden wegen der strengeren Vorschriften vermehrt giftige anorganische Pigmente, wie z. B. das Cadmium-Rot, ersetzen.
- Von jahrelanger Erfahrung in der Konditionierung profitierend, haben die Pigmenthersteller verbesserte Verfahren zur Erzeugung stabiler Modifikationen entwickelt.
- Auch für die chemische Synthese des Chinacridons sind Alternativverfahren entwickelt worden, die dank dem Einsatz billigerer Rohstoffe und dem Übergang von Feinchemikalien- auf grosstechnische Verfahren in Zukunft eine wirtschaftlichere Herstellung erlauben werden.

Herstellungsverfahren

Im Laufe der letzten Jahre sind mehrere prinzipiell verschiedene Verfahren zur Herstellung von Chinacridon vorgeschlagen worden. Vier davon verdienen eine nähere Betrachtung und sind – zusammen mit den wichtigsten Variationen – in Abb. 1 zusammengestellt. Aufgrund des charakteristischen Zwischenprodukts sollen sie nachstehend mit «Dibromterephthalsäure», «Hydrochinon», «Bernsteinsäureester» und «Diketen»-Verfahren bezeichnet werden.

1. «Dibromterephthalsäure»-Verfahren

Dieses von SANDOZ entwickelte Verfahren [3] zeichnet sich durch wenig Verfahrensschritte aus: das Ausgangsmaterial p-Xylol wird bei 10–15°C in Gegenwart von wenig Jod mit einer Ausbeute von 88% zum 2,5-Dibrom-p-xylol bromiert [4]. Dieses wird dann über die 2,5-Dibrom-p-toluylsäure als Zwischenstufe zur 2,5-Dibrom-terephthalsäure oxydiert. Durch Umsetzung der letzteren mit einem Arylamin* erhält man zuerst 2-Arylamino-5-brom-terephthalsäure und mit einem zweiten 2,5-Diarylamino-terephthalsäure. Das Verfahren erlaubt somit die Herstellung asymmetrischer Diarylamino-terephthalsäuren vom Typ



R = H-, CH₃-, Cl- usw.

R' = H-, CH₃-, Cl- usw.

2. Das «Hydrochinon»-Verfahren

Bei diesem von der BASF entwickelten Verfahren [5] handelt es sich um eine Modifikation der Synthese aus Hydrochinon oder Benzochinon und Anthranilsäure, die trotz guter Ausbeuten nicht befriedigte, weil substituierte Anthranilsäuren und damit substituierte Chinacridone schwer zugänglich sind. Die Umsetzung der aus Hydrochinon und Kohlendioxid nach einer modifizierten Kolbe-Schmittschen Salicylsäure-Synthese [6] hergestellten Hydrochinon-2,5-dicarbonsäure (= 2,5-Dihydroxyterephthalsäure) mit Arylamin gelingt mit Ausbeuten bis 95%, wenn man zu einer wässrig methanolischen Suspension der beiden Komponenten in Gegenwart geringer Mengen eines Vanadinsalzes wässrige Natriumchloratlösung zutropfen lässt, wobei die 2,5-Diarylamino-1,4-benzochinon-3,6-dicarbonsäure unter Selbsterwärmung entsteht. Der Ringschluss zu den linearen trans-Chinacridon-chinonen erfolgt mit konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen auf 60 bis 80°C und Ausbeuten von etwa 85%. Die Reduktion zu den entsprechenden Chinacridonen gelingt sehr glatt, wenn man Aluminiumpulver oder Zinkpulver auf eine Lösung bzw. Suspension von Chinacridon-chinonen in verdünnter Natronlauge unter Druck in einer Aluminiumtrichlorid-/Harnstoff-Schmelze oder in Schwefel-/Polyphosphor-Säure einwirken lässt.

3. Das «Bernsteinsäureester»-Verfahren

Das «Bernsteinsäureester»-Verfahren wurde in den fünfziger Jahren von DU PONT entwickelt. Die Hauptmenge der Chinacridon-Pigmente wird heute auf diesem Weg produziert. Hervorstechendstes Merkmal ist, dass die ganze Synthese, bestehend aus

- Zyklisierung von Bernsteinsäurediäthylester zum Succinylbernsteinsäurediäthylester (DESS) mittels Natrium/Alkohol

* in Gegenwart von Kupferacetat

- Kondensation von DESS mit 2 Molekülen Arylamin unter oxydativen Bedingungen zur Di-arylamino-terephthalsäure
- Ringschluss der Di-arylamino-terephthalsäure zum Roh-Chinacridon

ohne Isolierung der Zwischenstufen in einem hochsiedenden Lösungsmittel durchgezogen wird.

Der Bernsteinsäureester selbst wird vorzugsweise aus Maleinsäureanhydrid über Maleinsäureester oder über gamma-Butyrolacton hergestellt, er ist aber auch über die Reppe-Chemie zugänglich, wobei aus Acetylen und Formaldehyd zuerst Butindiol, dann durch Hydrierung

Butandiol, und schliesslich Bernsteinsäure erzeugt wird. Letztere fällt übrigens in geringen Mengen bei der grosstechnischen Herstellung von Adipinsäure aus Cyclohexanon an. Alle vorerwähnten Verfahren beinhalten in der einen oder anderen Stufe Druckhydrierungen. Das Bernsteinsäureester-Verfahren wird mit anderen Lösungsmitteln auch von HOECHST in Deutschland und von ALLIED in den USA praktiziert.

4. Das «Diketen»-Verfahren

Dieses von LONZA [7] zu industrieller Reife gebrachte Verfahren ähnelt dem Bernsteinsäureester-Verfahren

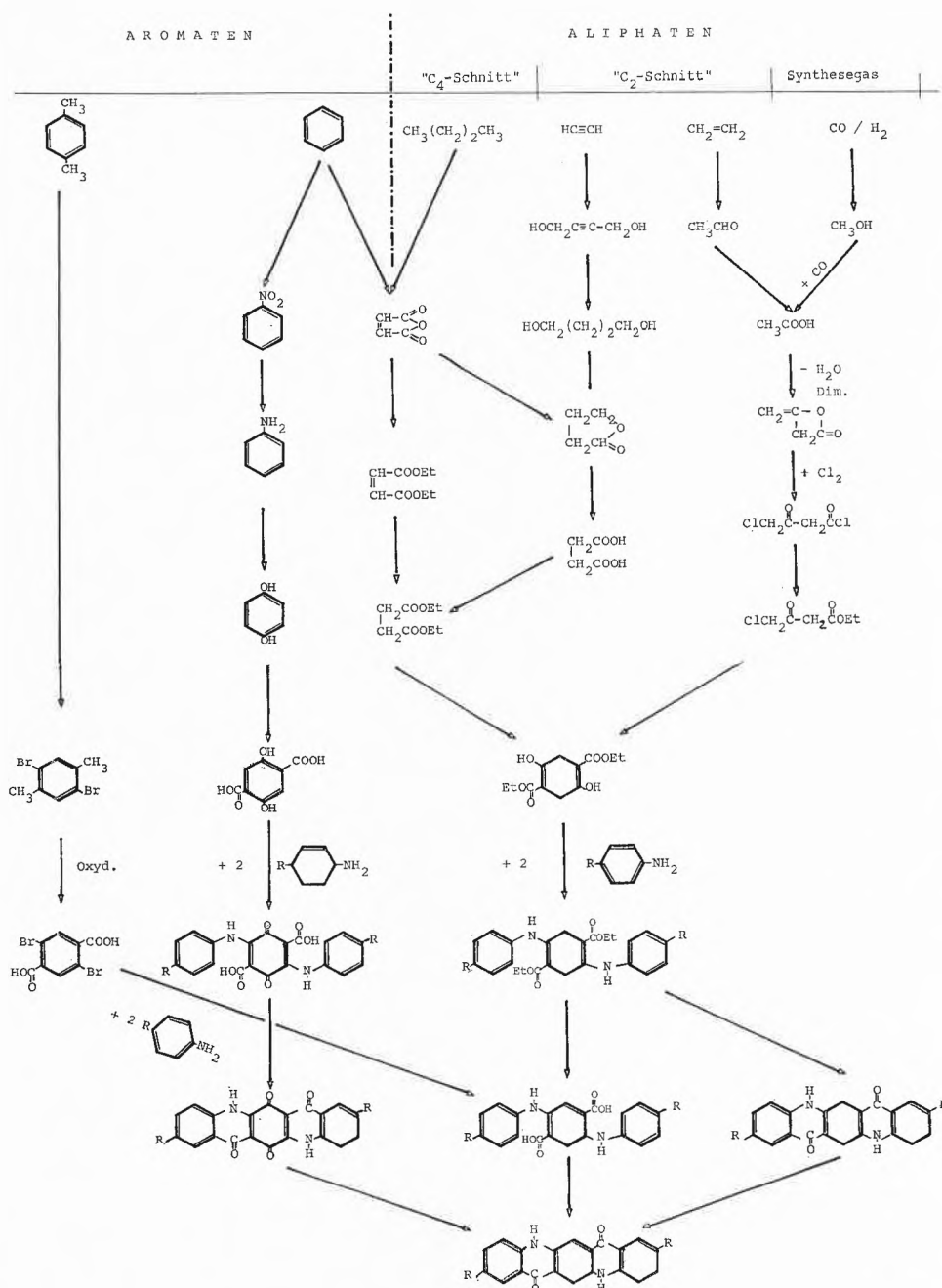
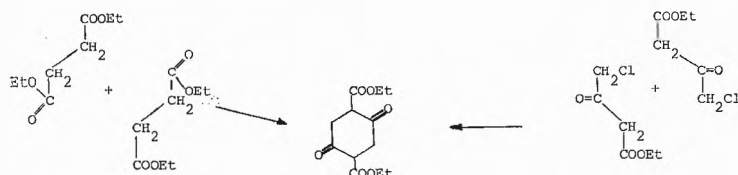


Abb. 1: Herstellungsverfahren

insofern, als auch hier der zentrale Benzolring des Chinacridon-Moleküls *total* synthetisiert wird, im Gegensatz dazu wird hier jedoch von gamma-Chlor-acetessigsäureäthylester ausgegangen.



Bernsteinsäureesterverfahren

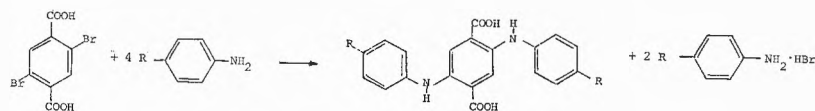
Diketenverfahren

Bis vor kurzem wurde das Verfahren als praktisch nicht durchführbar betrachtet, da die Ausbeute bei der Dimerisierung nur 8% betrug [8]. Auch die Chlorierung des Diketens als Basisreaktion für die Erzeugung des gamma-Chlor-acetessigesters war als Laborsynthese zwar schon lange bekannt, die Übertragung auf den industriellen Massstab erforderte jedoch besondere verfahrenstechnische Entwicklungsarbeiten, um die Reaktionswärme von 43 kcal/Mol bei niedriger Temperatur abführen zu können und so die Bildung höher chlorierter Acetessigderivate zu verhindern.

Wirtschaftlichkeit

Von dem im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Herstellungsverfahren für Chinacridon-Pigmente haben bisher nur zwei technische Bedeutung erlangt, nämlich das «Bernsteinsäureester»- und das «Diketen»-Verfahren, während das «Hydrochinon»- und das «Dibromterephthalsäure»-Verfahren erst im Laboratorium ausgearbeitet worden sind. Diese Sachlage dürfte sich auch in Zukunft nicht wesentlich verändern. Wie schon eine qualitative Beurteilung aufgrund der Rohmaterialpreise, der Investitionskosten und der Umweltprobleme zeigt, haben die letzteren beiden Verfahren kaum Chancen, technische Bedeutung zu erlangen.

Das *Dibromterephthalsäure-Verfahren* besteht zunächst durch die vergleichsweise niedrige Zahl von Reaktionsschritten. Auch kann die erste Stufe, i. e. die Bromierung des Xylols, recht selektiv durchgeführt werden. Die anschliessende Oxydation zur Dibromterephthalsäure geht schon weniger glatt – es tritt teilweise Debromierung ein – und die Umsetzung der Dibromterephthalsäure mit Arylamin schliesslich ist der kritischste Schritt:



Zwar ist es möglich, die Kondensation mit Arylamin in Gegenwart von Kupferacetat ohne Maskierung der Säuregruppe durchzuführen. Aber man muss mit mindestens der doppelten Arylaminmenge arbeiten, um die frei werdende Bromwasserstoffsäure zu neutralisieren.

Das Reaktionsgemisch besteht dann im günstigsten Fall aus Lösungsmittel, Katalysator, Di-arylamino-terephthalsäure und Arylamin-hydrobromid. Letzteres muss abgetrennt, gespalten und die Bromwasserstoff-

säure zu Brom rückoxydiert werden. Noch schwieriger ist dabei die Durchführung der Kondensation mit zwei verschiedenen Arylaminen in zwei Schritten zur Herstellung asymmetrischer Chinacridone.

Das Haupt-Handicap des *Hydrochinon*-Verfahrens liegt im hohen Einstandspreis für Hydrochinon, bedingt einerseits durch die Anilin-Knappheit und andererseits durch die hohen Umweltkosten des antiquierten Manganoxydationsverfahrens. Auch wenn der Versorgungsengpass beim Benzol vorbei sein wird und wenn z. B. durch Übergang auf die Diisopropylbenzol-Oxydationsverfahren die Gestehungskosten des Hydrochinons gesenkt werden können, bleibt noch die aufwendige Kohlensäure-Druckreaktion zur Herstellung der Hydrochinon-dicarbonsäure und schliesslich die auch nicht sehr umweltfreundliche Reduktion des Chinacridon-chinons zum Chinacridon.

Wesentlich schwieriger fällt die Beantwortung der Frage, welches der beiden bereits industriell betriebenen Verfahren, i. e. das *Bernsteinsäureester*- oder *Diketen*-Verfahren, kostengünstiger ist. Wir wollen versuchen, das Problem durch einen qualitativen Kostenvergleich anzugehen. Sowohl Maleinsäureanhydrid als auch Diketen werden heute in Anlagen mit Kapazitäten von mehreren zehntausend Jahrestonnen hergestellt. Auch die Veresterung und Hydrierung des Maleinsäureanhydrids zum Bernsteinsäureester kann in grösseren Anlagen mit relativ geringem apparativem und personellem Aufwand bewältigt werden. Im Gegensatz dazu schienen bis vor kurzem die hohe Wärmetönung der Diketen-Chlorierung, verbunden mit der Anforderung einer niedrigen Reaktionstemperatur eine gross-technische Produktion zu verunmöglichen. Vor allem dank mehrjährigen Entwicklungsarbeiten der LONZA AG ist es aber gelungen, durch Konstruktion eines Spezialreaktors diese Schwierigkeiten zu überwinden,

so dass heute die Chlorierung und anschliessende Alkoholyse kontinuierlich durchgeführt werden können. (Das Flow sheet der ersten in der Schweiz errichteten industriellen Anlage ist in Abb. 2 wiedergegeben.) Heute ist das Verfahren apparativ eher weniger auf-

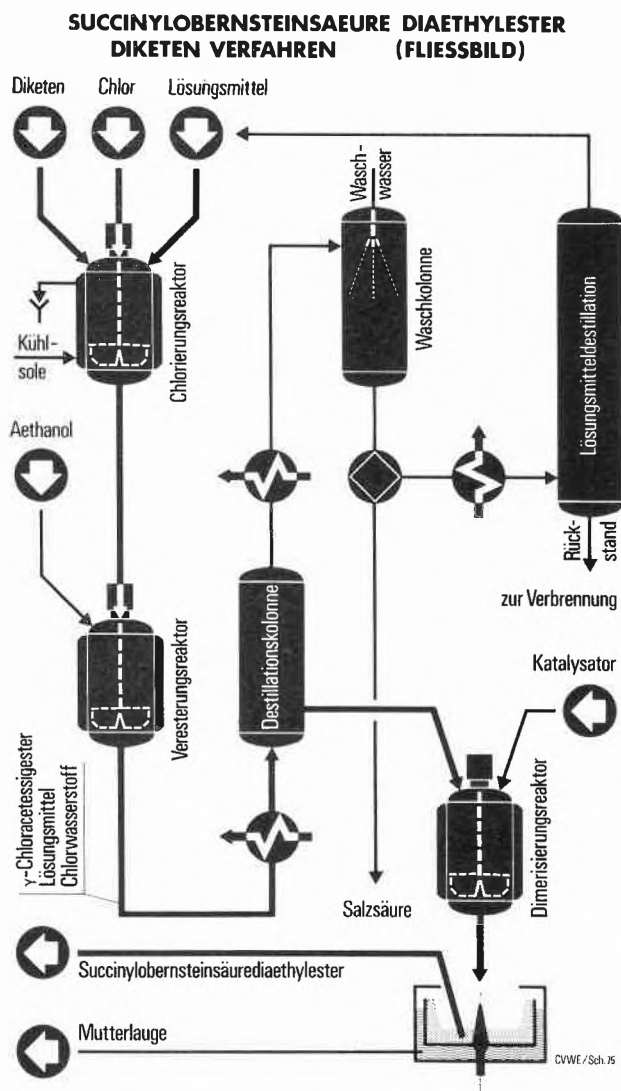


Abb. 2: Succinylsuccinylsäure Diäthylester nach dem Diketen-Verfahren (Fließbild)

wendig als das Bernsteinsäureester-Verfahren, wo grosse Reaktionsvolumina, lange Reaktionszeiten (mit bis zu zehn verschiedenen Temperaturen) und umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen bei der Erzeugung und Handhabung der Natriumdispersion erforderlich sind. Der Succinylsuccinylsäureester wird sowohl beim Bernsteinsäureester- als auch beim Diketen-Verfahren durch Kondensation zweier Moleküle aliphatischer (Di-) Carbonsäureester synthetisiert, wobei im ersteren Fall 2 Moleküle Natrium, im letzteren 4 Chloratome als Hilfschemikalien eingesetzt – und beseitigt – werden müssen. In beiden Fällen entsteht schliesslich Natriumchlorid, und zwar auch beim Diketen-Verfahren nicht im Verhältnis 2:1, wie aufgrund der Stöchiometrie anzunehmen wäre, sondern im Verhältnis 1:1, da der bei der Alkoholyse des gamma-Chlor-acetessigsäurechlorids frei werdende Chlorwasserstoff bei der Neutralisation von Di-arylamino-terephthalsäure-Dinatriumsalz eingesetzt werden kann. Ausserdem muss beim Bernsteinsäure-Verfahren bei Verwendung niedrigsiedender Lösungsmittel der Succinylsuccinylsäureester ausgesalzt werden, was eine zusätzliche Salzbelastung bringt.

Literaturverzeichnis

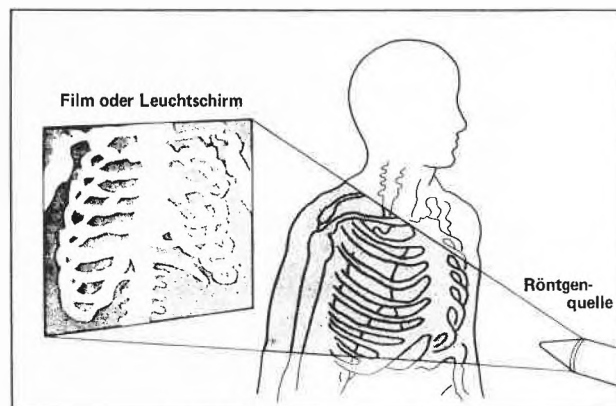
- 1 S. S. Labana und L. L. Labana: Chem. Rev. 67, 1–18, 1 (1967).
- 2 DU PONT, US Pat. 2821 529 (1955), 2821 541 (1955), 2844 484 (1955), 2844 485 (1955), 2844 589 (1957).
- 3 F. Kehr: Chimia 20, 174–176, 4 (1974). SANDOZ Schweiz. Pat. 372 316 (1958), Schweiz. Pat. 404 031 (1962).
- 4 Helv. Chim. Acta XXVII, 284 (1944).
- 5 W. Braun und R. Mecke: Chem. Ber. 99, 1991–1999 (1966). BASF, D. A. S. 1195 425 (1963).
- 6 R. Schmitt und H. Hähle, Journ. für prakt. Chemie [2], 44, 5.
- 7 LONZA: US Pat. 3 803 209 (1972), Schweiz. Anm. 5280/72 (11.4.72), Schweiz. Anm. 6166/74 (7.5.74).
- 8 Kiyoshi Hashizume: Yuki Gosei Kagaku Shi 20, 143–145 und 248–251 (1962).

Computer-Tomographie erschliesst neue Diagnose-Dimensionen

Einhergehend mit der Ausbreitung der Röntgen-diagnostik auf fast jeden Bereich der Medizin hat auch die zugehörige Technik im Vergleich zu früher bedeutende Wandlungen erfahren. Äusserlich sichtbar sind diese Änderungen am Übergang von feststehenden Röntgenapparaten zu leichten Geräten, bei denen nicht mehr der Patient bewegt wird, sondern die Röntgenröhre bzw. Aufnahmeeinheit. Aber auch im Innern der Geräte hat sich vieles geändert, vor allem hat in den letzten Jahren die moderne Elektronik dort ihren Einzug gehalten.

Für die medizinische Diagnostik ist die Eigenschaft der Röntgenstrahlung wesentlich, dass sie Körpergewebe durchdringt, dabei aber, je nach Art und chemischer Zusammensetzung des Gewebes, verschieden stark abgeschwächt wird – von den Knochen mehr als von Muskeln. Auf einem speziellen Film, der Röntgenröhre

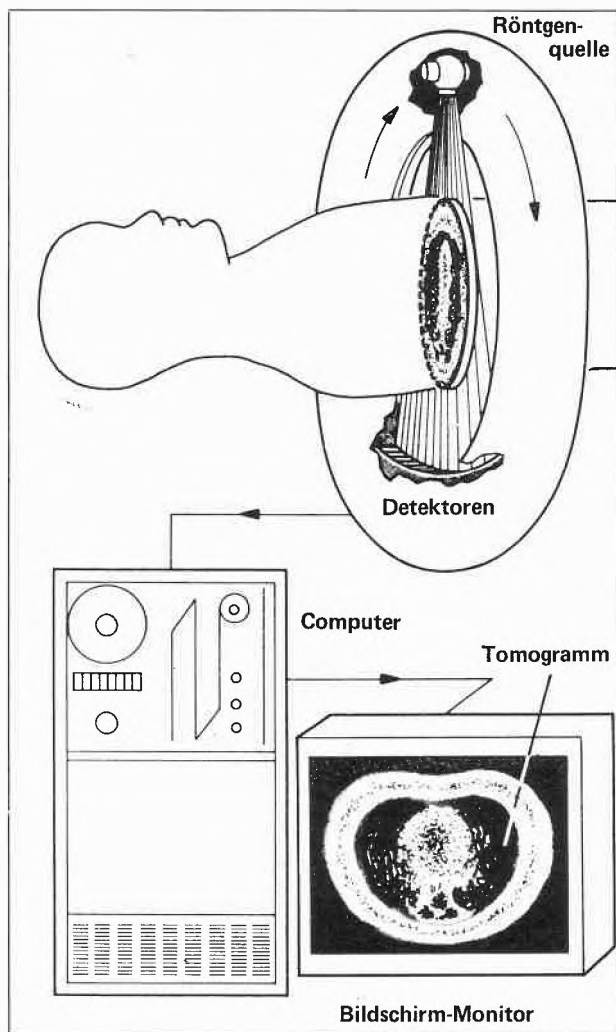
KONVENTIONELLE RÖNTGENTECHNIK



gegenüber auf der anderen Seite des Patienten angeordnet, entsteht ein Bild sozusagen in der «Blickrich-

tung» der Röntgenstrahlen. Durch Aufnahmen in verschiedenen Richtungen kann aus mehreren flachen Bildern zwar die Tiefe eines bestimmten Objektes, etwa eines Tumors abgeschätzt werden, doch waren bisher genaue Aufnahmen von Schnittbildern quer zur «Blickrichtung», etwa ein Querschnitt durch den Rumpf in Höhe des Magens, nicht möglich. Seit kurzem können nun durch ein neuartiges Verfahren, die sogenannte Computer-Tomographie, auch solche, für die Diagnose äusserst wertvolle Bilder, Tomogramm genannt, gemacht werden.

COMPUTER - TOMOGRAPHIE



So entsteht ein Tomogramm

Ein Tomogramm kommt wie folgt zustande: Die Röntgenquelle kreist um den ruhenden Patienten und sendet dabei einen gebündelten, in der Ebene der Drehung liegenden Strahl durch den Körper. Der Strahlenquelle gegenüber sind Detektoren angeordnet, die ebenfalls mitkreisen. Beim Computer-Tomographen von General Electric beispielsweise sendet die Quelle während eines

vollständigen Umlaufs 288 Röntgenpulse aus, welche den Patienten von allen Seiten her durchdringen. Bei jedem dieser Pulse, die einen Strahlenfächer mit einem Öffnungswinkel von 30° bilden, messen 320 Detektoren die auftreffende Intensität und leiten die entsprechenden Signale an den angeschlossenen Computer weiter. Der errechnet daraus und aus der jeweiligen Position der Röntgenquelle, von wo aus der Puls abgegeben wurde, den Ort, an dem im Körper des Patienten ein bestimmtes Gewebe liegt. Die rund 90000 bei einem Umlauf erhaltenen Daten – 288 Pulse mal 320 Detektoren – ergeben nach der Auswertung durch den Computer auf einem Fernsehschirm das Tomogramm, d.h. ein Querschnittsbild durch die untersuchte Körperpartie, das auch kleinste Einzelheiten und Veränderungen lebenswichtiger Organe, etwa der Nieren, erkennen lässt.

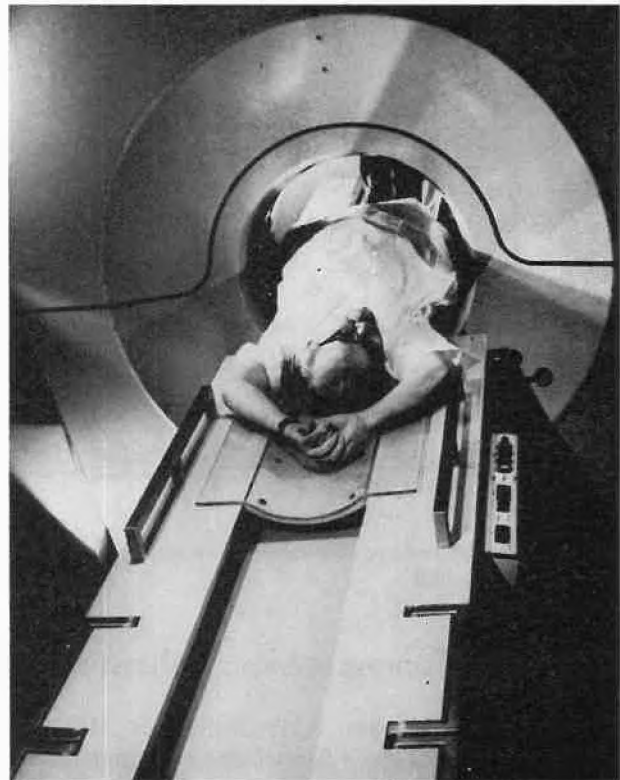


Abb. 1: Beim Computer-Tomographen von General Electric kreist die Röntgenquelle in 5 Sekunden um den ruhenden Patienten und sendet dabei 288 Strahlenpulse aus, die von 320 hochempfindlichen Detektoren auf der anderen Seite des Körpers registriert werden. Wenige Minuten nach erfolgter Messung liefert der angeschlossene Hochgeschwindigkeits-Computer ein Tomogramm, d.h. ein Röntgenbild vom Querschnitt der untersuchten Körperpartie. Der Arzt hat auch die Möglichkeit, verschiedene Details, wie Adern oder Knochen, stärker hervorzuheben. Die kurze Belichtungszeit sorgt im Verein mit der hochentwickelten Technik des Geräts für ein scharfes, kontrastreiches Bild und bürgt gleichzeitig für eine minimale Strahlenbelastung des Patienten. Spezielle Computer-Tomographen gibt es für die Untersuchung nicht nur des Rumpfes, sondern auch des Gehirns und der weiblichen Brust. Sie erschliessen neue Dimensionen der medizinischen Diagnostik, welche der konventionellen Röntgentechnik nicht zugänglich sind.

Geringe Strahlenbelastung bei hoher Bildqualität

Bei einem verhältnismässig so komplizierten Verfahren wie der Computer-Tomographie ist es wichtig, dass die Strahlenbelastung des Patienten so gering wie nur möglich gehalten wird, ohne dabei die Bildqualität zu beeinträchtigen. In dieser Hinsicht dürfte die von General Electric praktizierte Pulsmethode mit dem aufgefächerten, die Intensität gleichmässig über einen grösseren Bereich verteilenden Strahl jenen Verfahren weit überlegen sein, die mit einem scharf gebündelten und während des ganzen Umlaufs der Röntgenquelle um den Patienten kontinuierlich ausgesandten Strahl arbeiten. Dazu kommt die Entwicklung und Anwendung neuer Xenon-Detektoren, die viel empfindlicher sind als alle früheren Messgeräte und daher ein Arbeiten mit wesentlich geringeren Strahlenintensitäten bei gleicher Bildqualität möglich machen. Mit den neuen Detektoren dauert eine Aufnahme mit dem GE-Computer-Tomographen nur noch 4,8 Sekunden, und wenige Minuten später kann der Arzt das fertige Tomogramm auf dem Bildschirm betrachten. Diese, in Anbetracht von über 54 Millionen notwendigen Rechenschritten sehr kurze «Entwicklungszeit» wird durch den Einsatz von eigens dafür entwickelten, sehr schnell arbeitenden Computern erzielt. Über den Computer hat es der Arzt auch in der Hand, bestimmte Details des Tomogramms stärker hervorzuheben oder zu vergrössern. Selbstverständlich liefert der Tomograph auch Photos des Tomogramms.

Die kurze Expositionsdauer im neuen GE-Computer-Tomographen trägt nicht nur zur geringen Strahlenbelastung des Patienten bei, sondern auch zu hoher Bildschärfe, weil unwillkürliche Bewegungen des Patienten während der Aufnahme kaum vorkommen. Dadurch kann auch das hohe Auflösungsvermögen des Gerätes, also die Unterscheidbarkeit auch kleiner Details, erst richtig ausgenutzt werden, die primär durch die grosse Zahl von Impulsen und Detektoren erreicht wird.

Tomographen auch für Brust und Gehirn

Die Computer-Tomographie ist natürlich nicht auf die Untersuchung des Rumpfes beschränkt, sondern bietet sich für die Diagnose an allen möglichen Körperteilen an. Entsprechende Geräte sind trotz der Jugend des Verfahrens schon fertig entwickelt, beispielsweise solche für Gehirnuntersuchungen oder eine von General Electric entwickelte Maschine für das Studium von Brustkrebs, die zur Zeit in der Mayo-Klinik einer Erprobung unterzogen wird. Wie von der Tomographie des Rumpfes darf man sich auch von der des Gehirns



Abb. 2: Nicht wie bei konventionellen Röntgenaufnahmen in einer Ebene senkrecht zur «Blickrichtung», sondern parallel dazu entsteht ein Tomogramm oder Querschnittbild. Die obere Aufnahme stammt von einem gesunden Mann mittleren Alters und zeigt die Nieren (die ovalen Flecken beiderseits der hellen Wirbelsäule), die Bauchspeicheldrüse sowie Enden der Leber. Das untere Bild ist von einem älteren Mann mit einer grossen Verwachsung an der linken Niere (rechts im Bild), die sich bis vor die Aorta und auf die andere Körperseite erstreckt.

Beide Aufnahmen sind mit dem von General Electric entwickelten Computer-Tomographen gemacht worden, der sie für den Arzt auf einem Bildschirm-Monitor und als Photographien darstellt.

grosse Vorteile versprechen, nicht nur für den diagnostizierenden Arzt, sondern auch für den Patienten, dem die schmerzhafteste Punktion des Gehirns erspart bleibt. So überrascht es auch nicht, dass dem Vernehmen nach bei den Herstellern von Computer-Tomographen schon viele Bestellungen vorliegen, obwohl die Geräte nicht gerade billig sind.

(Dr. R. Weber, ATAG, Bern)

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie SGCI

Die SGCI hielt am 25. Juni 1976 ihre 96. ordentliche Generalversammlung ab. Neben der Behandlung der üblichen geschäftlichen Traktanden wählte die Versammlung Dr. *Alfred Hartmann*, Vizepräsident und Delegierter der Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, zu ihrem neuen Präsidenten. Sein Vorgänger, Dr. *L. v. Planta*, übernimmt den Vorsitz des Schweizerischen Handels- und Industrievereins (Vorort) und sah sich deshalb, um jegliche Interesseskollisionen zu vermeiden, zum vorzeitigen Rücktritt auf Ende Jahr veranlasst.

Unter grossem personellem Aufwand fand im zweiten Teil ein «Gespräch am runden Tisch» mit dem Thema «Aktuelle Wirtschaftsprobleme in der Schweiz aus der Sicht der Behörden und der chemischen Industrie» unter der Leitung von Dr. *L. v. Planta* statt. Die vorbestimmten Teilnehmer (alphabetisch), die zwar in der Folge nicht alle zu Wort kamen, waren:

Von Bundesstellen:

Herr *Jean-Pierre Bonny*, Direktor des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit

Herr Botschafter *Arthur Dunkel*, Delegierter für Handelsverträge der Handelsabteilung des EVD

Herr Botschafter Dr. *Paul R. Jolles*, Direktor Handelsabteilung des EVD

Herr Botschafter *Pierre Languetin*, Generaldirektor der Schweizerischen Nationalbank

Herr Botschafter Dr. *Albert Weitnauer*, Generalsekretär des EPD

Von der Industrieseite:

Herr Dr. *Karl Bucher*, Direktor der Laboratorien Hausmann AG, St. Gallen

Herr Dr. *Roger Firmenich*, Vizepräsident des VR der Firmenich SA, Genève

Herr *Max Hediger*, Mitglied des Direktionskomitees der Sandoz AG, Basel

Herr Dr. *Wilfried Meyer*, Delegierter des VR der Schweiz. Sprengstoff-Fabrik Dottikon AG, Dottikon

Herr Dr. *Raeto Schett*, Generaldirektor der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Herr Dr. *Ernst Vischer*, Präsident der Interpharma, Basel.

Nicht Weniges wurde recht diplomatisch vorgetragen und Sensationelles kam kaum zutage. Auf Interesse stiess ohne Zweifel die Betrachtung Dr. v. Plantas über den Standort der chemischen Industrie und die Ausführungen Botschafter Jolles, der die Ansicht vertrat, die derzeitige Lage ergebe keinen Anlass zum Pessimismus.

Er wies dabei auf die stark gestiegenen Exporte – insbesondere der Chemie – in den ersten fünf Monaten des laufenden Jahres hin (mengenmässig, nicht aber wertmässig). Dabei sei interessant festzustellen, dass die Exporte gerade nach jenen Ländern stark zugenommen haben, bei welchen die Währungsrelation gegenüber der Schweiz am ungünstigsten sei. Er bestritt aber nicht, dass das Frankenproblem ein echtes Problem sei. Allerdings dürfe man nicht von Aufwertungsziffern von 60 Prozent seit 1971 sprechen. Man müsse sich immer wieder vor Augen halten, dass ein schöner Teil dieser Aufwertung nichts anderes sei als die Korrektur der langjährigen Unterbewertung des Schweizer Frankens. Über Währungsprobleme wollte die Diskussion nicht so recht fruchtbar werden. Es war auch ordentlich schwierig, aus den zweistündigen Anstrengungen handgreifliche Schlüsse zu ziehen.

Promotionsfeier an der ETH Zürich

Am 18. Juni feierte die ETH Zürich die Promotion von 80 Absolventen, von denen 54 anwesend oder durch Verwandte vertreten waren.

Rektor *Heinrich Zollinger* stellte in seiner Begrüssungsansprache den grossen Arbeitseinsatz für das Doktorat dem hohen Prestige dieses Titels gegenüber. Die akademische Ausbildung bedeute eine Verpflichtung, die Tradition des kritischen Denkens weiterzutragen, nicht nur im eigenen Fachgebiet, auch allgemein im öffentlichen Leben.

Prof. *Angelo Pozzi* plädierte in seiner Ansprache «Das Doktorat im Rahmen der Hauptaufgabe der ETH» dafür, die Ingenieur-Ausbildung neu zu ordnen. Das Verhältnis zwischen Diplom- und Doktorabschlüssen sei bei den Ingenieurabteilungen mit 10:1 viel niedriger als bei den naturwissenschaftlichen Abteilungen mit 2:1. Der Vorwurf der Praxis an die Ingenieurabteilungen, dass zu wenig wissenschaftliche Ergebnisse für die Praxis brauchbar gemacht würden, sei vielleicht gerade durch die kleine Zahl von Doktoranden begründet. Prof. Pozzi präsentierte anschliessend einen Vorschlag, das Diplomstudium von vier auf fünf Jahre zu verlängern, jedoch schon nach drei Jahren einen ersten Studienabschluss zu schaffen. Zu dem Diplomstudium sollten generell auch qualifizierte HTL-Absolventen zugelassen sein – dies entspricht einem Schulratsbeschluss, der bereits für das Studienjahr 1975/76 gilt. Das Doktorat sollte weiterhin einer vertieften wissenschaftlichen Ausbildung vorbehalten sein.

Nach der Übergabe der Doktorurkunden wurden mit der Medaille der ETH für ihre vorzügliche Diplomarbeit ausgezeichnet: *Beat Pfister* und *Walter Oehen*, Abt. für Elektrotechnik, und *Ulrich Kissling*, Abt. für Maschineningenieurwesen; für ihre vorzügliche Doktorarbeit: Dr. *Daniel Amman*, Dr. *Enrico Bartholdi*, beide Abt. für Chemie, Dr. *Martin Huber*, Abt. für Mathematik und Physik.

PLK

Chemiker-Zeitung 100jährig

Die heute im Verlage Dr. Alfred Hüthig in Heidelberg erscheinende *Chemiker-Zeitung* feiert mit ihrer Ausgabe Heft 4, April 1976, das Jubiläum ihres hundertjährigen Bestehens.

Das Heft wird durch 9 Grussworte politischer und chemischer Prominenz eingeleitet. In sehr ansprechenden Ausführungen, durch zahlreiche Faksimiledrucke illustriert, zieht noch einmal die Geschichte dieser ausgezeichneten Zeitschrift an uns vorbei.

Wir erinnern uns der Ausgaben, die aus Cöthen stammten, und der Redaktoren, deren Namen auch allen älteren Chemikern in der Schweiz geläufig waren. Den Weiterausbau der Zeitschrift, die nach fünfjähriger Ruhepause unter der redaktionellen Leitung von Dr.-Ing. Ernst Baum 1950 wieder erschien, hat wohl auch der grösste Teil der Chemiker in der Schweiz mit viel Gewinn verfolgt.

Die CHIMIA konnte mit der Redaktion der *Chemiker-Zeitung* vielfach freundschaftliche Kontakte pflegen. Die beiden Redaktionen standen sich bis zum heutigen Tag in loyaler Haltung gegenüber.

Verlag, Redaktion und der Herausgeber der CHIMIA, der Schweizerische Chemiker-Verband, freuen sich über das wertvolle 100jährige Werk, beglückwünschen seine Betreuer und wünschen alles Gute für das zweite Jahrhundert.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1976

Der Preis im Betrag von Fr. 5000.– wird im Frühjahr 1977 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

Chemie

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens am 1. November 1976 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 vierzigste 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.

Schweizerischer Chemiker-Verband
Sekretariat

Prix de l'Association Suisse des Chimistes 1976

Le prix, doté d'un montant de Sfr. 5000.– sera décerné au printemps 1977 pour un excellent travail dans le domaine de

la Chimie

Les candidatures personnelles ainsi que de propositions de tiers seront prises en considération à condition qu'elles soient présentées en deux exemplaires jusqu'au 1er novembre 1976 au plus tard, avec les travaux relatifs publiés ou non, auprès du Président de la Commission d'Expertise, Prof. Dr. W. Simon, ETH, Universitätstrasse 16, 8006 Zürich. Le travail doit être exécuté en Suisse ou par un citoyen suisse vivant à l'étranger. Seront pris en considération surtout des candidats jeunes non habilités, âgés moins de 40 ans au moment de la présentation de leur travail. Pour informations ultérieures s'adresser au Président de la Commission d'Expertise.

Association Suisse des Chimistes
Secrétariat

International Workshop – Modern Synthetic Methods 1976

23. und 24. September 1976 in Interlaken

Themen:

Sulfur Organic Chemistry
Polymer Supported Reagents
Naked Anions – Phase Transfer

Programm

Dozenten/Conférenciers/Lecturers:
Prof. Dr. D. Seebach, Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Giessen/BRD;
Prof. Dr. A. Patchornik, The Weizman Institute of Science, Department of Chemistry, Rehovot/Israel;
Prof. Dr. M. Makosza, Institute of Organic Chemistry and Technology, Technical University, Warszawa/Poland.

23. September 1976

- 9.00 Uhr Begrüssung: M. Rutishauser, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Eröffnung: R. Scheffold, Vorsitzender des Wissenschaftlichen Komitees
9.15 Uhr D. Seebach, Neue Schwefel-Organische Chemie I
10.15 Uhr A. Patchornik, Application of Polymer Supported Reagents in Organic Synthesis I
11.40 Uhr A. Patchornik, Application of Polymer Supported Reagents in Organic Synthesis II
14.15 Uhr D. Seebach, Neue Schwefel-Organische Chemie II
15.45 Uhr A. Patchornik, Application of Polymer Supported Reagents in Organic Synthesis III
16.45 Uhr Diskussion: J. Gosteli, Diskussionsleiter

24. September 1976

- 9.00 Uhr D. Seebach, Neue Schwefel-Organische Chemie III
10.00 Uhr M. Makosza, Organic Synthesis with Naked Anions I
11.30 Uhr M. Makosza, Organic Synthesis with Naked Anions II
14.15 Uhr M. Makosza, Organic Synthesis with Naked Anions III
15.15 Uhr Diskussion: M. Schlosser, Diskussionsleiter
Schlusswort: R. Scheffold

Wissenschaftliches Komitee des Seminars/Comité scientifique du séminaire/ Scientific committee of the workshop:

Dr. J. Druy, Schweizerischer Chemiker-Verband
Dr. J. Gosteli, Woodward Research Institute Basel
Prof. Dr. C. A. Grob, Universität Basel
Prof. Dr. R. Scheffold, Universität Bern
Prof. Dr. M. Schlosser, Universität Lausanne
Prof. Dr. E. Schumacher, Universität Bern

Auskünfte und Anmeldeformulare erhalten Interessenten beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes: Höschgasse 53, CH-8008 Zürich; Tel. (01) 329069.

Neue Mitglieder

Romolo Ciccirelli, dipl. Chem., Kettelerstrasse 1, 3900 Brig
René Curschellas, dipl. Chem. HTL, Langrietstrasse 24, 8212 Neuhausen
Dr. Thomas Müller, Kantonschemiker, Hölderlinstrasse 24, 9008 St. Gallen

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

Chronik

Geburtstag

Professor Dr. V. Prelog 70jährig. Am 23. Juli 1976 wird Prof. Vladimir Prelog, ETH Zürich, seinen siebzigsten Geburtstag feiern. Prof. Prelog, weltweit bekannter Meister der organischen Synthese und der Stereochemie, erhielt im letzten Jahr den Nobelpreis für Chemie. CHIMIA hat ihn anlässlich dieser grossen Auszeichnung gewürdigt (CHIMIA 29 [1975] 493). Die Redaktion und der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, dessen Mitglied Prof. Prelog ist, gratulieren ihm zu seinem siebzigsten Geburtstag und wünschen ihm einen weiterhin von vielfältiger Aktivität erfüllten «Ruhestand».

Rektorwahl an der ETH Zürich



Hans Grob

Die Professorenkonferenz der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich hat auf 1. Oktober 1977 Professor *Hans Grob* zum neuen Rektor gewählt.

Der diplomierte Bauingenieur Hans Grob ist seit 1964 ordentlicher Professor für Strassen-, Eisenbahn- und Untertagsbau und Vorsteher des Instituts für Strassen- und Untertagsbau. Hans Grob wurde in Winterthur als Bürger von Dinhard ZH geboren. Er erwarb 1937 das Primarlehrerpatent und nach dem anschließenden Studium an der ETH 1942 das Diplom als Bauingenieur. Bis zu seiner Berufung als Professor war er 22 Jahre in der Praxis tätig, so beim Eidgenössischen Amt für Wasserwirtschaft (1943/44), bei Locher & Cie. AG, Zürich, im Tiefbau mit Wasserkraftanlagen, Fluss-, Stollen- und Strassenbau (1944–47 und 1952–64), und dazwischen in der Projektierung und Bauleitung von Wohn- und Fabrikbauten in Indien, Ceylon und Pakistan für die Firma Gebr. Volkart, Winterthur (1947–52).

Erstmals fand die Rektorwahl an der ETH schon im Vorjahr des Amtsantritts statt; damit soll dem neuen Rektor eine längere Vorbereitungszeit verschafft werden. Der heutige Rektor *Heinrich Zollinger* hatte sein Amt am 1. 10. 73 angetreten, kurz nachdem sein Vorgänger *Pierre Marmier* unerwartet im letzten Monat seiner Amtszeit gestorben war. Im Gegensatz zu den andern schweizerischen Hochschulen steht der ETH-Rektor zusammen mit dem vollamtlichen Präsidenten und dem Betriebsdirektor an der Spitze der Schule; die Amtsdauer beträgt zwei Jahre, mit der Möglichkeit zu einmaliger Wiederwahl. PLK

Beförderungen

Universität Basel. Dr. med. und phil. *Werner Lesslauer* wurde als Privatdozent für physikalische Biochemie von Membranen ernannt. – Dr. phil. *Hans Beck* wurde als Privatdozent für theoretische Physik ernannt. – Professor Dr. *Oswald Wiss* erhielt einen Lehrauftrag für Biochemie.

Universität Bern. Der Regierungsrat hat auf den 1. Oktober 1976 folgende Beförderungen beschlossen: Professor Dr. *Hans Arm*, bislang Extraordinarius für organische Chemie, wird zum Ordinarius befördert. – PD Dr. *Reinhard Keese*, Institut für organische Chemie, wird zum Extraordinarius befördert. – Professor Dr. *Markus Neuenschwander*, bisher Extraordinarius am Institut für organische Chemie, wird zum Ordinarius ernannt. – PD Dr. *Egon Rickli*, Oberassistent am Institut für Biochemie, wird zum vollamtlichen Extraordinarius befördert. – Dr. *Urs Krähenbühl* wurde ein Lehrauftrag für analytische Chemie erteilt.

Universität Genf. Professor *Raffaele Raoul Gatto* wird auf den 1. Oktober 1976 als ordentlicher Professor des Département de Physique Théorique ernannt.

Universität Lausanne. Dr. *Raymond Roulet* wurde als ausserordentlicher Professor ans Institut de Chimie Minérale et Analytique auf den 1. April 1976 ernannt. – Dr. *Jacques Mauel* wurde als Assistenz-Professor ans Institut de Biochimie gewählt.

Universität Zürich. Professor Dr. *Detlev Brinkmann* ist auf den 16. April 1976 zum Extraordinarius für Experimentalphysik ernannt worden.

Veranstaltungen

Internationales Symposium für Mikrochemische Arbeitsmethoden (ISM) 1977 in Davos

Vom 22. bis 27. Mai 1977 findet im Kongresszentrum von Davos ein weiteres ISM-Symposium statt, das für folgende Themen offen ist: Neuartige oder optimierte chemische bzw. physikalische Analysenmethoden zur quantitativen und qualitativen Erfassung von Elementen, anorganischen und organischen Verbindungen mit sehr kleinen Probenmengen (Mikroanalyse) oder in sehr niedrigen Gehalten (Spurenanalyse), einschliesslich Verfahren der Lokal- und Oberflächenanalyse von Festkörpern sowie der mikrochemischen Präparation. Das Hauptgewicht der Anwendung dieser Methoden wird gelegt auf: Chemie und Pharmazie, Bio- bzw. Umweltwissenschaften, Klinische Chemie, Forensische Wissenschaften, Kulturgeschichtsforschung, Geowissenschaften, Kosmochemie und Werkstoffwissenschaften. Parallel dazu wird von Instrumenten- und Chemikalienherstellern sowie von Fachverlagen eine Ausstellung durchgeführt.

Das Präsidium des international zusammengesetzten Organisationskomitees hat Dr. Wolfgang Merz, BASF AG/Ludwigshafen, übernommen. Für die Organisation und für das Sekretariat zeichnet die Mettler Instrumente AG in Greifensee (Schweiz) verantwortlich. Dort kann man sich auch für das Zustellen der im Herbst 1976 erscheinenden ausführlichen Unterlagen vormerken lassen: Sekretariat ISM, Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee-Zürich.

XVIIIth International Conference on Coordination Chemistry 1976

Die XVII. International Conference on Coordination Chemistry findet vom 6. bis 10. September 1976 in Hamburg statt. Sie wird sich mit den Entwicklungen auf dem Gebiet der Koordinationschemie befassen und folgende Hauptthemen behandeln:

1. Structure and bonding
2. Novel synthetic routes
3. Kinetics and reaction mechanisms
4. Catalytic and technological aspects
5. New types and concepts in coordination compounds
6. Bio-coordination chemistry

Programme und Anmeldefomulare für die Konferenz können angefordert werden bei: Herrn Dr. W. Fritzsche, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 900440, D-6 Frankfurt/Main 90.

6. Europäisches Fluorsymposium 1977

Das 6. Europäische Fluorsymposium findet vom 28. März bis 1. April 1977 in Dortmund/BRD statt. In zwei parallelen Sitzungen werden alle Themen der anorganischen, organischen, physikalischen und industriellen Fluorchemie behandelt.

Informationen und Anmeldefomulare für das Symposium können angefordert werden bei: Dr. D. Naumann, Universität Dortmund, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Postfach 500 500, D-4600 Dortmund 50.

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk System Nr. 61: Silber. Teil B: Die Verbindungen.

Lieferung 4. Verbindungen mit Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut und Metallen. Hauptredaktor: *Rudolf Keim*. XXXII + 493 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 674,-.

Der Band beginnt mit P-Verbindungen, unter denen die zahlreichen Phosphate für die P-Chemie interessanter sind als für die Ag-Chemie. In den nachfolgenden Kapiteln findet man im Rahmen der Systeme Ag – M – S (Se, Te) (M: As, Sb, Ga, In) interessante Halbleiter vom Typ Ag_3MS_3 und $AgMS_2$, wie denn überhaupt das Stichwort «Halbleiter» ein Thema ist, das im ganzen Band regelmässig wiederkehrt. Ein gut gelungener Abschnitt über periodische Fällungen ist bei der Besprechung von Ag_2CrO_4 eingefügt. Bei den übrigen Ag-Verbindungen mit Übergangselementen handelt es sich oft um Komplexe, die in Form des Ag-Salzes günstig isoliert werden können.

Lieferung 5: Silber-Organische Verbindungen. Organische Silber-salze. Hauptredaktor: *Rudolf Keim*. VI, VI + 187 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 322,-.

Im ersten Abschnitt werden die σ -Verbindungen aufgeführt, die ihrer meist geringen thermischen Stabilität wegen bisher keine besondere Bedeutung erlangt haben. Auch die im zweiten Abschnitt besprochenen π -Komplexe sind nicht besonders stabil. Sie lassen sich indessen meist isolieren; von zahlreichen Komplexen ist die Struktur bekanntgeworden. Die Bedeutung der π -Komplexe liegt zum guten Teil in der Möglichkeit, ihre unterschiedliche Stabilität zur Trennung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu verwenden. Im dritten Abschnitt werden Silberformiat, Silberacetat und Silberoxalat ausführlich behandelt. Bei der letzten Verbindung sind die thermische Zersetzung und UV-Photolyse eingehend untersucht worden.

Lieferung 6: Komplexverbindungen mit neutralen und innerkomplexbildenden Liganden: Silber(I)-Komplexe mit N- und O-haltigen Liganden. Hauptredaktor: *Rudolf Keim*. VIII + 356 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 601,-.

Im vorliegenden Band sowie im noch ausstehenden Band B7 sollen die Ag(I)-Komplexe «mit neutralen und innerkomplexbildenden Liganden» dargestellt werden. Als Abschluss von Band B7 soll ferner ein Formelregister erscheinen, in dem auch die in früheren Bänden enthaltenen Liganden aufgeführt werden. Die Einteilung nach Ligand-Atomen ist sinnvoll; sie lässt sich aber nicht immer konsequent handhaben, was im vorliegenden Band am Beispiel der S-haltigen Aminocarbonsäuren ersichtlich ist, die Ag mit der deprotonierten SH-Gruppe binden. Im übrigen ist der Band eine vorzügliche Monographie, in der Herstellungsmethoden, Stabilitätskonstanten, Strukturen und chemische Verhaltensweisen einer enormen Zahl von Koordinationsverbindungen klar und übersichtlich dargestellt sind.

Alle drei Bände zeigen die übliche, hervorragende Aufmachung.
P. Schindler

Mathematik für Naturwissenschaftler

Von *Horst-Dieter Försterling*. 289 Seiten, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Wiesbaden 1976. Preis DM 38,-.

Dem Vorwort des Buches entnehmen wir: «Das vorliegende Buch entstand aus einer 4stündigen Vorlesung für Studienanfänger der Chemie und benachbarter naturwissenschaftlicher Fächer. Ziel dieser Vorlesung ist es, die zum Teil sehr unterschiedlichen Grundkenntnisse der Studenten auszugleichen und so weit zu erweitern, dass die Studenten den Grundvorlesungen in Allgemeiner Chemie, Physik und Physikalischer Chemie folgen können.»

Das Inhaltsverzeichnis zeigt folgende Gliederung des Stoffs: Funktionen, Differentialrechnung, Integralrechnung von Funktionen, unendliche Reihen, gewöhnliche Differentialgleichungen, Funktionen mehrerer veränderlicher, numerischer Methoden, Lösungen zu den Übungsaufgaben. Das Buch bleibt somit ganz im Rahmen der klassischen Einführung in die «Haus- und Gebrauchsmathematik» für Studenten der ersten Semester. Dies soll aber durchaus als Positivum gewertet werden. Die vielen Beispiele aus der physikalischen Chemie erleichtern den Einstieg in die Theorie in anderen Studienfächern, tragen zur Motivation bei, das Gelernte im naturwissenschaftlichen Bereich anzuwenden.

Schliesslich sei noch die sehr saubere und übersichtliche drucktechnische Gestaltung des Bandes hervorgehoben. Ein Buch schliesslich, das auch zur Auffrischung des Praktikers sehr empfohlen sei.
H. P. Stauffer

BAG-Lexika für den anspruchsvollen Fachmann

BAG Chemie-Lexikon Band A Verfahrenstechnik Leserdienst 150
Band B Laboratoriumstechnik

Lexikon für Geräte, Zubehör und Einrichtungen für die Verfahrens- und Laboratoriumstechnik

Internationales COATING-Lexikon Leserdienst 151

Ein Namen-Lexikon über Rohstoffe, Fertigprodukte, Verfahren, Prüfgeräte usw. sowie über Verarbeitungsmaschinen zum Beschichten, Bedrucken, Lackieren usw.

BAG Farben-Lexikon Leserdienst 152

Internationales Lexikon über Verfahren und Methoden zur Herstellung, Anwendung und Prüfung von Lacken, Farben usw. für alle industriellen und gewerblichen Zwecke

Verlangen Sie unverbindlich die ausführlichen Prospekte beim Verlag oder mit der Leserdienstkarte

BAG Brunner Verlag AG, Stauffacherstrasse 5, Postfach, CH-8036 Zürich, Telefon (01) 39 73 30

Jetzt auch einzeln erhältlich:

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie

Band 1–6 = systematischer Teil

Bände 1–3 zu DM 345,-, Band 4 DM 415,-
Bände 5 und 6 noch nicht erschienen

Wepf + Co., Buchhandlung

Eisengasse 5, 4001 Basel

Telefon 061 25 63 77, Telex 62027

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Messgeräte und Instrumente

Drei neue Digital-pH-Meter von Beckman

Drei neue Digital-pH-Meter, welche den Anwenderforderungen nach günstigen Preisen sowie nach einer Messgenauigkeit bis zur dritten Nachkommastelle genügen, wurden von der Firma Beckman Instruments auf den Markt gebracht. Alle drei Modelle haben grosse und helle Digitalanzeigen.

Das Modell 3500 ist das preisgünstigste Routinegerät. Es verfügt über automatische Temperaturkompensation, einen digitalen Ausgang (BCD) und bietet erhöhte Anpassungsfähigkeit durch Steilheitsregelung.

Das Modell 3550 ist das erste Digital-pH-Meter mit Temperaturanzeige (0°C bis 199°C) und automatischer Standardisierung – ein zeitsparender Pluspunkt.

Das Modell 4500 ist ein Forschungsgerät und misst auf $\pm 0,001$ pH über den Gesamtbereich von 0–14 pH. Die Ablesung bis zur dritten Dezimale steigert die Messgenauigkeit bei ionenselektiven und kritischen pH-Bestimmungen. Darüber hinaus zeichnet es sich durch Grob- und Feinasymmetriereglerknöpfe zur Standardisierung, einen mV-Absolut-Drucktastenmessbetrieb und Temperaturkompensation aus.



Fünf Elektrodensysteme stehen zur Auswahl: ein normales Kombinationselektrodensystem mit kurzer

Ansprechzeit, ein Elektrodenpaarsystem (Glas- und Referenzelektroden in einem Gehäuse) sowie Fluorid-, Chlorid- und Sulfid-ionenselektive Elektrodensysteme.

Ferner beinhaltet jedes pH-Meter einen selbstprüfenden Schaltkreis zur sofortigen Festlegung eventueller Gerätefehlfunktionen, zum Schutz gegen Stösse vertieft angebrachte Bedienungselemente, eine robuste Bodenplatte und ein schwenkbares Gehäuse, und variable Schreiber- und Standard-BCD-Ausgänge.

Leserdienst 17

Neue Labor-Leitfähigkeitsmessgeräte

Eine Erfahrung von vier Jahrzehnten auf dem Sektor Elektrochemie hat das Jenaer Glaswerk Schott & Gen. Die Schott-Geräte GmbH, Hofheim, nutzt das erworbene Know-how und erweitert ihr Produktionsprogramm auch in diesem Bereich zielstrebig. Als Beispiel zwei Neuheiten: die Reihe der Labor-pH-Meter wird um ein Digital-pH-Meter, Typ CG 811, erweitert. Das Gerät verfügt über eine automatische Temperaturkompensation mit Widerstandsthermometer Pt 100, einen Millivoltbereich und ist mit Schreiberangabe ausgestattet. Im gleichen design-betonen Gehäuse wie das Digital-pH-Meter präsentiert Schott jetzt Labor-Leitfähigkeitsmessgeräte. Mit je einem Analog- und Digitalgerät beginnt der Vorstoss in ein für das Unternehmen neues Gebiet. Das Digital-Gerät ist für den Messbereich von $0,01 \mu\text{S}$ bis 200 mS ausgelegt und hat eine automatische Temperaturkompensation mit Widerstandsthermometer Pt 100. Die Anpassung an den TK des Elektrolyten ist einstellbar von 1 bis 4%/Grad. Ausserdem hat das Digitalge-

rät eine manuelle Temperaturkompensation mit Anpassung für Zellenkonstanten von 0,1 bis 10. In Stellung absolut wird $\frac{1}{\text{Ohm}} = S$ direkt angezeigt. Auch dieses Gerät ist mit einem Schreiberangabe (100 mV) ausgerüstet.

Leserdienst 18

Eine neue Reihe von Hochleistungs-UV/VIS-Spektrofotometern von Varian

Varian hat eine Reihe vollkommen neuer Zweistrahl-UV/VIS-Spektrofotometer mit ungewöhnlicher Leistungsfähigkeit und einigen einzigartigen konstruktiven Besonderheiten unter dem Namen SuperScan herausgebracht.

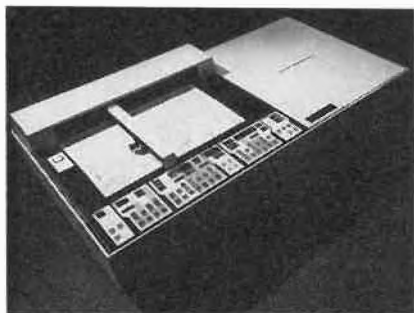
Das wesentlichste Merkmal der SuperScan-Reihe ist eine elektronische Tastatur/Anzeige-Tafel. Die Tastatur besteht aus farbigen Sensortasten für alle Geräteparameter, die schon beim ersten Mal einfachste Bedienung und mühelose Orientierung gewährleisten. Gasdichte Schalter mit Goldkontakten und chemikalienbeständige Oberflächen garantieren höchste Zuverlässigkeit.

Leuchtschrift-Anzeigen geben jederzeit klare Auskunft über den jeweiligen Betriebszustand des Geräts.

Sämtliche Messwerte und Spektralbereichsparameter werden mit grossen Leuchtziffern angezeigt. Von der Hauptdigitalanzeige können ferner weitere wichtige Parameter, wie Spektralbandbreite und Schreiberunterdrückung, abgelesen werden.

Der SuperScan Typ 3 ist das vielseitigste Gerät der neuen Reihe. Es besitzt einen Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm und einen eingebauten Direktschreiber, der für automatische Spektrenregistrierung so-

wie für Aufzeichnungen mit Zeitachse programmierbar ist. Eine grosse Auswahl von Skalendehnungs- und Unterdrückungsmöglichkeiten erhöht die Vielseitigkeit des Schreibsystems.



SuperScan 3 weist ferner eine digitale elektronische Nulllinienkompensation in modernster LSI- (Large Scale Integration) und Halbleitertechnik auf, um die früher übliche Streuung von 25% der Nulllinie auf ungefähr 0,4% des echten Durchlassgrads zu reduzieren. Die Nulllinienkompensation ist auch als Zusatz zum SuperScan 1 erhältlich.

Zu den weiteren Merkmalen gehören eine Umschaltautomatik für die Lichtquellen und vorprogrammierte Routinefunktionen, die für optimale Betriebsbedingungen des Spektralfotometers sorgen.

Die vier Geräte der SuperScan 1-Reihe sind für den Einsatz mit zusätzlichen Schreibern gedacht, weisen aber die meisten Merkmale auf, die die SuperScan 3-Geräte auszeichnen. Diese Einheiten sind besonders geeignet für Laboratorien, in denen handgesteuerte Analysen den gestellten Anforderungen genügen oder nur mit bestimmten Spektralbereichen gearbeitet wird.

SuperScan Typ 1, das preiswerteste Gerät der neuen Reihe, umfasst den Wellenlängenbereich von 190 bis 750 nm. Der Typ SuperScan 1E unterscheidet sich davon nur durch einen von 190 bis 900 nm erweiterten Wellenlängenbereich.

Bei SuperScan 1B erstreckt sich der Wellenlängenbereich von 190 bis 750 nm, beim Typ 1BE von 190 bis 900 nm. Ausserdem besitzen diese beiden Geräte, zusätzlich zu allen serienmässigen Einrichtungen der

SuperScan 1-Reihe, eine elektronische Nulllinienkompensation.

Leserdienst 19

UVIKON 725 – ein neues Fotometer

Wer schon lange nach einem preisgünstigen Qualitäts-Spektralfotometer Ausschau hielt, kann jetzt aufatmen: Das neue UVIKON 725, ein low-cost-Gerät zur Ergänzung überlasteter Zweistrahlgeräte oder zur Ausführung von Punktmessungen, wird in der klinischen und analytischen Chemie, in Enzymatik und Produktionskontrolle rasch Eingang finden.



Trotz seinem bescheidenen Preis (Fr. 7700.– inkl. UV-Bereich) ist es serienmässig mit Digitalanzeige und Printeranschluss ausgerüstet. Die spektrale Bandbreite beträgt 8 nm, der Wellenlängenbereich 220–850 nm. Die Einstrahl-Optik (Monk-Gilison-Gitter-Monochromator) garantiert eine gute Auflösung für die meisten Applikationen.

Die Messbereiche: Transmission, Absorption, Konzentration bis Faktor 10, digital ablesbar. Der Probenraum ist gross und gut zugänglich, ein manueller 4-Positionen-Küvettenwechsler ist eingebaut.

Leserdienst 25

Neuer Flüssig-Szintillations-Analysator

Unter der Typen-Nr. PW 4540 stellt Philips einen weiterentwickelten Flüssig - Szintillations - Analysator vor. Es handelt sich hierbei um ein vielseitiges und empfindliches Gerät, das durch seine einfache Bedienung besonders für den Einsatz in der Biochemie und in der klinischen Medizin geeignet ist. Bei der Entwicklung

wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass es den unterschiedlichen Ansprüchen einer breiten Anwendergruppe gerecht wird.

Der Szintillations-Analysator besteht aus einer Grundeinheit, die sich nach dem Bausteinprinzip erweitern lässt und damit eine optimale Anpassung an die bestehenden und künftigen Aufgaben ermöglicht. Der Betrieb des Gerätes mit einem Computer ist technisch einfach und mit geringem Kostenaufwand möglich.

Der Probenwechsler hat eine Kapazität von 300 Probenflaschen; die Probenflaschen können in Einschüben für je 10 Flaschen in der waagerechten Fläche des Wechslers transportiert werden. An einem Ende der Einschübe können Messprogramm-karten eingesteckt werden. Die Programmierung der Parameter ist sehr einfach und kann ohne besondere Fachkenntnisse erfolgen. Mit Hilfe von vorgestanzten Aussparungen in den Programmkarten lassen sich Messzeit, Impulsvorwahl, Kanäle usw. einstellen.

Falls erforderlich, lässt sich die Temperatur innerhalb des Probenwechslers mit Hilfe eines zusätzlichen Kühlaggregates regeln.

Fest eingestellte Diskriminator-schwellen ermöglichen die Vorwahl von 6 Isotopenkanälen. Im Detektor befinden sich 2 Fotovervielfacher mit Bialkali-Kathode, die mit einer Abschirmung aus Blei, Eisen und Messing umgeben sind. Das Präparat für die externe Standardisierung wird pneumatisch an die Probenflaschen herangeführt.

Leserdienst 26

Interferometrisches Durchfluss-Differentialrefraktometer

Anwendungen:

- als Detektor in Flüssigchromatographie,
- als Analysator in Verfahrens- und Reaktionstechnik bei kontinuierlichen Prozessen. (Stoffaustauschvorgänge, Reaktionsgemische).

Funktionelle Vorteile:

- Der Brechungsindex wird mit Hilfe eines Interferometers gemessen. Zwei kohärente Lichtstrahlen wer-

den durch Proben- und Referenzküvette geführt. Der Brechungsindex der Probe respektive des Lösungsmittels beeinflussen die Länge des Strahlengangs. Der daraus entstehende Phasenunterschied zwischen Proben- und Referenzstrahl wird mit dem nachfolgenden Interferometer gemessen und in absoluten Brechungsindexeinheiten ausgeschrieben.

- Dank diesem Arbeitsprinzip eignet sich das Gerät unter anderem zur Konzentrationsbestimmung von nicht fotometrisch absorbierenden Substanzen oder bei stark absorbierenden oder fluoreszierenden Lösungsmitteln. Der Brechungsindex ist direkt proportional zur Konzentration.
- Die Tatsache, dass der Messwert in direktem Verhältnis zu einer absoluten Grösse, der Wellenlänge des Lichtes steht, garantiert jederzeit reproduzierbare Messungen unabhängig von irgendwelcher empirischen Eichung des Gerätes. Auch beeinflusst der Brechungsindex des Lösungsmittels die Empfindlichkeit nicht, wie dies bei Geräten mit prismatischen Küvetten oder basierend auf der kritischen Winkelmessung der Fall ist.
- Der hohe optische Wirkungsgrad des Gerätes erlaubt es, die elektronische Verstärkung relativ klein zu halten, was zu einem ausgezeichneten Signal zu Rausch Verhältnis bei höchster Empfindlichkeit (bis zu 10^{-7} Brechungsindexeinheiten Vollausschlag) führt. Aus dem gleichen Grunde lässt sich die Zeitkonstante der Filtrierung relativ kurz halten, was zu einer besseren Auflösung als bei entsprechenden Konkurrenzgeräten führt. Falls notwendig, zum Beispiel zur Unterdrückung von Pump pulsationen, kann die Zeitkonstante aber auch verlängert und dem jeweiligen Experiment angepasst werden.
- Der leicht auswechselbare Küvettenblock ist speziell für kleine Probenmengen ($5 \mu\text{l}$) ausgelegt, und optimale Durchflusscharakteristiken gewährleisten beste Auflösung.

Die Küvetten können thermostatisiert und bis zu 120°C aufgeheizt werden.

Leserdienst 27

Der neue Massstab in Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GC/MS)

Das neuentwickelte Finnigan GC/MS-System Modell 4000 bietet ausserordentliche Empfindlichkeit, Präzision der Messdaten und höchste Flexibilität in der Anwendung.

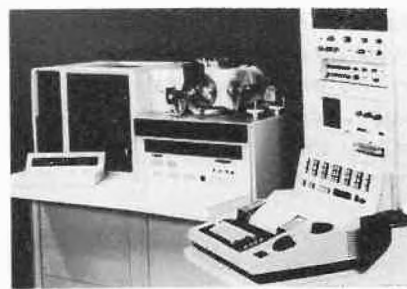
Der Mikroprozessor-gesteuerte Gaschromatograph speichert über die Kontrollkonsole eingegebene Analysenparameter und erlaubt die automatische Ausführung mehrerer vorgegebener Analysenmethoden.

Das MS-Interface erlaubt den wahlweisen Anschluss von gepackten oder Kapillarsäulen über den Glas-Jet-Separator oder direkt ohne jeglichen Umbau.

Die Elektronenimpakt / Chemische Ionisationsquelle kann in Sekunden auf beide Ionisationsarten umgeschaltet werden. Das patentierte Quellenkonzept mit variabler Konduktanz erreicht höchste Ionenextraktion und Linearität, womit Routinemessungen kompletter Spektren im Pikogrammbereich möglich sind. Weitere Vorzüge des Modells 4000 sind:

- Scan-Geschwindigkeit von 1000 ME/Sek.
- Peakspringen über den gesamten Massenbereich in 2.5/MS
- Einzel- und Mehrfachmassenmarkierung auf Bildschirm und Spektrum
- Kühlbarer, temperaturprogrammierter Festkörpereinlass
- Leistungsstarkes Differenzialpumpensystem mit kombinierter Trennventil-Kühlfalle hoher Konduktanz.

Integrierter Bestandteil dieses GC/MS-Systems ist ein interaktives Datensystem mit Bildschirm. Das vollständige, anwendungsorientierte Programmpaket verwendet die Fachsprache des Chemikers und kann über die benutzerorientierte Konsole abgerufen werden. Die Organisation des Disc-Systems erlaubt den ein-



deutigen und schnellen Zugriff auf alle Daten. Die kostensparende Datenspeicherung wird mit Magnetbandkassetten erreicht.

Leserdienst 28

Ein neues Konzept in der Blutgas-Analyse

Welche Anforderungen stellen Sie an ein automatisches Blutgas-Analysengerät?

- Automatischer Analysenablauf mit Spülen des Mess-Systems
- automatische Eichung vor jeder Messung
- neben den Messwerten pH , PCO_2 und PO_2 : 6 weitere errechnete Parameter
- Ausdruck der Mess- und Rechenwerte
- Arbeiten mit Spritzen und heparinisierten Kapillaren ($100 \mu\text{l}$).

Alle diese Punkte wurden vom Hersteller mit 20jährigem «Know How» in einem neuen System realisiert. Und so einfach geht eine Analyse:

Auf Tastendruck wird die Blutprobe aus der Spritze oder einer Kapillare in die Messkammer aufgesogen. Nachdem sich die Elektroden stabilisiert haben (nicht nach einer vorgegebenen Zeit!) werden die Messwerte pH , PCO_2 und PO_2 gespeichert, die weitere Parameter ausgerechnet und anschliessend auf einem Protokollstreifen alphanumerisch ausgedruckt. In der Zwischenzeit wird die Messkammer gespült, das System nachgeleitet und steht für die nächste Messung bereit; Kapazität: 20–30 Analysen/h.

Dieser Blutgas-Analysator eignet sich für den Einsatz in mittleren und grösseren Labors rund um die Uhr, die Bedienung kann auch durch unge-schultes Personal erfolgen.

Leserdienst 29

Neue Jobin Yvon-Vertretung für die Schweiz

Die Firma g-p Instruments, Dr. J. Stöckli, CH-8180 Bülach, hat die Vertretung (Verkauf, Beratung, Service) der Firma Jobin Yvon übernommen.

Das Programm der Jobin Yvon, Pionier in der Herstellung holographischer Gitter, umfasst wissenschaftliche Geräte und Systeme, optische Einheiten und elektronische Steuerungen:

- UV-VIS Spektrofotometer mit holographischen Gittern für Forschung, Routine und klinische Chemie
- Spektrofluorimeter mit zwei Monochromatoren mit konkaven holographischen Gittern
- Laser-Raman-Spektrofotometer, Hochleistungsgeräte, bei denen

die Verwendung konkaver holographischer Gitter eine neuartige Optik ermöglicht

- Mikropolarimeter zur automatischen Untersuchung der optischen Aktivität bei verschiedenen Wellenlängen
- Biofotometer zur fotometrischen Überwachung des Bakterienwachstums unter definierten Bedingungen, für die Bakteriologie, die Mikrobiologie, den Umweltschutz usw.
- Dichrograph zur Messung des zirkularen Dichroismus
- präparativer Liquidchromatograph (HPLC) zur Trennung von Substanzmengen bis zu 100 g pro Dosierung auf 'low cost' Silicagel oder andern stationären Phasen
- Logilap, ein System zur Automatisierung im Labor. Die Moduln können sofort den Bedürfnissen

entsprechend zusammengesteckt werden

- Automat für die chemische Analyse, z.B. Wasser-, Abwasseranalyse, Untersuchung von Reaktionsgemischen usw.
- sequenzieller 6-Kanal Analysenautomat für die klinische Chemie, Probenmengen 5 bis 200 μ l
- sequenzieller 6-Kanal Automat für die enzymatische Kinetik
- A.T.P.-Meter zur automatischen Bestimmung des A.T.P.-Gehaltes
- holographische und klassische Gitter
- Monochromatoren
- Laser
- Materialprüfgeräte

Ein flexibles Team erfahrener Spezialisten betreut die Jobin Yvon-Geräte in der Schweiz und unterstützt die Kunden mit Beratung und Applikationen. Leserdienst 30

Berichte, Informationen

Um die Herstellungskosten des Vitamins A zu senken: drei neue Syntheseverfahren

Gleich drei neue Verfahren zur Herstellung von Vitamin A wurden in der letzten Ausgabe der schweizerischen Fachzeitschrift für Chemie «Helvetica Chimica Acta» veröffentlicht. Die neuartigen Synthesen, deren Urheberrechte durch Patente bereits geschützt sind, kommen aus einem in der Vitaminherstellung führenden schweizerischen Chemieunternehmen (Hofmann-La Roche) und sind teils im Basler Stammhaus, teils im Tochterwerk in Nutley (USA) ausgearbeitet worden.

Was ist das Vitamin A?

Vitamin A wird gewissen Nahrungsmitteln und Medikamenten sowie verschiedenen Tierfuttern zugesetzt. Es stellt in chemisch reiner Form eine blassgelbe, kristalline Substanz dar und findet sich in der Natur vor allem in Milch, Milchprodukten, Eigelb, Karotten (enthalten viel Provitamin A), Spinat, Tomaten, Orangen, Aprikosen, Leber und Fischleberölen. Der durchschnittliche Ta-

gesverbrauch beträgt beim gesunden Menschen rund 1–2 Milligramm. Genügende Versorgung mit Vitamin A ist wichtig für die Regelung des Wachstums, für die Widerstandskraft gegen Infektionen und für das einwandfreie Sehen.

Eine Schweizer Entdeckung

Es darf hier erwähnt werden, dass die erste Vitamin-A-Synthese 1949 dem Zürcher Universitätsprofessor und Chemie-Nobelpreisträger Paul Karrer gelang.

Dass Chemiker gleichzeitig über drei verschiedene, neue Vitaminsynthesen berichten können, gilt als einmalig in der Geschichte der Chemie und widerspiegelt aufs deutlichste, mit welcher Konsequenz der Konkurrenzkampf mit dem Ausland getragen wird.

Zwei der Vitamin-A-Synthesen verwenden moderne, schwefelhaltige Zwischenprodukte, welche nach erfolgter Reaktion wieder regeneriert werden können und anschließend der Produktion erneut zugeführt werden. Durch diesen Kreislauf der Chemikalien (Recycling) kann man die Menge der zu beseitigenden Abfall-

stoffe wesentlich reduzieren, was einer spürbar kleineren Belastung der Umwelt gleichkommt.

Von Fr. 2150 auf Fr. 60 für 300 Gramm

Obwohl man heutzutage eine ganze Reihe verschiedener Vitamin-A-Synthesen kennt, haben es nur zwei (je eine von Hofmann-La Roche und BASF) bis zur industriellen Anwendung gebracht.

Ob eine der drei neuen Synthesen einst zu grosstechnischer Anwendung gelangen wird, kann nur Zeit noch nicht gesagt werden. Mit Sicherheit können sie die herkömmlichen Verfahren nur dann ablösen, wenn sie in wirtschaftlicher und umwelttechnischer Hinsicht den bisherigen überlegen sind, denn seit Vitamin A produziert wird, sind seine Preise stetig gefallen: Wenn im Jahre 1947 der Preis für eine Milliarde Internationale Einheiten (ca. 300 g) von aus Naturprodukten isoliertem Vitamin A Fr. 2150 betrug, kostete die gleiche Menge synthetischen Produkts 1960 noch ca. Fr. 850 und 1975 nurmehr Fr. 60. IC

Generalversammlungen

CIBA-GEIGY AG

Die CIBA-GEIGY AG hielt am 18. Mai 1976 in Basel ihre ordentliche Generalversammlung ab, an der in der Kongresshalle der Schweizer Mustermesse 2205 anwesende Aktionäre insgesamt 2415489 Stimmen vertraten.

Der Bericht über das Geschäftsjahr 1975 wurde von der Versammlung genehmigt. Der Konzernumsatz betrug 1975 9035 Millionen Franken oder 3% weniger als im Vorjahr. Der Umsatz des Stammhauses ging um 8% zurück und belief sich auf 3233 Millionen Franken. Der Reingewinn der CIBA-GEIGY AG bezifferte sich auf 112 Millionen Franken. Dem Vorschlag des Verwaltungsrates auf Ausschüttung einer unveränderten Dividende von Fr. 22.– pro Aktie resp. Partizipationsschein auf das Aktien- und Partizipationsscheinkapital von total 485,1 Millionen Franken wurde zugestimmt. Verwaltungsrat und Direktion wurde Décharge erteilt.

Aus dem Verwaltungsrat schied altershalber Dr. Hans Lyner aus; Emanuel Meyer stellte sich nicht mehr zur Wiederwahl. Neu in den Verwaltungsrat wurde Fürsprecher Hans Heinz Meiner gewählt.

In seiner Präsidialadresse beleuchtete Dr. L. v. Planta die strukturellen Probleme des Ciba-Geigy-Konzerns. Dieser setzt rund 98% seiner Produktion ausserhalb der Schweiz ab, also in Ländern mit gegenüber dem Schweizer Franken abgewerteten Währungen und in Konkurrenz mit Unternehmungen aus solchen Ländern. Dagegen fällt ein grosser Teil der Kosten des Konzerns – insbesondere Forschungs- und Produktionskosten – in der Schweiz und damit in Schweizer Währung an, deren Höherbewertung nun ein Ausmass erreicht habe, das wirtschaftlich nicht mehr gerechtfertigt sei. Von dieser Ausgangslage aus müsse das 1975 erzielte Ergebnis beurteilt werden. Was die Zukunft betreffe, so löse die momentane Verbesserung

der Konjunkturlage die grundsätzlichen weltwirtschaftlichen Probleme nicht. Das Ungleichgewicht in der weltwirtschaftlichen Struktur habe sich im Gegenteil noch verschärft. Angesichts der wachsenden Zahlungsbilanzdefizite zahlreicher Staaten sei mit einem verstärkten Protektionismus zu rechnen, durch den der weltweite Waren- und Finanzaustausch eingeschränkt werde – ein Nachteil, der sich, zusammen mit dem Höhenflug des Schweizer Frankens, auf die Schweizer Exportindustrie ungünstig auswirke. Staatliche Massnahmen könnten daran nichts Grundlegendes ändern. «Wir müssen uns daher selbst anstrengen, uns den veränderten Verhältnissen anzupassen. Für unser Unternehmen heisst dies, dass wir die im letzten Jahr eingeleiteten Massnahmen zur Reduktion unserer Kosten und zur besseren geographischen Verteilung derselben konsequent weiterführen müssen.»

In die selbe Richtung gingen die Ausführungen von Dr. S. Koechlin, Vorsitzender der Konzernleitung. Aus seiner Analyse der Umsätze in den einzelnen Ländern, die unter Ausschaltung der Paritätsänderungen gegenüber dem Vorjahr um rund 10% zugenommen haben, zog er die Schlüsse, dass die Aufwertung des Schweizer Frankens das Umsatzergebnis sehr viel stärker beeinträchtigt habe als die Rezession, dass dank der langjährigen Diversifikationspolitik ein konjunktureller Risikoausgleich erreicht worden sei und dass schliesslich die Aufrechterhaltung der Marktstellung mit Margeneinbussen habe erkaufte werden müssen. Auch eine Umsatzzunahme von 12% im ersten Quartal 1976 dürfe nicht das Bild einer durchschrittenen Talsohle hervorrufen. Vielmehr gehe es darum, die neuen Realitäten zu akzeptieren und Wege zu finden, um unter neuen Umweltbedingungen die für die langfristige Existenz des Unternehmens notwendigen Mittel zu erarbeiten. Dies

sei nicht durch einen grossen Unternehmensentscheid, der die Lösung der Probleme bringe, möglich. In allen Sektoren des Unternehmens gehe es darum, in einer systematischen Politik der kleinen Schritte auf das Ziel einer Verbesserung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses hinzuwirken.

F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG

Unter dem Vorsitz von Dr. Adolf W. Jann fand am 17. Juni die Generalversammlung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG statt. Die anwesenden 60 Aktionäre vertraten 12661 Aktien, respektive 79% des gesamten Aktienkapitals. Wie im Vorjahr gelangte eine Bruttodividende von Fr. 550.– pro Aktie und Genussschein zur Auszahlung.

In seiner Präsidialadresse erläuterte Dr. Jann den Geschäftsgang im laufenden Jahr, welcher bereits ermutigende Resultate aufweist. Während sich die Verkäufe von Pharmazeutika etwas über dem Vorjahresniveau verhalten, ist im Vitaminsektor eine deutliche Marktbelebung im Gange. Ebenfalls im Sektor Riechstoffe und Aromen hat der Bestellungseingang stark zugenommen. Insgesamt kann in den ersten fünf Monaten dieses Jahres eine Umsatzsteigerung von 10% ausgewiesen werden. Die langfristige Entwicklung gebe aber trotzdem zu Bedenken Anlass, mache doch der Verkaufserlös bei den zehn wichtigsten Pharmazeutika nur noch zwischen 40% und 64% des Betrages von 1970 aus.

Anschliessend verteidigte Dr. Jann die von Hoffmann-La Roche betriebene Preispolitik, welche in letzter Zeit unter Beschuss geriet. Er betonte, dass Roche nie das Risiko von hohen Gewinnmargen auf sich genommen habe, sondern Neuheiten stets günstig auf den Markt brachte. Preiserhöhungen seien immer nur zögernd, oft erst viele Jahre nach der Einführung, vorgenommen worden.

Zum Schluss äusserte sich Dr. Jann zu verschiedenen Rechtsfällen, in welche der Konzern im Moment verwickelt ist. Während in Grossbritannien ein aussergerichtlicher Kompromiss geschlossen werden konnte, entschied das Berliner Kammergericht über eine Verfügung des Bundeskartellamtes in erster Instanz. Im Streit um die Vitaminverträge, bei welchem Roche eine Busse von 300 000 EG-Rechnungseinheiten auferlegt bekam, wird in Kürze über weitere Schritte entschieden.

SANDOZ AG

1088 Aktionäre, welche 518 026 Stimmen vertraten, besuchten am 13. Mai die Generalversammlung der SANDOZ AG Basel. Die Leitung unterstand zum letzten Mal Dr. h.c. C. M. Jacottet, Präsident des Verwaltungsrates, welcher unter Verdankung der geleisteten Dienste zum Ehrenpräsidenten ernannt wurde. Als neuer Verwaltungsratspräsident wurde Dr. Yves Dunant gewählt. Fünf bisherige Verwaltungsratsmandate wurden erneuert, während Prof. Dr. H. Huber, Verwaltungsrat seit 1967, auf eine Wiederwahl verzichtete.

In seiner Ansprache rechtfertigte Dr. Jacottet vor allem die unveränderte Dividendenauszahlung. Obwohl 1975 eine bedeutende Verschlechterung der Ertragssituation eingetreten sei, habe der Verwaltungsrat auf Grund der gesunden Finanzlage des Konzerns auf eine Dividendenkürzung verzichtet. Dabei wurde vor allem der in guten Jahren geübten Bescheidung Rechnung getragen.

In seiner Präsidialansprache befasste sich Dr. Y. Dunant eingehend mit den Problemen der schweizerischen Exportindustrie bezüglich der Entwicklungen auf dem Währungssektor. Von Bedeutung sei diesbezüglich nicht nur der Währungszersfall im Ausland, sondern auch die Blok-

kierung der Medikamentenpreise vor allem in Frankreich, Italien und Spanien.

Angesichts dieser Entwicklungen müssten sich sämtliche exportorientierten schweizerischen Unternehmungen fragen, ob nicht einzelne Produktionsstätten ins Ausland zu verlegen seien. Nach den Ausführungen von Dr. Dunant sollte die Verlagerung einzelner Aktivitäten nicht unter Stilllegungen in der Schweiz vollzogen werden. Vielmehr hätten weitere Expansionen des Konzerns im Ausland zu erfolgen, wobei bestehende SANDOZ-Stützpunkte primär berücksichtigt werden sollen. Dasselbe Vorgehen ist ebenfalls für den Ausbau der Forschung vorgesehen.

Anschliessend erläuterte das Mitglied des Direktionskomitees, Dr. M. Moret, das Geschäftsjahr 1975 in seinen wichtigsten Aspekten. Bei den Prognosen für 1976 standen vor allem die Probleme auf dem Währungssektor im Vordergrund. Der exportgewogene Aufwertungssatz des Schweizer Frankens bewegte sich seit Februar über der Marke von 50%. Dagegen sei eine Belebung der Wirtschaftstätigkeit auf verschiedenen Auslandsmärkten zu beobachten. Diese habe bereits zu einer besseren Auslastung der Produktionsstätten geführt.

Eine wesentliche Verbesserung der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen habe jedoch nicht stattgefunden, so dass SANDOZ AG die eingeleiteten Sparmassnahmen mit allem Nachdruck fortführen werde.

ZYMA SA, Nyon

An der 76. ordentlichen Generalversammlung, die unter dem Vorsitz von Herrn Dr. Hans-R. Vauthier stand, genehmigten die Aktionäre dieses pharmazeutischen Unternehmens der Westschweiz den Jahresbericht und den Rechnungsabschluss

1975 sowie die Vorschläge des Verwaltungsrates über die Verwendung des Reingewinns in der Höhe von Fr. 4 999 150.- (im Vorjahr Fr. 4 993 390.-). Die Dividende bleibt mit Fr. 20.- pro Aktie unverändert. An der diesjährigen Generalversammlung lief das Mandat von drei Verwaltungsratsmitgliedern ab. Herr H. Hug wurde in seinem Amt bestätigt, während die Herren J.-L. de Coulon und H. Deck auf eine Wiederwahl verzichteten. Neu wurde Herr Yves Maunoir, Direktor des Schweizerischen Bankvereins in Genf, gewählt.

Zur Erreichung ihres Ziels, ihre Stellung in Europa zu festigen, hat Zyma in Österreich in Zusammenarbeit mit ihrem dortigen Lizenznehmer das Gemeinschaftsunternehmen ZYMA-GEBO Arzneimittelgesellschaft m. b. H. gegründet. Zudem hat sie den Mehrheitsanteil an einer französischen pharmazeutischen Firma, der Laboratoires Borne S. A., erworben. Ausserhalb Europas wurde mit einer japanischen Firma ein Abkommen getroffen, welches die Prüfung der langfristigen Aussichten der Zyma auf diesem bedeutenden Markt ermöglicht. Für die Mitarbeiter wurde 1975 ein Spar- und Gewinnbeteiligungsplan geschaffen. Diese Beteiligungsform, die eine individuelle Sparanlage zu attraktiven Bedingungen gestattet, stiess auf reges Interesse. Abschliessend kam Herr Hug auf den Geschäftsgang während des ersten Quartals 1976 zu sprechen und konnte den Aktionären mitteilen, dass die Verkäufe der Zyma-Gruppe im Vergleich zum Vorjahr gestiegen seien.

An der anschliessenden ausserordentlichen Generalversammlung genehmigten die Aktionäre die Erhöhung des Aktienkapitals von 7 auf 10,5 Millionen Franken, die durch Ausgabe von 35 000 vinkulierten Namenaktien von je Fr. 100.- Nennwert zum Emissionspreis von Fr. 200.- netto pro Aktie erfolgt.

Plastikmappen

zum schnellen Ein- und Ausheften der einzelnen CHIMIA/Chemie-Report-Hefte sowie zur geschlossenen Aufbewahrung ganzer Jahrgänge sind zum Preis von Fr. 13.- inkl. Porto lieferbar.

Bestellungen an den Verlag oder mit der Leserdienstkarte

BAG Brunner Verlag AG
Stauffacherstrasse 5, Postfach, CH-8036 Zürich
Telefon (01) 397330

Leserdienst 140

MULTIFIX

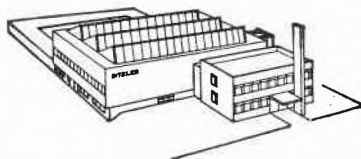
**Edelstahlpumpen
V2A und V4A**



- fördert reines oder leicht verschmutztes Fördergut
- Förderleistung stufenlos regelbar: max. ca. 800 l/h – min. ca. 80 l/h
- leicht zu reinigen

Roland Wirth, 4057 Basel
Spezialgeräte für die Industrie
Efringerstrasse 2, Telefon 061 25 43 43

Leserdienst 35



DITZLER

Aktiengesellschaft
4143 Dornach b. Basel, Tel. 061 72 45 45
Kunststoff-Apparatefabrik

Wir verarbeiten säure- und laugenbeständige thermoplastische Kunsstoffe

**Kunststoff-Apparate
Laboreinrichtungen
Armaturen und Rohrleitungen
Lüftungsanlagen**

Planung Konstruktion Montage

Leserdienst 36



**MEMMERT
HEINICKE
WENKING
CATALIN
HARTNER
KREMP**

Brutschränke
Wärmeschränke

Laborglaswaschmaschinen

Potentiostaten

Gittermodelle

Laborwaagen

Mikroskope

Armin Lüdi, Apparate Generalvertretung
3028 Spiegel-Bern, Bellevuestr. 112, Tel. (031) 538353

Leserdienst 37

Forschung, Wissenschaft

Arzneimittelforschung – heute und morgen *

Alfred Pletscher **

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Summary

Today's drug research is mainly based on the following three approaches: a) Random screening of newly synthesized compounds in a wide variety of biological test systems. This approach, which is being continued owing to a lack of knowledge on structure-activity relationship, has been getting less and less rewarding. b) Search for active compounds in plant and animal material known or suspected to have biological activity. At present efforts are being focused on Chinese herbs and marine organisms. c) Design of compounds based on a biological hypothesis. By this approach drugs like α -methyl-dopa, L-dopa and antimetabolites have been developed.

Despite considerable successes of modern pharmacotherapy in certain fields, e.g. infectious diseases, some neuropsychiatric disorders, no major breakthrough has been achieved in others, e.g. cancer, arteriosclerosis, rheumatism, schizophrenia, immune diseases. New avenues of research may be opened by recent developments in basic research, e.g. the increasing knowledge on regulatory substances occurring in minute amounts in the mammalian body (e.g. hypothalamic releasing hormones, encephalins), the progress in structure elucidation and synthesis of high molecular weight compounds (e.g. peptides and polynucleotides), the advances in immunology and cell biology as well as in the handling of genetic material. Based on these developments new types of drugs may either be designed by the chemists or obtained by techniques such as culturing of eukaryotic cells or of bacteria transformed by transplantation of mammalian genetic material.

1. Einleitung

Soziale, ökonomische und gesundheitspolitische Auswirkungen der Arzneimittelforschung inklusive deren negative Seiten, z. B. das Problem der Nebenwirkungen und des Missbrauchs, werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da sie heute bereits im Mittelpunkt der öffentlichen Diskussion stehen. Auch wurden die genannten Aspekte anlässlich des internationalen Roche-Symposiums in Basel, "The Challenge of Life" 1971, diskutiert. Es soll deshalb lediglich auf das primäre Ziel der Arzneimittelforschung eingegangen werden, nämlich das Auffinden von Medikamenten, welche das therapeutische Armamentarium der Medizin bereichern.

Was für Medikamente werden heute hauptsächlich verwendet und was wurde damit erreicht?

* Vorgetragen am Symposium zum Jubiläum «75 Jahre Schweizerische Chemische Gesellschaft» am 26. März 1976 in Basel

** Prof. Dr. A. Pletscher, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

Antibiotica	Enzyme
Herz-Kreislauf-Präparate	Orale Contraceptiva
Psychotrope Medikamente	Antidiabetica (Insulin 20%)
Antitussiva, Erkältungs-Präparate	Spasmolytica
Vitamine	Bronchial-Dilatatoren
Antirheumatica	Laxativa
Analgetica	Hypnotica-Sedativa
Hormone	Biologicals
Diuretica	

Abb. 1: Grosse Medikamentengruppen des Weltmarktes

Abb. 1 zeigt einige der im Jahr 1975 wichtigsten Gruppen von Medikamenten nach ihrem Weltumsatz. Es darf wohl festgestellt werden, dass der Fortschritt der modernen Medizin zu einem guten Teil durch die Entwicklung solcher Heilmittel möglich wurde. Es seien einige Beispiele genannt:

Einen der grössten Erfolge der modernen Arzneimittelltherapie brachte die Chemotherapie bakterieller Infektionen. Verbreitete Krankheiten wie die akute bakterielle Pneumonie, die früher eine hohe Mortalität aufwies, sind heute dank Sulfonamiden und Antibiotika weit weniger gefährlich. Das Bild der Tuberkulose hat sich dank Antibiotika, Isoniazid, *p*-Aminosalicylsäure etc. wesentlich geändert. Auch in der Psychiatrie haben die modernen Medikamente (Neuroleptika, Antidepressiva, Tranquillizers etc.) Fortschritte gebracht. Die Psychiatrischen Anstalten, die noch vor wenigen Jahrzehnten eher Gefängnissen glichen, unterscheiden sich heute nicht mehr wesentlich von anderen Spitälern. Ferner sind durch die moderne medikamentöse Behandlung Fortschritte erzielt worden auf den Gebieten der Herz-Kreislaufkrankheiten, Geburtshilfe, Stoffwechselkrankheiten (Diabetes), in der Schmerzbekämpfung etc.

Neben diesen Erfolgen steht aber die Medizin noch vor zahlreichen ungelösten Problemen, die zum Teil auch neu, d. h. direkt oder indirekt durch die Arzneimittelltherapie, aufgekommen sind. Bevor darauf eingegangen wird, soll kurz der Stand der heutigen Arzneimittelforschung betrachtet werden.

2. Arzneimittelforschung – heute

Ein wesentlicher Teil der modernen Arzneimittelforschung dreht sich um das Auffinden von biologisch aktiven Molekülen, die durch eine industrielle che-

mische Synthese oder auf biologischem Weg, z. B. durch Fermentation, zugänglich sind. Es handelt sich meist um relativ kleinmolekulare Substanzen, obwohl (siehe später) man sich auch mit Makromolekülen zu beschäftigen beginnt. Die Vorteile der kleinmolekularen Substanzen sind offensichtlich. Sie sind einer ökonomischen industriellen Synthese relativ gut zugänglich; viele davon können oral verabreicht werden, was z. B. für Makromoleküle vom Peptid- und Eiweissstyp nicht der Fall ist, und ferner ist die analytische Kontrolle von kleinmolekularen Substanzen im allgemeinen einfacher.

Die Wege, die zum Auffinden von neuen, für die Medizin nützlichen Substanzen beschritten werden, sind verschieden. Von grosser Wichtigkeit ist heute immer noch

2.1. der empirische Weg

Unsere heutige Kenntnis der molekularen Wirkungsweise der Pharmaka ist immer noch rudimentär. Man beginnt sich zwar etwas konkretere Vorstellungen zu machen über die Interaktion der Arzneimittelmoleküle mit dem biologischen Substrat, man hat Ideen über die Konfiguration gewisser pharmakologischer Rezeptoren, ihre Veränderung durch Pharmaka, die Rückwirkungen von Pharmaka-Rezeptor-Interaktionen auf die Zelle, z. B. auf die elektrische Aktivität von Neuronen etc.

Abb. 2* zeigt, wie man sich die Interaktion von Acetylcholinesterase mit seinem Rezeptor vorstellt.

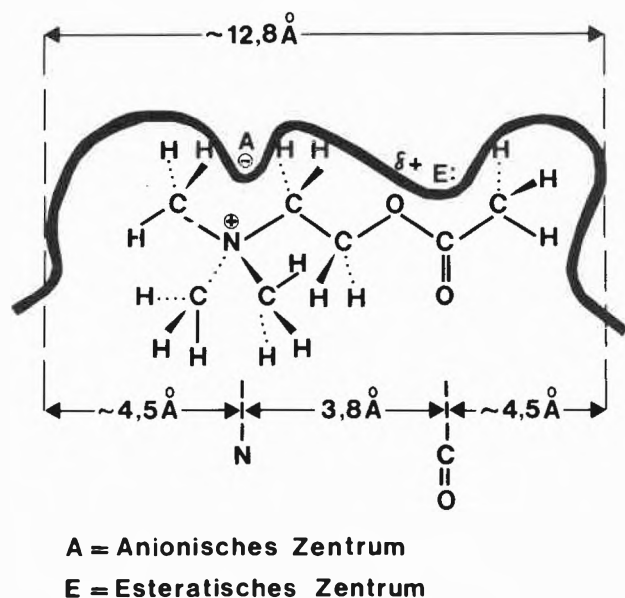


Abb. 2: Katalytisch aktive Stelle der Acetylcholinesterase

Solche relativ konkrete Hypothesen, speziell auch in bezug auf pharmakologische Rezeptoren, gibt es aber nicht viele, und auch die besten sind noch unvollständig. Deshalb bilden diese Vorstellungen noch keine praktisch wichtige Basis für eine gezielte Synthese bio-

logisch aktiver Stoffe. Dazu kommt, dass auch andere biologische Vorgänge, die für eine Pharmakon-Wirkung wesentlich sind, z. B. ihr Transport durch biologische Barrieren (Magen-Darm, Blutgefässe, Blut-Hirn-Schranke, Zellmembranen etc.), ihre Veränderung im Organismus, ihre Interaktion mit anderen Fremdstoffen etc. meistens nur ungenügend bekannt sind. Es ist im wesentlichen die Unkenntnis dieses komplexen biologischen Geschehens, die zu einem empirischen Vorgehen in der Arzneimittelforschung zwingt.

Ein beträchtlicher Teil der Aktivität der pharmazeutischen Forschung befolgt den empirischen Weg. Tausende von neuen Molekülen werden jährlich synthetisiert und, da die Voraussage ihrer pharmakologischen Wirkung, basiert auf chemische Kriterien, im allgemeinen nicht möglich ist, in einem breit angelegten biologischen Testsystem auf biologische Wirkung geprüft. In gewissen Fällen wird die pharmakologische Wirkung auch erst am Menschen, d. h. in der klinischen Prüfung, entdeckt. Die Ernte des empirischen Weges ist mager; man schätzt, dass unter 5000–10000 getesteten neuen Verbindungen eine Marktreife erreicht.

Im Prinzip empirisch ist auch das Vorgehen, in welchem der synthetische Chemiker durch Mikroorganismen ersetzt wird: die Herstellung von Arzneimitteln durch Fermentation. Die Ausbeute an medizinisch verwendbaren Verbindungen ist ähnlich wie bei denjenigen, die der Chemiker synthetisiert. Trotzdem hat uns das empirische Vorgehen bis heute wohl am meisten wertvolle Medikamente gebracht, z. B. Psychopharmaka, Antihypertensiva, Antirheumatika, Analgetika, Antibiotika, Krebsmittel etc.

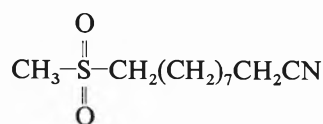
Ein anderer, nicht ganz empirischer Weg, um zu neuen biologisch aktiven Substanzen zu kommen, stützt sich auf die

2.2. Kräutermedizin und volkstümliche Erfahrungen

Durch Bearbeitung von biologischem Material, hauptsächlich Pflanzen, welche in der Medizin und Volksmedizin verwendet wurden und werden, sind in der Vergangenheit zahlreiche aktive Stoffe isoliert und charakterisiert worden. Als Beispiele seien genannt Atropin, Opiate, Digitalisglycoside, Mutterkorn-, Curare-Alkaloide, Reserpin etc. Dieses Vorgehen hat in jüngster Zeit von zwei verschiedenen Seiten her neue Impulse bekommen, nämlich durch die chinesische Kräutermedizin und die sogenannte marine Pharmakologie.

In der Volksrepublik China, aber auch in anderen Staaten, sind Anstrengungen im Gange, aus den Kräutern, die schon seit Jahrhunderten in der chinesischen Medizin gebraucht werden, die aktiven Prinzipien zu isolieren. Im Herbst 1973 hatte der Autor Gelegenheit, im Rahmen einer schweizerischen Delegation die Volksrepublik China zu besuchen und diese Forschungen in einigen Instituten in Peking und Schanghai zu studieren. Es werden mit grosser Begeisterung alle möglichen Inhaltsstoffe von chinesischen Medizinalpflanzen iso-

* Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Prof. P. G. Waser, Pharmakologisches Institut der Universität Zürich.

Abb. 3: Rorippin, aus *Rorippa montana*

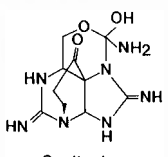
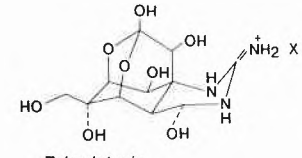
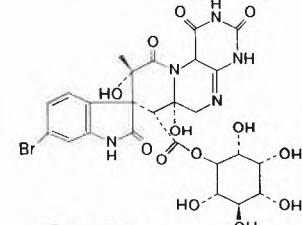
Toxin	Biol. action	Origin
 Saxitoxin	hypotensive paralytic	dinoflagellate
 Tetrodotoxin	neural and muscular paralysis	pufferfish
 Suragatoxin	parasympatho- lytic	mollusc

Abb. 4: Toxine marinen Ursprungs

Compounds with antibacterial activity

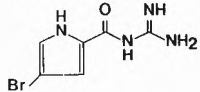
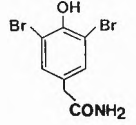
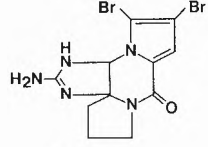
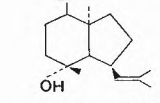
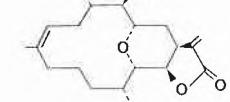
Structure	Origin
 	Sponge
 	Sponge
 	Sponge
 	Red alga
 	Gorgonian

Abb. 5: Verbindungen marinen Ursprungs mit antibakterieller Aktivität

liert, in ihrer Struktur aufgeklärt, biologisch getestet und anschliessend zum Teil auch synthetisiert. Neben zahlreichen im Westen bereits bekannten Inhaltsstoffen befanden sich auch einzelne Verbindungen, die uns neu schienen, z.B. das Rorippin (aus *Rorippa montana*). Diese Substanz (sowie zahlreiche Derivate) wurde auch synthetisiert und ist jetzt in Rotchina in therapeutischem Gebrauch bei Bronchitis, welche als eines der dringendsten Gesundheitsprobleme betrachtet wird (Arbeitsausfall). Die Frage, ob die Erforschung der Inhaltsstoffe von chinesischen Heilkräutern zu wesentlichen Durchbrüchen in der Arzneimitteltherapie führen wird, kann wohl erst die Zukunft beantworten.

Neuerdings hat sich das Interesse der Arzneimittelforscher auch vermehrt den bisher relativ wenig erforschten *marinen Organismen* zugewendet. Man hofft, dass diese Organismen, die unter anderen Umweltsbedingungen leben als die terrestren, ergiebiger sind in bezug auf neuartige, für die Medizin interessante Wirkstoffe. Dazu kommt, dass zahlreiche Beobachtungen vorliegen, wonach marine Spezies, z.B. Algen, Korallen, Schwämme, Mollusken, Fische, besonders aus tropischen Gewässern, biologisch aktive Sub-

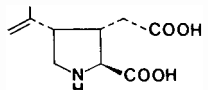
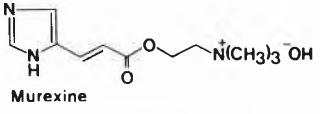
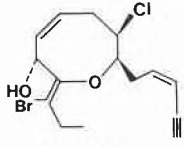
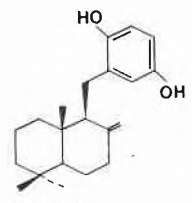
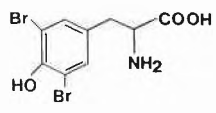
Compound	Biol. action	Origin
 α -Kainic acid	anthelmintic	red alga
 Murexine	hypotensive muscle relaxant	mollusc
 Chondriol	antiviral	red alga
 Zonarol	fungicidal	brown alga
 3,5-Dibromotyrosine	anti-thyroid	gorgonian, sponge

Abb. 6: Verbindungen marinen Ursprungs mit verschiedenen biologischen Aktivitäten

stanzen bzw. Gifte enthalten. Basierend auf solchen und anderen Beobachtungen ist bereits eine beträchtliche Zahl neuer Verbindungen mit z.T. hoher biologischer Aktivität isoliert worden (Beispiele siehe Abb. 4 bis 6) [1].

In die Medizin haben bisher allerdings nur wenige Substanzen marinen Ursprungs Eingang gefunden (Abb. 7), jedoch ist zu erwarten, dass eine intensivere Bearbeitung des grossen Reservoirs weitgehend unerforschter mariner Pflanzen und Tiere Erfolge zeitigen wird.

Compound	Origin	Medical use
Cephalosporins	Cephalosporium acremonium marine fungus	Antibiotic
Kainic acid	Digenea simplex	Anthelmintic
Carrageenin	Chondrus species	Peptic ulcer
Alginate acid	Fucus species	Pharmaceutical
Agar	Macrocystis species	adjuvant
Protamine sulfate	Algae	Laxative
Nereistoxin	Sperm and testes of salmon	Heparin
15-epi-Prostaglandin A ₂	Lumbriconereis heteropoda annelid	neutralizing
	Gorgonian	Precursor of Padan: Insecticide
		Precursor of PG E ₂ and PG F ₂

Abb. 7: Substanzen marinen Ursprungs von Bedeutung für die Medizin

2.3. Rationale Forschung

Der rationalen oder gezielten Arzneimittelforschung liegt eine bestimmte Vorstellung zu Grunde, z.B. ein (oft hypothetischer) Wirkungsmechanismus, der beeinflusst oder, wenn gestört, restituiert werden soll. Zur Illustration dieses Vorgehens seien zwei Beispiele genannt: aus der Chemotherapie und aus der Neuropharmakologie.

Ein gezieltes Vorgehen, das in der *Chemotherapie* von Infektionskrankheiten zu Erfolgen geführt hat, basiert auf der Hypothese, dass für das Bakterienwachstum gewisse Metabolite essentiell sind. Durch strukturelle Änderung solcher Metabolite gelänge man dann zu Stoffen, welche entweder statt der natürlichen Metabolite in ein für die Bakterienzelle wichtiges Makromolekül eingebaut werden oder welche ein Enzym

Substitution	Analog	Natural compound
-F for -H	5-Fluorouracil	Uracil
-I for -CH ₃	5-Iododeoxyuridine	Thymidine
-NH ₂ for -OH	2,6-Diaminopurine	Guanine, adenine
-NH ₂ for -OH	Aminopterin	Folic acid
-SH for -NH ₂	6-Mercaptopurine	Adenine, hypoxanthine
-SH for -NH ₂	6-Thioguanine	Guanine
-N= for -CH=	8-Azaguanine	Guanine
Arabinose for ribose	1-β-D-Arabinosylcytosine	Cytosine

Abb. 8: Chemotherapeutika durch isosterische Substitution von natürlichen Metaboliten

blockieren, das spezifisch mit dem Metaboliten assoziiert ist. Solche molekularen Modifikationen wurden z. B. durch isosterische Substitutionen oder durch Einführung von sterisch verschiedenen Substituenten erzeugt (siehe Abb. 8) [2].

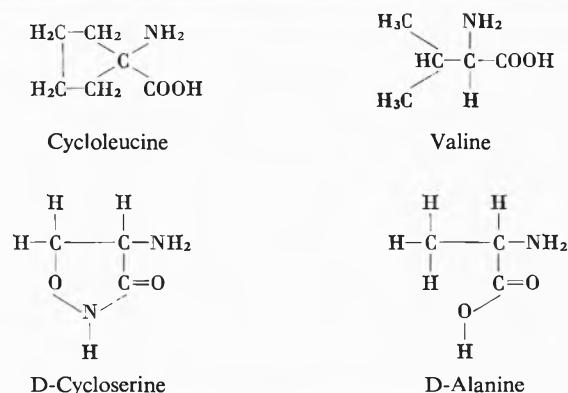


Abb. 9: Antimetaboliten durch Ringschlüsse aliphatischer Aminosäuren

Eine weitere Gruppe von Antimetaboliten wurde durch Ringschlüsse von aliphatischen Aminosäuren erhalten, z.B. das antineoplastische und Antimalariamittel Cycloleucin (L-Valin-Antagonist in der enzymatischen Synthese von Valyl-tRNA) und das Antibiotikum D-Cycloserin (kompetitiver Antagonist von D-Alanin in der Synthese des Peptidoglycanteils der Wand der Bakterienzelle) (Abb. 9) [2].

Ein anderes Vorgehen basiert auf den heutigen Kenntnissen der Architektur des DNA-Moleküls. Man kennt zur Zeit zahlreiche Chemotherapeutika, die an der DNA angreifen. Solche Medikamente sind z.B. die Trypanosomicide Acriflavin, Ethidium und Berenil, das Antischistosoma-Mittel Lucanthone, die Antimalaria-Mittel Chinin, Chinacrin und Chloroquin sowie antineoplastische Antibiotika, z.B. Mithramycin, Adreanomycin, Daunomycin und Anthramycin. Die meisten dieser DNA-komplexierenden Pharmaka binden sich an die Doppelhelix durch Interkalation [2]. Die biochemischen Konsequenzen können verschieden sein, z.B. präferentielle Inhibition der DNA-Replikation (Mitomycin) oder der RNA-Transkription (Actinomycin D), aber meistens sind beide Prozesse gehemmt.

Heute kennt man wichtige strukturelle Erfordernisse für die an DNA angreifenden Chemotherapeutika [2], die eine gewisse chemische Planung ermöglichen. Es kann hier darauf nicht im Detail eingegangen werden. Noch ein Beispiel eines gezielten Vorgehens, aus der *Neuropharmakologie*, sei erwähnt, allerdings in sehr vereinfachter Weise: die Entwicklung von L-3,4-Dihydroxyphenylalanin als Antiparkinson-Mittel.

Zwei wesentliche Befunde der Physiologie und Physiopathologie standen am Grunde dieser Entwicklung:

- a) die auf jahrelanger Grundlagenforschung beruhende Erkenntnis, dass Dopamin im nigrostriatalen System des Gehirns (das für die Regulation der extrapyramidalen Motorik bedeutsam ist) wahrscheinlich als Neurotransmitter wirkt, und
- b) die Entdeckung, dass Dopamin, normalerweise in hoher Konzentration in den extrapyramidalen Hirnzentren vorhanden, beim Parkinson-Syndrom stark vermindert ist.

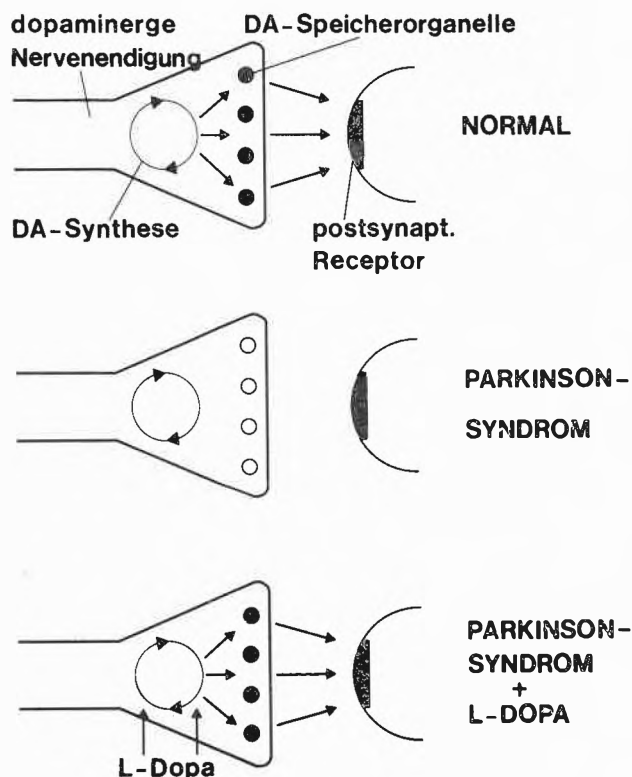


Abb. 10: L-Dopa und Parkinson-Syndrom: Biologische Grundlagen

Basierend auf diesen Befunden lag deshalb der rationale Schluss nahe, dass die Wiederauffüllung des fehlenden Dopamins in den extrapyramidalen Zentren die motorische Störung günstig beeinflussen könnte. Der natürliche Transmitter Dopamin kam aber für diese Auffüllung nicht in Frage, da er, wie damals schon bekannt war, die Blut/Hirn-Schranke nicht durchdringt. Deshalb fiel die Wahl auf L-Dopa, von dem gezeigt worden war, dass es aus dem Blut ins Gehirn übergeht und dort intraneuronal zu Dopamin umgewandelt wird.

Neben diesen Beispielen, die zeigen, dass aufgrund richtiger biologischer Hypothesen das anvisierte Ziel erreicht wurde, gibt es aber auch zahlreiche Fälle von gezielter Forschung, in denen sich die zugrundeliegende Hypothese nachträglich als falsch herausstellte, obwohl ein brauchbares Medikament resultierte.

Als neueres Beispiel sei α -Methyl-Dopa erwähnt, das aufgrund seiner Hemmwirkung auf Dopa-Decarboxylase als Antihypertensivum geprüft wurde, da man sich vorstellte, dass die Synthese des sympathischen

Überträgerstoffes Noradrenalin gehemmt würde. α -Methyl-Dopa zeigte tatsächlich eine blutdrucksenkende Wirkung beim Menschen und ist heute ein für diese Indikation häufig verwendetes Mittel. Hingegen ergab sich später, dass der Mechanismus, welcher der hypotensiven Wirkung dieses Medikamentes zugrundeliegt, nicht auf Hemmung der Dopa-Decarboxylase beruht, sondern ein anderer ist (zentrale catecholaminadrenerge Stimulation durch Bildung eines falschen Transmitters). Solche Beispiele könnten noch zahlreiche aufgezählt werden. Sie zeigen immerhin, dass eine falsche Hypothese besser ist als überhaupt keine Hypothese.

3. Arzneimittelforschung – morgen

Trotz wesentlicher Fortschritte der heutigen Arzneimittelforschung sind die ungelösten Probleme der modernen Medizin zahlreicher als die gelösten. Für Affektionen wie Krebs, Viruserkrankungen, Rheumatismus, Arteriosklerose, Autoimmunerkrankungen, degenerative und genetische Störungen etc. hat die Forschung trotz intensiver Bemühungen noch keinen wesentlichen Durchbruch aufzuweisen. Auch im Bereich der geistigen Störungen kann man trotz wichtiger Fortschritte noch nicht von einer kausalen Arzneimitteltherapie sprechen. Ferner hat uns der medizinische Fortschritt und dabei auch die Arzneimittelforschung neue Probleme gebracht. Dazu gehören z. B. die durch die Verlängerung des Lebensalters aufgetretene Vermehrung der Herz-Kreislauf-Krankheiten und der Osteo- und Arthropathien sowie die Probleme, die aus der Technik der Organtransplantation entstanden sind. Man kann sich fragen, ob wir auf diesen und anderen Problemgebieten der heutigen Medizin vom bisherigen – speziell dem synthetischen – Weg noch wesentliche Durchbrüche erwarten dürfen, einem Weg, der uns bereits Tausende von meist kleinmolekularen Verbindungen gebracht hat. Zeichnen sich für die Zukunft neue Wege der Arzneimittelforschung ab? Eröffnet uns die moderne Grundlagenforschung neue Möglichkeiten für Entwicklungen auf medizinisch-therapeutischem, diagnostischem und vielleicht auch prophylaktischem Gebiet?

Vorerst sei festgehalten, dass die bisherigen Wege der Arzneimittelforschung, selbst der empirische, für die Zukunft keineswegs obsolet sind. Jede neue chemische Struktur kann potentiell zu einem Medikament mit neuartigem Wirkungstyp führen. Es sei nur an ein Beispiel erinnert: die Benzodiazepine. So bleibt auch für die Zukunft die Hoffnung, dass originelle organische Chemie weitere Lösungen von medizinischen Problemen bringen wird. Gleichzeitig besteht die Verpflichtung für die Biologen, ihre Testsysteme aufgrund der Befunde der biologischen Grundlagenforschung und neuer medizinischer Erkenntnis zu verbessern, damit die Resultate in bezug auf menschliche Krankheiten relevanter werden. Etwas überspitzt formuliert gilt, dass eine neue chemische Verbindung so gut oder

schlecht ist wie das biologische Testsystem, in dem sie geprüft wird.

Neben der Weiterentwicklung der konventionellen Methoden zeichnen sich aber auch andere Möglichkeiten am Horizont ab. Diese haben ihren Ursprung in verschiedenen Fortschritten der Grundlagenforschung, die in den letzten Jahren gemacht wurden. Es seien nur einige erwähnt:

- 3.1: Die Möglichkeit, mit modernen Methoden und Instrumenten (Radioimmuntests, Gaschromatographie-Massenspektroskopie) kleinste Mengen (Fento- und Atomols) von endogenen Wirkstoffen in menschlichen und tierischen Geweben sowie Körpersäften zu bestimmen, und die modernen Techniken, solche Wirkstoffe zu isolieren und zu charakterisieren.
- 3.2: Die grossen Fortschritte in der Strukturaufklärung und Synthese hochmolekularer Stoffe wie Peptide und Nucleinsäuren.
- 3.3: Die enorme Zunahme des Wissens auf dem Gebiet der Immunologie und Zellbiologie.
- 3.4: Die Erkenntnisse der molekularen Biologie der Erbsubstanz, z. B. die Aufklärung des genetischen Codes mit der Möglichkeit der Gentransplantation.

Diese und andere moderne Errungenschaften werden für die Arzneimittelforschung Konsequenzen haben. Einmal hat man dank ihnen (z. B. durch Verbesserung der mikroanalytischen Technik) besseren Einblick gewonnen in die *regulatorischen Vorgänge* auf dem Niveau der Organe, Gewebe und Zellen von Mensch und höheren Tieren, ja es ist auch gelungen, neue endogene Wirkstoffe mit regulatorischen Funktionen aufzufinden. Ich erwähne als Beispiel die Isolation und Synthese der hypothalamischen releasing Hormone, thyrotropin releasing hormone und luteinizing hormone releasing hormone, die zum Teil als Diagnostika in die Medizin Eingang gefunden haben und die möglicherweise noch weitere medizinische Anwendungen finden werden. Interessanterweise scheint die Wirkung einiger dieser releasing Hormone, die z. T. im Gehirn relativ breite Verteilung besitzen (z. B. thyrotropin releasing hormone), nicht auf das System Hypothalamus-Hypophyse beschränkt zu sein. Eine andere endogene Wirkstoffgruppe, welche die Arzneimittelforschung stimuliert hat, sind die Prostaglandine, die ein weites Aktivitätsspektrum aufweisen, deren physiologische und pathophysiologische Bedeutung aber noch nicht vollständig geklärt ist.

Die weitere Erforschung der Regulationsvorgänge und der dabei beteiligten Wirkstoffe (Regulatorstoffe, Neurotransmitoren etc.) im menschlichen und tierischen Körper wird möglicherweise neue Wege für die Arzneimittelforschung eröffnen. In diesem Zusammenhang sind z. B. neue Befunde interessant, wonach Homogenate und synaptische Membranen von Ratten-

hirn morphinartige Pharmaka sowie Opiatantagonisten mit hoher Affinität und in stereospezifischer Weise binden. Aus diesen und anderen Befunden wurde auf das Vorhandensein von spezifischen Opiatrezeptoren im Gehirn geschlossen.

Ferner gelang es, aus dem Gehirn zwei Peptide (Abb. 11) zu isolieren, welche sich in Bindungsstudien wie Opiatagonisten verhalten und deren regionale Verteilung im Gehirn mit demjenigen der Opiatrezeptoren korreliert sind. Diese Peptide, auch morphin-like factor (MLF) oder Enkephaline genannt, zeigen an glattem Muskelgewebe in vitro ähnliche Wirkungen wie Morphin. Ferner wurde gefunden, dass bei Patienten mit starken Schmerzzuständen, z. B. Trigeminusneuralgie, diese Faktoren im Liquor cerebrospinalis vermindert sind [3,4]. Kürzlich ist aus dem Gehirn noch eine andere Substanz isoliert worden, welche sich an spezifische Antikörper, die gegen Morphin gerichtet sind, bindet. Auch dieser Faktor (morphin-like compound, MLC) hatte in vitro ähnliche Wirkung wie Morphin. Jedoch scheint die Substanz interessanterweise nicht Peptidcharakter zu haben [5]. Solche Befunde sind möglicherweise geeignet, auch der synthetischen Chemie neue Impulse zu geben.

H-Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-OH

H-Tyr-Gly-Gly-Phe-Met-OH

Abb. 11: Enkephaline

Ein weiterer Weg, der die Pharmaka-Forschung potentiell befruchten kann, ergibt sich aus den *Fortschritten der Zellbiologie*, welche die in-vitro-Massenproduktion von eukaryoten Zellen (z. B. menschlichen) ermöglichen. Es ist denkbar, dass es dadurch gelingt, kompliziert gebaute Wirkstoffe in grösseren Mengen herzustellen. Die eukaryoten Zellen würden also in ähnlicher Weise eingesetzt wie Mikroorganismen in der klassischen Fermentation, z. B. von Antibiotika. Es ist bereits gelungen, gewisse relativ hochmolekulare Stoffe mit biologischer Aktivität aus Kulturen eukaryoter Zellen zu gewinnen, z. B. Wachstumshormon aus gewissen Tumorzellen, Urokinase aus Nierenzellen, Insulin aus Pankreas- β -Zellen und Heparin-ähnliche Substanzen aus Trophoblasten-Zellen. Mit der industriellen Produktion des einen oder anderen solcher Stoffe durch Zellkulturen in nicht allzu ferner Zukunft und einer weiteren industriellen Entwicklung der Zellkulturtechnik zur Produktion endogener Wirkstoffe kann deshalb gerechnet werden.

Ein anderes Gebiet, das in der Zukunft wahrscheinlich für die medizinische Prophylaxe, Diagnose und Therapie vermehrt an Wichtigkeit gewinnen wird, ist die *Immunologie*. Immunologische Vorgänge sind bei vielen Krankheiten und Affektionen, die heute noch zu den ungelösten Problemen der Medizin gehören, involviert, z. B. bei Krebs, Viruskrankheiten, Rheumatismus, Autoimmunkrankheiten, Transplantatabstos-

sungen etc. Praktische Applikationen von Fortschritten der immunologischen Grundlagenforschung zeichnen sich bereits am Horizont ab: bei der Selektion von Organspendern werden Histokompatibilitätstests verwendet. Ferner ermöglichen neuartige Vakzinen eine bessere Prophylaxe von Viruserkrankheiten. Dies betrifft z. B. eine durch Fazekas im Laboratorium hergestellte Grippevakzine mit genetisch modifizierten Viren, die wirksam gegen die in Zukunft auftretenden, von Jahr zu Jahr mutierenden Grippevirusstämme ist [6]. Auch auf dem Gebiet der Antikörper zeichnen sich Durchbrüche ab. So gelang es, durch Fusion von Myelomzellen mit immunologisch kompetenten Lymphocyten zu einem System zu gelangen, das die Produktion von reinen Antikörpern *in vitro* zu ermöglichen scheint (Abb. 12) [7]. Reine monoklonale Antikörper hätten sicher eine Verwendung in der Diagnostik, würden aber wahrscheinlich auch in die Therapie Eingang finden. Man kann sie als eine Art Arzneimittel betrachten. Antikörper werden möglicherweise auch Bedeutung erlangen für die Detoxifikation von Pharmaka. So gelang es, durch Kupplung von Pharmaka an hochmolekulare Träger (z. B. Proteine) Antikörper gegen verschiedene Medikamente, z. B. Opiate und Digitoxin, zu gewinnen, die *in vivo* einen detoxifi-

zierenden oder modifizierenden Effekt in bezug auf diese Medikamente hatten [8]. Andere wichtige Entwicklungen zeichnen sich ab auf dem Gebiet der Stimulation der spezifischen und unspezifischen Abwehrmechanismen des Körpers. Zu erwähnen ist die lebhafte Forschungstätigkeit auf dem Gebiet von Interferon und des Thymusstoffes Thymosin.

Schlussendlich wäre das Orchester der Zukunftsmusik nicht komplett, ohne ein weiteres Instrument zu erwähnen, nämlich die *Gentransplantation* auf Zellkerne, schlagwortartig auch genetisches Engineering genannt. Diese Richtung ist heute im Kreuzfeuer der Kritik in wissenschaftlichen und politischen Kreisen. Auf diese Diskussionen soll jedoch nicht eingegangen werden; es ist hier vielmehr von Interesse, die praktischen Möglichkeiten, die die Gentransplantation für die Arzneimittelforschung eröffnet, kurz zu streifen. Unter Gentransplantation versteht man die künstliche Übertragung von aus natürlichem Material gewonnenen oder synthetisch hergestellten Genen oder Gensequenzen in den Kern einer Zelle, z. B. durch Viren auf eukaryote Zellen oder durch Bakteriophagen auf Bakterienzellen. Es handelt sich dabei um *in-vitro*-Versuche an Zellkulturen. Zweck dieser Übertragung ist es, zu Zellen zu kommen, welche infolge Einverleibung eines willkürlich gewählten strukturellen Gens gewünschte Moleküle (z. B. Polypeptide) in Zellkultur synthetisieren. Das Problem der Gentransplantation ist wohl im Prinzip mehr oder weniger gelöst. Einer praktischen Verwirklichung stehen aber noch grössere (wahrscheinlich aber nicht unlösbare) Schwierigkeiten entgegen. Wir dürfen uns deshalb den möglichen praktischen Konsequenzen des "genetic engineering" für die Zukunft nicht verschliessen. In diesem Sinne, allerdings noch optimistischer, hat sich auch Eduard Kellenberger in seinem Vorwort zum Jahresbericht des Mikrobiologischen Departements des Biozentrums Basel (1975) ausgedrückt, nämlich, ich zitiere: "Times have come in which innovations have to be introduced in industry to replace obsolete techniques. We are convinced that genetically engineered microorganisms will be of immediate importance for the biosynthesis of important compounds for nutrition as well as for starting substances for pharmaceutical products." Kellenberger fügt allerdings etwas weiter unten bei: "Everything in the power of man has to be done to prevent abuses and accidental hazards in these fields."

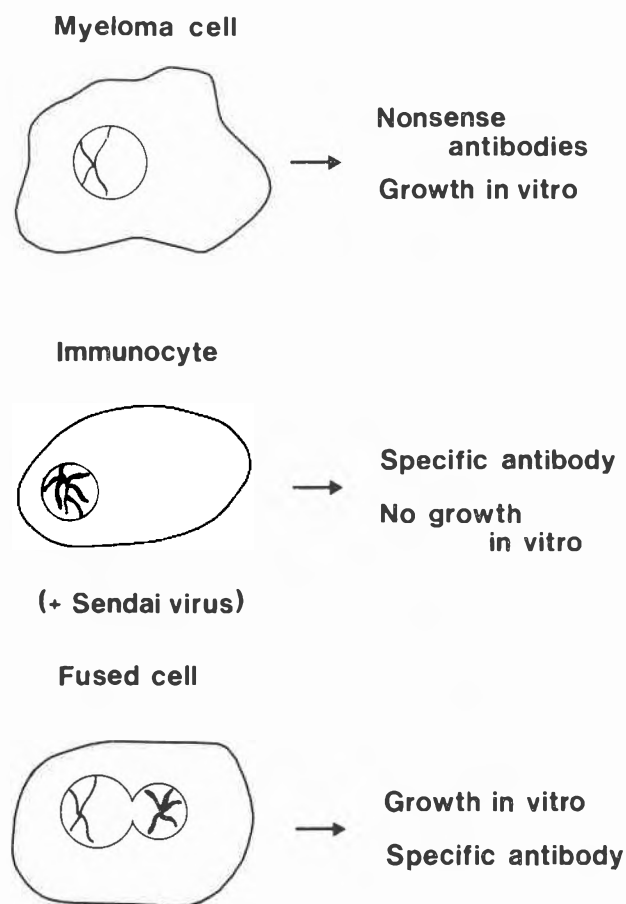


Abb. 12: Prinzip der Antikörperproduktion *in vitro* mit fusionierten Zellen

4. Schlussbemerkungen

Es sei zum Schluss noch gestattet, ein Anliegen in bezug auf die Grundlagenforschung zu unterbreiten. In einer Zeit, wo berechtigterweise die Bedeutung der angewandten und der sogenannten gesellschaftlich relevanten Forschung stark betont wird, darf die Grundlagenforschung nicht ins Hintertreffen geraten. Die chemische und biologische Grundlagenforschung war in der Vergangenheit eine wesentliche Quelle für wich-

tige Innovationen auf dem Arzneimittelgebiet und wird dies wahrscheinlich auch in Zukunft sein. Wir müssen deshalb für ein gesundes Gleichgewicht zwischen Grundlagen- und angewandter Forschung auch in unserem Lande besorgt sein. Beide sind gleichberechtigte Schwestern. Es ist deshalb auf eine weitere harmonische Zusammenarbeit zwischen Hochschulen und industriellen Forschungsabteilungen zu hoffen, eine Zusammenarbeit, die in der Vergangenheit wesentlich zum Erfolg der schweizerischen Arzneimittelforschung beigetragen hat.

Literatur

- 1 J.T. Baker and V. Murphy-Steinmann: Handbook of Marine Sciences – Marine Organisms, Chemical Rubber Company Press, Inc. Cleveland, Ohio, USA.
- 2 F.E. Hahn: Strategy and tactics of chemotherapeutic drug development, *Die Naturwissenschaften* 62 (1975) 449–58.
- 3 J. Hughes, T.W. Smith, H.W. Kosterlitz, L.A. Fothergill, B.A. Morgan and H.R. Morris: Identification of two related pentapeptides from the brain with potent opiate agonist activity, *Nature* 258 (1975) 577–9.
- 4 L. Terenius and A. Wahlström: Morphine-like ligand for opiate receptors in human CSF, *Life Sci.* 16 (1975) 1759–64.
- 5 A.R. Gintzler, A. Levy and S. Spector: Presence of a morphine-like compound in the central nervous system, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1976, in press.
- 6 Th. Staehelin: Kleine chemische Veränderungen – grosse biologische Folgen. Das Influenza-Virus und unser Immunsystem, *Chimia* 30 (1976) 14–20.
- 7 G. Köhler and C. Milstein: Continuous cultures of fused cells secreting antibody of predefined specificity, *Nature* 256 (1975) 495–7.
- 8 S. Spector: Antibodies as pharmacological agents, *Biochemical Pharmacology* 1976, in press.

Lumineszenzspektroskopie*

Urs P. Wild**

Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich

Summary

Three topics in luminescence spectroscopy are discussed:

- (i) Highly resolved spectra have been observed in Shpol'skii matrices (microcrystalline n-alkanes). Recently, comparable resolution was achieved in organic glasses using narrow-band excitation.
- (ii) The fluorescence spectrum of [18] annulene, the first alternant hydrocarbon to exhibit S_2 emission of the large gap type, is reported.
- (iii) An apparatus for measuring subnanosecond lifetimes is described; a method, using Fourier transforms, for analysing the data is also presented.

1. Lumineszenzspektroskopie in Shpol'skii-Matrizen und Gläsern

Die Phosphoreszenzspektren von N-Äthylcarbazol, die in 4 verschiedenen Lösungsmitteln bei 77 K aufgenommen wurden, sind in Abb. 1 wiedergegeben. Das Lösungsmittel 3-Methylpentan bildet beim Abkühlen ein transparentes Glas. Das entsprechende Phosphoreszenzspektrum (A) zeigt eine relativ gut aufgelöste Vibrationsstruktur einer Bandenbreite von 200 bis 300 cm^{-1} . Diese Auflösung ist für Glasspektren typisch und wird auch bei weiterem Abkühlen nur selten besser. In den Lösungsmitteln n-Hexan (B), n-Heptan (C) und n-Oktan (D), die beim Abkühlen eine mikrokristalline Matrix bilden, ist die Vibrationsstruktur der Phosphoreszenz ganz wesentlich besser aufgelöst. Man

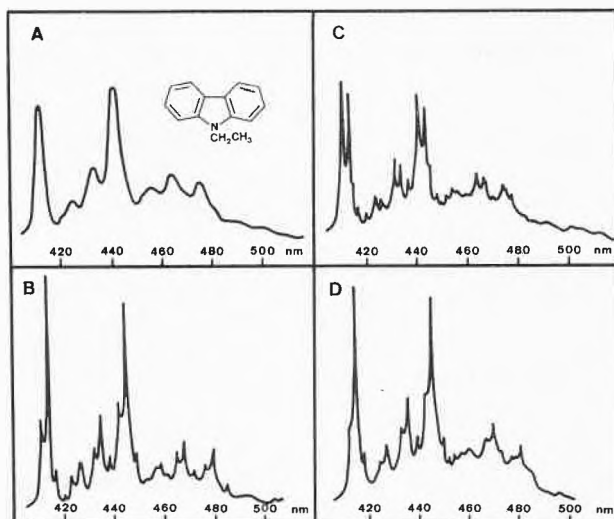


Abb. 1: Phosphoreszenzspektren einer 10^{-4} M Lösung von N-Äthylcarbazol bei 77 K.

- (A) in 3-Methylpentan (C) in n-Heptan
(B) in n-Hexan (D) in n-Oktan

erhält sehr scharfe Banden, deren Feinstruktur von der Kettenlänge der n-Alkane abhängt. Bei weiterem Abkühlen kann man in ausgewählten n-Alkan-Gastmolekül-Systemen eine weitere drastische Reduktion der Bandenbreite beobachten. So haben wir im Fall von N-Äthylcarbazol in n-Heptan bei 4 K (Abb. 2) eine Bandenbreite von ca. 2–3 cm^{-1} festgestellt [1]. Eine ähnliche Reduktion konnte auch für 1,4-Naphthochinon in n-Pentan nachgewiesen werden [2, 3]. Basierend auf den Arbeiten von Shpol'skii ist der Effekt des Auftretens

* Vorgetragen vor der Chemischen Gesellschaft Zürich am 11. Februar 1976

** Prof. Dr. U. P. Wild, Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich, CH-8092 Zürich

von linienförmigen Emissionsspektren in n-Alkanen (Shpolskii-Lösungsmitteln) besonders in der russischen Literatur intensiv weiterverfolgt worden. Shpolskii-Matrizen lassen sich sehr einfach durch direktes Eintauchen der Proberöhrchen in flüssigen Stickstoff herstellen. Die sich bildenden Mikrokristalle geben der Probe ein schneeähnliches undurchsichtiges Aussehen. Die Lumineszenzspektren können im allgemeinen sehr einfach durch Beobachten der Lumineszenz der beleuchteten Probenvorderseite registriert werden.

Eine Analyse des Phosphoreszenzspektrums von N-Äthylcarbazol (Abb. 2) zeigt, dass die Banden in Paare eingeteilt werden können, die ungefähr ein Intensitätsverhältnis von 2 : 1 haben und um ca. 160 cm^{-1} aufgespalten sind. Das Auftreten von solchen Dubletts –

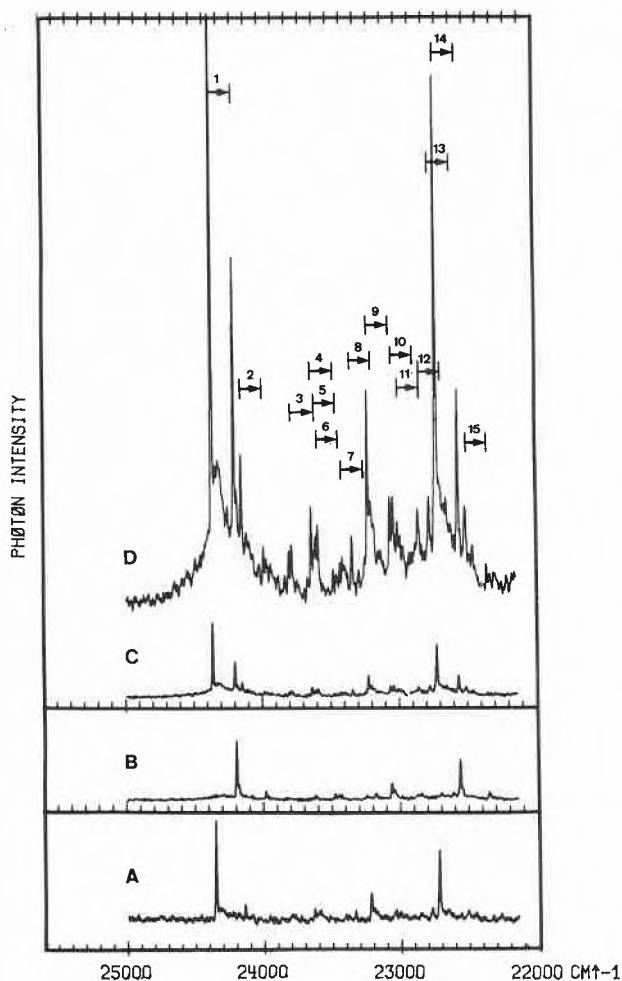


Abb. 2: Phosphoreszenzspektrum einer 10^{-4} M Lösung von N-Äthylcarbazol in n-Heptan bei 4 K.

- (A) Anregung bei 28980 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 30 cm^{-1}
 (B) Anregung bei 28830 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 30 cm^{-1}
 (C) Anregung bei 28900 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 300 cm^{-1}
 (D) Ordinatenkala von (C) $10\times$ gedehnt. Die 15 nummerierten Linienpaare bezeichnen entsprechende Übergänge aus zwei verschiedenen Lagen.

oder im allgemeinen von Multipletts – ist für Shpolskii-Matrizen charakteristisch. Es lässt sich dadurch erklären, dass das lumineszierende Gastmolekül in bezug auf die n-Alkan-Wirtematrix eine Anzahl verschiedener Lagen einnehmen kann. Bei Anregung der Lumineszenz mit relativ grosser spektraler Bandbreite (Abb. 2D) werden sämtliche Lagen angeregt, und das Emissionsspektrum zeigt ein charakteristisches Multiplett. Mit kleiner Bandbreite (Abb. 2A und 2B) können einzelne Lagen selektiv angeregt werden; von jedem Multiplett bleibt eine einzige Bande zurück. Ähnliche Separationsexperimente konnten auch an Coronen mit Laseranregung durchgeführt werden [4].

Ein Vergleich von schnell abgekühlten Shpolskii-Proben mit langsam gewachsenen, dotierten Einkristallen ermöglicht eine Klassifizierung der Lagen [5]. Zusätzlich zu den Banden, die im Einkristall beobachtet werden und die auf echte Substitution von Wirtemolekülen durch Gastmoleküle hinweisen, treten in den Shpolskii-Proben weitere Banden auf (Pseudo-Flüssigkeitslagen), die metastabil sind und durch Tempern der Matrix in echte substitutionelle Lagen übergeführt werden können [6].

Das Züchten von dotierten Einkristallen ist experimentell anspruchsvoll und nur für ausgewählte Gast-Wirtepaare erfolgreich. Lamotte et. al. [7] konnten

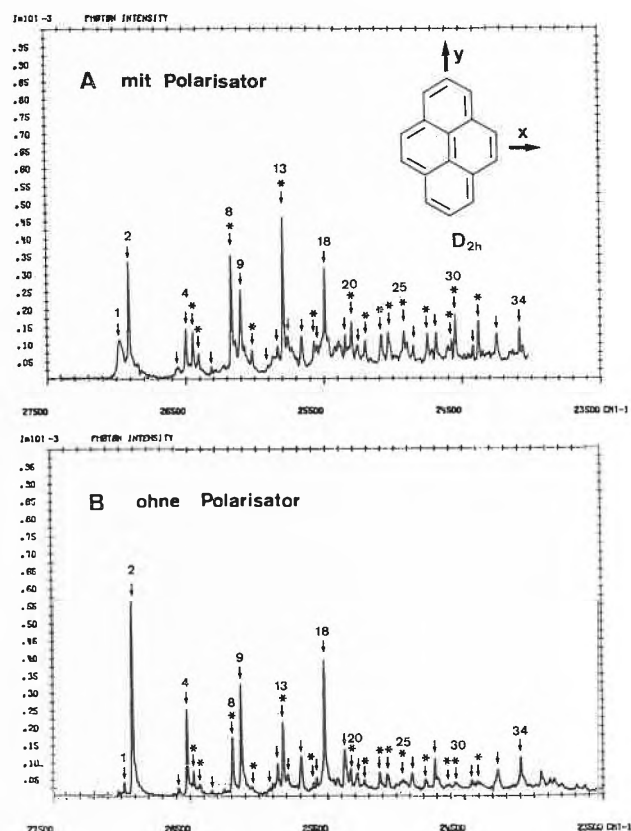


Abb. 3: Fluoreszenzspektrum von Pyren in einer monokristallinen Matrix von n-Heptan bei 8 K. Anregung bei 28675 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 100 cm^{-1} .

durch Absorptionsspektroskopie zeigen, dass Pyren in n-Heptan eingebaut eine einheitliche Orientierung aufweist. Im Rahmen der PPP-Näherungen für alternierende Kohlenwasserstoffe ist in Pyren der symmetriemässig x-erlaubte längstwellige Übergang ($S_1 \leftarrow S_0$) durch die $- \rightleftharpoons -$ Auswahlregel verboten. Y-polarisiert und sehr intensiv ist der benachbarte Übergang $S_2 \leftarrow S_0$. Im polarisierten Fluoreszenzspektrum (Abb. 3A) erscheinen die y-polarisierten Übergänge, die mit einem * markiert sind, mit grösserer Intensität. Eine Analyse der 34 Vibrationslinien ergibt, dass in jedem Fall, wo eine solche Intensitätssteigerung beobachtet wird, eine b_{1g} -Schwingung involviert ist. Diese nicht-totalsymmetrische Schwingung hat die geeignete Symmetrie, um vom zweiten Elektronenübergang Intensität zu borgen.

Die oben erwähnte Methode der selektiven Anregung bietet eine Möglichkeit, ein Skpolskii-Multiplett auf experimentellem Wege zu vereinfachen. Wir haben nun versucht [8], eine ähnliche Vereinfachung auf rein rechnerischem Weg zu erzielen. Die Kurve Abb. 4A zeigt ein Fluoreszenzspektrum von Pyren in n-Heptan, aufgenommen bei 4K, mit breiter Anregung. Dieses Spektrum stellt eine Superposition der Subspektren der einzelnen diskreten Lagen von Pyren in der Shpolskii-Matrix dar. Die relativen Besetzungen dieser Lagen sind besonders an den 0-0-Übergängen (Abb. 4B) gut erkennbar. Man kann nun zeigen, dass ein Multiplett-Spektrum durch Berechnung eines Faltungsintegrals der Multilagenstruktur des 0-0-Übergangs mit dem Emissions-Spektrum einer einzelnen Lage erzeugt werden kann. Wenn man also das Spektrum Abb. 4A mit dem Spektrum Abb. 4B entfaltet, erhält man das Spektrum Abb. 4C, das dem Emissionsspektrum einer einzelnen Lage entspricht.

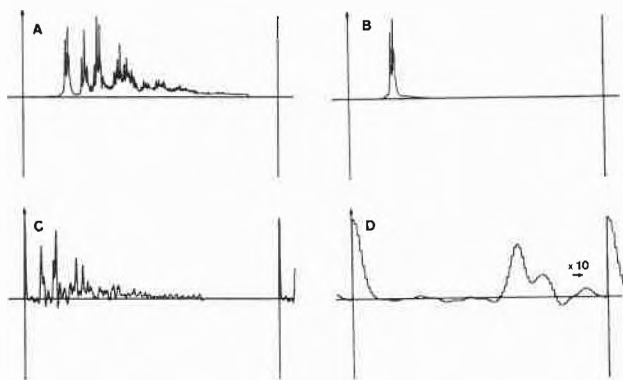


Abb. 4: Fluoreszenzspektrum von Pyren in n-Heptan bei 4K mit breitbandiger Anregung.

- (A) Gesamtes Fluoreszenzspektrum
- (B) 0-0-Elektronenübergang. Die Struktur der Bande resultiert aus einer Superposition der Fluoreszenzspektren der diskreten Lagen, die Pyren in der Shpolskii-Matrix n-Heptan einnehmen kann.
- (C) Entfaltetes Spektrum
- (D) Wie (C), Abszisse $10 \times$ gespreizt.

Besondere Aufmerksamkeit haben in letzter Zeit Arbeiten erlangt, in denen gezeigt werden konnte, dass auch in organischen Gläsern gut strukturierte Emissions-Spektren beobachtet werden können [9,10]. In Gläsern sind die Gast-Moleküle nicht durch eine definierte Anordnung von Wirt-Molekülen umgeben; daraus resultiert eine grosse inhomogene Bandenbreite für Absorptions- und Emissionsbanden. Wenn man jedoch in ein Glas mit schmalbandiger Anregung in die längstwellige Schulter einer Absorptionsbande einstrahlt, regt man nur ganz spezifische Lagen im Glas an. Im Fluoreszenzspektrum wird man nur eine scharfe Lumineszenz aus diesen ausgewählten Lagen beobachten können (Abb. 5A). Etwas komplizierter wird das Verhalten, wenn in höhere Vibrationsbanden angeregt wird. Die grosse inhomogene Linienbreite bewirkt, dass gleichzeitig mehrere Elektronen-Vibrationsübergänge angeregt werden. Die entsprechenden Fluoreszenz-Spektren überlappen und führen zu einem Verlust der Struktur (Abb. 5B).

Phenalenoazulen in Äthanol

T = 10 K

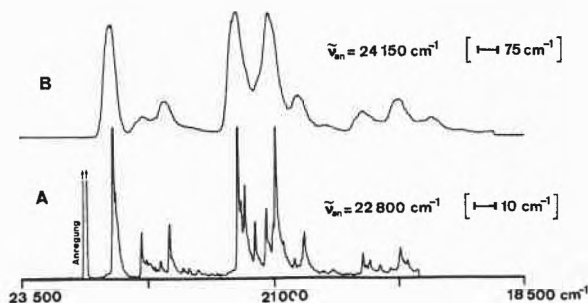


Abb. 5: Fluoreszenzspektrum von Phenalenoazulen in einem organischen Glas (Äthanol) bei 4K.

- (A) Anregungswellenlänge 22800 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 10 cm^{-1} .
- (B) Anregungswellenlänge 24150 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 75 cm^{-1} .

Zum Verständnis des Auftretens dieser quasilinearen Lumineszenz und deren Eigenschaften ist eine Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronenzuständen des Gast-Moleküls und dem Phononenspektrum des Wirtes erforderlich. Betrachtet man das Gast-Molekül und den Wirt als Einheit, können die Übergänge nach der Anzahl Phononen klassifiziert werden, die durch den Übergang erzeugt oder vernichtet werden. Im Rahmen üblicher Approximationen gilt dabei, dass unabhängig von ihrem Anfangszustand alle Null-Phononenübergänge gleiche Energie haben, also zu scharfen linienförmigen Spektren führen. Ein-Phononenübergänge haben ungefähr die Breite der akustischen Phononenbänder und geben zusammen mit den Multi-Phononenübergängen einen diffusen Untergrund. Diese Theorie beschreibt auch die experimentell beobachtete sehr starke Intensitätsabnahme der Null-

Phononenlinien und die damit verbundene Intensitätszunahme in den diffusen Ein- und Mehr-Phononenbanden mit steigender Temperatur.

2. Fluoreszenz aus höher angeregten Singlettzuständen

Die meisten lumineszierenden Systeme verhalten sich gemäss der Kasha-Regel: Organische Moleküle in kondensierter Phase lumineszieren nur aus dem jeweils tiefsten angeregten Elektronenzustand einer Multiplizität. Azulen stellt mit einer Fluoreszenz aus dem zweiten angeregten Elektronenzustand die bekannteste Ausnahme von dieser Regel dar und hat als geeignete Testsubstanz zur Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten photophysikalischer Primärprozesse Bedeutung erlangt. Der grosse Energieunterschied zwischen den Singlettzuständen S_2 und S_1 bewirkt, dass der erlaubte strahlende Prozess $S_2 \rightarrow S_0$ nur unwesentlich durch interne Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ konkurrenziert wird. Auch der fünfzyklische nichtalternierende Kohlenwasserstoff Phenalenoazulen besitzt noch ein Azulen-ähnliches Absorptionsspektrum und emittiert ebenfalls aus einem höheren Singlettzustand [11] (Abb. 5). Nach der HMO-Theorie sind zyklische π -Elektronensysteme mit $4n + 2$ Elektronen aromatisch. [18] Annulen stellt nach Benzol das erste π -System dieser Reihe dar, das aus geometrischen Gründen wieder eine planare Struktur haben kann. Das Absorptionsspektrum von [18] Annulen zeigt einen schwachen Übergang bei $12\,500\text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon = 2,7\text{ mol}^{-1}\text{ l cm}^{-1}$) und eine intensive Bande bei $21\,400\text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon = 5,0$) und somit

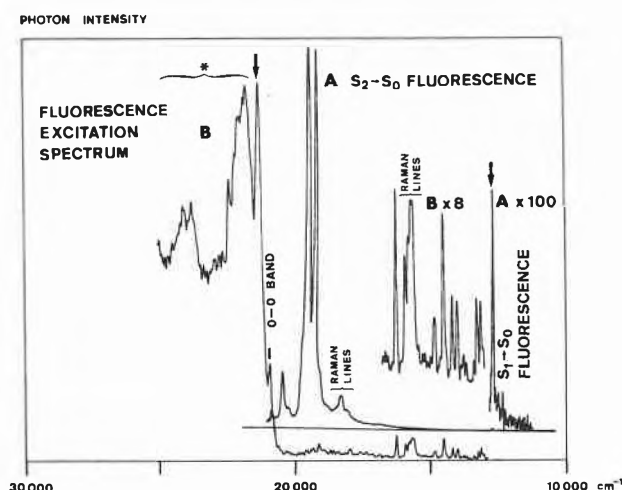


Abb. 6: Monofluoro [18]annulen in 3-Methylpentan bei 4 K.
(A) Fluoreszenzspektrum. Anregung in den S_2 -Zustand bei $21\,250\text{ cm}^{-1}$.
(B) Fluoreszenzanregungsspektrum. Beobachtet wird in der 0-0-Bande der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz bei $12\,750\text{ cm}^{-1}$.
In dem mit einem * bezeichneten Bereich ist das Anregungsspektrum durch die Linienstruktur der Xenon-Lichtquelle beeinflusst.

Die Positionen der Anregungswellenlänge (für A) und der Beobachtungswellenlänge (für B) sind durch Pfeile bezeichnet.

günstige Voraussetzungen für das Auftreten einer Fluoreszenz aus dem S_2 -Zustand. In Experimenten bei einer Temperatur von 4 K konnte tatsächlich eine S_2 -Fluoreszenz in [18] Annulen wie auch eine S_2 - und S_1 -Fluoreszenz im Monofluoro-substituierten [18] Annulen nachgewiesen werden [12] (Abb. 6). Im letzteren Fall kann die S_1 -Fluoreszenz sowohl durch Anregung direkt in die S_1 -Bande wie auch durch Anregung in höhere Elektronenzustände beobachtet werden.

3. Lebenszeitmessungen im Subnanosekundengebiet

Die Lebensdauer des ersten angeregten Singlettzustandes stellt einen wichtigen Parameter zur Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften eines Moleküls dar. Typische Lebenszeiten sind sehr kurz und umspannen den Bereich von mehreren 100 ns bis unter 100 ps. In Abb. 7 ist eine Apparatur schematisch dargestellt, die wir zum Messen solcher ultrakurzen Lebenszeiten entwickelt haben [13].

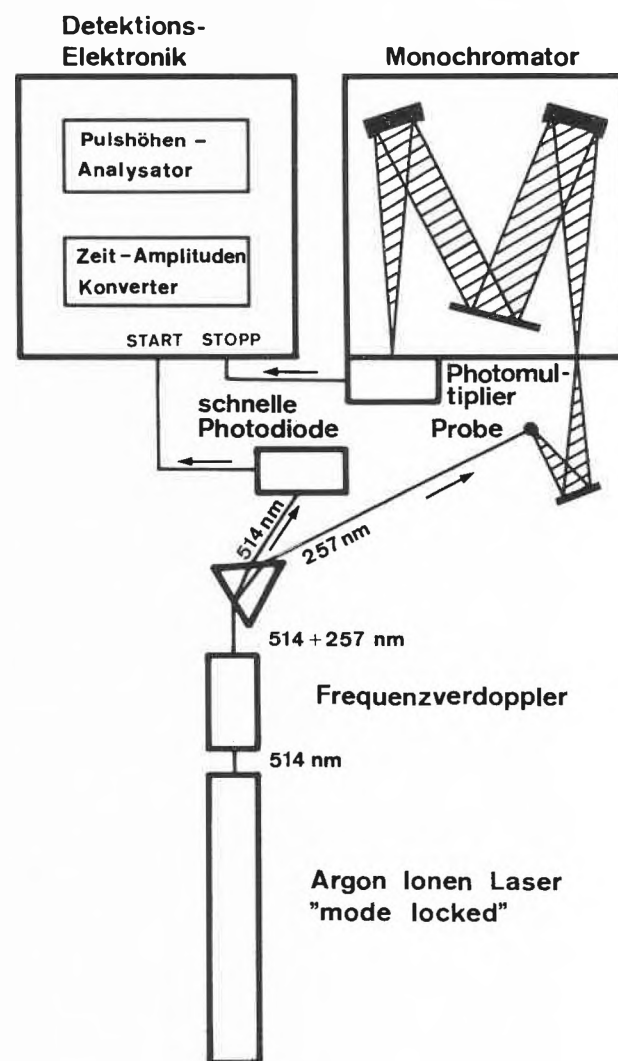


Abb. 7: Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung von Fluoreszenzlebenszeiten im Subnanosekunden-Gebiet.

PLOT NR. 106.2
 SUBSTANZ: CD-CN SECCO CORRIN 1. EXP.
 KONZENTRATION: 102 MG / 100 ML
 LÖSUNGSMITTEL: METHYLENCHLORID
 TEMPERATUR: RAUMTEMPERATUR
 ANREGUNG: 514 NM
 EMISSION: 550 NM

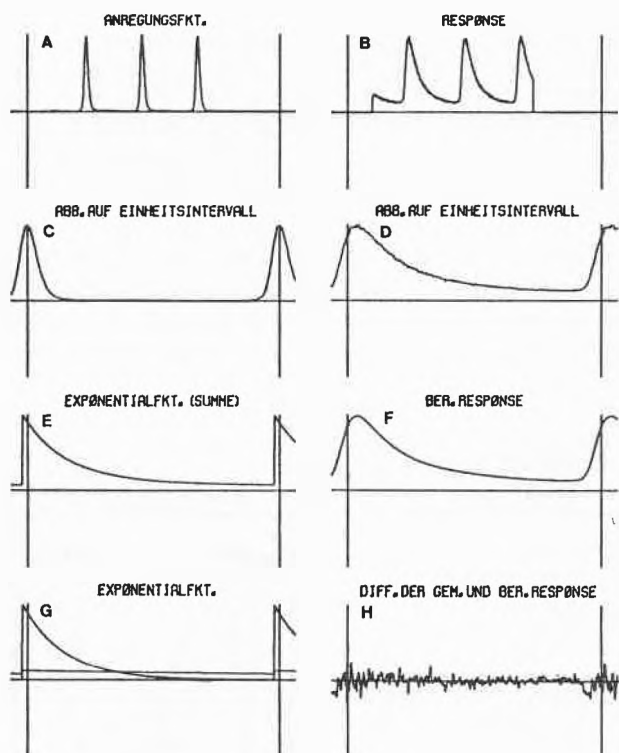


Abb. 8: Auswertung einer Fluoreszenzlebenszeitmessung an Cd-CN-Secco-Corrin.

Als Anregungs-Lichtquelle dient ein Argon-Ionen-Laser, der im «mode locked»-Betrieb arbeitet. Dieser Laser emittiert kurze Lichtpulse (250 ps), die eine Folgefrequenz von 100 MHz haben. Wenn eine Anregung mit UV-Licht erwünscht ist, kann ein zusätzlicher Frequenzverdoppler eingebaut werden. Die Lebenszeitmessung erfolgt nach der Einphoton-Methode, die besonders für schwache Lumineszenzsignale geeignet ist. Im Prinzip wird mit Hilfe eines Zeit-Amplituden-Konverters und eines Pulshöhen-Analysators

ein Histogramm der Zeitverzögerung rekonstruiert, die ein Fluoreszenzphoton gegenüber einem Referenzzeitpunkt des Anregungslichtes hat. Vorbedingung ist dabei, dass das Fluoreszenzsignal schwach ist, das heisst, dass die Wahrscheinlichkeit, dass überhaupt ein gültiger Stopp-Puls generiert wird, kleiner als 0.1 ist. Durch eine doppelte Diskriminierung im Stoppkanal wurde eine sehr gute Zeitauflösung erreicht [13]. In Abb. 8 sind die Resultate einer Lebenszeit-Messung an Cd-CN-Secco-Corrin dargestellt. Die Kurven A und B zeigen den zeitlichen Verlauf des anregenden Lichtes und der gemessenen Fluoreszenz. Diese Messresultate werden im Auswertprogramm auf ein Einheitsintervall 0-1 abgebildet (Abb. 7C und 7D) und durch Division im Fourierbereich entfaltet (Abb. 7F). Die entsprechende Aufspaltung der durch Entfaltung gewonnenen Impulsantwort (Abb. 7E) in zwei Exponentialfunktionen einer Zerfallszeit von 1.4 und 19.9 ns ist in Abb. 7G wiedergegeben. Anwendungen der Lebenszeitmessungen zur Bestimmung der Rotationsrelaxation von Molekülen in Lösung und zum Messen der Geschwindigkeitskonstanten photophysikalischer Primärprozesse in Molekülen, die aus zwei Elektronenzuständen fluoreszieren, sind in Bearbeitung.

Literatur

- 1 Vo-Dinh Tuan, U.T. Kreibich and U.P. Wild: Chem. Phys. Letters 24 (1974) 352.
- 2 Vo-Dinh Tuan, R. Paetzold and U.P. Wild: Z. Phys. Chemie Leipzig 251 (1972) 395.
- 3 Vo-Dinh Tuan and U.P. Wild: in Vorbereitung.
- 4 Vo-Dinh Tuan and U.P. Wild: J. Luminescence 6 (1973) 626.
- 5 C. Pfister: Chem. Physics 2 (1973) 171.
- 6 M. Lamotte, A.M. Merle, J. Jousset-Dubien and F. Dupuy: Chem. Phys. Letters 35 (1975) 410.
- 7 M. Lamotte and J. Jousset-Dubien: J. Chem. Phys. 61 (1974) 1892.
- 8 U.P. Wild and A.R. Holzwarth: in Vorbereitung.
- 9 R.I. Personov and B.M. Kharlamov: Opt. Commun. 7 (1973) 417.
- 10 E.I. Alshits, R.I. Personov, A.M. Pyndyk and V.I. Stogov: Opt. Spectrosc. 39 (1975) 156.
- 11 A.R. Holzwarth, Razi Naqvi and U.P. Wild: in Vorbereitung.
- 12 U.P. Wild, H.J. Griesser, Vo-Dinh Tuan and J.F.M. Oth: Chem. Phys. Letters 1976, im Druck.
- 13 U.P. Wild, H.P. Good and A.R. Holzwarth: in Vorbereitung.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Synthesis and Reactivity of Ynamine Amidines*

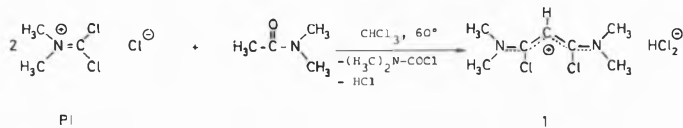
B. Caillaux, P. George, F. Tataruch, Z. Janousek and H. G. Viehe**

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain (Belgium)

Summary

Ynamine amidines can be synthesized from the 1,3-dichlorotrimethine cyanine and primary amines. Ammonia affords the reactive ynamine amidine having a free imino group. This compound cyclises readily with carbon dioxide and phenylisocyanate.

The reaction of dichloromethyleniminium chloride (phosgeniminium chloride—PI) with *N,N*-dimethylacetamide leads to 1,3-dichlorotrimethine cyanine **1** [2,3,4].



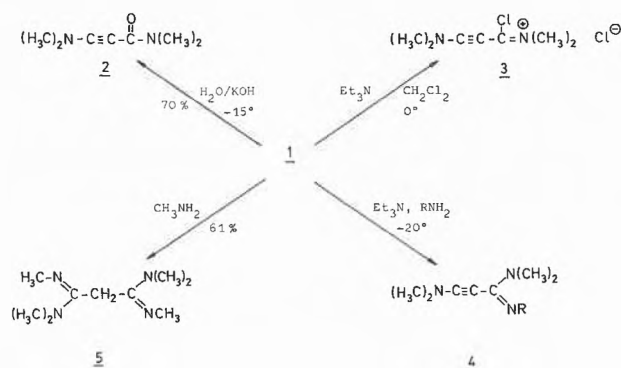
1 is a versatile starting material for many reactions, such as heterocyclisations [3] or elimination to ynamines and tetra-aminoallenes [5,6].

Thus, **1** can be transformed to the ynamine amide **2** with cold aqueous potassium hydroxide. Triethylamine in CH_2Cl_2 leads to the unstable ynamine amide chloride **3** which can be also prepared from the silylated ynamine and PI, the trimethylsilyl chloride being the only by-product [7].

Now, **1** in the presence of both triethylamine and primary amines (ammonia) leads to ynamine amidines **4** which are useful reagents themselves.

3 appears to be intermediate in this reaction since treatment of **1** with methylamine alone yields the hexamethylmalonylamidine **5** [2].

Ynamine amidines **4** are strongly basic compounds and accordingly **4a** undergoes a rapid H—D exchange



with CDCl_3 . Their IR spectra display strong bands at $\nu = 2200$ and 1575 cm^{-1} .

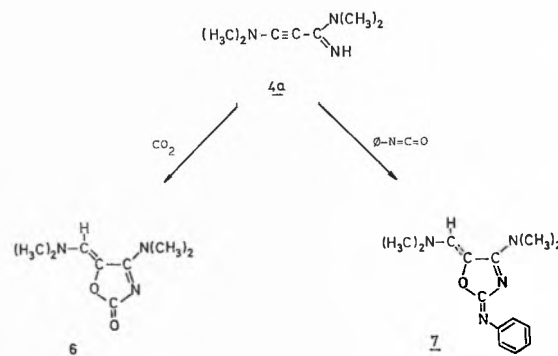
Primary aromatic amines, e.g. aniline behave basically in the same fashion, but the intermediate **4** ($\text{R} = \text{Aryl}$) cannot be isolated since they undergo electrocyclicisation to 2,4-bisdimethylaminoquinoline derivatives [6, 10].

Table 1: Ynamine Amidines **4** from **1** and Primary Amines

Compound 4	R	Yield [%]	B. P. [°C] *
a	H	53	80/0.005
b	methyl	50	60/0.05
c	isopropyl	63	80/0.05
d	<i>t</i> -butyl	49	60/0.05
e	cyclohexyl	54	110/0.05

* Kugelrohrdistillation

Alkyl and aryl ynamines are known to react with carbon dioxide forming allenic diamides [8]. We have found that ynamine amidine **4a** reacts in a different way with CO_2 and phenylisocyanate yielding the previously unknown 4-dimethylamino-5-dimethylaminomethylidene-1,3-oxazole-2-one **6** and 2-phenylimino-4-dimethylamino-5-dimethylaminomethylidene-1,3-oxazole **7**. The structure of these products was determined by X-rays [9].



The reaction with other heterocumulenes is under investigation.

Experimental

Ynamine Amidines **4b-e**

A solution of 1 eq. of primary amine and 5 eq. triethylamine in dry ether is added dropwise to a saturated solution of 1 eq. of **1** in dry dichloromethane at -20° . The mixture is then stirred for 30 min. at 20° and dry

* Received November 13, 1975

** Prof. Dr. G. H. Viehe, Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain, Place Louis-Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

ether is added to precipitate triethylamine hydrochloride contaminated with a small amount of the chloride of **4**. The precipitate is collected, suspended in dry ether and treated with a saturated aqueous solution of KOH at -10° . The combined ethereal solutions are dried over MgSO_4 , the solvent is evaporated and the oily residue is distilled in a horizontal bulbs (Kugelrohr) apparatus at 0.05 Torr.

N,N,N',N'-Tetramethylnamine Amidine **4a**

30 g of triethylamine are added dropwise to a stirred solution of **1** (20 g, 0.07 mole) in 180 ml dry CH_2Cl_2 at 0° . Gaseous ammonia is then introduced in small portions at 0° until the temperature of the mixture remains constant. The solvent is evaporated at $T < 20^{\circ}$, 100 ml ether are added to the residue and the suspension is cooled to -5° . To this is added a solution of 36 g NaOH in 100 ml H_2O , the vigorously stirred mixture is allowed to warm up, the organic layer separated and the aqueous phase is thoroughly extracted with ether. The combined extracts are dried over Na_2SO_4 , evaporated, and **4a** is distilled in Kugelrohr, Yield: 5.5 g (53%).

NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 2.82 and 2.97 (2s, 6 H each); 7.40 (s, 1 H— CHCl_3).

4-Dimethylamino-5-dimethylaminomethylidene-1,3-oxazole-2-one 6

A slow stream of CO_2 is introduced into a solution of **4a** in ether during ~ 1 hr at 20° . The solid is collected and recrystallised (CH_2Cl_2 /ether)

M.P.: 163° , yield: 70%

NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 3.15 and 3.20 (2s, 6 H each); 6.51 (s, 1 H).

2-Phenylimino-4-dimethylamino-5-dimethylaminomethylidene-1,3-oxazole 7

This compound is obtained when reacting equimolar amounts of **4a** and phenylisocyanate in ether. The solid is collected and recrystallised from ethylacetate. M.p.: 117° ; Yield: 60%. NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 3.05 and 3.14 (2s, 6 H each); 6.15 (s, 1 H); 6.87 (m, 1 H); 7.2–7.4 (m, 4 H).

References

- 1 Phosgeniminium Chemistry, Part 15, Part 14: H.G. Viehe and J.S. Baum, *Chimia* 29 (1975) 300.
- 2 Z. Janousek and H.G. Viehe: *Angew. Chem.* 83 (1971) 615; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 10 (1971) 574.
- 3 G.J. de Voghel, T.L. Eggerichs, Z. Janousek and H.G. Viehe: *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1233.
- 4 For a review see H.G. Viehe and Z. Janousek: *Angew. Chem.* 85 (1973) 837.
- 5 H.G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper and D. Lach: *Angew. Chem.* 85 (1973) 581; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 12 (1973) 566.
- 6 H.G. Viehe, G.J. de Voghel and F. Smets: *Chimia*, 30 (1976) 189.
- 7 J.C. Motte: Dissertation, Louvain-la-Neuve 1974.
- 8 J. Ficini and J. Pouliquen: *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3295.
- 9 We are greatly indebted for this measurements to Drs. G. Germain, J.P. Declercq and Prof. M. Van Meerssche from this Institute.
- 10 cf. E. B. Pedersen: *Acta Chem. Scand.* 30 (1976) 133.

Untersuchung über die Bildung von 1,1'-Dichlordimethyläther bei der Applikation von Kunstharzausrüstungen auf Baumwollgewebe*

D. Ellgehausen**

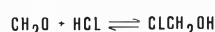
Farbenforschung der SANDOZ AG, Basel

Summary

The potential evolution of bis-(chloromethyl)-ether during the application of 1,3-bis-hydroxymethyl-4,5-dihydroxyimidazolidone-2 onto cotton textiles was studied on a laboratory scale under carefully controlled conditions. The presence of bis-(chloromethyl)-ether could not be detected at any time during the application. The detection limit of the experiments was 0.1 ppb.

1,1'-Dichlordimethyläther (DCMA) erwies sich in Tierexperimenten als karzinogen [1]. Die Gesundheitsbehörden beziehen auf Grund epidemiologischer Studien den Standpunkt, dass DCMA auch beim Menschen karzinogen wirkt [2]. Der Möglichkeit einer DCMA-Bildung bei industriellen Prozessen wurde deshalb starke Aufmerksamkeit geschenkt. Die ersten Warnungen, dass, immer wenn ppm-Konzentrationen

von Formaldehyd und HCl zusammentreffen, DCMA-Konzentrationen im ppb-Bereich entstehen [3], erwiesen sich als unzutreffend. Im wässrigen Milieu konnte keine DCMA-Bildung festgestellt werden [4]. Dagegen wurde DCMA im ppb-Bereich in der Gasphase nachgewiesen, wenn die Formaldehyd- und HCl-Konzentrationen im Bereich von 100 ppm oder mehr lagen [5,6]. Die Reaktion verläuft vermutlich folgendermassen:

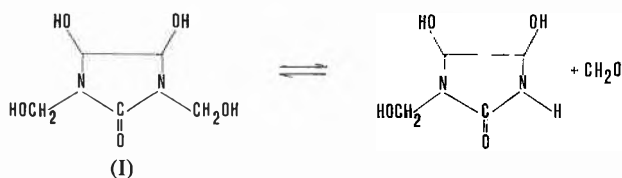


1,3-Dihydroxymethyl-4,5-dihydroxyimidazolidon-2 (Dimethylol-4,5-dihydroxyäthylenharnstoff) (I) spaltet in wässriger Lösung z. T. Formaldehyd ab.

Im anwendungstechnischen Bereich von 0,4–1,2 molaren wässrigen Lösungen dieser Verbindung betragen die Konzentrationen an freiem Formaldehyd bei

* Eingegangen am 6. Juli 1976

** Dr. D. Ellgehausen, Farbenforschung der Sandoz AG, Postfach, CH-4002 Basel



Raumtemperatur einige Prozente, bezogen auf die eingesetzte Menge der Verbindung.

Bei den Polymerisations- und Vernetzungsreaktionen mit den OH-Gruppen der Zellulose kann ebenfalls Formaldehyd frei werden. Da für den Ausrüstungsprozess häufig chloridhaltige Katalysatoren verwendet werden bzw. die Gewebe mit chlorhaltigen Farbstoffen eingefärbt sind, ist an sich die Möglichkeit einer DCMA-Bildung gegeben.

Für die Untersuchungen wurden wässrige Lösungen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

120 g/l	Verbindung (I)	($\triangleq$ 0.67 Mol/l)
8 g/l	Na-Acetat	(Puffer)
40 g/l	($\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$)	(Katalysator)
1 ml/l	Eisessig	

Der pH-Wert der Lösung lag zwischen 3,8 und 4; für einen anderen Versuch wurde mit Eisessig auf pH 2 gestellt. Die Atmosphäre über den Lösungen wurde bei 22°C und 60°C auf DCMA untersucht. Die Messungen wurden unmittelbar nach dem Ansetzen der Lösung und nach 30 Minuten durchgeführt; die Lösung wurde dabei in einem geschlossenen Glasgefäß aufbewahrt. Bei einer Nachweisgrenze von 0.1 ppb konnte kein DCMA festgestellt werden. Die Analysen wurden mit Hilfe eines GC/MS-Systems [7] durchgeführt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden mit einem chlorhaltigen Farbstoff gefärbte bzw. gebleichte Baumwollgewebestücke (Trockengewicht 5,2 bis 5,8 g) in der Lösung (Flotte) getränkt und dann bis auf ca. 100% Flottenaufnahme abgequetscht. Die nassen Gewebe wurden bei 90°C unter einem Stickstoffstrom (0,5 l/Min) bis auf ca. 10% Restfeuchtigkeit in der in Abb. 1 dargestellten apparativen Anordnung getrocknet. Nach

Abscheiden des Wassers wurde der Gasstrom durch zwei in Serie geschaltete, mit Porapak Q gefüllte Adsorberröhrchen geleitet, wobei die gasförmigen organischen Bestandteile, abgesehen vom Formaldehyd, auf dem Adsorber angereichert wurden. Die gesamte Gasmenge wurde mit einer Gasuhr gemessen. Für die Trocknung wurden ca. 20 l Stickstoff benötigt. Die getrockneten Gewebe wurden entsprechend den Praxisbedingungen mehrere Tage klimatisiert und dann in der gleichen Apparatur bei 165°C 15 Minuten lang kondensiert (Vernetzung). Während dieser Operation wurden 4 l Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Die beladenen Adsorberröhrchen wurden nach jeder Operation auf ihren DCMA-Gehalt analysiert. In einigen Versuchen wurden die Operationen auch in mehreren Schritten durchgeführt. In keiner Analyse konnte DCMA gefunden werden. Die Nachweisgrenze lag bei diesen Experimenten bei 0,1 ppb oder darunter.

Zur Überprüfung der Analysenmethode wurden in jeder Stufe des Versuchsablaufs verschiedene Tests durchgeführt.

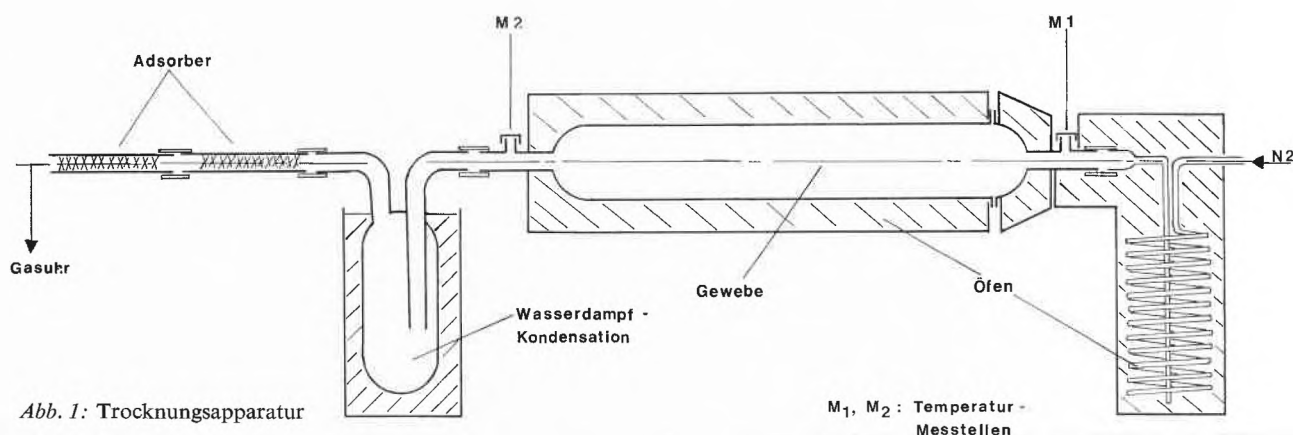
1. Vor bzw. nach der Probenahme wurden die Adsorberröhrchen mit bekannten Mengen DCMA beladen (1,5–7 ng).

2. In die Trocknungsapparatur wurde durch das Septum M1 (Fig. 1) ebenfalls DCMA injiziert und unter den Versuchsbedingungen gesammelt.

In allen Fällen konnte das zugesetzte DCMA wieder nachgewiesen werden.

Literatur

1. S. Laskin, M. Kushner, R. T. Drew, V. P. Cappiello und N. Nelson: Arch. Environ. Health 23 (1971) 135.
2. «Rules and Regulations»: Federal Register 39 (1974) 3757.
3. Rohm & Haas Company: Reaction of Formaldehyde and HCl forms bis-CME, news release, Dez. 27, 1972.
4. J. C. Tou, G. J. Kallos: Amer. Ind. Hyg. Ass. J. 35 (1974) 419.
5. G. J. Kallos, R. A. Solomon: Amer. Ind. Hyg. Ass. J. 34 (1973) 469.
6. L. S. Frankel, K. S. McCallum, L. Collier: Environ. Science & Techn. 8 (1974) 356.
7. D. Ellgehausen: Analyt. Lett. 8 (1975) 11.



Praxis, Technik

ACHEMA 1976

20.–26. Juni 1976
in Frankfurt am Main



P. Jakober, Burgdorf*

Eindrücke eines Rundgangs

100 000 m² Fläche, über 2000 Aussteller, es scheint fast unmöglich, allgemein gültige Eindrücke von der Ausstellung zu formulieren, jeder Besucher wird andere mit sich nach Hause genommen haben.

Trotzdem sei versucht, zunächst einige übergeordnete Zielrichtungen herauszuarbeiten und im letzten Teil einige besonders interessant erscheinende Ausstellungsobjekte näher zu beschreiben. Dabei wird eine gewisse subjektive Betrachtungsweise und dementsprechend zufällige Auswahl nicht zu vermeiden sein.

Allgemeine Beobachtungen

Dem Berichtersteller erscheint folgendes erwähnenswert:

Die Grössenentwicklung

Viele an und für sich bekannte Apparatetypen werden in immer grösseren Einheiten gebaut. Hier einige Beispiele:



Abb. 1: In der Freilichtausstellung war dieser Boden einer Rektifikationskolonne der Firma STAHL-Apparate- und Gerätebau GmbH zu sehen. Durchmesser 6 m, Bestückung 1940 Varioflex-Ventile VV 12/2, 4-flütig, Werkstoff 4571.

* Dr. Peter Jakober, Dozent an der chemischen Abteilung der HTL Burgdorf (CH-3400 Burgdorf)

Rührkessel werden mit Volumina bis über 100 m³ angeboten (Pfaudler), Filterzentrifugen mit Füllmengen bis 1500 kg (F. Krupp GmbH), Kreiselsichter mit Durchmessern von 8 m (KHDI Industrieanlagen AG Humboldt Wedag), Dünnschichtverdampfer mit Durchmessern von 1,5 m und 40 m² Verdampferfläche (LUWA AG), Rektifikationskolonnendurchmesser von 6 m mit 1940 Varioflex-Ventilböden pro Boden (STAHL-Apparate- und Gerätebau GmbH) (Abb. 1), Pressfilterautomaten mit Filterflächen bis 32 m² (Hoesch), Plattenwärmeaustauscher bis 700 Platten, mit 1540 m² Austauschfläche und Volumenströmen bis 2500 m³/h

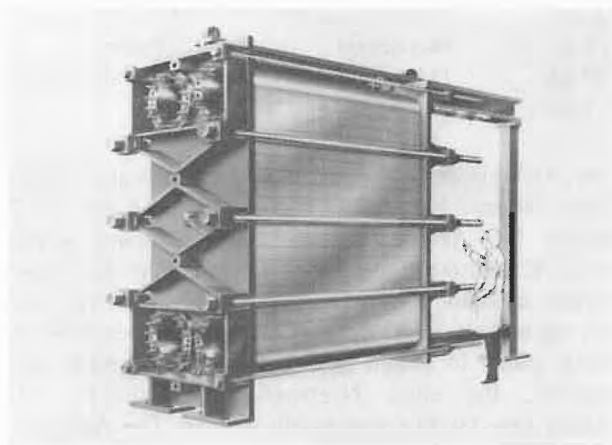


Abb. 2: Der grösste Plattenwärmeaustauscher der Welt: Typ R 235, 1540 m² Austauschfläche, Volumenströme bis 2500 m³/h, Firma APV Co. Ltd.

(APV Co. Ltd.) (Abb. 2). Die Beispiele liessen sich fast beliebig vermehren. Unwillkürlich taucht hier die Frage auf, wie weit mit der Vergrösserung von Apparaten wohl noch gegangen werden kann oder muss. Es scheint sich – gerade wegen der Notwendigkeit immer grösserer Apparate – eine neue Entwicklung anzubahnen:

Bewegte Maschinen

Diese werden besonders in der Stoffaustauschtechnik Eingang finden, mit kleinsten Anlagen (z. B. Extraktionsanlagen) versucht man grösste Massendurchsätze zu erreichen, ohne dass die Maschinen dadurch gigantische Ausmasse erreichen. Maschinen dieser Art wurden an etlichen Ständen im Betrieb gezeigt.

Betriebsparameter

Was für die Grössenabmessungen der Apparate gilt, stimmt analog für die Betriebsparameter, die Bereiche der physikalischen Zustandsparameter wurden für viele Apparate und Maschinen nach oben oder unten

erweitert und geben dem Anwender so neue Möglichkeiten. Z.B. gilt dies für höhere und tiefere Temperaturen und Drücke, grössere Strömungsgeschwindigkeiten, kürzere Pumpzeiten bei Vakuumpumpen, aber auch die bessere Konstanthaltung oder zeitliche Führung von Prozessgrössen wie Temperatur, Druck, Niveau, Viskosität usw., dank immer raffinierter werdender Mess-, Regel- und Steuertechnik, gehört dazu. In den Hallen wurden sehr viele schöne Beispiele zu dieser Entwicklung gezeigt.

Oft allerdings sind die Verbesserungen gegenüber älteren Apparaten nur bei genauem Vergleichen erkennbar. Die Entwicklung macht kaum noch Sprünge, sie vollzieht sich in vielen kleinen Schritten.

Unbewegte Apparate

Wenn einerseits Apparate mit unbewegten Teilen zu bewegten Maschinen werden, so ist auch der umgekehrte Trend festzustellen:

Aufgaben, die bis anhin von bewegten Maschinen übernommen wurden, löst man heute mit unbewegten Apparaten. Beispiele hiezu liefern die statischen Mischer für Fluide, die von verschiedenen Firmen angeboten werden, oder etwa die Extraktionskolonnen ohne bewegte Teile, mit pulsierten Blasenschwärmen (s.u.).

Mehrzweckanlagen

Gewisse Entwicklungen erinnern an die Pflichtenhefte des EMD: zwei, drei oder noch mehr Funktionen werden von einem Apparat übernommen, wodurch Einsparungen finanzieller Art möglich sind, aber auch rationeller gearbeitet werden kann, nicht zu reden von



Abb. 3: Silberplattierter Deckel eines Rührkesselreaktors, Durchmesser 1800 mm, Firma Kammer, Pforzheim.



Abb. 4: Vollemaillierte Filterzentrifuge mit Füll- und Waschröhr aus Polytetrafluoräthen, Firma Pfaudler.

den Platzeinsparungen, die möglich sind, wenn man mehrere Operationen in einem Apparat durchführen kann. Einige Beispiele:

Trocknen, Mahlen und Sichten im Mikrontrockner der Firma Hosokawa; Trocknen, Mischen im Vakuumkegelschneckenrockner (Firma Thies, Coesfeld); Eindampfen und Trocknen im Vertikal-Horizontal-Eindampfer-Trockner (Firma LUWA, Zürich); Filtrieren und Heizen/Kühlen in der Filterpresse (Firma Schenk, Schwäbisch-Gmünd); Filtrieren, Trocknen in einem Apparat (Firma Bertrams, Basel) usw.

Werkstoffe

Das Angebot wird immer grösser, immer mehr Apparate und Maschinen sind in immer verschiedenen Werkstoffen zu haben: von Keramik über Metalle bis zu organischen Werkstoffen wurde eine ungeheure Fülle gezeigt. Auch komplizierte und grosse Apparate können in z.T. sehr teuren Metallen wie Titan, Tantal, Zirkon und Silber (Abb.3) hergestellt werden; Schutzüberzüge sind meist sprengplattiert; Email findet immer neue Anwendungen.

Die Firma Pfaudler zeigte z.B. eine vollemaillierte Filterzentrifuge – Gummi, Polytetrafluoräthen und

andere organische Werkstoffe ergeben für fast alle Anwendungszwecke hervorragende Gebrauchseigenschaften (Abb. 4).

Wer die Wahl hat, hat die Qual. Der Preis wird in vielen Fällen neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften massgebend sein.

Automation und Bedienungskomfort

Die Automation hat weitere Fortschritte gemacht, ob- schon die Entwicklung ein etwas gemächlicheres Tempo angeschlagen hat. Die Rechner haben zudem den Nimbus verloren, den sie vor drei Jahren für die meisten Chemiker noch hatten. Die Stände, an denen Rechner gezeigt wurden, waren nicht mehr so belagert. Kaum mehr ein Apparat, der nicht eine Regelung der wichtigsten Parameter erlaubt, oft werden auch Grössen geregelt, die man gar nicht zu regeln brauchte, da keine Störgrössen auftreten. Die «Black Box» feiert neue Triumphe. Digitalanzeigen stehen neben analogen zur Wahl, Ausgänge für Schreiber und/oder Rechneranschlüsse sind meist schon Standard. Der Trend in der Regelungstechnik geht in Richtung Zusammenfassung der Reglereinheiten zu kompakten Reglerständen, Regie- pulten gleich. Die Regelung selber wird mehr und mehr durch zentrale Mikroprozessoren übernommen, die viele Kreise im Multiplexbetrieb regeln. So zeigte z. B. die Firma Sprecher und Schuh, Aarau, ein Gerät dieser Art (s. u.). Gegen oben sind bei den Rechnern kaum Grenzen vorhanden: Grossrechner sind in der Lage, mehrere hundert Regelkreise zu überwachen und daneben noch andere Aufgaben wie Optimierungs- rechnungen zu übernehmen. Oft werden ganze, modular aufgebaute Rechnerfamilien angeboten inkl. allen Standard-Peripherieeinheiten wie Floppy-Disks, Gross- plattenspeicher, bis zur Zeichen- und Grafikbildeinheit. Angeboten wird auch die ganze umfangreiche Prozess- peripherie, von den einfachen Digitaleingängen bis zur komplexen Analogwertverarbeitung. Aber nicht nur die Hardware, sondern auch die ebenfalls meist modular aufgebaute System-Software zur effektiven Nutzung aller Hardwarefunktionen wurde gezeigt. Dazu ge- hören auch Organisations-, Dienst- sowie Testpro- gramme. Die Programmiersprachen sind meist speziali- siert, z. B. Prozess-Fortran. Neben den Grossrechner- systemen findet man bei sehr vielen Einzelapparaten Taktsteuerungen zum Steuern von sequentiellen Opera- tionen: z. B. bei einer von SULZER gezeigten Schälzen- trifuge: Füllen-Schleudern-Waschen-Schleudern-Spü- len-Schälen (Abb. 5). Der Bedienungskomfort hat überall eine wohl nur noch schwer zu überbietende Höhe erreicht – eine weitere Automation scheint im Zeichen des Arbeitskräfte-Überflusses nicht unbedenk- lich zu sein. Erwähnenswert ist auch der wirklich an- sprechende Design der Apparate und Maschinen, ange- fangen bei der Form und aufgehört bei der Farbe, das Arbeiten mit den meisten Geräten ist auch von dieser Seite her sehr erfreulich.

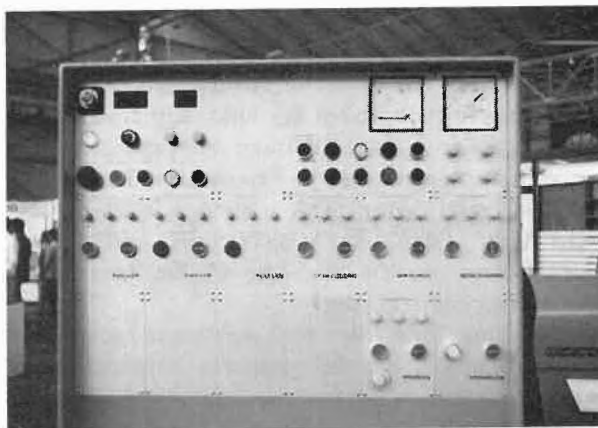


Abb. 5: Steuerschrank zur SULZER-Schälzentrifuge, Firma SULZER.

Service und Unterhalt

Hand in Hand mit der Erhöhung des Bedienungskom- fortos geht die Servicefreundlichkeit, die Verbesse- rungen und Vereinfachungen im Unterhalt ergeben. Bei Elektroniksystemen gehört der modulare Aufbau zur Selbstverständlichkeit. Mehr und mehr findet man ihn auch bei Apparaten und Maschinen, z. B. bei Gleitring- dichtungen von Rührkesseln; die verschiedenen Platten- kombinationen bei Filterpressen, die Auswechselbarkeit von Mahlorganen bei Mühlen sind weitere Beispiele. Besonders in Entwicklungsländern, wo die technische Infrastruktur fehlt, spielen Service und Unterhalt eine entscheidende Rolle.

Umweltschutz und Sicherheit

Wenn das Umweltschutzdenken vor drei Jahren an derACHEMA 1973 noch nicht Allgemeingut war, so ist es jetzt zur Selbstverständlichkeit geworden. In fast allen Hallen fanden sich total über 500 Firmen, die Apparate und Verfahren zum Schutze der Umwelt und damit auch des Menschen vor den Einflüssen der Chemie zeigten. Dabei sind nicht die Verfahren die interessantesten, die Stoffe in unschädliche Form um- wandeln, sondern diejenigen, bei denen neue Wertstoffe gewonnen werden können (Recycling). Dabei zeigt es sich, dass diese Verfahren nicht nur umwelt-, sondern auch portemonnaie-schonend sind – meist amortisieren sich die Anlagen in kürzester Zeit. Die besten Verfahren allerdings sind die, bei denen die unerwünschten Ne- benprodukte *überhaupt nicht* erst entstehen. Eine ganze Anzahl solcher Verfahren sind gezeigt worden, beson- ders Verfahren zur Herstellung von anorganischen Grundchemikalien. Erwähnenswert war in diesem Zu- sammenhang die sehr interessante Sonderschau der DECHEMA «Chemie und Umwelt» in der Halle 1B. Die DECHEMA beabsichtigt, eine Zusammenfassung der dort gezeigten Beispiele zu publizieren.

Die Sicherheit war nicht nur Thema eines internatio- nalen Kolloquiums, wo auch Fachkräfte aus der Schweiz vielbeachtete Vorträge hielten, Sicherheit war

auch der Leitgedanke bei den meisten gezeigten Konstruktionen von Apparaten, Maschinen und Verfahren.

Einige interessante Ausstellungsobjekte

Kontinuierlich arbeitende Siebzentrifugen (Abb. 6)

(Firma Braunschweigische Maschinenanalt, Braunschweig, BRD)

Normale Siebzentrifugen arbeiten chargenweise, die hier gezeigte Zentrifuge lässt eine vollkontinuierliche Arbeitsweise zu. Suspension kann ständig zu-, Zentrifugat und Kristalle können ständig weggeführt werden.

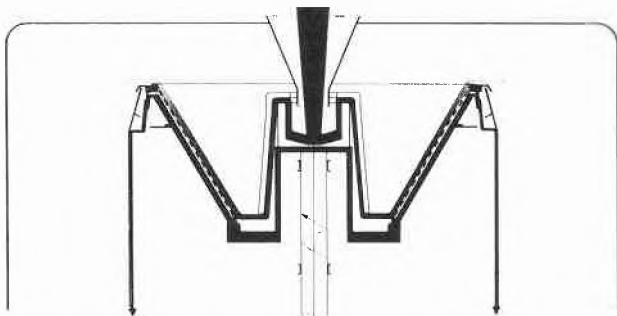


Abb. 6: Schema der vollkontinuierlich arbeitenden Siebzentrifuge, Typ K 850S, der Firma Braunschweigische Maschinenanalt.

Die Rotorachse steht dabei vertikal, die der Zentrifuge zufließende Füllmasse gelangt durch das Einlaufrohr oder den Einlauftrichter in den Verteilerkopf und wird hier von aufrechtstehenden Stiften vorverteilt. Das so verteilte Füllmassengemisch fließt über den Rand des Verteilertopfes in die Verteilerglocke und wird gleichmässig und schonend auf das Arbeitssieb der Schleudertrommel verteilt. Die Abtrennung des Zentrifugates vom Feststoff erfolgt während des Steigens auf dem Trennsieb. Durch die geschlossene Ausführung der Schleudertrommel fließt die Flüssigkeit unter der Wirkung der Zentrifugalkraft auf der glatten Innenfläche der Schleudertrommel nach oben, verlässt diese am oberen Rand durch eine Ringöffnung und wird durch einen mitumlaufenden und nach unten weisenden Gegenkonus in den Zentrifugatraum abgegeben. Die von der Flüssigkeit befreiten Kristalle wandern auf dem Arbeitssieb aufwärts und gelangen durch die Schleuderkraft über den oberen Rand der Schleudertrommel in den Kristallraum der Zentrifuge. Von hier aus fallen sie in das unterhalb der Zentrifuge angeordnete Transportelement. Die Zentrifuge wird vor allem in der Zuckerindustrie in grossem Massstab eingesetzt, wo die durchgesetzten Massenströme an Rübenzucker-Füllmassen bis zu 14 t/h betragen.

System zur Messung von Filterkuchendicken (Abb. 7, Abb. 8)

(Firma CHEMAP AG, Männedorf CH)

Das unter dem Namen FUNDA-Stop gezeigte System erlaubt die Messung der Filterkuchendicke während der Filtration im FUNDA-Horizontalplattenfilter:

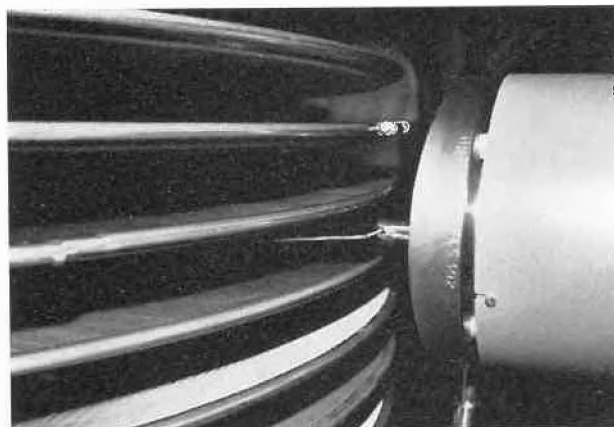


Abb. 7: Messplatte des FUNDA-Stops zwischen Horizontalfilterplatten mit Sensorsystem, Firma CHEMAP AG.

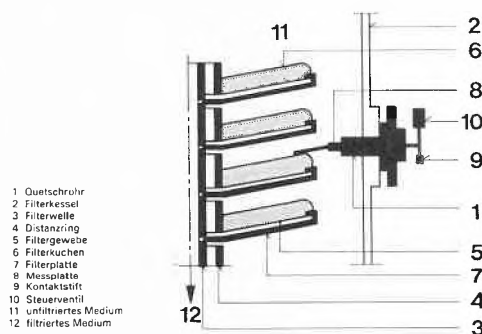


Abb. 8: Schema der Messung der Filterkuchendicke mit Hilfe des FUNDA-Stops, Firma CHEMAP AG.

während der Filtration baut sich auf dem Filtergewebe (5) ein Filterkuchen (6) auf. Bedeckt nun ein Teil des Filterkuchens die untere Seite der Messplatte (8), wird diese durch den nur von der Flüssigkeit übertragbaren Druck p (11) gegen den Filterkuchen (6) gedrückt. Die dadurch bewirkte Bewegung der Messplatte (8) wird über das Quetschrohr (1) stopfbüchslös aus dem Druckbehälter geführt. Der Kontaktstift (9) überträgt die Bewegung auf das Steuerventil (10). Dieses muss so geschaltet sein, dass die Filtrationspumpe abstellt und die Filtration beendet wird.

Rahmenfilterpresse mit Wärmetauschkammern (Abb. 9)

(Firma Schenk Filterbau, Schwäbisch Gmünd, BRD)

Die Rahmenfilterpresse mit Wärmetauschkammern ist eine Kombination von Rahmenfilterpresse und Plattenwärmetauscher. Die Wärmetauschkammern sind in die Trubrahmen eingebaut. Über Flanschanschlüsse am ersten und letzten Trubrahmen erfolgt der Zu- und Weglauf des Wärmeträgers in die Sammelkanäle oberhalb und unterhalb der Filterfläche. Jeder Trubrahmen ist dazu mit zwei weiteren Augen ausgerüstet. Die Zwangsführung des Wärmeträgers in den Kammern gewährleistet gleichmässig hohe Wärmeübergangskoeffizienten α . Mit diesen Wärmeaustauschkammern ist eine «isotherme» Filtration von Pro-



Abb. 9: Heizelement für die Rahmenfilterpresse, Firma Schenk Filterbau.

dukten, die keine Temperaturänderungen ertragen, möglich. Sie können auch dort eingesetzt werden, wo Gefahr besteht, dass bei Unterschreiten vorgegebener Temperaturen Ausflockungen, Auskristallisationen oder zu hohe Viskositäten auftreten, z.B. bei Antibiotika, Gelatinen, Paraffinen, Wachsen, Stearinen usw. Aber auch Abtrennung von Ausflockungen, die durch Abkühlen auf niedrigere Temperaturen erfolgt, ist möglich. Die Plattengrößen betragen bis $1 \times 1 \text{ m}^2$, Betriebsdruck Produktseite: 8 bar, Wärmeträgerseite: 3 bar; Werkstoff aller produktberührenden Teile: 1.4571 (V4A).

Filtertrockner (Abb. 10)

(Firma SEITZ-Werke, Kreuznach, BRD)

In diesem Apparat können verschiedene Einheitsoperationen im Chargenbetrieb hintereinander durchgeführt werden. Z. B. Kristallisieren, Filtrieren, Waschen, Trocknen, Kühlen. Dabei ist ein Arbeiten unter sterilen Bedingungen möglich, der Filtertrockner ist vollständig geschlossen. Zu Reinigungszwecken und für die Wartung lässt sich der untere Teil wegklappen. Der eingebaute Rührer erlaubt ein Verstreichen des Filterkuchens während der Filtrationsphase, so können Risse und Sprünge im Filterkuchen vermieden werden; umgekehrt laufen gelassen, kann der trockengesaugte Filterkuchen für das nachfolgende Trocknen auf- und ständig umgebrochen werden. Der Filtertrockner ist erhältlich für Filterflächen bis zu $1,77 \text{ m}^2$, geheizt kann bis 165°C werden, als Werkstoffe kann man rostfreien Stahl, Titan, Hastelloy bzw. säurefeste Auskleidung haben.

Kontinuierliche Kristallisation aus der Schmelze

(Firma Metallwerk AG, Buchs, Schweiz; Institute for Physical Chemistry TNO, Zeist, Holland)

Von beiden Firmen werden Anlagen zur kontinuierlichen fraktionierten Kristallisation aus der Schmelze angeboten. Das Prinzip der Kristallisation aus der Schmelze entspricht exakt der fraktionierten Rektifikation. In einer Kolonne mit Einbauten oder mit rotierenden Teilen werden die Kristallisate und die Restschmelzen im Gegenstrom zueinander geführt. Dabei werden die Kristalle im TNO-Verfahren zusätzlich gemahlen, wodurch der Trenneffekt noch verstärkt wird. Die reinen Kristalle sammeln sich am Kopf der Kolonne an, die Restschmelzen mit den Verunreinigungen am Boden der Kolonne. TNO gibt z. B. an, mit diesem Verfahren bis zu fünf theoretische Böden pro Meter Kolonnenhöhe zu erreichen. Durch mehrere partielle Kristallisationen werden Produkte höchster Reinheit erreicht.

Der Verfahrensablauf einer dreistufigen MWB-Kristallisation ist im Fließbild (Abb. 11) dargestellt und umfasst die folgenden Stufen: In der ersten partiellen Kristallisation 1 wird die vom vorhergehenden Zyklus gespeicherte Restschmelze RM2 aufgetrennt in die Restschmelze RM1 und das Kristallisat C1. Die zweite Kristallisation 2 beginnt mit dem zugemessenen Roh-



Abb. 10: Filtertrockner Firma SEITZ-Werke in geöffnetem Zustand: der Boden ist nach unten abklappbar, der ganze Apparat kann zudem um eine horizontale Achse gedreht werden.

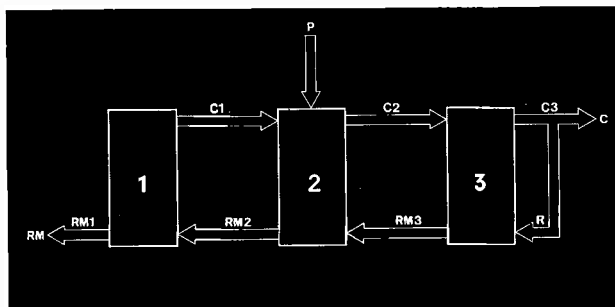


Abb. 11: Fließbild der fraktionierten Kristallisationsanlage der Firma Metallwerk AG, Buchs.

produkt P, dem geschmolzenen Kristalliat C1 und der Restschmelze RM3 aus dem vorhergehenden Zyklus. Diese Schmelze wird aufgetrennt in das schon reinere Kristalliat C2 und die Restschmelze RM2. Die dritte Kristallisation 3 beginnt mit dem Rücklauf R und dem geschmolzenen Kristalliat C2 der zweiten Kristallisation. Diese Schmelze wird aufgetrennt in die Restschmelzen RM3 und das Kristalliat C3; dieses wird aufgeschmolzen, und der Anteil C wird als Rein-Kristalliat entnommen, der Rücklauf R wird zurückbehalten. Das Rohprodukt P ist also in die Restschmelze RM und das Rein-Kristalliat C aufgetrennt worden.

Pulsierte Extraktionskolonnen

(Firma Bronswerk-K. A. B., Utrecht, Holland et. al.)
Pulsierte Extraktionskolonnen werden von einigen Firmen angeboten. Die Pulsationen werden meistens durch bewegte, oszillierende Rührorgane bewirkt. Die Firma LUWA, Zürich, hingegen, produziert die Pulsationen mit Hilfe einer Pumpe, in der Kolonne selbst sorgen gelochte Böden für die Bildung und Verteilung der Blasenschwärme. Die Firma Bronswerk zeigte eine pulsierte füllkörpergefüllte Extraktionskolonne, bei der die Pulsationen beim pneumatischen Pulsator mit Hilfe von Druckluft erzeugt werden (Abb. 12).

Dabei hat es in der Kolonne selbst keine bewegten Teile, die Flüssigkeits-Pulsationen werden durch einen Gaspuffer, der sich über der Flüssigkeit in einer Hilfskolonne befindet, durch Zufuhr von Druckluft in den Gaspuffer und anschliessendes Entspannen erreicht. Neben dem pneumatischen Pulsator wird auch ein Pumpenpulsator angeboten. Die Längsvermischung bei dieser Art von Extraktionskolonne ist besonders gering, die Verteilung der dispersen Phase im Querschnitt ist sehr gleichmässig, die spezifische Stoffaustauschfläche kann geregelt werden, und der Massstabsfaktor ist gleich eins, d. h. bei Vergrößerung des Kolonnendurchmessers wird keine Vergrößerung der Länge erforderlich, um die gleiche Extraktionswirkung zu erreichen; zudem ist das Verfahren kostenmässig sehr günstig.

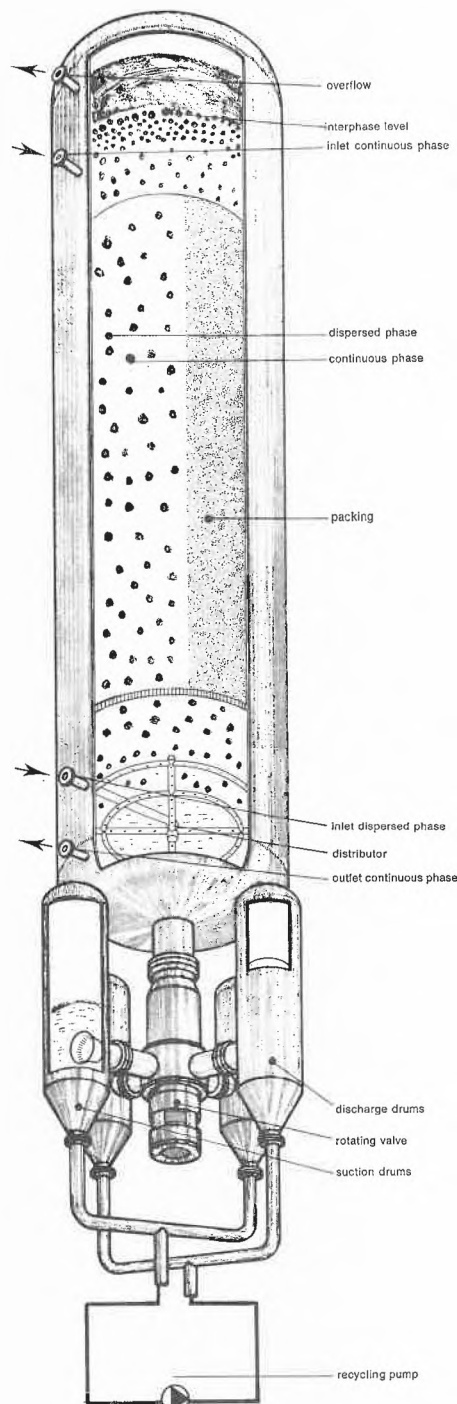


Abb. 12: Schematische Darstellung einer pulsierten Extraktionskolonne der Firma Bronswerk-K. A. B.

Sprühtrocknung mit geschlossenem Kreislauf

(Firma NIRO, Soeberg, Dänemark; Firma Stork. Bowen, Somerville New Jersey, USA)

Mit diesem Verfahren ist es möglich, Produkte ohne Geruchsstoff-Immission zu trocknen, auch Stickstoff kann als Trocknungsgas im geschlossenen Kreislauf geführt werden. Sauerstoffempfindliche Stoffe können so maximal schonend getrocknet werden. Das Schema (Abb. 13) zeigt eine Anlage von Stork-Bowen mit Di-

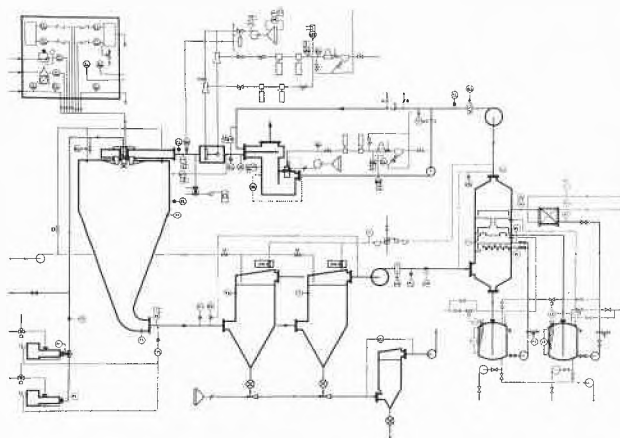


Abb. 13: Schematisches Fließbild einer Sprühtrocknungsanlage mit geschlossenem Kreislauf mit direkter Gasbeheizung, Firma STORK, Friesland.

rektheizung des Trocknungsgases. Auf diese Weise lassen sich auch hoch belastete Abwässer wirtschaftlich zur Trockene eindampfen. Als Heizgas kann hierbei ohne weiteres auch heisses Abgas genommen werden. Nach diesem Verfahren werden z. B. bereits Ligninsulfonat-Abwässer behandelt und festes Ligninsulfonat gewonnen.

Zentrifugalverdampfer (Abb. 14)

(Firma Belatec, Dr. Schneider, Magden, Schweiz)

Für die chemische Entwicklungsstufe zwischen Labor und Grossproduktion fehlt oft ein Universalverdampfer. Diese Lücke wird durch den BELATEC-Universalverdampfer geschlossen. Er ist geeignet für Drücke von 10 Pascal bis zum Atmosphärendruck und Temperaturen bis 220°C, geeignet für korrosive Medien, besonders auch für schwierige Medien, die zum Stossen oder Schäumen neigen, sowohl Chargen- wie Durchlaufbetrieb ist möglich. Der Verdampferraum ist aus Glas, was eine Sichtkontrolle ermöglicht, der randgängige Rahmenrührer in Edelstahl oder einer Kombination Stahlemail/Tantal sorgt für hohe Turbulenz auf der Heizfläche und eine gleichmässige Flüssigkeitsverteilung, so dass bis zu kleinen Restmengen ausdestilliert werden kann. Der Kühler ist grossflächig ausgelegt und erlaubt dank des Glasmantels eine Kontrolle des Kondensationsvorganges. Ein Kratzverdampfer für Produkte, die zum Ankrusten neigen, ist in Entwicklung. Mit dem Zentrifugalverdampfer ist es möglich, auch hochsiedende Lösungsmittel wie DMF, DMSO oder Nitrobenzol rasch abzudestillieren.

Universalrockner (Abb. 15)

(Firma Dr. Killer, Oftringen, Schweiz)

Am Stand der Firma Dr. Killer wurde ein neuer Typ von Trockner gezeigt: In einem Zylinder mit horizontalem Kratzorgan wird die zu behandelnde Substanz im Vakuum chargenweise getrocknet. Das Verfahren zeichnet sich vor allem durch Energieökonomie aus: die Brüdendämpfe werden komprimiert, wodurch Energie zurückgewonnen werden kann. Die Anlage

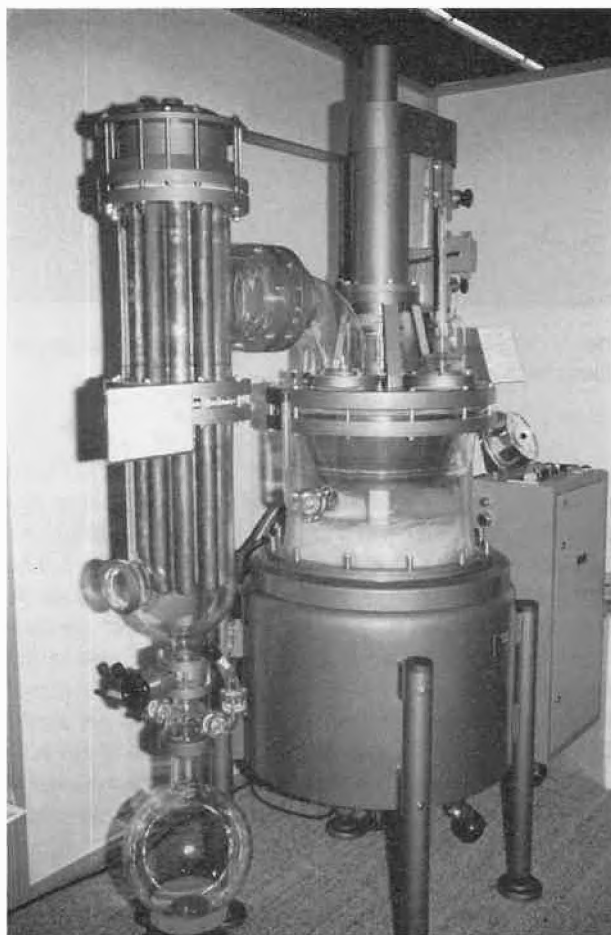


Abb. 14: Zentrifugalverdampfer mit Graphitkerzenkühler, Firma BELATEC, Magden.

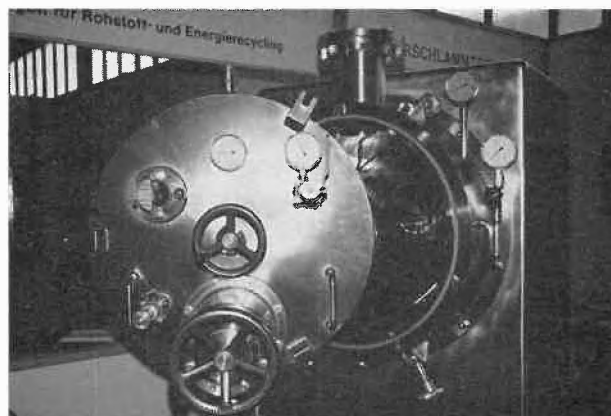


Abb. 15: Universalrockner in geöffnetem Zustand, Firma Dr. Killer, Oftringen.

arbeitet in einem voll geschlossenen Kreislauf. Eine Abluftbehandlung ist deshalb nicht nötig, wohl aber möglich. Der ursprünglich für Tierkörperverarbeitung aus Schlachthäusern und Klärschlammverarbeitung gedachte Trockner, der auch als Reaktor eingesetzt werden kann, fand das ungeteilte Interesse der Pharmaindustrie, können doch damit kleinere bis mittlere Chargen teurer Stoffe sehr rasch und schonend (Hefe-

zellen bleiben z. B. am Leben!) getrocknet werden. Die Trocknungszeiten liegen bei einem Zehntel derjenigen in Vakuumhordentrocknern.

Wasser- und Abwasseraufbereitung (Abb. 16)

(Firma Hager und Elsässer, Stuttgart, BRD et. al.)

Zur Herstellung von Trink- und Brauchwasser erweist sich das Verfahren der umgekehrten Osmose als den anderen in verschiedener Hinsicht überlegen, vom apparativen wie auch vom energetischen Aufwand her, minimaler Unterhalt, keine bewegten Teile. Es wird mit semipermeablen Membranen gearbeitet. Bei ausreichendem Druck und richtiger Fliessgeschwindigkeit erfolgt eine Trennung des Lösungsmittels und gelösten Stoffes in den Teilstrom Permeat (z. B. Reinwasser) und den Teilstrom Konzentrat. Letzterer enthält die aus dem Permeat entfernten Stoffe. Diese Arbeitsweise führt z. B. zur Wasserentsalzung. Die Membranen halten aber nicht nur gelöste Salze zurück, sondern auch Bakterien, Pyrogene und die meisten organischen Bestandteile, die in natürlichen Wässern vorkommen. Das Permeat kann je nach Einsatzbedingung und gewünschtem Reinheitsgrad entweder direkt verwendet oder weiterbehandelt werden. Ein



Abb. 16: Teil einer Umkehrosmose-Anlage für eine Leistung von 75 m³/h, Firma Hager und Elsässer, Stuttgart.

etwa nachgeschalteter Ionenaustauscher bekommt dann praktisch keimfreies Wasser und erreicht wegen der vorausgehenden Salz-minderung eine längere Laufzeit. Das Konzentrat mit den angereicherten Stoffen lässt sich relativ einfach wieder verwenden oder beseitigen, da dem Wasser bei diesem Prozess wenig oder überhaupt keine Chemikalien zugesetzt werden. Beim Einsatz für Rückgewinnungsaufgaben, wo gerade Wert auf das Konzentrat gelegt wird, ist meist auch das Permeat wieder verwendbar. Nur bei Gift- oder bestimmten Schadstoffen sind entsprechende Vorkehrungen zu treffen. Eine komplette Anlage besteht aus Arbeitsmodul mit Trennungsmembranen (meistens Polyamid-Hohlfasern System DU PONT), Hochdruckpumpe, Vorfilter, Kontrolleinrichtung und Zubehör.

Abfallverwertung

(TH Hamburg, BRD)

Pyrolyse

Der moderne Trend in der Abfallbeseitigung geht in Richtung Wiederverwendung oder Wiederverwertung des Abfalls. Bemerkenswert in dieser Hinsicht waren die Anlagen der TH Hamburg zur Pyrolyse von Kunststoff- und Altpneuabfällen, wo durch Pyrolyse in einer homogenen Sandwirbelschicht nicht nur Kohlenwasserstofffraktionen bis etwa C₁₂ gewonnen werden, sondern nebst dem Äthen auch viele zyklische Verbindungen wie Benzol oder Toluol anfallen.

Kryogenmahlung (Abb. 17)

(Firma Messer Griesheim GmbH, Düsseldorf, BRD)

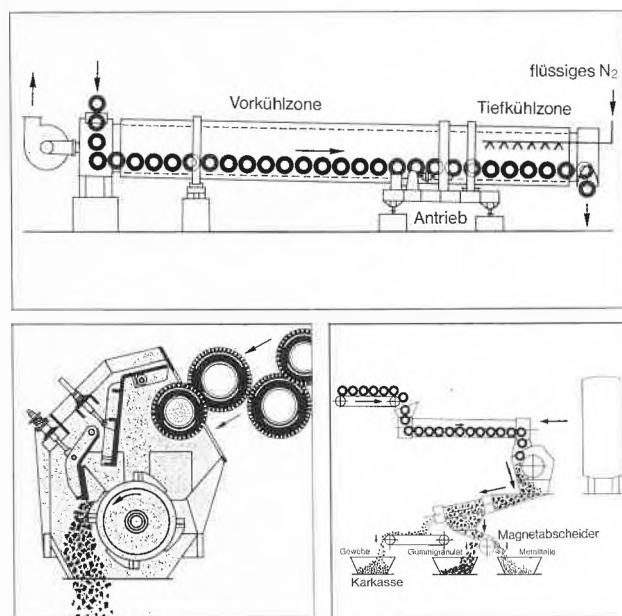


Abb. 17: Schematische Darstellungen des Kryogenmahlverfahrens: rechts unten in der Übersicht; oben Drehrohr zur Kühlung der Autopneus (300 Stück/h) im flüssigen Stickstoff; links unten die ALPINE-Prallmühle, Zerkleinerung bei - 80°C.

Von den Kaltmahlverfahren für die Altpneuverwertung ist vermutlich das CRYOGEN-Verfahren für die Granulatherstellung eines der fortschrittlichsten. Bei einer Temperatur von -80°C , die mit Hilfe von flüssigem Stickstoff erreicht wird, lässt sich je nach Wunsch ein Gummipulver mit Korngrößen $< 0,6\text{ mm}$ oder ein Granulat mit Durchmessern um 1 mm herum ermahlen. Dabei ist es nicht nötig, vorgängig der Zerkleinerung Stahl- und Textilkarkassen abzutrennen. Als Mühlen kommen von Fall zu Fall entweder Prall-, Schneide- oder Stiftmühlen zum Einsatz (Firma Alpine, Augsburg, BRD). Die Abbildung zeigt das Schema einer solchen Kryogenanlage.

Lösungsmittelrückgewinnung

Diese wird durch Adsorption mit Hilfe von Aktivkohle von sehr vielen Firmen angeboten. Die Aktivkohle wird in praktisch allen Fällen durch Heissdampf regeneriert, anschliessend getrocknet und gekühlt. Vollautomatisches Arbeiten ist die Norm: durch Messen der Lösungsmittelkonzentration im Ausgang der Anlage wird auf eine zweite Einheit umgeschaltet, währenddem die erste regeneriert wird. Die Amortisationszeit der Adsorptionsanlagen wird durch den Rückgewinn an Lösungsmitteln verkürzt. Sie liegt in der Grössenordnung von drei bis fünf Jahren.

Schlammpresse (Abb. 18)

(Firma Klein KG, Niederfischbach [Sieg.] BRD)
Zur Entwässerung von Klärschlämmen werden heute Dekanter-Zentrifugen, Filterpressen und Pressfilter verwendet. Währenddem letztere oft diskontinuierlich arbeiten, ist mit Dekantern eine kontinuierliche Arbeitsweise möglich. Der Vorteil der kontinuierlichen Arbeitsweise mit dem hohen Entwässerungsgrad (bis zu 50 %) verbindet sich in der Siebbandpresse: Der Schlamm wird kontinuierlich in die Mischtrommel dosiert, mit Flockungsmitteln versetzt und totalgeflockt. In einer nachgeschalteten Reaktionskammer werden Filtrat

und Spülwasser der S-PRESS zugegeben, die mit dem Schlamm reagieren und dabei die mitgeführten Schmutzteilechen an die Schlammflocken abgeben. Nach kurzer Reaktionszeit läuft das freie Wasser durch das Sieb ab, die Feststoffe fließen als Dickschlamm in die Vorpresszone der S-PRESS, wo der Kuchen geformt und vorentwässert wird, um dann in der Scherpresszone unter einstellbarem, stetig wachsendem Druck eine Konsistenz zu erreichen, die an den Nachpresswalzen die Anwendung höchsten Druckes und gleichzeitiger starker Scherbewegung erlaubt. Der Schlamm wandert von unten nach oben durch die S-PRESS, das ausgepresste Filtrat kann den Kuchen also nicht nachträglich wieder benetzen. Wegen des Presskuchenabwurfes an der Oberkante der S-PRESS können Container ohne zusätzliches Förderband beladen werden. Die ganze Anlage wird fernbedient und ist aus korrosionsfesten Materialien gebaut. Die Presse kann nötigenfalls auch in ganz geschlossener Bauweise erstellt werden. Die erzielbaren Durchsätze liegen zwischen zwei und $20\text{ m}^3/\text{h}$, je nach Pressentyp.

Energierückgewinnung (Abb. 19)

(Firma Schott, Mainz, BRD, Autofrigo AG, Zürich, Schweiz)

Wärmeaustauscher sind aus verfahrenstechnischen Anlagen nicht mehr wegzudenken. Neu war eine Hochtemperatur-Wärmepumpe in Kompaktbauweise. Das Schema zeigt den Einsatz einer Wärmepumpe in Verbindung mit einer Wasserdistillations-Apparatur zur Herstellung von «aqua pro injectione». Die Kondensationswärme wird in einem Wasserkreislauf bei einer Temperatur von ca. 70°C abgeführt und durch die Wärmepumpe auf ein Niveau von ca. 120°C gebracht. Dieser Heisswasserkreislauf wird zur Verdampfung verwendet. Bei einem Gesamtwärmebedarf von ca. 250 MJ/h wird bei einer Anschlussleistung von 27 kW für die ganze Anlage, einer nutzbaren Abwärme von total 230 MJ/h , ein Rückgewinn von 134 MJ/h

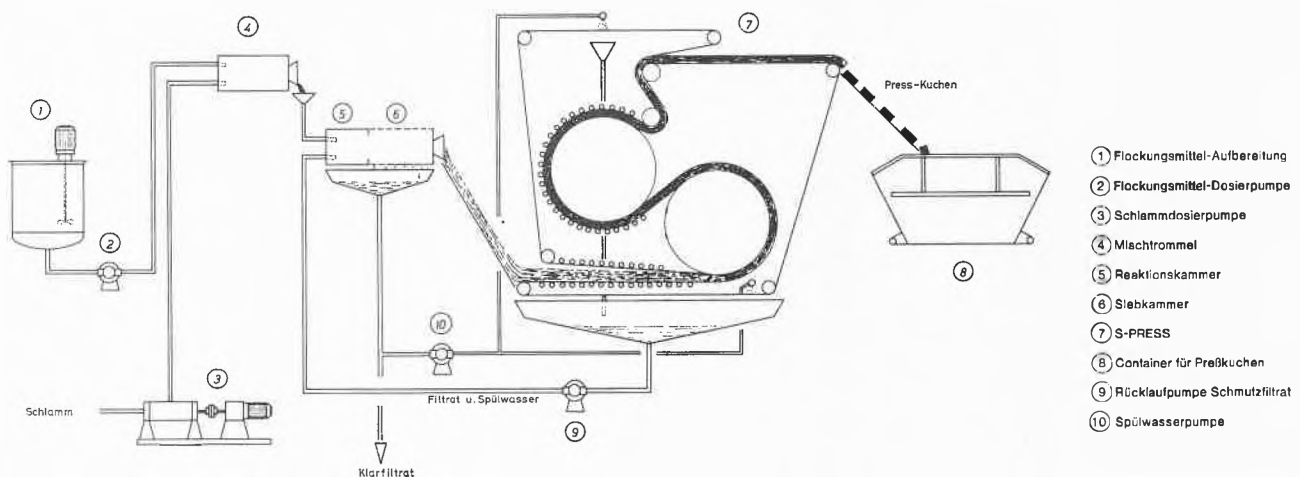


Abb. 18: Schematische Darstellung einer Schlammbehandlung nach dem Verfahren der Firma KLEIN KG, Niederfischbach.

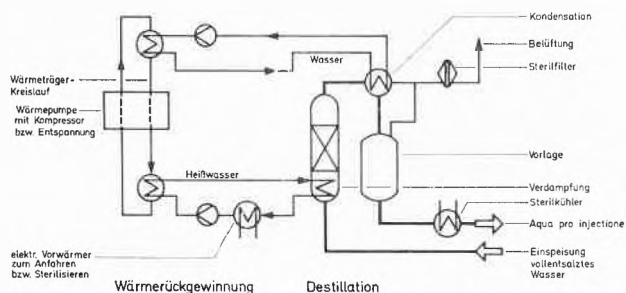


Abb. 19: Schema des Einsatzes einer Wärmepumpe in Verbindung mit einer Wasserdestillations-Apparatur zur Herstellung von «aqua pro injectione», Firmen SCHOTT, Mainz, und AUTO-FRIGOR AG, Zürich.

erzielt, was über 50 % des Gesamtenergiebedarfs darstellt! Dieses zukunftsweisende Prinzip der Hochtemperatur-Wärmepumpe kann bei praktisch allen Destillationsverfahren zur erheblichen Energieeinsparung und damit zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit beitragen.

Regelung von Teil- oder Kleinprozessen

(Firma Sprecher & Schuh, Aarau, Schweiz)

Neu zu den bereits bestens eingeführten Geräten der Typenreihe SESTEP stellte die Firma S & S eine standardisierte Einheit für die Regelung von industriellen Teil- oder Kleinprozessen aus: den SESLOOP 100. Bis sechzehn Kreise werden im Multiplexbetrieb durch einen digitalen PID-Algorithmus geregelt. Der Aufbau mit einem Microrechner bietet dem Benutzer zahlreiche Vorteile, ohne irgendwelche Programmierkenntnisse zu verlangen. Die Bedienung erfolgt in regeltechnischer Sprache über einfache Einrichtungen. Das Eingabesystem kann bis 32 Messwerte aus Analoggebern mit normiertem Bereich umwandeln, um eine echte Rückführung der Stellwerte zu ermöglichen. Jeder Messwert wird bei der Abtastung auf Plausibilität geprüft. Aus Sicherheitsgründen erzeugt das Ausgabesystem inkrementale Schaltsignale für die Verstellung der Stellglieder. Für jeden Kreis werden Istwerte, Sollwerte und Regelabweichungen mit wählbaren Grenzen verglichen, deren Überschreitung angezeigt wird. Bei Speisungsausfall oder fehlerhaftem Ablauf schaltet die einge-

baute Selbstüberwachung des digitalen Systems automatisch auf Handstation um. Das Regelsystem wird dann von der Anlage entkoppelt. Dank der getrennten Speisung können trotzdem Istwerte abgelesen und Stellwerte von Hand geändert werden. Während der normalen Regelung kann der Operator auf einer Bedienungstafel Mess- und Regelwerte anschauen, Ausgänge und Parameter verstellen, wobei gewisse Änderungen durch einen Schlüsselschalter verriegelt werden können. Auf Verlangen wird dem System eine Teletype angeschlossen, die die gleichen Funktionen und zusätzliche Protokolliermöglichkeiten bietet. Mehrere prozessnahe Regeleinheiten können untereinander verbunden werden und von einem einzigen Ort fernbedient werden. Ausserdem erlaubt eine getrennte Schnittstelle den Anschluss an einen übergeordneten Rechner, der komplexere Regelprogramme oder die Datenverarbeitung übernehmen kann. Jede Einheit wird dann zu einem intelligenten Randgerät für die dezentralisierte Regelung grösserer Prozesse. Dem SESLOOP-100-System kann eine grosse Zukunft prophezeit werden.

Schluss

Ein Bericht über eine Ausstellung wie dieACHEMA wird zwangsläufig immer nur Stückwerk bleiben. Eines ist aber ohne Zweifel sicher: noch so viele Berichte über die Ausstellung, noch so viel Literaturstudium und noch so viele Prospekt- und Informationsunterlagen vermögen einen Besuch an der Ausstellung zu ersetzen. Eines stempelt den Besuch immer wieder zu einem Erlebnis: nicht in erster Linie die gezeigten Apparate, Maschinen, Erfindungen und Verfahren, nein, es ist die ganz spezielle Möglichkeit zur Aufnahme menschlicher Kontakte mit ersten Fachleuten aus aller Welt, Kontakte die oft in die privaten Bereiche hineinreichen. Beeindruckend ist das Bestreben einer grossen Gemeinschaft von Menschen verschiedenster Rassen und Herkunft, deren erklärtes Ziel es ist, der Wissenschaft und Technik CHEMIE und damit der gesamten Menschheit zu dienen. Allen, die nicht an die Ausstellung kommen wollten oder konnten, kann man lediglich zurufen: Packt die Koffer rechtzeitig für dieACHEMA 1979, ein Besuch wird sich lohnen.

MEDEX 76/Basel – ein weiterer Schritt zur Zusammenarbeit zwischen Medizin und Technik

Vom 15. bis 18. Juni 1976 organisierte die Schweizer Mustermesse in Zusammenarbeit mit dem Institut für biomedizinische Technik der ETH und der Universität Zürich (Direktor: Prof. Dr. M. Anliker) die MEDEX 76 – 3. Internationale Fachmesse und Fachtagung für medizinische Elektronik und Bioengineering. Zum ersten Mal präsentierte sich die MEDEX als selbständiger Anlass, ohne Kopplung an eine gleichzeitig stattfindende branchenverwandte grössere Messe.

Ziel dieser internationalen Veranstaltung war es, der medizinischen Fachwelt und der mit dem Ausbau und der Betreuung biomedizinischer Ausrüstungen in den Spitälern betrauten Spezialisten ein möglichst umfassendes Spektrum moderner Systeme, Apparate und Instrumente vorzuführen. Die Aufgabe der biomedizinischen Technik besteht darin, der Medizin und der medizinischen Forschung die weiten Applikationsmöglichkeiten der Technik, insbesondere auch der Elektronik, zur Verfügung zu stellen; es geht vor allem auch um den sinnvollen, kosteneffizienten Einsatz technischer Hilfsmittel zur Automatisierung von Routinearbeiten in Klinik und Labor, die Einführung patientenschonen-

der und risikovermindernder diagnostischer Verfahren und um neue Therapiemöglichkeiten.

Die MEDEX 76 hat gezeigt, dass eine fruchtbare Zusammenarbeit zwischen Medizin und Technik nun auch in Europa im Entstehen begriffen ist. Es wird aber weiterer interdisziplinärer Anstrengungen bedürfen, um diesen Dialog zu intensivieren und zu einer noch wirksameren Koordination zwischen den Spezialisten der verschiedenen Fachgebieten zu gelangen.

Auf einer Netto-Ausstellungsfläche von rund 2000 m² zeigten 97 Aussteller (davon 64 aus der Schweiz), die 190 Lieferwerke (davon 50 aus der Schweiz) vertraten, ihr Programm auf dem Gebiet der biomedizinischen Technik. Die Fachmesse wurde von 3000 Interessenten besucht, was bei der strikten thematischen Begrenzung der MEDEX 76 als überraschend hoch zu bezeichnen ist und auf die steigende Bedeutung des Fachgebiets hinweist. Übrigens war der Anteil ausländischer Besucher ausserordentlich hoch.

620 Spezialisten aus 22 Ländern – am stärksten vertreten waren die Schweiz und die Bundesrepublik Deutschland – nahmen an der von Prof. Dr. M. Anliker, Direktor des Instituts für biomedizinische Technik der ETH und der Universität Zürich, organisierten und geleiteten Fachtagung teil, die den breiten Bereich des Fachgebiets aufzeigte und äusserst interessante Ergebnisse zeitigte. Bemerkenswert waren die lebhaften Fachdiskussionen unter den anwesenden Spezialisten. Besondere Anerkennung fanden die Aktualität und das gute Niveau der Referate, die an den einzelnen Fachtagungen vorgetragen wurden.

Die MEDEX 76 hat gezeigt – das grosse internationale Echo beweist es – dass die biomedizinische Technik nun auch in der Schweiz und in anderen europäischen Ländern zu einem eigenständigen Fachgebiet geworden ist, von dessen harmonischer Entwicklung das gesamte Gesundheitswesen profitieren wird. Die Basler Veranstaltung wird von den Fachleuten als wesentlicher Faktor für die Erreichung der obgenannten Ziele betrachtet, und es wurde vielfach der Wunsch ausgedrückt, dass die MEDEX zu einer permanenten Institution werden sollte. *HK*

100 Jahre HENKEL

Die bekannte Firma mit Hauptsitz in Düsseldorf hat aus Anlass ihres hundertjährigen Bestehens eine reich bebilderte Schrift herausgegeben. Die Hauptmerkmale des Unternehmens werden in einer Einführung der Jubiläumsschrift vom Vorsitzenden der zentralen Geschäftsführung, Dr. Konrad Henkel, in treffender Form wiedergegeben:

«Wir haben uns darauf beschränkt, die wesentlichsten unternehmenspolitischen Entscheidungen und Schwerpunkte des Firmenwachstums deutlich zu machen.

Drei Entwicklungsmerkmale der Firmengeschichte sind auch für die Dreigliederung des Buchs bestimmend gewesen:

1. Die Idee des Markenartikels,
2. die Diversifikation, ursprünglich zum Ziel der Rohstoffsicherung, und
3. die Internationalisierung des Unternehmens.

Die drei Strategien der Henkel-Gruppe sind jeweils von den drei Generationen der Familie Henkel in der Leitung des Unternehmens entwickelt und vorangetrieben worden; natürlich kann nicht jeder Generation eins der drei strategischen Merkmale des Unternehmens ausschliesslich zugeschrieben werden. Doch die Schwerpunkte sind so gesetzt worden.

Ich bin immer stolz darauf gewesen, an der Spitze einer Firma zu stehen, die mit Waschmitteln gross geworden ist und auch heute noch rund die Hälfte ihres Umsatzes auf dem Wasch- und Reinigungsmittelgebiet erzielt. Sicher gibt es grossartigere, exklusivere Produkte. Aber ich kann mir nicht vorstellen, dass die Fabrikation teurer und kostbarer Güter mehr Befriedigung vermittelt als die Herstellung unserer 'Alltagserzeugnisse', die seit 100 Jahren das Leben der Menschen leichter und angenehmer machen. In jedem Haushalt Deutschlands und weit darüber hinaus sind die preis-

werten Markenartikel unseres Hauses seit Generationen zu finden. Sie gehören ganz einfach und selbstverständlich zum Leben der Menschen.

Wir wissen aus Untersuchungen über das Firmenbild Henkel, dass die Wasch- und Reinigungsmittel der Firma im Bewusstsein der Öffentlichkeit vorherrschend sind. Inzwischen ist Henkel auch als Hersteller von chemisch-technischen Produkten bekannter. Tatsächlich ist die Produktpalette im chemisch-technischen Bereich weit umfangreicher als bei Wasch- und Reinigungsmitteln.

Man muss Henkel deshalb im 100. Jahr seines Bestehens ein chemisches Konsumgüterunternehmen nennen, wenn man es richtig charakterisieren will. Die Zahl der Klebstoffe, der Industriereiniger, Körperpflegeprodukte und der chemischen Hilfsmittel für fast alle Industriezweige geht in die Tausende.

Die strategischen Ideen haben sich für die Firma Henkel als so tragfähig und stark erwiesen, dass heute auf dem vor einem Jahrhundert gelegten Fundament ein Unternehmen mit Weltgeltung steht. Mit über 80 Gesellschaften ist die Henkel-Gruppe in 37 Ländern der Erde vertreten. 33 000 Mitarbeiter haben 1975 einen Umsatz von 5,3 Milliarden Mark erzielt.

Dieses Unternehmen ist heute wie vor 100 Jahren noch ausschliesslich im Besitz der Gründerfamilie. Dafür sind die unterschiedlichsten Gründe massgebend. Die Mitglieder der Familie Henkel haben stets das Geschäftsinteresse vor die persönlichen Wünsche gestellt, auch wenn sie nicht im aktiven Geschäft tätig waren. So konnte in allen Wachstumsphasen die finanzielle Gesundheit unserer Familiengesellschaft bis auf den heutigen Tag gesichert werden.»

ETH-Institut leitet Versuch mit russischen Hagelabwehr-Raketen

Am 21. Juni demonstrierte das Laboratorium für Atmosphärenphysik der ETH Zürich den Vertretern von Presse, Radio und Fernsehen in Werligen/Neuenkirch (Kanton Luzern) den Abschuss einer in der Sowjetunion hergestellten Hagelabwehr-Rakete. Der von Dr. Bruno Federer geleitete «Grossversuch IV zur Hagelabwehr» beginnt am 1. Juli und wird fünf Jahre dauern. Er wurde von der Abteilung für Landwirtschaft des EVD in Auftrag gegeben und wird von zahlreichen in- und ausländischen Institutionen und Firmen unterstützt (u.a. EMD, PTT, Schweizerische Hagelversicherung, Landwirtschaftsministerien Frankreichs und Italiens). Ausserdem sind ausländische Forschungsteams in Grenoble, Rom, Paris und Moskau beteiligt.

Für den Grossversuch mit einem Jahresbudget von 850 000 Franken werden pro Jahr rund 120 hochreichende 32-kg-Raketen russischer Bauart im Napfgebiet zwischen Langnau im Emmental und Sins abgefeuert. Es soll abgeklärt werden, ob die massive Wolkenimpfung mit 3 kg Silberjodid pro Rakete zu einer Abnahme der Hagelmenge am Boden führt; nach Angaben aus der Sowjetunion soll die Schadenverminderung bis 90 % betragen. Das Napfgebiet ist als hagelreichste Gegend der Alpennordseite für den Test besonders geeignet, weil es ausserhalb internationaler Flugstrassen liegt und weil vom Flugplatz Emmen vollständige Radarüberdeckung besteht. Mit Radar werden die hagelträglichen Wolken ausgemacht und die Flugbahn der Raketen verfolgt. Die Sicherheitsmassnahmen wurden von lic.iur. Albert Wüest, Departementssekretär des Polizeidepartements, und dem Kommandanten der luzernischen Kantonspolizei, Major Josef Burkhard, erläutert. Die Abschüsse sind nur nachmittags erlaubt, nachdem die Bevölkerung im Radio und durch Schilder an den Hauptstrassen gewarnt ist. Eine Gefährdung durch die in einem Umkreis von 8 km niedergehenden Raketenrohre von 19 kg Gewicht wäre vor allem bei Versagen des Fallschirmes gegeben, ist jedoch nach den vorliegenden Berechnungen äusserst gering. Der volkswirtschaftliche Nutzen dagegen wird für ein Gebiet von 10 000 km² landwirtschaftlicher Fläche bei Kosten von etwa 4 Mio. Franken auf 44 Mio. Franken geschätzt, sofern die Hagelschäden um 80 % reduziert werden könnten. *PLK.*

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Protokoll der 57. Generalversammlung

Samstag, 31. Januar 1976, 14.30 Uhr, im Hörsaal «La Pagode» der Firma ZYMA S.A., Nyon

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

Anwesend (laut Präsenzliste): 48 Mitglieder sowie als Gäste die Herren Dr. E. Leugger (Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie), Alfred Brunner (BAG Brunner Verlag AG), Dr. Werner E. Morf und E. Keil.

Entschuldigt: die Herren Dr. B. Böhlen, Hans Haeblerli dipl. Chem. HTL, Paul Koller dipl. Chem. HTL und Prof. Dr. H. Schmid.

Traktanden:

1. Das *Protokoll* der 56. Generalversammlung vom 8. Februar 1975 (siehe *Chimia* 29 [1975] 249) wird unter Verdankung an den Verfasser genehmigt.
2. Der *Tätigkeitsbericht* des Präsidenten für das Jahr 1975 (siehe *Chimia* 30 [1976] 35) wird nach ergänzenden Hinweisen desselben auf den im Berichtsjahr vorbereiteten Wechsel des Verlages der *Chimia* auf Jahresbeginn 1976 sowie nach der üblichen Ehrung der im vergangenen Jahre verstorbenen Mitglieder (Prof. Dr. Walter Feitknecht, dipl. Ing. Chem. Elemér Simon und dipl. Chem. HTL Emil Stilli) einstimmig genehmigt.
3. *Rechnungsablage:* Zur Jahresrechnung 1975, welche in gewohnter Weise an die anwesenden Mitglieder zur Verteilung gelangt, gibt Quästor W. Burri, Ing. Chem., einige erläuternde Erklärungen. L. Scheck, dipl. Chem. HTL, verliert in Vertretung des verhinderten Rechnungsrevisors, Dr. H. Zwicky, den Revisorenbericht, welcher die tadellose Buchführung des Quästors SchV hervorhebt und die Abnahme der Rechnung beantragt, welche anschliessend vom Vorsitzenden verdankt und von der Versammlung einstimmig genehmigt wird.
4. *Statutenrevision:* Nach einer kurzen Erläuterung der mit der Einladung bekanntgegebenen Anträge durch den Vorsitzenden werden einstimmig folgende Ergänzungen von Art. 9 und 12 der Statuten beschlossen:
Artikel 9: «Der SchV besteht aus: ...
5. Seniorenmitgliedern.»
Artikel 12 Absatz 4: «Ordentliche Mitglieder, welche altershalber ihre Berufstätigkeit als Chemiker aufgegeben haben und vom Bezug der *Chimia* dispensiert werden möchten, können auf Gesuch hin vom Vorstand zu Seniorenmitgliedern ernannt werden; sie zahlen $\frac{1}{4}$ des Jahresbeitrages der ordentlichen Mitglieder.»
5. *Budget und Jahresbeiträge 1976:* Gemäss Antrag des Vorstandes werden die Mitgliederbeiträge wie in den beiden Vorjahren einstimmig wie folgt festgesetzt (jeweils das Abonnement der *Chimia* inbegriffen):
Ordentliche Mitglieder Fr. 50.–
Studentenmitglieder Fr. 25.–
Firmenmitglieder Fr. 150.–
Gleichzeitig wird auch das mit der Jahresrechnung 1975 an die anwesenden Mitglieder verteilte Budget 1976 genehmigt, welches auf den vorerwähnten Mitgliederbeiträgen beruht.
6. *Ersatzwahl eines Rechnungsrevisors und Wahl eines Suppleanten:* Wegen des Ablebens von Rechnungsrevisor Emil

7. ILMAC

Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie

1978



Die zeitliche Lage der ILMAC-Veranstaltungen brachte es mit sich, dass die ILMAC jeweils im gleichen Jahr stattfand wie die INTERKAMA in Düsseldorf. Eine erneute Überprüfung der Terminmöglichkeiten und eine Umfrage bei den Ausstellern hat ergeben, dass die Verschiebung der ursprünglich für 1977 geplanten Fachmesse auf das Jahr 1978 erhebliche Vorteile bietet. Nachher soll wieder auf den dreijährigen Turnus eingeschwenkt werden. Damit wird die ILMAC immer in den Jahren stattfinden, in denen weder die INTERKAMA in Düsseldorf noch dieACHEMA in Frankfurt abgehalten werden.

Der Schweizerische Chemiker-Verband als Veranstalter und die Schweizer Mustermesse als Organisator hoffen namentlich auch den Ausstellern und Interessenten der Gruppe Mess-, Regel- und Automationstechnik zu dienen, wenn sie die

ILMAC 78 auf die Zeitspanne 12. bis 16. September 1978

gelegt haben. Auskünfte erteilt jederzeit das Sekretariat der ILMAC, Schweizer Mustermesse, 4021 Basel. Die Anmeldeunterlagen werden Mitte 1977 zur Verfügung stehen.

Stilli, dipl. Chem. HTL, im vergangenen Jahr ist eine Ersatzwahl für den Verstorbenen notwendig. Im weiteren schlägt der Vorstand die Wahl eines Suppleanten vor, für den auch sonst möglichen Fall der Verhinderung eines der beiden ordentlichen Rechnungsrevisoren. Es werden hierauf einstimmig gewählt: als neuer ordentlicher Rechnungsrevisor Christoph Gut, dipl. Chem. HTL, und als Suppleant Werner Zigerlig, dipl. Chem. HTL.

7. *Verleihung des Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1975:* Die Übergabe des Preises für 1975 an den von der begutachtenden Kommission unter dem Vorsitz von Prof. Dr. W. Simon, ETH-Z, ausgewählten Preisträger, Dr. Werner E. Morf (ETH-Z) für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der anorganischen Chemie («Beiträge zur Komplexchemie elektrisch neutraler Ionophore») wird von Vizepräsident Prof. Dr. T. Gäumann vollzogen und mit einer entsprechenden «Laudatio» begleitet. Ein Ermunterungspreis wird ausserdem an Rolf Keil (Eidg. Institut für Reaktorforschung, Würenlingen) für eine von ihm vorgelegte und als ungewöhnliche Leistung im Bereiche der Anorganischen Chemie taxierte Arbeit überreicht.
8. *Ausblick auf Tätigkeit 1976/77:* Dr. J. Druet, Vorsitzender der wissenschaftlichen Kommission des SchV, weist auf die am 6./7. Februar 1976 an der ETH-Z zur Durchführung gelangenden «Tage der Chemie» hin, welches vom Schweizerischen Komitee für Chemie organisiert wird, dem der SchV bekanntlich als Mitgliedgesellschaft angehört. Am 23./24. September 1976 führt der SchV in Interlaken eine Tagung über «Moderne Methoden der organischen Chemie» durch, deren Idee von den Herren Prof. Dr. R. Scheffold und E. Schumacher – beide Universität Bern – stammt. Für 1977 steht sodann die 7. ILMAC mit einem noch nicht näher bestimmten Tagungsprogramm bevor. (Vorbereitung durch Prof. Dr. T. Gäumann, EPFL.)
9. *Mitteilungen des Vorstandes:*
 - 9.1 Der Vorsitzende bedauert, dass die Mitgliederbewegung im vergangenen Jahre per Saldo eine Abnahme des Mitgliederbestandes um 25 Mitglieder bewirkt hat. Er richtet an alle Mitglieder die Bitte, an der Werbung neuer Mitglieder mitzuwirken.
 - 9.2 Im weiteren weist der Vorsitzende darauf hin, dass im nächsten Jahre wieder Vorstandswahlen stattfinden und bemerkt dazu, dass im Falle von Demissionen junge, arbeitswillige Mitglieder als Nachwuchs im Vorstände benötigt werden.
10. *Verschiedenes:*
 - 10.1 Dr. E. Koller stellt die Frage, ob in der Chimia eine Rubrik «Aus unseren Vereinen» geschaffen werden könnte.
 - 10.2 U. Girard, dipl. Chem. HTL, ist der Auffassung, dass die Weiterbildung der Chemiker in der Schweiz zu wenig «koordiniert» ist. Er würde sich freuen, wenn sich der Vorstand des SchV mit dieser Frage befassen würde.
 - 10.3 Der Vorsitzende nimmt diese Anregung zur Prüfung entgegen.
 - 10.4 Herr Alfred Brunner (BAG Brunner Verlag AG) weist in diesem Zusammenhange auf die soeben erschienene Nummer 1 des laufenden Jahrgangs der Chimia hin, welche nicht ausschliesslich «hochwissenschaftlich» gestaltet worden ist. Für den weiteren Bestand unserer Fachzeitung ist es von grosser Bedeutung, dass die Chemiker hinter ihr stehen.

Schluss der GV: 15.44.

Der Protokollführer:
E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Spyridon Arvanitis, Dipl. Chem. ETH, Doktorand, Auf der Mauer 19, 8001 Zürich
Veronika Humbel, dipl. Chemikerin, Bahnhofstrasse 44, 9402 Mörschwil
Matthias Kutter, dipl. Chem. ETH, Doktorand, Susenbergstrasse 175, 8044 Zürich
Felix Schwyn, Chem. Ing. grd., Assistent, Hub, 9499 Zelg-Wolfhalden AR

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

Chronik

Ehrungen

August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmünze. Die «Gesellschaft Deutscher Chemiker» verlieh am 23. Juni 1976 anlässlich des Europäischen Treffens für Chemische Technik in Frankfurt am Main Herrn Professor Dr. *Albert Eschenmoser*, Ordinarius für allgemeine organische Chemie am Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, die August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmünze. Professor Eschenmoser erhielt diese Ehrung in Würdigung seiner ausserordentlichen Verdienste um die Entwicklung der synthetischen Chemie.

Goldene Paul-Karrer-Medaille für Dr. Otto Isler. An der diesjährigen Paul-Karrer-Vorlesung, am 23. Juni 1976 an der Universität Zürich, wurde die goldene Paul-Karrer-Medaille an den Schweizer Chemiker Dr. *Otto Isler*, Basel, verliehen. Dr. Isler hielt den Festvortrag «Fettlösliche Vitamine und Carotinoide». Ein Autoreferat des Vortrages folgt in einer der nächsten Ausgaben der Chimia.

Universität Basel. Professor Dr. *Edgar Heilbronner*, Ordinarius für physikalische Chemie, ist zum Mitglied der International Academy of Quantum Molecular Science gewählt worden.

Université de Genève. Professor Dr. *Alfred Pletscher*, Extraordinarius für Pathophysiologie an der Universität von Basel und Leiter der Konzernforschung der F. Hoffmann-La Roche, wurde von der Medizinischen Fakultät der Universität Genf zum Ehrendoktor ernannt.

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Professor Dr. *Tino Gäumann*, Direktor des Institut de chimie physique, wurde in den Forschungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Professor emeritus Dr. *August Guyer* wurde in Frankfurt an der Internationalen Ausstellung für Chemisches Apparatewesen mit der Medaille der Deutschen Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen ausgezeichnet. Die Medaille wurde Professor Guyer für seine Verdienste in Wissenschaft und Technik, insbesondere für sein Spezialgebiet, die Hochdrucktechnik, verliehen.

Ernennungen – Beförderungen

Universität Basel. Privatdozent Dr. *Martin Frey*, bisher am Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Bern tätig, wurde zum Inhaber des Lehrstuhls für Mineralogie und Petrographie und Vorsteher des mineralogisch-petrographischen Instituts gewählt.

Universität Bern. Auf den 1. Juli 1976 wurde Privatdozent Dr. *Ulrich Wiesmann* als externer wissenschaftlicher Mitarbeiter an das

Medizinisch-chemische Institut gewählt. Damit übernimmt er die Nachfolge des zurücktretenden PD Dr. *Jean-Pierre Colombo*.

Universität Zürich. Professor Dr. *Philipp Christen* wurde zum Extraordinarius für Biochemie an der Medizinischen Fakultät ernannt. – Auf den 1. Oktober 1976 wird Herr Dr. *Roland Engfer*, Privatdozent für Physik, zum ausserordentlichen Professor ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *Hans Böhni*, zurzeit Assistenzprofessor für Ingenieurchemie, wurde zum ausserordentlichen Professor für das gleiche Lehrgebiet befördert. – Professor Dr. *Alan B. Thompson* wurde zum ausserordentlichen Professor für Petrologie ernannt. – Dr. *Irvin John Dunn*, Oberassistent am Technisch-Chemischen Laboratorium, hat die *venia legendi* für «Chemische Reaktionstechnik» erhalten. – Das bisherige Lehrgebiet Strahlungschemie von Privatdozent Dr. *J. Hoigné* wird umbenannt in Aquatische Chemie.

Rücktritt

Universität Bern. Auf den 1. Oktober 1976 wird Professor Dr. *Hugo Hadwiger*, Ordinarius für höhere Analysis am Physikalischen Institut, in den Ruhestand treten.

Veranstaltungen

Jahrestreffen 1976 der Verfahreningenieure in Düsseldorf

Vom 29. September bis 1. Oktober 1976 findet das Jahrestreffen der deutschen Verfahreningenieure in Düsseldorf statt. Programme sowie Anmeldeformulare können bei folgender Anschrift bezogen werden:

VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1.

Seminar über Reaktionskinetik heterogener Reaktionen an Feststoffen

des Schweizerischen Ingenieur- und Architekten Vereins SIA, Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik, vom 30. 9. bis 1. 10. 1976 in der ETH Zürich.

Programm:

Donnerstag, 30. Sept. 1976:

Diskussionsleiter: Prof. *W. Richarz*, Zürich

- 9.00 *W. Richarz*, Begrüssung und Einleitung
- 9.30 *H.T. Spath* (Graz), Probleme der kinetischen Modellbildung in der heterogenen Reaktionstechnik
- 10.30 *W. Steiner* (Graz), Mischvorgänge in heterogenen Systemen

Diskussionsleiter: Prof. *G. Gut*, Zürich

- 11.30 *A. Baiker*, *W. Richarz* (Zürich), Instationäre Betriebsführung in der heterogenen Katalyse
- 12.30 *K. Hummel* (Graz), Radikalische Vernetzung von ungesättigten Polymeren als Reaktion im Feststoff

Diskussionsleiter: Doz. Dr. *H.T. Spath*, Graz

- 14.30 *X.B. Reed* (Zürich), Verbesserte Kriterien für eindeutige Felder in einem Katalysatorfeldchen
- 15.00 *H. Meier*, *G. Gut* (Zürich), Kinetik der selektiven Reduktion von NO_x mit Ammoniak an einem Pt-Katalysator
- 15.30 *J.J. Zwicky*, *G. Gut* (Zürich), Anwendung von Regressionsprogrammen zur Ermittlung der Modell-Parameter bei der katalytischen Hydrierung von o-Kresol in der Flüssigphase

Diskussionsleiter: Dr. *A. Baiker*, Zürich

- 16.30 *K. Buchholz* (Frankfurt), *M. Reuss* (Stöckheim), Stofftransportphänomene in einem Enzymreaktor

Freitag, 1. Okt. 1976

Diskussionsleiter: Prof. *M. Reuss*, Stöckheim

- 9.30 *J. Konecny* (Basel), Immobilisierte Enzyme
- 10.00 *J. Prenosil*, *T. Carter*, *I.J. Dunn* (Zürich), Über die Desaktivierung der trägergebundenen Enzyme Glucose-Oxidase/Katalase

Diskussionsleiter: PD Dr. *I.J. Dunn*, Zürich

- 11.30 *V. Krasnobajew* (Dübendorf), PAG-Copolymer immobilisierte Lactase: Anwendung zur Hydrolyse von Lactose in Molke
- 12.00 *W. Halwachs* (Hannover), Einfluss der Porendiffusionshemmung an trägerfixierten Biokatalysatoren
- 12.30 *A. Moser* (Graz), Multi-Gas Substrat-Fermentation und Planung von kinetischen Experimenten zur Bestimmung der Modellparameter

Nachmittags: Gelegenheit zum Besichtigen von Hochschulinstituten und der Stadt Zürich.

Auskünfte: Prof. Dr. *W. Richarz*, Techn. Chem. Laboratorium, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich.

Buchbesprechung

Reaction Mechanisms in Organic Analytical Chemistry

Von *K.A. Connors*. XV + 634 Seiten. Verlag Wiley, New York / London 1973. Gebunden £ 9.25.

Der Autor will sich, wie es der Titel zum Ausdruck bringt, an den Analytiker wenden. Dieser ist ein Praktiker, von dem sehr viel Urteilsfähigkeit verlangt wird. Es ist oft keine Kleinigkeit, zuverlässige quantitative Daten zu erarbeiten. Ein Verständnis der thermodynamischen und kinetischen Grundlagen gilt mit Recht als eine Voraussetzung, der Beizug mechanistischer Vorstellungen ebenso sehr als eine Hilfe bei der Auswahl geeigneter Reaktionstypen und Reaktionsbedingungen. Erst auf solcher Basis lassen sich Überlegungen über die Selektivität einer Reaktion und über die Empfindlichkeit einer Messmethode anstellen – Überlegungen, auf die sich die Beurteilung des Analyseergebnisses zu stützen hat. Der Autor versucht nun auf rund 500 Textseiten, den genannten «background» darzustellen und seinen Bezug zur analytischen Praxis anhand von Hinweisen aufzuzeigen. Weitere 100 Seiten fallen auf Übungsaufgaben und ein reichhaltiges Literaturverzeichnis. Es werden der Reihe nach auf gedrängtem Raum das chemische Gleichgewicht, die Reaktionsgeschwindigkeit, lineare Freie-Energie-Beziehungen (Substituenten- und Mediumeffekte), Selektivität, Nachweisempfindlichkeit, elektrophile und nucleophile aromatische Substitution, nucleophile aliphatische Substitution, Addition an Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff, β -Eliminierung, Addition an Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff und Heteroatomen, sowie Acylübertragungsreaktionen (z.B. Esterverseifung) behandelt. Die genannten Themen haben zum Teil wesentliche Impulse aus der Biochemie empfangen; es entspricht der Schulung des Autors, dass auch dieser Aspekt zum Ausdruck kommt. An wen richtet sich nun sein Buch? Nach Auffassung des Referenten ist es eine Fundgrube, für den Studenten zu reichhaltig, für den Praktiker, namentlich der älteren Schule, nicht gerade leicht verdaulich, für den Analytiker, der neue Methoden entwickeln soll, da und dort etwas trivial. Wer die andererseits oft anspruchsvolle Lektüre nicht scheut, wird das Buch bei späterer Gelegenheit gern und immer wieder als Nachschlagewerk zu Rate ziehen. Der Autor hat das ehrliche und begrüßenswerte Bestreben, den Mann im Laboratorium von der Theorie und dem Erfahrungsschatz der Chemie profitieren zu lassen.

M. Brenner

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Weitere Neuheiten derACHEMA 76

Paul Welker AG – CH-4008 Basel Säureschutz-Bau

Die Firma PAUL WELKER AG zeigte einen photographischen Querschnitt durch den gesamten Säureschutz-Bau mit dem Schwergewicht auf:

- Industriebodenbeläge für chemikalienverarbeitende Betriebe.
- Auskleidungen von Becken für Industrieabwasseranlagen (Lösungsmittelabscheider, Neutralisationsbecken, Vorklärbecken).
- Auskleidungen im chemischen Apparatebau, insbesondere Auskleidungen mit Graphit für ausserbeheizte Apparate.
- Beschichtungen von Apparate-teilen mit Kohlefaser-armierten Kunstharzen. (CFK-Beschichtungen).

Im weiteren Programm der Firma PAUL WELKER AG findet man:

- Beratung und Planung von Anlagen im Zusammenhang mit dem gesamten Korrosionsschutz.
- Fabrikation und Handel von Werkstoffen für den Säureschutz-Bau insbesondere von organischen und anorganischen Kittungen sowie Werkstoffen aus Keramik, Kohlenstoff und Graphit.

Als Neuentwicklung zeigt die Firma PAUL WELKER AG säure- und laugenbeständige sowie antistatische Industriebodenbeläge in verschiedenen hellen Farbtönen (Giessharz-Beläge und gleitsichere Spachtelbeläge).

Als weitere Neuerung, speziell für den Gewässerschutz, zeigte die Firma PAUL WELKER AG an derACHEMA 1976 an einem Modell das Prinzip einer kontinuierlichen Dichtheitsüberwachung von ausgekleideten Betonbecken, die im Erdreich stehen.

Es handelt sich dabei um ein einfach betoniertes Becken (also nicht «Bek-

ken in Becken» Konstruktion), welches im Sandwich-Verfahren mit elektrisch leitenden und elektrisch nicht leitenden Kunstharz-Schichten bzw. je nach Beanspruchung keramischen säurefest verlegt und verfugten Belägen ausgekleidet ist.

In einen einfachen Stromkreis zwischen Beckeninhalte, der gezwungenermassen einen starken Elektrolyten darstellt, und den elektrisch leitenden (nicht metallischen) Schichten wird eine Alarmanlage eingebaut.

Leserdienst 17

Chemisch-technisches Steinzeug nach DIN 28062

Grossflächige Labortische aus Steinzeug, Digestorienplatten, eine Tischkombination nach DIN 12916 und bis 1800 mm Gesamtlänge, mit Trichter- und Beckenausschnitten glasiert, Unterbautrichter und Unterbaubecken zum Unterkleben, Informationsmaterial, Prospekt mit ausführlichen technischen Merkblättern. Glasurfarben grau, braun und weiss.

Neu: Normspülen mit gerillten Abtropfpforten und ebenen Abstellflächen.

Beckenprogramm Steinzeug

Einbautrichter und Becken mit Steinzeug-Ablaufstützen resp. Geberit-Ventilen, Doppel- und Einfachbecken bis 1045 x 445, Ausguss-

becken einfach und doppelt. Glasurfarbe weiss, grau und braun.

PP-Programm

Trichter, Becken, Spülen aus PP, tiefgezogen, z.T. gespritzt mit Alu- oder Spanholzunterkonstruktion als montagefertige Laborelemente.

Normprogramm über Arbeitstische und Spülenabdeckungen in den Breiten 600 + 750 mm sowie in Längen von 1200–1800 mm.

Zubehöre wie Abtropfbretter, Becken für den schulischen Bedarf, Gipsabscheider und Abfallbehälter, Stufenbecken, absaugbare Becken, Energiesäulenabdeckungen, Trichterleisten mit Trichter von 300 bis 600 mm, Abdeckleisten ohne Trichter.

Abfluss-Leitungen

aus muffenlosen Steinzeug-Rohren mit Straub-Kupplungen.

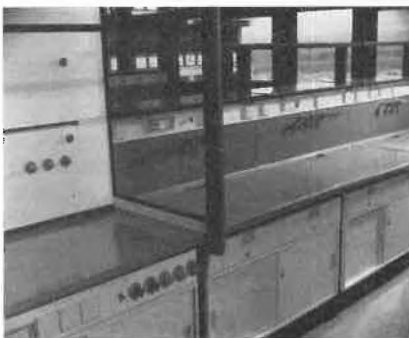
Leserdienst 18

Brogli + Co. AG, Allschwil

Auch die Firma Brogli + Co. AG, CH-4123 Allschwil, Schweiz, hat, der allgemeinen Tendenz folgend, bestätigt, dass 1976 ein gutes Achema-Jahr war.

Viele Fachleute aus der ganzen Welt haben sich betreffend der Neuerungen an bewährten Systemen, wie z.B. dem MULTI-HOMO Vacuum Misch- und Homogenisiermaschine, erkundigt. Da die Firma Brogli + Co. AG ihre Maschinen immer dem neusten Stand der Technik und Wissenschaft anpasst, konnte auch diese Achema eine Verbesserung am MULTI-HOMO gezeigt werden.

Die Maschine, welche dank ihrer durchdachten Konstruktion keine Dichtungen und Lager im Produktbereich der Maschine aufweist und somit ein äusserst keimarmes und sogar steriles Arbeiten ermöglicht, wurde nun mit einem bei geschlossener Maschine verstellbaren Homo-



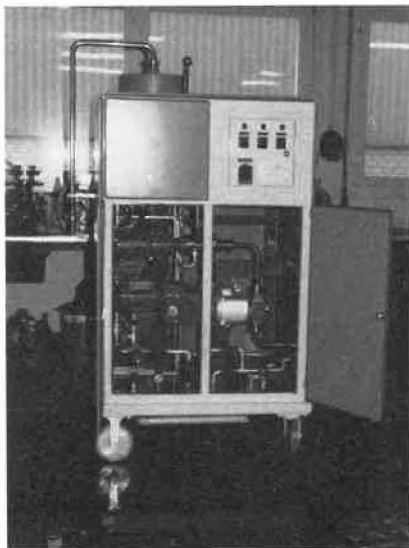
genisator ausgerüstet. Die Durchflussgeschwindigkeit desselben und somit die Effizienz der Maschine können so kontinuierlich während des Laufes verstellt werden. Dies bedeutet für den Kunden, dass er die Vorteile eines verstellbaren Kolloidmühleneffektes in der Maschine hat, die Nachteile der Dichtungen im Produkt aber nicht zum Tragen kommen.

Diese Verstellbarkeit wird in allen Maschinen von 5 Litern Nutzinhalt an automatisch in der Standardausführung eingebaut. Es kann so die beste Einstellung des Homogenisators in Labor oder in der Pilot-Plant-Grösse ausprobiert werden und dann auf die Produktionsmaschinen übertragen.



Der neue Brogli-Kompakt-Cremes-Automat hat Tauglichkeit im Dauerbetrieb erwiesen und gilt nun nach einem 3jährigen Einsatz in der Industrie als komplett durchgetestete, betriebssichere, neue Maschine. Das kontinuierliche System hat sich dank seiner vielen Vorteile aus zukunftsweisend in der Produktion erwiesen. Beim Brogli-Kompakt-Cremes-Automat handelt es sich um eine relativ kleine kompakte Einheit, welche auf Rollen fahrbar, jederzeit an jedem Ort einsatzbereit ist. Die Maschine liefert, ohne Pulsation, einen kontinuierlichen Strang an fertig gekühltem Produkt und kann somit problemlos direkt an eine Abfüllmaschine angeschlossen werden. Das Kompakt-System arbeitet komplett geschlossen und luftfrei und garantiert somit eine äusserst keimarme Produktion.

Erwähnenswert wäre hier vielleicht auch noch die von der Firma Brogli + Co. AG neu in ihre Produktion aufgenommene Serie der Kapseln-



und Tabletten-Kontrollgeräte, der Zähl- und Abfüllmaschinen für Steckkapseln und Dragées sowie des Entgratungs- und Entstaubungsgerätes für Tabletten und der Granuliermaschine.

Die Granuliermaschine B-EMZ ist komplett rostfrei verschalt, und die Dichtungen sind so angeordnet, dass sie ohne grosse Demontage einfach durch die Bedienungsperson ausgetauscht werden können. Sie eignet sich für Trockengranulierung, Feuchtgranulierung, Siebung und Brechen sowie Granulieren in Würstchenform. Die Granuliermaschine kann einfach von der oszillierenden auf rotierende Bewegung umgestellt werden, und mit Einsatz des Lamellenrotors können Granulate in Würstchenform erzeugt werden.

Die Zähl- und Abfüllmaschine für Steckkapseln B-EMZ 500 ist eine kleine, halbautomatische Maschine, mit welcher in der Praxis bis zu 85000 Einheiten per Stunde gezählt und abgefüllt werden können. Der B-EMZ-500 kann ohne weiteres für Kapseln, Tabletten, Dragées etc. verwendet werden. Das Gerät ist geeignet zum Abfüllen in Tuben, Glacons, Dosen etc. Eine gute Ergänzung zu einer leistungsfähigeren automatischen Abfüllmaschine.

Der Tabletten-Entstaubungs- und Entgratungsapparat arbeitet mit einem Bürstensystem und einem Staubsauger. Das Gerät kann einer Tabletiermaschine nachgeschossen werden, und die produzierten Tablet-

ten werden direkt anschliessend entstaubt und entgratet.

Bei den Kapsel- und Tabletten-Kontrollapparaten handelt es sich bei ersteren um ein Leseband, welches, mit Staubsauger versehen, die ungefüllten Steckkapseln aufgrund des Gewichtsunterschiedes direkt absaugt. Letzterer ist mit einem doppelten Leseband ausgerüstet, welches die Tabletten umkehrt und somit eine Kontrolle von beiden Seiten erlaubt.

Diese Kleinapparate stellen eine nützliche Ergänzung zu automatischen leistungsfähigen Maschinen dar und können im Bedarfsfalle variabel eingesetzt werden.

Leserdienst 19

CAMAG Ausstellungsbericht

Das mit Abstand am stärksten beachtete Gerät war die CAMAG-U-Kammer nach R.E. Kaiser zur zirkularen Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie. Mit diesem System lassen sich sowohl bessere Trennungen als mit herkömmlichen linearen Entwicklungsverfahren erzielen als auch Übertragungen von der DC auf die Säulenchromatographie (HPLC) vornehmen. Da ausserdem gezeigt werden konnte, dass sich U-Kammer Chromatogramme (besser als lineare) quantitativ auswerten lassen, konnten auch Skeptiker rasch von der Nützlichkeit dieses neuen Chromatographie-Systems überzeugt werden.



Sehr grosses Interesse fand der erstmals der Öffentlichkeit vorgestellte CAMAG Zweiwellenlängen-Scanner für Dünnschicht-Chromatogramme. Er ist computergesteuert und erlaubt die Auswertung von Dünnschicht-Chromatogrammen und ähnlichen Messobjekten im Remissions- und



Transmissionsverfahren, jeweils durch Messung der Absorption oder der Fluoreszenz. Die Abtastung erfolgt nach dem «flying spot»-System. Die Darstellung der Ergebnisse geschieht im Klartext entweder über Fernschreiber oder über Bildschirm und Drucker. Individuelle Wünsche hinsichtlich Datenverarbeitung und Darstellung können mittels spezieller «Software» erfüllt werden. Das Gerät wertet natürlich auch Zirkularchromatogramme des CAMAG-U-Kammer-Systems aus. Starke Beachtung fand der CAMAG LINOMAT III, der zum strichförmigen Auftragen quantitativer Proben in der Dünnschicht-Chromatographie dient. Bei diesem neuen Gerät, das erstmalig auf der Analytica 76 gezeigt wurde, lassen sich alle wichtigen Betriebsdaten digital vorwählen, die Strichlänge z.B. zwischen 0 und 199 mm. Die Probe wird mittels Stickstoff direkt aus einer Präzisionspritze auf die Schichtoberfläche aufgesprüht. Dadurch können praktisch beliebig grosse Probenvolumina als schmale Banden aufgetragen werden. Der Probenwechsel ist problemlos und erfordert nur wenige Sekunden.

Das CAMAG ELUCHROM, das zur automatischen Elution quantitativer Trennzonen von der Dünnschicht dient, erhielt ein preiswertes Schwestergerät, das ELUQUICK. Letzteres findet Verwendung bei quantitativen Serienanalysen, z.B. in der Qualitätskontrolle, wo grössere Probenmengen zur Verfügung stehen. Das ELUCHROM hingegen erlaubt bei unübertroffener Wiederfindungsrate die Elution auch kleinster Probenmengen mit weniger als 1 ml Gesamtelutionsvolumen. Weitere Geräte aus dem CAMAG DC-Programm, die von den Be-

suchern stark beachtet wurden, waren die VARIO-KS-Kammer, die für die DC-Routine interessante Doppeltrogkammer, die neue Sandwich-Kammer, Plattenheizer und Reprostar zur Photodokumentation. Aus dem CAMAG Elektrophorese-Programm interessierten vornehmlich der CAMAG Elektrophorese-Scanner, der die Auswertung wahlweise in Transmission oder Remission erlaubt, sowie die Flachgel-Elektrophoresekammer zur Elektrofokussierung, Acrylamidgel-Elektrophorese und ähnlichen Trenntechniken.

Leserdienst 24

Die Laborautomation greifbar gemacht

Die heutige Situation in industriellen Analytiklabors ist häufig durch folgende Gegebenheiten charakterisiert:

- Vielfalt der Analysenmethoden
- Kleine Anzahl gleichartiger Muster
- Hoher Zeitdruck
- Gesteigerte Anforderungen an die Genauigkeit
- Wachsende Analysenzahl usw.

Einige dieser Gegebenheiten standen bisher einer Rationalisierung der nasschemischen Arbeit durch Automatisierung im Wege. Das hat Mettler bewogen, zusammen mit einem Team von praktisch tätigen Analytikern, ein Analysensystem zu entwickeln, das

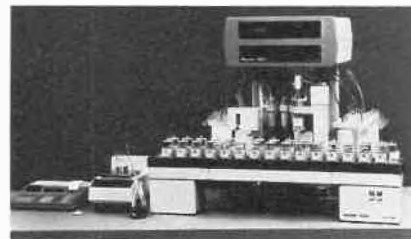
- a) *verschiedene Muster nacheinander*,
- b) *nach unterschiedlichen Bearbeitungsvorschriften* sowie
- c) *vollautomatisch*

analysieren kann. In weitgehender Anlehnung an die manuelle Arbeitsweise werden in den verschiedenen Modulen des Systems einzelne oder mehrere nasschemische Grundoperationen durchgeführt. Beispielsweise: Wägen, Zudosieren, Verdünnen, Extrahieren (inkl. Phasentrennen), Messen.

Automatische Titration kleinster Probenserien

Das erste verfügbare Modul im Konzept dieses umfassenden Analysensystems bildet der Mettler Sy-

stemtitrator SR10. Kontrolliert von einem Tischrechner (oder in einer höheren Ausbaustufe von einem Computer) dient er zusammen mit der ebenfalls neuen Mettler Proben-transportanlage ST80 der automatischen Titration kleinster Proben-serien.



Auffallend ist, dass der Titrator keinerlei Einstellknöpfe aufweist. Alle Manipulationen werden gemäss den im Tischrechner gespeicherten Analysenmethoden durchgeführt. Der Benutzer wägt lediglich die Muster seiner Serie in die Probengläser ein und stellt diese auf die Transportanlage. Mit dem Aufruf der gewünschten Analysenmethode wird die automatische Bearbeitung der Probe in Gang gesetzt. Für eine weitere Serie mit andersartigen Mustern braucht er lediglich am Rechner die entsprechende Methode zu wählen. Jegliches Umrüsten des Titrators entfällt. Diese leicht verständliche Handhabung trägt wesentlich zu einem Höchstmass an Sicherheit im Routinebetrieb bei.

Automatisierung von Serieanalysen

Der Hersteller hat nicht nur nach Möglichkeiten der rationellen Bearbeitung von Kleinserien gesucht, sondern bietet mit seinem stark erweiterten DV/DK-System wirtschaftliche Lösungen für automatische Serieanalysen an. Auch hier übernimmt die Probentransportanlage ST80 die Bewegung der Einzelmagazine, in welche Gläser mit 80 ml Inhalt gestellt sind. Die Minimalkapazität der Anlage beläuft sich auf 31 Magazine, und in Stufen von 16 Plätzen kann praktisch beliebig ausgebaut werden. Die Anlage besteht aus chemisch hochresistentem Kunststoff und lässt sich zur Reinigung ausspülen. Mit Hilfe des Mettler Probenidentifikationssystems CT21/CT211 wird bei Bedarf die sichere Kom-

bination von Einwaagedaten und Titrimittelverbrauch erreicht.

Leserdienst 25

Automatische Schmelzpunktbestimmung mit dem kompakten FP61-Gerät

Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Schmelzpunktbestimmung war bei konventionellen Methoden stets vom individuellen Beurteilungsvermögen der Bedienungsperson abhängig gewesen. Eine Wende brachte Mettler vor Jahren mit der Einführung einer objektiven Messmethode durch die modulare Gerätekombination FP 5, FP 51/52/53.

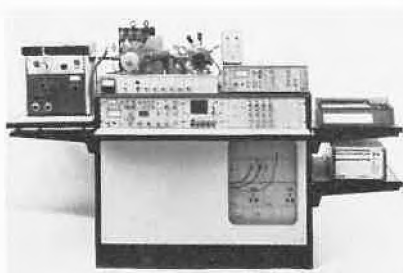


Heute verschafft Mettler mit dem neuentwickelten, kompakten FP61-Gerät zudem all jenen Chemikern und Laboranten eine preisgünstige, sehr rationelle Alternative, welche ausschliesslich Schmelzpunkte automatisch bestimmen wollen. Das Modell FP61 erfordert vom Benutzer ein Minimum an Handgriffen, arbeitet es doch nach zwei Grundeinstellungen und zwei Knopfdrücken völlig selbständig. Die in einer Kapillare ins Gerät eingeführte Probe wird linear aufgeheizt, bis die Probe schmilzt (Temperaturbereich: 0 ... 300°C). Die 7-Segment-Anzeige weist die Schmelztemperatur unmissverständlich auf 0,1°C aus und hält sie dort bis zum Start der nächsten Bestimmung fest. Somit kann der Benutzer während des Aufheizvorganges eine andere Tätigkeit ausüben und eine Vielzahl von objektiven und sehr genauen Schmelzpunktbestimmungen praktisch neben seiner Haupttätigkeit bewältigen. Wer den gesamten Schmelzbereich genau erfassen möchte, wird das FP61-Gerät zusammen mit einem Schreiber verwenden.

Leserdienst 26

Varian MAT mit drei neuen Systemen auf der ACHEMA '76

Varian MAT GmbH, Bremen (Jahresumsatz: 50 Mio. DM, 70% Export; 530 Mitarbeiter), eine Tochter des US-Konzerns Varian Associates, Palo Alto/Calif., dem renommierten Hersteller elektronischer Präzisionsgeräte und Komponenten für Wissenschaft und Industrie, zeigte auf der ACHEMA in Frankfurt am Main (20.–26. Juni) drei neue Systeme aus dem Bereich Massenspektrometrie/dazugehörige Datensysteme: MAT 44, MAT 112S und SpectroSystem 200.



MAT 112S, das hochauflösende Massenspektrometer für alle Anwendungsbereiche in der organischen Chemie, das u.a. auch bei GC/MS-Analysen genaue Massenbestimmungen ermöglicht (von Varian MAT GmbH, Bremen).

MAT 44 ist ein programmgesteuertes GC/MS-System, das sich speziell für schnelle, zuverlässige und leicht reproduzierbare Analysen in der organischen Chemie, Biochemie, klinischen Chemie, Pharmakologie, Toxikologie, Lebensmittelchemie und Umweltanalytik eignet. Mit ihm gelangt erstmals ein GC/MS-System mit konsequenter digitaler Steuerung und Überwachung aller Funktionen auf den Markt, denn sowohl der Gaschromatograph als auch das Massenspektrometer arbeiten vollständig unter der Kontrolle eines frei programmierbaren Prozessors.

MAT 112S ist ein hochauflösendes Massenspektrometer, das sich für alle Anwendungsbereiche in der organischen Chemie empfiehlt. Es gestattet dem Benutzer u.a., auch bei GC/MS-Analysen genaue Massenbestimmungen durchzuführen.

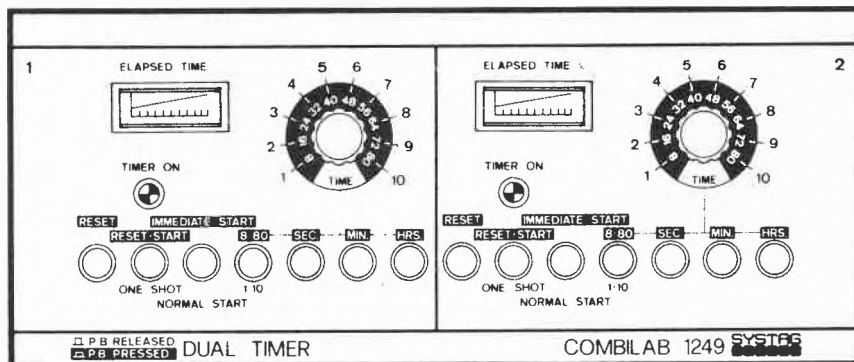
SpectroSystem 200, die dritte Neuheit von Varian MAT, ist ein universelles Echtzeit-Datenverarbei-

tungssystem für nieder- und hochauflösende Massenspektrometrie. Dank seiner Flexibilität setzt es ganz neue Anwendungsmassstäbe. So können z.B. bis zu vier Massenspektrometer on-line und simultan betrieben werden, und darüber hinaus ist auch die gleichzeitige Bearbeitung von bis zu vier weiteren Programmen (beispielsweise Spektrenauswertung) möglich.

Leserdienst 27

Combilab System 1200 Dual-Timer

Im Dual-Timer 1249 sind zwei unabhängige Timer vorhanden. Sie sind von 1 sec. bis 80 Stunden programmierbar. Auf der Frontplatte sind beim Einstellknopf zwei verschiedene Skalen aufgedruckt, nämlich 1–10 und 8–80. Sie werden über eine Drucktaste angesteuert. Für die grobe Zeiteinstellung dienen die Drucktasten, mittels welchen man die eingestellte Zeit in Sekunden, Minuten oder Stunden wählen kann. Besonders bei langen Zeitabläufen schätzt man eine Anzeige der bereits abgelaufenen Zeit. Sie steht an einem einfachen Instrument zur Verfügung. Ist der Timer in Funktion, das heisst eine eingestellte Zeit läuft ab, so brennt zur Kontrolle unterhalb des Instrumentes die entsprechende Lampe. Die verschiedenen Schaltungsmöglichkeiten, wie one Shot oder retriggerbarer Timer, Start nach Netzwiedereinschaltung, ermöglichen dem Anwender viele Varianten, die er bis heute nicht oder nur kompliziert lösen konnte, zu verwirklichen. Die normale Ansteuerung erfolgt wahlweise über einen sich öffnenden oder schliessenden Kontakt. Da im COMBILAB-System 1200 verschiedene Geräte, z.B. Grenzwertüberwachung, Gradientenzusätze, Regler usw., mit Kontakten ausgerüstet sind, besteht die Möglichkeit, auch Haltezeiten, Wartezeiten usw. zu realisieren. So lässt sich der Timer z.B. vom Universal-Programm-Generator starten. Gleichzeitig wird der Papiervorschub gestoppt, und nach der eingestellten Zeit wird der Vorschub wieder gestartet, und das Programm



läuft weiter. Dadurch, dass zwei Timer vorhanden sind, kann man auch nach einer bestimmten Zeit etwas eine bestimmte Zeitlang betätigen.

Anwendung

Sobald irgendwelche Zeitkriterien in einem Mess-, Steuer- oder Regel-System verwendet werden müssen, kann der Dual-Timer erfolgreich und äusserst universell eingesetzt werden. Das Gerät ist in der ganzen COMBILAB-1200-Reihe einsetzbar, wobei es jedoch über die Partyline gespiesen wird.

Leserdienst 28

Herzschädigungen jetzt sicher festzustellen

Dem Darmstädter chemisch-pharmazeutischen Unternehmen E. Merck ist es jetzt gelungen, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Schädigungen am Herzen exakt innerhalb weniger Minuten nachgewiesen werden können.

Wie die Merck-Pressestelle mitteilte, könne jetzt eine biochemische Substanz (Isoenzym), die nur im Herzen vorkommt, mit Hilfe des sogenannten CK-MB-Tests nachgewiesen werden. Nach mehrjähriger Forschungsarbeit und gestützt auf viele Tausend klinische Untersuchungen werde eine optimale Sicherheit der Diagnose erreicht. Durch dieses bahnbrechende Forschungsergebnis werde die Medizin in Zukunft in der Lage sein, Herzschädigungen zuverlässig zu erkennen.

Nach Angaben der Merck-Pressestelle komme dieser neuen Methode nicht nur bei der Diagnose des Herzinfarktes, sondern auch beim Erkennen anderer Erkrankungen und Schädigungen des Herzens, so zum Beispiel auch nach Auto- und Sportunfällen, grosse Bedeutung zu. Mit diesem neuen Test sei aber auch der Verlauf des Infarktes zu kontrollieren sowie Reinfarkte korrekt zu erfassen. Die Untersuchungsmethode unterscheide sich nicht von anderen Blutuntersuchungen. Dem Patienten werde Blut abgenommen und das Blutserum im Zuge des speziellen Tests nach Zusatz der Testreagenzien analysiert. Aufgrund der Messungen könne die Menge des Isoenzyms, das vom geschädigten Herzen in die Blutbahn ausgeschüttet werde, ermittelt werden.

Aufgrund der Menge der gemessenen Isoenzyme werde es wahrscheinlich auch möglich sein, Rückschlüsse auf die Schwere der Schädigung zu ziehen.

Das Projekt der E. Merck wurde vom Deutschen Bundesministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des Programmes Biotechnologie gefördert. Bundesforschungsminister Hans Matthöfer hob in einer Ansprache den hohen Leistungsstandard in diesem Forschungsbereich hervor.

Leserdienst 29

Gebrauchsfertige Szintillationsmischungen Scintigel

Gebrauchsfertige, standardisierte Szintillationsmischungen ersparen

das Beschaffen und Lagern der nötigen Chemikalien, deren jeweilige Qualitätskontrolle und das zeitraubende Ansetzen der Lösungen. Die Preise können wegen der rationelleren Grossfertigung so niedrig gehalten werden, dass sich die Eigenherstellung für den Verbraucher nicht mehr lohnt.

Eine dieser Mischungen aus dem neuen Szintillationsprogramm der Firma Roth ist Scintigel Roth. Es ist eine universell einsetzbare, gebrauchsfertige Mischung mit szintillierender und emulgierender Wirkungsweise zum Messen wässriger Lösungen bei der Flüssigkeitsszintillation. Solche wässrige Lösungen können sein: Proben biologischer und biochemischer Herkunft wie Blut, Plasma, Serum, Urin, Zellen, Zellauszüge, Proteine, chromatographische Eluate oder auch mineralische Proben wie Salzlösungen, Industrieabwässer usw. Die Vorbereitung der Proben ist einfach. Das ist besonders dann eine echte Hilfe, wenn grosse Serien gemessen werden müssen.



Mit Scintigel Roth ist der Einschluss wässriger Phasen unterschiedlichen Volumens bis zu 100 % des Eigenvolumens möglich. Je nach Gehalt an wässriger Phase zeigen sich die Proben nacheinander als dickflüssige Lösungen und als Gel. Die Zählrausbeuten sind mit jenen vergleichbar, die mit organischen Referenzlösungen erreicht wurden: Über 40 % für Tritium und über 85 % für Kohlenstoff 14C. Die besten Ergebnisse liegen bei einer wässrigen Phase von 22 %.

Leserdienst 30

Berichte, Informationen

Regeln für die Chemische Nomenklatur

Unter der Schirmherrschaft des Deutschen Zentrallausschusses für Chemie werden für den deutschen Sprachraum adaptierte Fassungen der von der IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAP International Union of Pure and Applied Physics, IUB International Union of Biochemistry und anderen Organisationen vereinbarte Regeln als «Internationale

Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie – Deutsche Ausgabe» – herausgegeben. Sie erscheinen als Loseblattwerk in zwei Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

13,5% der 1975 angemeldeten Patente stammten von Schweizer Pharma-Unternehmen

«Die Patentanmeldung für neue Pharmazeutika ist der zuverlässigste Richtwert, um Intensität und Wirk-

samkeit der Forschung zu messen.» So äusserte sich Dr. Robert Aries, dessen Analyseinstitut soeben einen Bericht über die 1975 weltweit angemeldeten 994 Patente veröffentlicht hat. Die Schweizer Firmen der Forschungsindustrie haben 1975 insgesamt 135 Patente angemeldet (Sandoz 54, Ciba-Geigy 41, Roche 40); damit steht unser Land an dritter Stelle (13,5%) hinter den Vereinigten Staaten (313 Patente/31%) und der Bundesrepublik Deutschland (171/17,2%).

IC

Chemie-Wirtschaft

Verlustreiches 1975 für HOECHST, BASF und BAYER

Das Rezessionsjahr 1975 verspürte die bundesdeutsche Chemie ausserordentlich stark und brachte auf der ganzen Linie – bei Schering AG Berlin ausgenommen – Dividendenkürzungen. HOECHST ging von 9 DM (18%) auf 7 DM (14%) zurück, BASF von 8,50 DM (17%) auf 7 DM (14%) genau wie BAYER AG, womit alle drei Grossen gleichgezogen haben.

Der Weltumsatz der HOECHST AG beziffert sich auf 20,78 (1974: 20,20) Mrd. DM, womit das Unternehmen als einziges ein bescheidenes Plus von 2,8% erreichte. Der Konzernumsatz weist Minuszahlen aus: 11,4 (12) Mrd. oder – 5%, welche bei der AG noch gravierender sind: 8,43 (9,66) Mrd. DM = – 12,7%. Der Gewinn HOECHST-Welt ging beträchtlich zurück, von 1751 Mio. DM 1974 auf 937 Mio. DM in 1975. Die Investitionen in Sachanlagen nahmen auf 1888 (1682) Mio. DM zu.

Die Mitarbeiterzahl nahm auf 181650 (178710) zu. Der Personalaufwand erhöhte sich auf 5651 (5330) Mio. DM; für die Forschung gab das Unternehmen 930 (797) Mio. DM weltweit aus.

Die BASF kam auf einen Weltumsatz von 20,02 (21,95) Mrd. DM = – 9%, einen Gruppenumsatz von

18,08 (19,74) Mrd. oder – 8,4% und einen AG-Umsatz von 8,39 (10,16) Mrd. DM = – 17,4%. Der Mitarbeiterstand der BASF nahm nur im Ausland zu und beträgt 111445 (110989) Beschäftigte.

Der Weltumsatz der BAYER AG kam auf 17,73 (18,88) Mrd. DM und minderte sich damit um 6,1%. Die Investitionen wurden weiterhin gut bedacht und von 1,79 auf 1,90 Mrd. DM erhöht. Der Gewinn fiel erheblich auf 832 (1361) Mio. DM um fast 40% zurück. Für die AG wird ein Umsatzminus von 15,7% ausgewiesen: 7,96 (9,44) Mrd. DM, wobei auch die Investitionen mit 685 (880) Mio. DM rückläufig waren. Beachtlich wurde die Forschung mit 511 (474) Mio. DM bedacht, 7,8% mehr als im Vorjahr. Für die AG stellt sich der Gewinn auf 587 (820) Mio., das sind – 28,4%.

Alle drei Gesellschaften können jedoch mit erfreulichen Resultaten für das 1. Quartal 1976 aufwarten. Die Umsatzverbesserung bewegt sich zwischen 15 und 17%, während der Gewinn zwischen 20 und 50% gegenüber dem Vorjahresquartal zunahm. Man will in diesem Geschäftsjahr auf breiter Ebene versuchen, das Ergebnis von 1974 zu egalisieren, es vielleicht zu überschreiten, um weitere Investitionen und damit Arbeitsplätze und möglichst auch eine Dividendenanhebung zu sichern.

R. S.

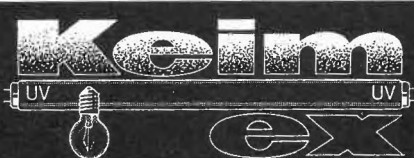
SANDOZ AG im ersten Halbjahr 1976

Laut Mitteilung des Pressedienstes der SANDOZ AG, Basel, hat sich der Konzernumsatz im ersten Halbjahr 1976 gegenüber der gleichen Periode des Vorjahres wie folgt entwickelt:

Farben	664,4 Mio. Fr.	(+ 16,0%)
Pharma	1070,1 Mio. Fr.	(+ 5,0%)
Agro	128,9 Mio. Fr.	(– 11,0%)
Ernährung	204,5 Mio. Fr.	(+ 10,9%)
Total	2067,9 Mio. Fr.	(+ 7,7%)

Die Verkäufe des Departements Farben erholten sich in fast allen wichtigen Absatzgebieten deutlich. Das Departement Pharma weist befriedigende Verkaufsergebnisse aus. Die Nachfrage nach Agro-Produkten wurde in verschiedenen Ländern durch ungünstige äussere Bedingungen beeinträchtigt. Erfreuliche Fortschritte vermochte das Departement Ernährung zu erzielen.

Da die Durchschnittskurse wichtiger Währungen gegenüber der Vergleichsperiode des Vorjahres wesentlich schwächer notierten, darf die Entwicklung des Konzernumsatzes als befriedigend bezeichnet werden. Die Erträge vermochten allerdings mit den Verkäufen nicht Schritt zu halten. Die anhaltende Höherbewertung des Schweizer Frankens wirkte sich weiterhin ungünstig auf die Ertragsentwicklung aus.



**UV-Luftentkeimung und Desodorierung
für Waren- und Personenschutz
Service und Ersatz**

Fabrikation und Vertrieb:
FR. O. SCHNYDER, Lufthygienische Geräte
Gladbachstrasse 30, Postfach, 8033 Zürich
Telephon (01) 28 49 20



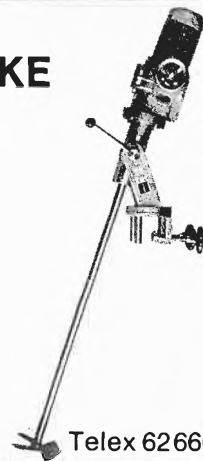
Leserdienst 31

WIRTH**RÜHRWERKE**

**EIN BEGRIFF
FÜR QUALITÄT**

**W. WIRTH AG CH-4021 BASEL
SCHWEIZ**

Telephon 061 26 43 43



Telex 62666

Leserdienst 33

gesundheits technik

**Die älteste und umfassendste
schweizerische
Fachzeitschrift für
Umweltschutz (in der Chemie)
und Bädertechnik**

In der «gesundheitstechnik» finden Sie jeden Monat eine Fülle von lehrreichen und aktuellen Informationen aus folgenden Gebieten:

- | | |
|---|------------------------------------|
| – Wasserenthärtung, Kleinschwimmbäder und Trinkwasseraufbereitung | – Fernwärmeversorgung |
| – Tankbau und Tankschutz (Tankrevision) | – Sonnenenergie |
| – Abwasser, Industrieabwasser und Kläranlagen | – Lärmbekämpfung |
| – Kommunalfahrzeuge (Strassenreinigung, Kehrtafelfahrt usw.) | – Bäderbau und Badewasser |
| – Messtechnik | – Abfallbeseitigung |
| | – Luftreinhaltung, Abluftreinigung |
| | – usw. |

Dazu ist der redaktionelle Teil in verschiedene Rubriken gegliedert:

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| – Fachartikel | – Tagungen / Ausstellungen |
| – Kurzmitteilungen | – Buchbesprechungen |
| – Industriemitteilungen | – SVG-Mitteilungen usw. |

Kurz gesagt: Wenn Sie irgendwie mit Problemen des Umweltschutzes zu tun haben, sollten Sie auf die vielen aufbauenden Informationen nicht verzichten.

Die «gesundheitstechnik» ist aber auch ein ausgezeichnete Werbeträger. Rufen Sie uns an oder verlangen Sie unverbindlich Probehefte mit Leserdienst **Nr. 34** und/oder die Mediaunterlagen mit Leserdienst **Nr. 38**.

BAG Brunner Verlag AG

Stauffacherstrasse 5, Postfach, CH-8036 Zürich,
Tel. 01/39 73 30

Forschung, Wissenschaft

Neuere Aspekte der Physikalischen Chemie : Dynamische Phänomene und instabile Moleküle *

Hans Fischer **

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Summary

In the last 2 decades a gradual change of the research and teaching objects of physical chemistry is noticed: The study and description of microscopic chemical systems become favoured over those of macroscopic systems. This trend is due to a rapid development of the appropriate physical techniques, and is further stimulated by the closer interaction between physical chemistry and the other chemical sciences. Research examples are presented to illustrate some of these points. They deal with enols in photochemistry, radical termination rates in liquids and muonium chemistry.

1. Allgemeine Entwicklung und ihre Ursachen

In den letzten Jahrzehnten hat sich in der gesamten Naturwissenschaft und so auch in der Physikalischen Chemie das in Publikationen der verschiedensten Formen festgehaltene Wissen ungeheuer rasch vermehrt. Beim Versuch, den Zuwachs für das Fach Physikalische Chemie auf Teilgebiete aufzugliedern, stellt man unmittelbar eine charakteristische Entwicklungstendenz fest: Die Erforschung und Beschreibung mikroskopischer chemischer Systeme, der Moleküle, ihrer Eigenschaften und Wechselwirkungen sowie der Elementarprozesse der chemischen Reaktion, hat besonders an Bedeutung gewonnen. Dagegen ist der Zuwachs an Wissen in den klassischen Teilbereichen Thermodynamik, Elektrochemie oder phänomenologische Kinetik, welche makroskopische Systeme behandeln, weniger ausgeprägt. Dies belegen unter vielem anderem die Titel der in repräsentativen Fachzeitschriften abgedruckten Forschungsarbeiten. Z. B. sind im Journal of Physical Chemistry 1955 etwa 80% aller Arbeiten makroskopischen Systemen gewidmet, wohingegen 1975 etwa 65% mikroskopische Systeme behandeln [1]. Auch die Entwicklung des Lehrstoffs zeigt den gleichen Trend. In älteren Standardlehrbüchern dominieren Thermodynamik, Kinetik und Elektrochemie und verwandte Gebiete, in neueren treten zu diesen Teilgebieten Kapitel über Atom- und Molekülbau sowie Molekülspektroskopie in etwa gleichem Umfang hinzu [2].

Die Ursachen dieser Entwicklung sind in ihren wesentlichen Zügen evident. Ihrer Stellung im Wissenschaftsgefüge entsprechend hat die Physikalische Chemie chemische Erscheinungen mit physikalischen Methoden möglichst präzise zu erfassen und auf möglichst wenige theoretische Prinzipien zurückzuführen. Zugleich sollen ihre Erkenntnisse als theoretischer Unterbau für alle chemischen Teildisziplinen gelten. Damit ist es a priori notwendig, dass sich die Physikalische Chemie sowohl mit makroskopischen chemischen Systemen befasst und ihre Gesetzmässigkeiten studiert, wie z. B. in der Chemischen Thermodynamik, als auch mit den Eigenschaften und Wechselwirkungen der einfachsten chemischen Systeme, der Moleküle, da die Vielfalt der makroskopischen Erscheinungen aus diesen resultieren muss. Die Bewältigung der letztgenannten Aufgabe ist nun gerade in den letzten Jahrzehnten sehr erleichtert worden. Wesentlich dafür war die stürmische Entwicklung der experimentellen und theoretischen Physik. Sie hat einerseits mit der Schaffung der Quantenmechanik von Vielteilchensystemen die Grundlage für die Deutung molekularer Erscheinungen gelegt. Andererseits hat sie Methoden zur Verfügung gestellt, mit denen sich chemische Strukturen und ihre Änderungen auf molekularer Ebene bestimmen und verfolgen lassen. Die vielfältigen Techniken der Spektroskopie im gesamten Spektralbereich, der Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie oder der Massenspektroskopie sowie der in den letzten Jahren stark hervortretenden Methoden zur raschen Datenerfassung, -speicherung und -verarbeitung mittels digitaler Schaltkreise sollen als Beispiele genannt werden. Sie wurden alle von der Physikalischen Chemie rasch aufgenommen, zum Teil für chemische Anwendungen modifiziert und gelten partiell heute schon als Routinemethoden der chemischen Arbeitswelt.

Die Beschäftigung mit Molekülstrukturen, molekularen Wechselwirkungen oder Elementarprozessen bei chemischen Reaktionen hat für den experimentell oder theoretisch arbeitenden Physikochemiker neben dem erwähnten prinzipiellen auch einen weiteren mehr praktischen Anreiz. Sie ermöglicht es, auch Fragestellungen zu behandeln, die ursprünglich anderen chemischen Disziplinen entstammen, wie z. B. prinzipielle Strukturprobleme aus der organischen oder anorganischen

* Vortrag bei der 75-Jahr-Feier der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 26. 3. 76, Basel

** Prof. Dr. H. Fischer, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

Chemie, das Auftreten und die Lebensdauern instabiler Zwischenstufen bei organischen, anorganischen oder biochemischen Umsetzungen oder Vorgänge beim Primärakt photochemischer Prozesse. Damit entsteht ein engerer Kontakt zwischen Physikalischer Chemie und ihren Schwesterwissenschaften, der die Ergebnisse der Physikalischen Chemie rascher als früher zum allgemein wichtigen chemischen Erfahrungsschatz werden lässt.

Insgesamt sehen wir also die Tendenzen in der Physikalischen Chemie geprägt durch die rasche Entwicklung der experimentell physikalischen und der quantenchemisch theoretischen Methoden sowie der Erweiterung der Arbeitsgebiete, die aufgrund der heute verfügbaren Techniken ermöglicht wurden und die auch grundlegende Probleme anderer chemischer Disziplinen umfassen.

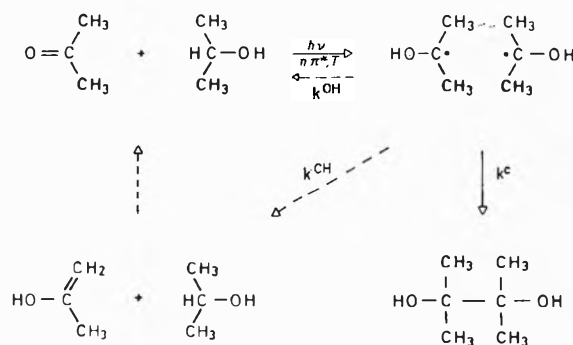
Die folgenden skizzenhaften Darstellungen einiger Forschungsobjekte aus dem Arbeitskreis des Verfassers sollen einige Teilaspekte der heutigen Physikalischen Chemie noch näher illustrieren. Sie behandeln den Nachweis und die Verfolgung zum Teil extrem instabiler Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen mittels spektroskopischer Methoden. Zum Teil werden sie auch verdeutlichen, wie neue Erkenntnisse zu an sich seit langem bestehenden Problemen stets neue Fragestellungen aufwerfen.

2. Einige Forschungsbeispiele

2.1 Enole in der Photochemie von Carbonylverbindungen

Es ist seit langem bekannt, dass viele Carbonylverbindungen auch in ihren isomeren Enolformen vorliegen können und dass Enolationen wichtige Zwischenstufen organisch-chemischer Umsetzungen sind. Bei einfachen Verbindungen wie Azeton oder Azetaldehyd liegt jedoch das chemische Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform so sehr auf Seiten der Ketoform, dass die entsprechenden Enole bisher nicht direkt beobachtet werden konnten. Dies gelingt jedoch überraschend einfach mittels Kernresonanzspektroskopie, wenn man die Enole vorzugsweise bei tieferen Temperaturen durch photochemische Reaktionen direkt im Messkopf des Spektrometers erzeugt. In polaren Lösungsmitteln können Stationärkonzentrationen von bis zu 1 M aufgebaut werden, so dass die Enole bequem beobachtet, gezielt zu chemischen Umsetzungen eingesetzt oder in ihrer Tautomerisierung verfolgt werden können.

Auf diese Möglichkeiten stießen wir bei der mechanistisch spektroskopischen Bearbeitung einer seit langem bekannten Photoreaktion, der Photoreduktion von Azeton durch 2-Propanol, deren Mechanismus, so weit bis vor kurzem erkannt, durch die ausgezogenen Pfeile in Abb. 1 beschrieben ist und auf folgender Beobachtung beruht. 1911 setzten Ciamician und Silber [3] eine 1 : 1-molare Mischung von Azeton und 2-Propanol 10 Monate lang der Sonne aus. Bei der Aufarbeitung des Re-



Ciamician 1911

Weizmann 1938

Abb. 1: Mechanismus der Photoreduktion von Azeton durch 2-Propanol bei Zimmertemperatur.

aktionsgemisches fanden sie als einziges Produkt das Pinakol, das später in Analogie zu anderen Photoreaktionen als Kombinationsprodukt intermediärer 2-Hydroxy-2-propylradikale gedeutet wurde [4]. Es gilt heute als gesichert, dass die primäre Radikalbildung vorwiegend vom $n\pi^*$ -Triplett-Zustand des Azetons ausgeht [5]; auch die Radikale sind direkt nachgewiesen [6]. Trotz seiner Einfachheit stellt der Mechanismus ein Problem. Es ist gut bekannt, dass Radikale mit β -ständigen H-Atomen auch durch Disproportionierung terminieren können und dass sie diese Reaktion um so bereitwilliger eingehen, je mehr solcher H-Atome vorhanden sind. Tritt nun im beschriebenen System auch Disproportionierung ein (gestrichelte Pfeile in Abb. 1), so sollten die Radikale neben 2-Propanol das Enol des Azetons bilden. Wegen dessen eventuell rascher Tautomerisierung zu Azeton entzieht sich diese Reaktion jedoch der unmittelbaren Beobachtung. Mit Hilfe zweier im Prinzip einfacher Experimente lässt sich beweisen, dass sie tatsächlich eintritt, sogar mit rund 80 % der dominante Terminationsweg der Radikale ist. a) Führt man die Reaktion im Messkopf eines Kernresonanzspektrometers durch, so beobachtet man direkt die Bildung des Enols [7]. b) Bei der Umsetzung von 2-Propanol mit Azeton- d_6 entstehen, wie nach Abb. 1 zu erwarten, drei isotope Pinakole, dazu 2-Propanol- d_1 , 2-Propanol- d_6 , Azeton- d_5 und nichtdeutrieres Azeton, die die Disproportionierung direkt beweisen [8]. Aus den Bildungsdaten folgt $k^{OH} : k^{CH} : k^e = 1 : 3.5 : 1$ bei 20°C.

Auch bei Norrish-Typ-II-Spaltungen von Ketonen gebildete Enole sind mittels Kernresonanzspektroskopie an reagierenden Systemen bequem beobachtbar. Zur Reaktion des Methyl-iso-pentylketons (Abb. 2) zeigt Abb. 3 ein Beispiel [9]. Das bei -70°C über Stunden in nahezu molaren Konzentrationen stabile Enol zerfällt bei kurzzeitigem Aufwärmen auf 20° quantitativ in seine Ketoform. Im Temperaturbereich $-70^\circ \leq T \leq -0^\circ\text{C}$ fanden wir ein Zerfallsgesetz erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante in säurefreiem Tetramethylsilan folgt einer Arrhenius-Beziehung mit $E_a \approx$

15 kcal/mol und $\log A \approx 10$, Werte, die auf Katalyse durch restliche Verunreinigungen hinweisen.

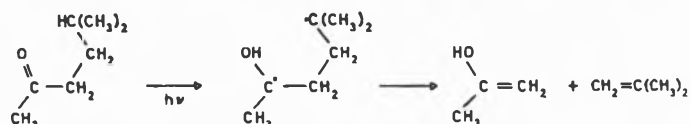


Abb. 2: Norrish-Typ II-Reaktion von Methyl-iso-pentylketon.

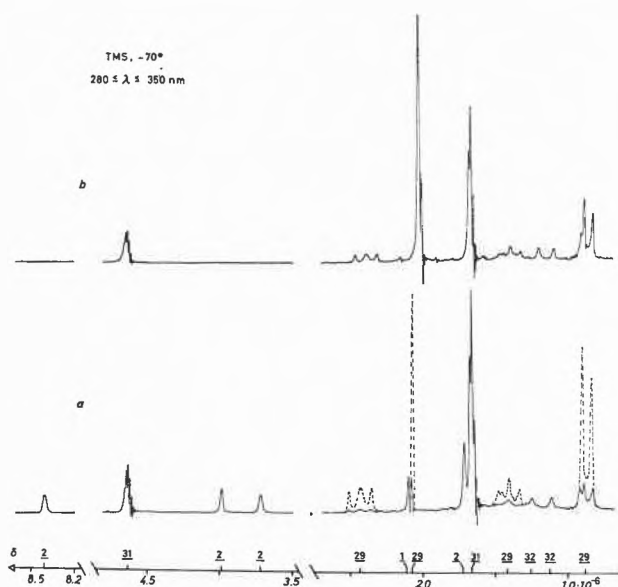


Abb. 3: Protonenresonanzspektren zur Norrish-Typ II-Reaktion von Methylisopentylketon bei -70° .

- a) nach 50 min. Bestrahlung: Eduktresonanzen 29 vor der Reaktion, 2 Resonanzen des Azetonenols, 31 Resonanzen von Isobuten, 32 nicht identifiziertes Photoprodukt.
b) nach 50 min. Bestrahlung und kurzzeitiger Erwärmung auf Zimmertemperatur: 1 Resonanz von Azeton.

Es ist zu erwarten, dass sich die bei der Photolyse von Ketonen bei tiefen Temperaturen mit hoher Ausbeute gewonnenen Enole als reaktive Agenzien gezielt zu chemischen Umsetzungen einsetzen lassen. Das Azeton-2-Propanol-System gibt hierfür ein Beispiel. Bei 70°C laufen die in Abb. 4 dargestellten Photocycloadditionen

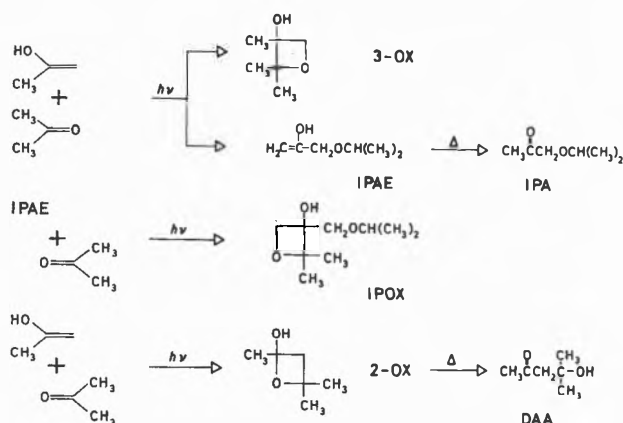


Abb. 4: Photocycloadditionen von Azeton an Enole im Azeton-2-Propanol-System.

von Azeton an sein Enol unter Bildung von 3-Hydroxyoxetanen glatt ab [7, 10]. Infolgedessen ist das Produktmuster bei tiefen Temperaturen von dem bei Zimmertemperatur beobachteten drastisch verschieden.

2.2 Terminationsgeschwindigkeiten freier Radikale in flüssigen Lösungen. Zur Frage der Diffusionskontrolle

Wie in den vorgenannten Reaktionen treten bei vielen chemischen Umsetzungen freie Radikale als instabile Zwischenstufen auf. Ihre Lebensdauern betragen in flüssigen Medien meist einige Millisekunden, und die sie bestimmenden kinetischen Reaktionskonstanten beeinflussen Umsatz und Umsatzgeschwindigkeiten radikalischer Prozesse. Wegen der geringen Radikal-Lebensdauern wurden die kinetischen Konstanten bisher meist nur indirekt und relativ zu anderen Prozessen bestimmt. In den letzten Jahren sind nun Methoden entwickelt worden, die es gestatten, die Radikale direkt zu beobachten und zu verfolgen, und die spektroskopischen Techniken verbunden mit schnellen Datenspeichern ausnutzen. Sie haben rasch zu neuen Erkenntnissen über das Reaktionsverhalten von Radikalen geführt. Unser Beitrag zu diesem Gebiet besteht in der Untersuchung der Terminationsgeschwindigkeit freier Radikale in Lösung mittels zeitaufauflösender Elektronenspinresonanz. Insbesondere wird untersucht, ob, wie häufig angenommen, Radikal-Radikal-Reaktionen diffusionskontrolliert ablaufen, das heisst, die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Annäherung der Teilchen bestimmt wird. Die Apparatur

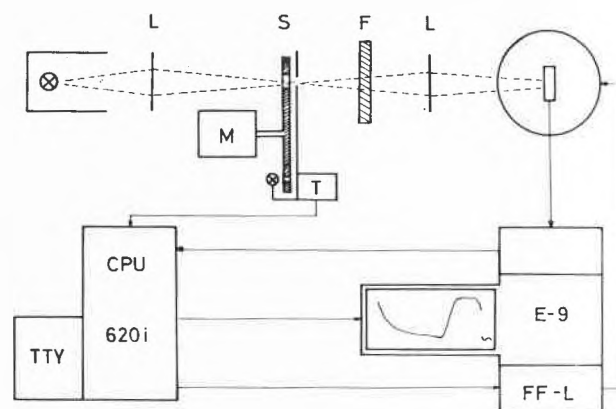


Abb. 5: Apparatur zur Bestimmung der Terminationsgeschwindigkeiten freier Radikale. E-9: ESR-Spektrometer, FF-L: Feld-Frequenz-Stabilisierung, L: Linsen, F: Filter, M: Motor, S: Sektorscheibe, CPU 620i: VARIAN Computer 8K mit Speicherkassetteneinheit, TTY: Teletype, T: Triggersystem.

(Abb. 5) besteht im wesentlichen aus einem Elektronenspinresonanzspektrometer, in dessen Messzelle Radikale photochemisch erzeugt werden und dessen Signal der Radikalkonzentration proportional ist. Mit Hilfe einer rotierenden Sektorscheibe wird die Photoreaktion periodisch an- und ausgeschaltet, so dass sich die Radikalkonzentration periodisch ändert. In der Anperiode steigt sie an, in der folgenden Ausperiode fällt sie ab.

Der sich nach etwa 10 Millisekunden wiederholende Prozess wird nun in einem On-line-Computer gespeichert, etwa 10000–20000 Signal-Zeit-Kurven werden phasenrichtig addiert, und die resultierende Mittelwertkurve wird nach Beendigung des Experiments auf einem Schreiber dargestellt. Abb. 6 zeigt als Ergebnis

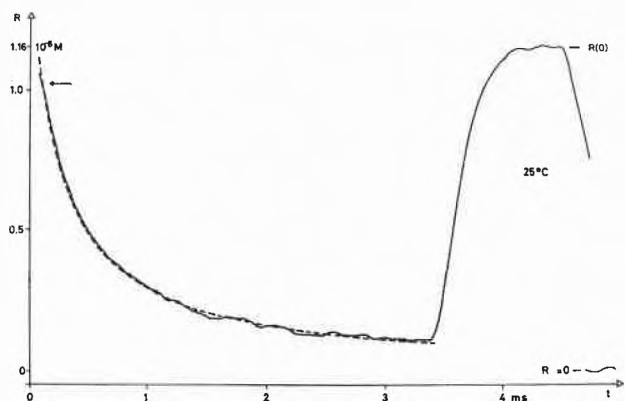


Abb. 6: Konzentrations-Zeit-Profil des tert-Butylradikals bei der Photolyse von Di-tert-butylketon in n-Hexadekan.

den Zeitverlauf der Konzentration des tert-Butylradikals in n-Hexadekan bei Zimmertemperatur. Gestrichelt ist eine vom Computer berechnete optimale Anpassung der experimentellen Kurve an das erwartete Zeitgesetz zweiter Ordnung, aus der die gesuchte kinetische Konstante folgt. Messungen der Terminationskonstanten von tert-Butyl in einer Reihe von n-Alkanen über weite Temperaturbereiche lieferten die in Abb. 7

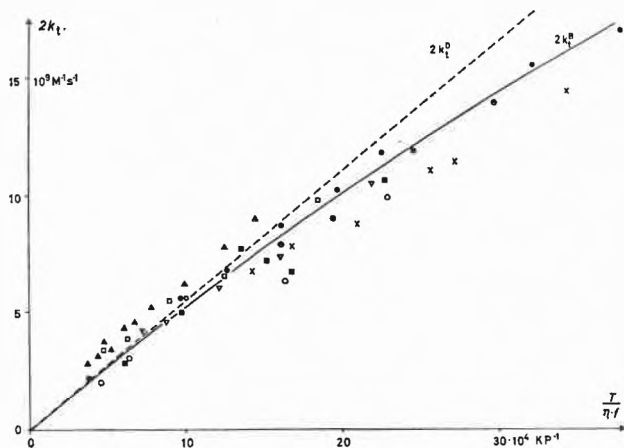


Abb. 7: Terminationskonstante von tert-Butylradikalen in n-Alkanen (C_6 – C_{16} , verschiedene Symbole).

eingetragenen Werte. Die Kurven sind nach der Theorie der Diffusionskontrolle chemischer Reaktionen berechnet und ihre Übereinstimmung mit den experimentellen Daten beweist die Gültigkeit dieser Theorie [11].

2.3 Muonium: Ein leichtes Wasserstoffisotop

Mit die modernsten physikalischen Methoden finden sich heute in der Elementarteilchenphysik, und das

folgende Projekt ist partiell durch den Wunsch motiviert, diese der Chemie nutzbar zu machen. Es entstammt der Zusammenarbeit mit Physikern des Laboratoriums für Hochenergiephysik der ETH-Z und wird am Schweizerischen Institut für Nuklearforschung (SIN) ausgeführt [12]. Gegenstand ist Muonium, ein Wasserstoffisotop, das im Gegensatz zu Deuterium und Tritium leichter als der normale Wasserstoff ist. Seine Reaktionen mit geeigneten Substraten sollten grosse Isotopieeffekte zeigen, aus denen Aufschlüsse über die Gültigkeit bekannter reaktionskinetischer Theorien erwartet werden.

Ausgangspunkt ist ein Elementarteilchen, das positive Myon (μ^+), das in vieler Hinsicht dem Kern des Wasserstoffatoms, dem Proton, gleicht. (Vgl. Abb. 8 oben.) Es

$$\begin{aligned} \mu^+ : \quad m &= 1/9 m_p & \mu &= 3 \mu_p & I &= 1/2 \\ & \rightarrow e^+ + \nu + \bar{\nu} & \tau &= 2 \mu s \\ & \rightarrow Mu & & \rightarrow \text{myonische Produkte} \end{aligned}$$

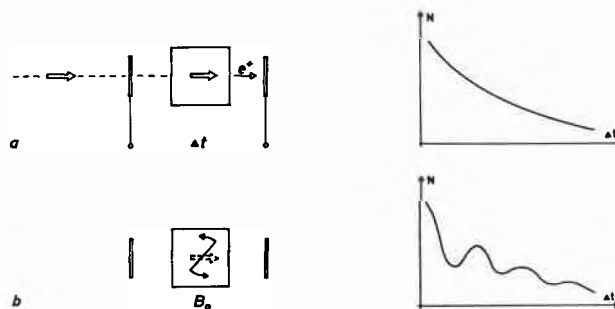


Abb. 8: Zur μ SR-Technik.

trägt eine positive Elementarladung, einen Spindrehimpuls und ein magnetisches Moment. Seine Masse ist jedoch etwa neunmal kleiner als die Protonenmasse, ausserdem zerfällt es mit einer mittleren Lebensdauer von rund zwei Mikrosekunden. Eingefangen in Materie kann es wie ein Proton ein Elektron an sich binden und das erwähnte Wasserstoffisotop, Muonium, bilden. Bis auf die kleinere Masse sind dessen Eigenschaften praktisch die des normalen Wasserstoffatoms. Chemisch sollte es unter anderem als Additions- oder Substitutionsreaktionen eingehen können.

Der Nachweis der myonischen Teilchen erfolgt mit einer μ SR genannten Technik, die auch in der Festkörperphysik Anwendungen gefunden hat, und die sich auf folgende Prinzipien gründet: Zum einen liefert das SIN einen Strahl positiver Myonen, deren Spindrehimpuls in Strahlrichtung zeigt. Diese Spinrichtung bleibt bei der Abbremsung der Myonen in Materie erhalten. Zum zweiten wird beim Myonzerfall ein Positron bevorzugt in Richtung des Myonspins emittiert. Gemessen wird nun, wie in Abb. 8a und b skizziert, mit Hilfe von vor und hinter der Probe angebrachten Scintillationszählern, zunächst, wann ein Myon in die Probe eintritt, dann, wann das zugehörige Zerfallspositron die Probe verlässt. Die Zeitdifferenz Δt wird

notiert. Zählt man viele Ereignisse und trägt die Zahlen N der zu verschiedenen Zeitdifferenzen Δt gehörenden Ereignisse über Δt auf, so ergibt sich ein Histogramm, das Aufschlüsse über Änderungen der Spinrichtung des Myons in der Probe gibt. In Abb. 8a ist rechts ein Histogramm dargestellt, das für zeitlich konstante Myonspinrichtung gilt und den exponentiellen Zerfall des Myons widerspiegelt. Abb. 8b zeigt ein Histogramm, das bei Anwesenheit zum Strahl transversaler Magnetfelder B_0 am Myonort erwartet wird. Aufgrund der Larmorpräzession des Myons in solchen Feldern entstehen im Histogramm charakteristische Oszillationen, deren Frequenzen und Amplituden Rückschlüsse auf die Felder zulassen. Die Bildung von Muonium erkennt man speziell an raschen Oszillationen im Elektronhyperfeinfeld.

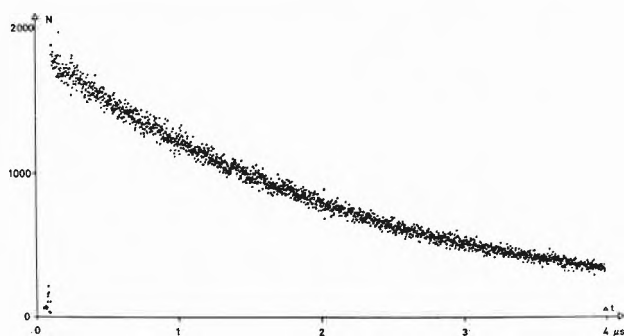


Abb. 9: Experimentelles Histogramm beim Einfang von μ^+ in Wasser bei 20°C. $B_0 = 4,1$ Gauss.

Infolge zu hoher Frequenzen und des unvermeidbaren statistischen Rauschens im Histogramm sind Muoniumoszillationen dem Auge oft nicht erkennbar, wie z. B. in Abb. 9. Unterwirft man das experimentelle Histogramm jedoch einer Fourieranalyse (Abb. 10), so erkennt man deutlich Oszillationsfrequenzen. Die Frequenz von 5.6 Mc/s ist Muonium zuzuordnen.

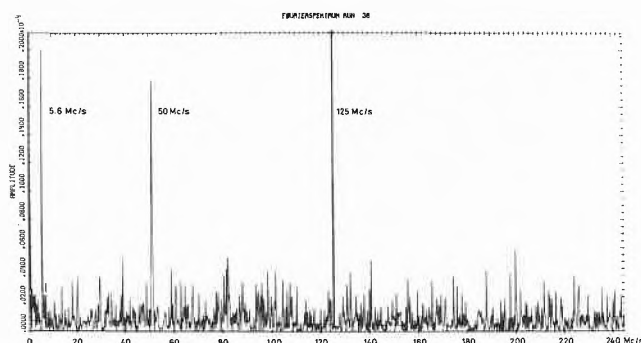


Abb. 10: Fourierspektrum des Histogramms von Abb. 9.

Die bisher durchgeführten Messungen haben unter anderem zu den folgenden Ergebnissen geführt: In flüssigem Wasser (H_2O und D_2O) bilden 62 % der abgebremsten positiven Myonen aufgrund von epithemischen Reaktionen durch Substitution ein leichtes Wasserisotop ($MuOH$ und $MuOD$), 19 % bilden Muonium, der Rest vermutlich MuO -Radikale. Mit Ole-

finen reagiert Muonium sehr rasch, vermutlich ebenso rasch wie H-Atome. Dagegen reagiert es mit Äthanol etwa 20mal langsamer als H. Damit ist ein erster Isotopieeffekt gefunden, der noch weiter analysiert werden muss [13].

3. Schlussbemerkungen

Die vorgestellten Projekte entstammen zwar nur einem eng begrenzten Teilbereich der heutigen physikalisch-chemischen Forschung, mögen aber doch einige eingangs erwähnte Entwicklungsaspekte verdeutlicht haben, wie die Wiederaufnahme an sich schon lange existierender Probleme und ihre Lösung mit neuen physikalischen Methoden, den Einsatz von digitalen Techniken in der Datenerfassung und -verarbeitung und die Suche nach neuen Methoden und Sonden, die für chemische Probleme nutzbar gemacht werden können. Diese Trends finden sich in sehr vielen modernen Arbeitsgebieten. Sie haben, insbesondere mit der Aufnahme von Problemkreisen, die bis vor kurzem noch gänzlich der Physik oder Organischen Chemie zugerechnet wurden, der Physikalischen Chemie eine breitere und vielseitigere Basis gegeben. Die Physikalische Chemie ist offener geworden.

Diese Entwicklung schafft jedoch auch neue Probleme. Mit dem Erkenntnisstand zeigt auch der Lehrstoff der Physikalischen Chemie die Tendenz, gewaltig anzuschwellen, und muss deshalb ständig neu überprüft werden. Auch erfordert das Verständnis vieler der neuen spektroskopischen oder quantenchemischen Methoden vom Chemiker heute mehr physikalische und mathematische Grundlagen, als früher verlangt werden mussten. Weiter besteht die Gefahr der Überspezialisierung, die heute bereits zu Fachrichtungsbegriffen wie Theoretischer Chemie, Physikalischer Organischer Chemie oder Biophysikalischer Chemie geführt hat, und schliesslich ist nicht zu übersehen, dass die modernen apparativen Hilfsmittel einen grossen finanziellen Aufwand erfordern, der gewährleistet sein muss, soll die Physikalische Chemie den beschrittenen Weg erfolgreich fortsetzen.

Noch 1957 konnte Moelwyn-Hughes in der Einleitung zu seinem hervorragenden Lehrbuch schreiben: «Der vollkommene Physiko-Chemiker bläst seine eigenen Apparaturen und löst seine eigenen Gleichungen» [14]. Nach den Entwicklungen der letzten Dekaden würde diese Definition wohl kaum mehr gegeben werden.

Die in Abschnitt 2 genannten Forschungsergebnisse verdanke ich den Herren Dr. B. Blank, Dr. P. G. Laroff, Dr. A. Henne, Dr. P. W. Percival, Dipl. Chem. E. Roduner und Dipl. Chem. H. Schuh sowie der Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe des Laboratoriums für Hochenergiephysik der ETH-Z (Leitung Dr. A. Schenck). Dem Schweizerischen Nationalfonds danke ich herzlich für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

Literatur

- 1 Zusammenstellung des Verfassers, Bände 59 (1955) und 79 (1975) des J. Phys. Chem.

- 2 Vergleiche z. B. die Inhalte von:
A. Eucken: Grundriss der Physikalischen Chemie, 5. Auflage, Akad. Verlagsges. Leipzig 1942.
H. Ulrich und W. Jost: Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 16. Auflage, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966;
G. M. Barrow: Physical Chemistry, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York 1973;
H. Labhart: Einführung in die Physikalische Chemie, Teile I–V, Springer Verlag, Berlin 1975.
- 3 *G. Ciamician und P. Silber*: Ber. deutsch. chem. Ges. **44** (1911) 1280.
- 4 *C. Weizmann, E. Bergmann und Y. Hirshberg*: J. Amer. Chem. Soc. **60** (1938) 1530.
- 5 *G. Porter, S. K. Dogra, R. O. Loutfy, S. E. Sugamori und R. W. Yip*: J. Chem. Soc. Faraday I, **1973**, 1462.
- 6 *H. Zeldes und R. Livingston*: J. Chem. Phys. **45** (1966) 1946;
H. Paul und H. Fischer: Helv. **56** (1973) 1575.
- 7 *G. P. Laroff und H. Fischer*: Helv. **56** (1973) 2011;
A. Henne und H. Fischer: Helv. **58** (1975) 1598.
- 8 *B. Blank, A. Henne, G. P. Laroff und H. Fischer*: Pure Appl. Chem. **41** (1975) 475.
- 9 *A. Henne und H. Fischer*: Angew. Chemie, im Druck.
- 10 *A. Henne*: Dissertation, Universität Zürich 1976.
- 11 *H. Schuh und H. Fischer*: Int. J. Chem. Kinetics, **8** (1976) 341.
- 12 SIN-Projekt RA 74.04.
- 13 *P. W. Percival, H. Fischer, M. Camani, F. N. Gyax, W. Rüegg, A. Schenck und H. Graf*: Chem. Phys. Letters **39** (1976) 333, und unpublizierte Ergebnisse.
- 14 *E. A. Moelwyn-Hughes*: Physikalische Chemie, Deutsche Übersetzung, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970.

The Cope Rearrangement – a Reaction with a Manifold Mechanism? [1] *

Rudolf Wehrli **, Daniel Belluš ***, Hans-Jürgen Hansen **** and Hans Schmid **
 Institute of Organic Chemistry, University of Zurich

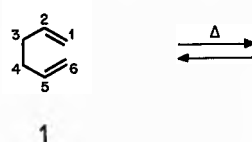
Summary

For the Cope rearrangement of hexa-1,5-dienes (cf. **1**) to isomeric forms (cf. **1'**), more mechanisms are at one's disposal than was hitherto accepted. Depending on the choice of the structure, the kind of substituents of the Cope system or on the reaction conditions, most of the thinkable mechanisms can be defined. Two-step Cope processes are characterized by dissociation and recombination or by the intervention of diradicals or zwitterions as intermediates. Concerted processes can occur via the "classical" pericyclic (aromatic) or via a diradicaloid transition state. Whereas the unsubstituted hexa-1,5-diene and its derivatives with conjugative substituents in positions 1,3,4 or 6 follow the pericyclic route, systems with radical stabilizing substituents in positions 2,5 prefer to react via the diradicaloid pathway. Thus, hexa-1,5-dienes represent, from a mechanistical standpoint, quite ductile systems.

I. The Mechanisms as Border-Line Cases

The Cope rearrangement of hexa-1,5-dienes (**1** $\rightleftharpoons$ **1'**; scheme 1) and the Claisen rearrangement of 3-oxa-hexa-1,5-dienes (allyl vinyl ethers) to γ,δ -unsaturated carbonyl compounds, in general, are regarded as typical examples of orbital-symmetry controlled sigmatropic reactions [2]. In principle, however, the following mechanistic borderline cases can be discussed for transformations of type **1** $\rightleftharpoons$ **1'**.

Scheme 1

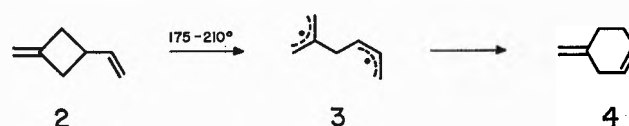


1. Two-Step Processes

These processes are characterized by the intervention of distinct, eventually short-living intermediates.

1.1. Homolytic or heterolytic cleavage of the central σ -bond of the Cope or Claisen system, followed by recombination of the radical-like or ionic fragments whereby (3,3), (1,3) or (1,1) products can result (cf. [3,4]). Unimolecular versions of the homolytic mechanism are well known from suitably bridged systems. The thermal isomerization of cyclobutane derivative **2** to the methylene-cyclohexene **4**, which occurs via the diallyl diradical **3** (scheme 2), may serve as an example (see [5] and literature cited therein).

Scheme 2



A pseudo-intramolecular mechanism, via radical geminates, is followed by the aromatic photo-Claisen rearrangement (cf. [6]).

1.2. Intramolecular [2 + 2] cycloaddition to give bicyclo[2.2.0]hexane derivatives **5** which undergo cycloreversion with inclusion of the original σ -bond of the Cope system (see scheme 3) [7].

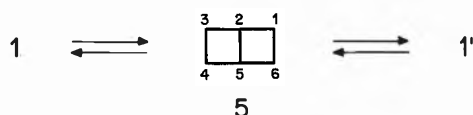
* Received June 11, 1976

** Dipl.-Chem. R. Wehrli and Prof. Dr. H. Schmid, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich. – Correspondence to Prof. Dr. H. Schmid

*** Dr. D. Belluš, Zentrale Forschungslaboratorien, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

**** Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg

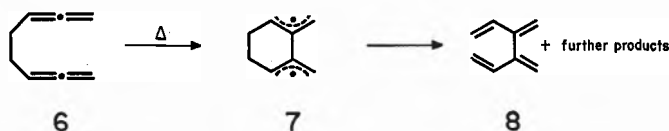
Scheme 3



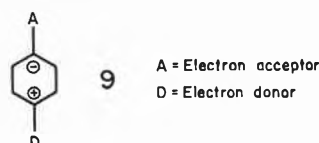
This mechanism will probably not operate in simple Cope systems. However, it may play a role in partially fluorinated (cf. [8]) and in some bicyclic Cope systems (cf. [8a]).

1.3. Formation of a detectable singlet cyclohexa-1,4-diyl diradical (cf. [9]) or zwitterion by linkage between the termini (1,6) of the Cope or Claisen system. The diradical mechanism seems to be attractive in such cases where the Cope system is rich in energy and bears substituents which exert a radical stabilizing effect (e.g. vinyl). The step to yield the diradical may then be exothermic. A typical example is given by the Cope rearrangement of octa-1,2,6,7-tetraene (6) which proceeds via 2,3-dimethylene-cyclohexa-1,4-diyl (7; scheme 4)

Scheme 4



[10]. 1,4-Zwitterions can intervene, when positions 2 and 5 of the Cope system **1** are occupied by substituents stabilizing carbenium ions and carbanions, respectively (see **9**). The ring closure is equivalent to an intramolecular Michael reaction.



Cope rearrangements which occur by interceptable zwitterions of this type have recently been discovered [11].

2. One-Step or Pseudo-One-Step Processes

These processes are concerted per definitionem but they must not occur synchronously.

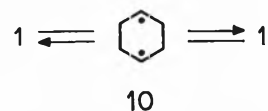
2.1. Synchronous Process

This process, formerly already suggested by Claisen [12] as well as by Cope [13] and generally accepted up till now, possesses a cyclic transition state which can be understood as formed by interaction of two allyl radicals [2]. Complete synchronism of bond breaking (3,4) and bond making (1,6) can only be expected in a degenerate system. The transition state is isoconjugate with benzene [14] and is therefore also called "aromatic".

2.2. Non-Synchronous Process

Such a process would lead by combination of the termini 1,6 of the Cope system **1** to a singlet cyclohexa-1,4-diyl (**10**; scheme 5) that—representing the transition

Scheme 5



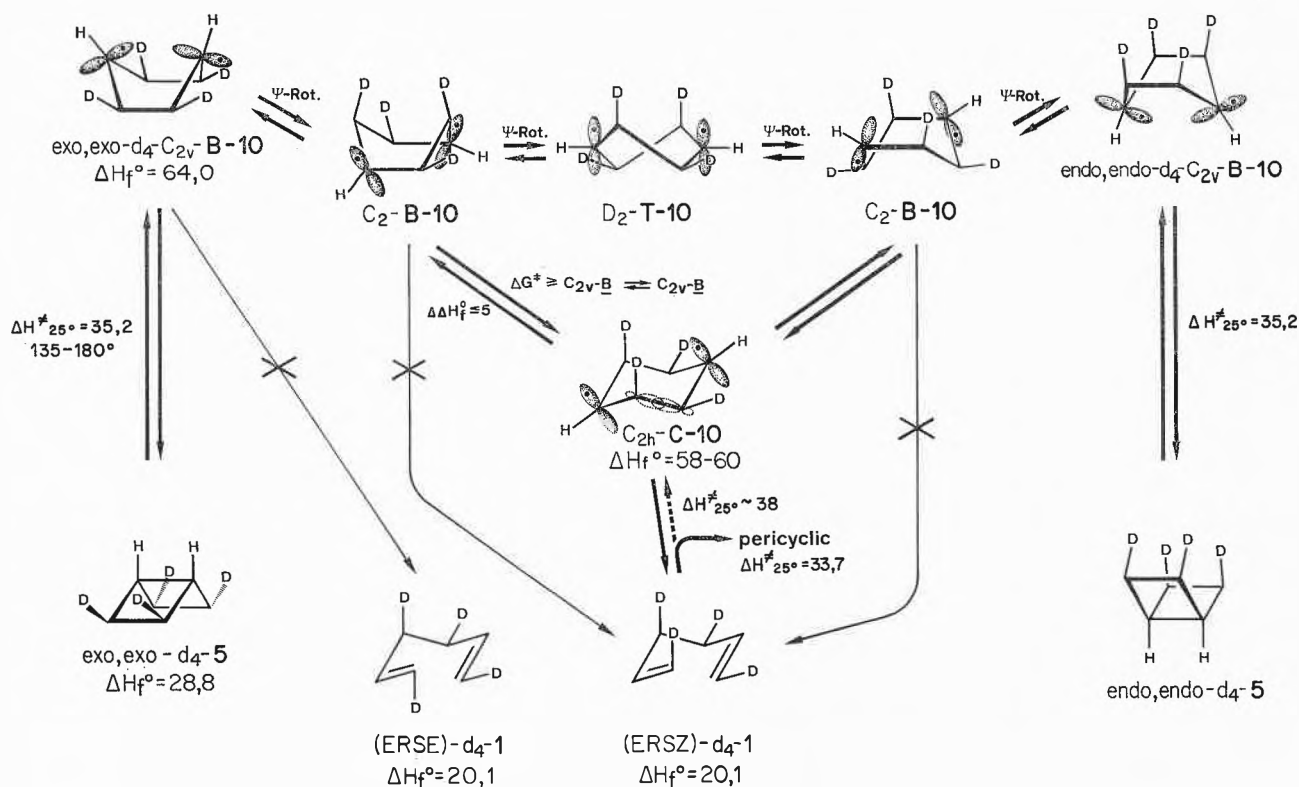
state [9,15]—will form the product **1'** by opening the former 3,4 bond. According to the stereochemical reactant-product relations, observed for Cope (and Claisen) rearrangements (cf. [16]), this diradicaloid transition state must possess a chair-like (C) conformation (cf. **C-10**; scheme 6).

Doering et al. [17] have brought into discussion such a mechanism since they observed that the measured enthalpy of activation for the pseudo-degenerated Cope rearrangement of 1,1-dideuterio-hexa-1,5-diene ($\Delta H_{25}^{\ddagger} = 33,7$ kcal/mol) is in good accord with the difference of the enthalpy of formation ($\Delta \Delta H_f^{\circ} = 35-36$ kcal/mol) of hexa-1,5-diene ($\Delta H_f^{\circ} = +20,1$ kcal/mol [18]) and of the estimated for cyclohexa-1,4-diyl ($\Delta H_f^{\circ} = 55-56$ kcal/mol). The enthalpies of formation of such diradicals can be calculated with the aid of group increments derived and collected by Benson et al. [19, 20] (cf. however [21]).

II. Diradicaloids and Thermochemical Arguments

It is now generally accepted that the thermal ring opening of cyclopropane, cyclobutane and their derivatives occurs via the corresponding propa-1,3-diyls and buta-1,4-diyls respectively, in their singlet state. It is of importance to notice that the $\Delta \Delta H_f^{\circ}$ -values for the enthalpy of activation of the ring opening reactions for these systems, estimated with the aid of group increments of Benson et al., are in all cases by a few kcal/mol lower than the $\Delta H_{25}^{\ddagger}$ -values determined experimentally. This holds also if one takes into account that in some reactions diradicals are created in eclipsed conformations [22]. If one allows for the enthalpy of activation, estimated with group increments according to Benson et al., an empirical correction (derived from the measured values) of 3–4 kcal/mol, the $\Delta H_{25}^{\ddagger}$ -value to be expected for the diradicaloid process $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1}'$ would lie in the order of 38–40 kcal/mol. Thus, the enthalpy of formation for the chair-like cyclohexa-1,4-diyl (**C-10**) amounts to 58–60 kcal/mol (the experimentally determined enthalpy of formation for the transition state of the rearrangement of **1** is, as mentioned, $(53,8 \pm 1,0)$ kcal/mol). In other words the diradical hypothesis for the rearrangement of **1** seems not much attractive.

Scheme 6*



* ΔH-values are given in kcal/mol.

It is of importance in this connection to discuss the thermal behaviour of exo,exo-2,3,5,6-tetradeuterio-bicyclo [2.2.0]-hexane (exo,exo-d₄-5). According to Goldstein and Benzon [23] this substance shows 135-180° an inversion at and, within experimental error, stereospecific ring opening to yield endo,endo-d₄-5 and (ERSZ)/(ESRZ)-d₄-1, respectively (see scheme 6). It can be assumed that the opening of the central bond occurs in accordance with the principle of least motion i.e. it leads to a boat-like cyclohexa-1,4-diyl (exo,exo-d₄-C_{2v}-B-10) [24]. The measured enthalpy of activation for this reaction is 35,2 kcal/mol. Thus, the enthalpy of formation of the diradical 10 can be calculated to be 64,0 kcal/mol since the enthalpy of formation of 5 can be quite reliably estimated by group increments to be 28,8 kcal/mol.

The enthalpy of activation of ring inversion of the cyclohexyl radical, determined experimentally, is 4,5 ± 0,5 kcal/mol [25]. It seems reasonable to take this value as a measure for the conformational energy of the boat form of cyclohexa-1,4-diyl (B-10). Thus, the enthalpy of formation of cyclohexa-1,4-diyl in the chair-like conformation can be calculated to be in the order of 59,5 kcal/mol. This value is in good agreement with the formerly estimated ΔH_f[°] of C_{2h}-C-10, based on the process 1 ⇌ 1'.

These considerations lead to the conclusion that the diradicaloid transition state of the Cope rearrangement of 1 lies only a few kcal/mol, at least so far as the en-

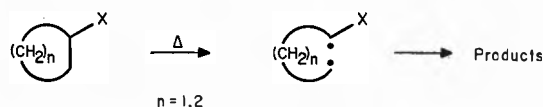
thalpy of activation is concerned, above the pericyclic one. Consequently, it should be possible to move the pericyclic, synchronous transition state in the direction of a diradicaloid one by introducing radical stabilizing substituents in position 2(5) of the hexa-1,5-diene (1). The rate of the pericyclic rearrangement should not be affected by substituents in position 2(5) since they are in conjugation with an ethylenic double bond in reactant and product as well as with a benzene analogue in the transition state (cf. [26]). However, before starting the discussion of results obtained with Cope system substituted by cyano and methoxycarbonyl groups in positions 2 and 5 a brief comment should be made on radical stabilization energies.

III. Radicals and Their Stabilization Energies

Radical stabilization energies (RSE) of substituents can be defined on the basis of bond dissociation energies according to (cf. [27]):

$RSE_{25}^{\circ}(X-C) = DH_{25}^{\circ}(C-Y) - DH_{25}^{\circ}(X-C-Y)$, wherein X-C stands for a carbon radical α-substituted by a stabilizing group X. $DH_{25}^{\circ}(X-C-Y)$ represents the enthalpy of dissociation of a C-Y bond in α-position to the group X and $DH_{25}^{\circ}(C-Y)$ is the enthalpy of dissociation of a system comparable to X-C-Y not having a stabilizing group in α-position to the C-Y bond [28]. Another possibility for the determination of RSE is to look at the lowering of the enthalpy of activation

($\Delta\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$) exerted by substituents X in ring opening reactions of small ring compounds compared with the parent systems:



In this case we have $RSE_{25^\circ}^\circ = \Delta\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$. Similarly, the enthalpies of activation of the thermal splitting of α, α' -disubstituted azo compounds [29] or that of ethanes [30] can be used to determine $RSE_{25^\circ}^\circ$. The average RSE values obtained with the reactions discussed are e.g. the following: phenyl = 12.2 ± 2.0 , cyano 6.4 ± 2.0 and alkoxy carbonyl = 5.5 ± 2.0 kcal/mol.

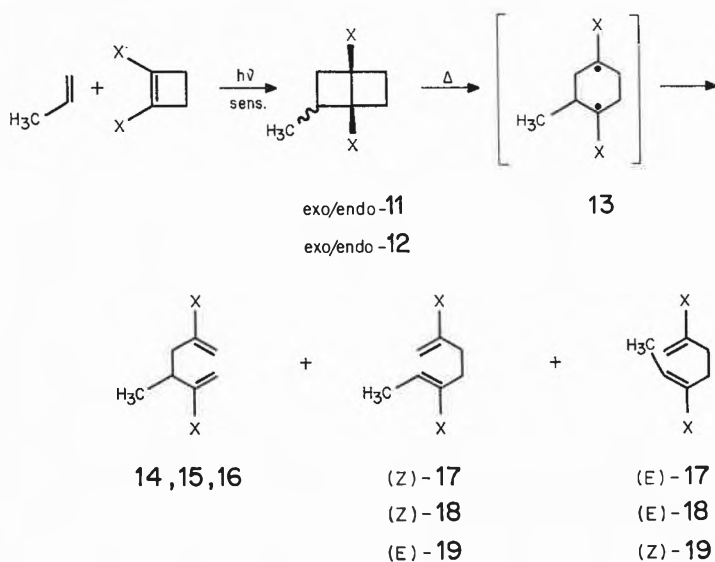
If we assume for the C-diradicaloid mechanism of the Cope rearrangement of **1** an enthalpy of activation of 38–40 kcal/mol (see section II), the introduction of phenyl substituents at C(2) and C(5) should lower this value by about 24.4 kcal/mol, i.e. $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = 13.6$ to 15.6 kcal/mol. For two cyano or two methoxycarbonyl groups one would expect $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ values of 25.2–27.2 kcal/mol and 27.0–29.0 kcal/mol, respectively.

IV. Influence of Cyano and Methoxycarbonyl Groups at Positions 2 and 5 in the Cope Rearrangement

We have investigated the kinetics (decane, ampoule technique) of the Cope rearrangement of 2,5-dicyano-3-methyl-hexa-1,5-diene (**14**), 2,5-dicyano-hepta-1,5-diene ((E)- and (Z)-**17**) and of the corresponding methoxycarbonyl compounds **15**, (E)- and (Z)-**18**. These compounds were obtained by thermolysis of exo/endo mixtures of 1,4-dicyano-2-methyl-bicyclo [2.2.0] hexane



Scheme 7

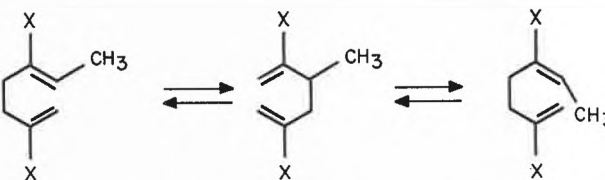


X = CN: **11, 14, 17**; X = COOCH₃: **12, 15, 18**; X = H: **16, 19**

(**11**) and of the corresponding dimethoxycarbonyl compound **12** at 50° and 100°, respectively. The resulting mixtures were separated by chromatography. The bicyclic compounds **11** and **12** can be synthesized in good yield by sensitized photo-cycloaddition (cf. [31]) of propene and 1,2-dicyano-cyclobutene [32] or dimethyl cyclobutene-1,2-dicarboxylate [32, 33] at -70° (cf. scheme 7).

The activation parameters of the Cope rearrangement of all cyano and methoxycarbonyl substituted systems were determined. The Cope rearrangement of 3-methyl-hexa-1,5-diene (**16**) and (E)- and (Z)-hepta-1,5-diene ((E)- and (Z)-**19**) which may serve as reference systems was already investigated by Frey and Solly [34] in the gas phase. Table 1 contains the activation parameters of these rearrangements which are calculated by using "apparent" rate constants obtained as the average of the four individual rate constants. It is obvious that the introduction of cyano and methoxycarbonyl substituents in positions 2 and 5 causes a dramatic acceleration of the Cope rearrangement; a factor of 10⁵, for

Table 1: Mean Activation Parameters of Cope Rearrangements in 2,5-Substituted Hexa-1,5-diene Systems

X			
	$\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ [kcal/mol]	$\log A$	$k_{150^\circ} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]
H	34,1	10,4	0,003
CN	23,3	9,7	230
COOCH ₃	23,1	10,1	730

example, is found at 150°. The average energy of activation of the parent system **16, 19** is reduced by 5.4 kcal/mol by *one* cyano group and by 5.5 kcal/mol by *one* methoxycarbonyl group. These values match nearly the radical stabilization energies of these substituents (cf. section III). It is remarkable that the cyano and methoxycarbonyl groups influence also the entropies of activation, i.e. they are more negative in the substituted systems as is obvious from the lowered mean "apparent" $\log A$ values. A qualitative explanation for this fact may be found in a relative stiffening of the cyclohexa-1,4-diyls as a consequence of the conjugation of the substituents X with the radical-like centres (cf. [35, 36]).

The Cope rearrangement of **1** is according to Dewar and Wade [37] also accelerated by phenyl groups in positions 2 and 5. The enthalpy of activation of the rearrangement of 2-phenyl-hexa-1,5-diene is, compared to the basic system **1**, lowered by 3.1–4.1 kcal/mol, whereas that of the rearrangement of 2,5-diphenyl-

hexa-1,5-diene is reduced by 5,7–6,2 kcal/mol for *one* phenyl group. This means that on the basis of a diradicaloid mechanism for **1** ($\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = 38\text{--}40$ kcal/mol), *RSE* (phenyl) amounts to 8–10 kcal/mol in the first case and 8–9 kcal/mol in the second case. Thus, whereas *RSE* (CN) and *RSE* (COOCH₃) come fully into play in the Cope rearrangement, that of a phenyl group (*RSE* = $12,2 \pm 2$ kcal/mol) is reduced to 65–82%. Models show that this may be due to steric effects: The coplanar arrangement of the phenyl groups with the sp²-like radical centres in **C-10** (cf. scheme 6) is made more difficult by steric interactions between the ortho-H atoms at the phenyl ring and the methylene groups adjacent to the radical centres in **C-10** [38]. The problem of steric hindrance to coplanarity does not emerge in the cyano system and hardly in the methoxycarbonyl system.

V. A General Concept for Cope Rearrangements

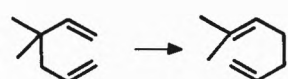
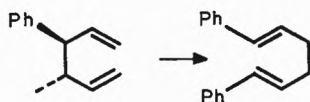
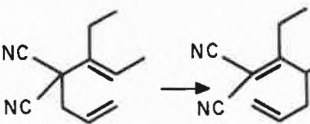
As for the simple hexa-1,5-diene system the diradicaloid model of the transition state of the Cope rearrangement is also not suitable to explain the very fast rearrangement of *cis*-1,2-divinylcyclopropane into cyclohepta-1,4-diene. $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ amounts only to 17,8 kcal/mol [39]. The degradation of ring strain (27,6 kcal/mol [19]) is developed to an extent of about 75% in the transition state of this rearrangement. The intervention of a bicyclo[4.1.0]hepta-2,5-diyl cannot explain the acceleration observed with respect to the rearrangement of hepta-1,5-diene [40]. Similar accelerations of Cope rearrangements which are only compatible with a pericyclic mechanism were also observed with other strained Cope systems (cf. [16]).

Regarding the strong rate enhancement of Cope rearrangements in systems carrying substituents with + or – mesomeric effects in position 3 (4) (cf. table 2) it is again only the pericyclic model which can explain these observations: the substituents at position 3 (4) come

into conjugation with the benzene-isoconjugate transition state in the course of the rearrangement. Steric effects seem to play only a minor role.

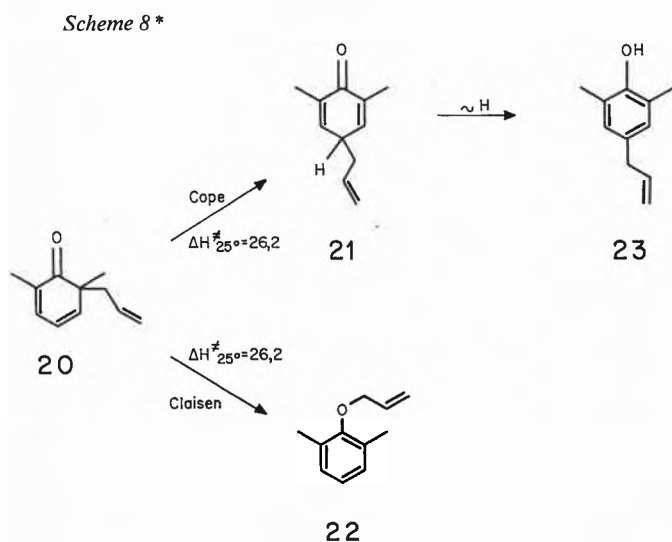
A further example, explicable only by taking the pericyclic mechanism as a basis, are the Cope and Claisen rearrangements of the cyclohexa-2,4-dienone **20** which occur already at 75° as competitive reactions [45] (scheme 8). The rate enhancement is understandable if the transition state is pericyclic and realized as an interaction complex of an allyl radical and an especially good stabilized phenoxyl radical. The pericyclic mechanism works also in the usual Claisen rearrangement: the transformation of allyl vinyl ether into 4-pentenal is characterized by $\Delta H_{25^\circ}^\ddagger = 30,0$ kcal/mol [46] whereas $\Delta\Delta H_f^\circ$ of tetrahydropyran-2,5-diyl can be estimated to be about 37 kcal/mol (increments from [19]).

Table 2: Relative Rates of Cope Rearrangements in 3(4)-Substituted Hexa-1,5-diene Systems

System	Phase ¹	k_{rel} (150°)	$\Delta H_{25^\circ}^\ddagger$ [kcal/mol]	Ref.
	G	1,0	33,7	[17]
	G	4,0	34,0	[42]
	G	6,8	35,5	[17]
	G ODCB	21 134	31,9 28,5	[37] [37]
	S	$5 \cdot 10^5$ ²	–	[43]
	S	$1 \cdot 10^5$	25,2	[44]

¹ G = gas phase; ODCB = o-dichlorobenzene; S = neat.

² Estimated value from $t_{1/2}$ (80°) [43] and the temperature dependence of k (3-phenyl-hexa-1,5-diene) [37].



* ΔH -values are given in kcal/mol.

The most likely mechanisms for the rearrangement of hexa-1,5-diene systems are summarized in fig. 1. The basic system (—) follows the pericyclic pathway (with

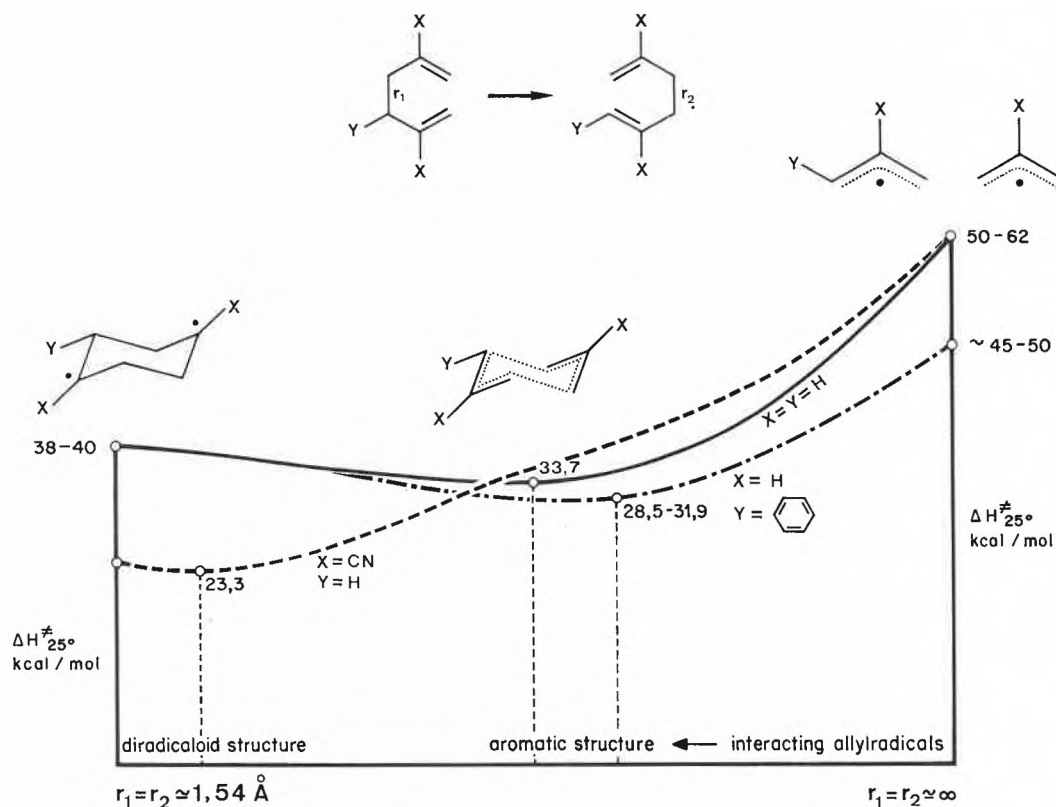


Fig. 1: Cross-Section through a Part of the Hypersurface of the Cope Rearrangement

$\Delta H_{25}^{\ddagger} = 33.7$ kcal/mol) which is shifted towards the diradicaloid side (left in fig. 1) by radical stabilizing substituents in positions 2 and 5 [47] (---). Substituents with + or - mesomeric effect in position 3(4) augment, as mentioned, the rate of the pericyclic process (- · - · -). On the other hand, these substituents facilitate the homolysis of the σ -bond to be shifted since they possess radical stabilizing abilities. Normally, the enthalpy of activation for homolysis is appreciably higher than for the pericyclic process, so that the former, in general, is not observed (right in fig. 1).

In the pericyclic as well as in the diradicaloid [49] mechanisms, as a rule, the chair-like **C**-transition states are preferred on steric grounds ($\Delta \Delta G_{25}^{\ddagger} \sim 6$ kcal/mol [16]). By change of steric interaction, however, the boat-like **B**-transition state may be favoured [16]. The **B**-state can also be reached by the elevation of temperature, provided that the rearrangement via **C** is reversible. In the case of the "high-temperature Cope rearrangement" of tetradeuterio-hexa-1,5-dienes [50] the **B**-form of the pericyclic or diradicaloid transition state must be passed. The pericyclic variant is perhaps energetically more favourable (cf. scheme 6).

In conclusion we return to scheme 6 and look at the conversion $\text{exo,exo-d}_4\text{-5} \rightarrow \text{endo,endo-d}_4\text{-5}$ which can occur via the sequence $\text{exo,exo-d}_4\text{-C}_{2v}\text{-B-10} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{-B-10} \rightleftharpoons \text{D}_2\text{-T-10} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{-B-10} \rightleftharpoons \text{endo,endo-d}_4\text{-C}_{2v}\text{-B-10}$ [51]. These pseudorotations of the diradical **10** must possess very small energy barriers [52]. They must be smaller than the energy barrier which separates them from the

$\text{C}_{2h}\text{-C-cyclohexa-1,4-diyl}$ ($\text{d}_4\text{-C}_{2h}\text{-C-10}$). It is therefore understandable that the ring inversion of $\text{exo,exo-d}_4\text{-5}$ into $\text{endo,endo-d}_4\text{-5}$ is more rapid than the ring opening reaction to give $\text{d}_4\text{-1}$. For stereoelectronic reasons the ring opening can only take place in the $\text{C}_{2h}\text{-C}$ -form, eventually also in the $\text{C}_{2v}\text{-B}$ -form [54]. Obviously, only the path via the **C**-form is followed because **B**-cyclohexa-1,4-diyls seem to recyclize more rapidly than they undergo the ring opening reaction [55].

The support of this work by the Swiss National Research Foundation is gratefully acknowledged.

References and Remarks

- 1 The following article is a draft of a full paper which will appear in *Helv. Chim. Acta*.
- 2 R. B. Woodward and R. Hoffmann: *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *ibid. Int. Ed.* 8 (1969) 781.
- 3 D. C. Wigfield and K. Taymaz: *Tetrahedron Letters* 1975, 3121.
- 4 D. C. Wigfield, S. Feiner, G. Malbacho and K. Taymaz: *Tetrahedron* 30 (1974) 2949.
- 5 W. R. Dolbier, Jr. and G. J. Mancini: *Tetrahedron Letters* 1975, 2141.
- 6 W. Adam, H. Fischer, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid and H.-R. Waespe: *Angew. Chem.* 85 (1973) 669; *ibid. Int. Ed.* 12 (1973) 662; H. Fischer, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Paul, H. Schmid and H.-R. Waespe: *Helv. Chim. Acta*, in preparation; H.-R. Waespe: Thesis, University of Zurich 1974.
- 7 The other possible [2 + 2] cycloaddition leads to the formation of bicyclo [2.1.1] hexane derivatives from which **1'** could only result by multistep processes.

- 8 A.H. Fainberg and W.T. Miller, Jr.: J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 4170;
I.L. Karle, J. Karle, T.B. Owen, R.W. Broge, A.H. Fox and J.L. Hoard: *ibid.* 86 (1964) 2523;
see also W.J. Feast, W.K.R. Musgrave and W.E. Preston: J.C.S. Perkin I 1972, 1527.
- 8a H. Klein: Thesis, University of Köln 1976.
- 9 H.-D. Martin: Nachr. Chem. Techn. 22 (1974) 412.
- 10 W.R. Roth and G. Erker: Angew. Chem. 85 (1973) 510;
ibid. Int. Ed. 12 (1973) 503;
W.R. Roth, M. Heiber and G. Erker: *ibid.* 85 (1973) 511;
ibid. Int. Ed. 12 (1973) 504;
W. Grimme and H.-J. Rother: Angew. Chem. 85 (1973) 512;
ibid. Int. Ed. 12 (1973) 505.
- 11 R. Gompper: private communication, 1975;
R. Gompper and W.-R. Ulrich: Angew. Chem. 88 (1976) 298, 300; *ibid.* Int. Ed. 15 (1976) 299, 301.
- 12 L. Claisen and E. Tietze: Ber. deutsch. chem. Ges. 58 (1925) 275.
- 13 A.C. Cope and E.M. Hardy: J. Amer. chem. Soc. 62 (1940) 441.
- 14 M.J.S. Dewar: Angew. Chem. 83 (1971) 859;
ibid. Int. Ed. 10 (1971) 761.
- 15 R.G. Bergman in J.K. Kochi's "Free Radicals", Vol. I, p. 191ff, Wiley-Interscience, New York 1973;
G. Jones II: J. chem. Educ. 51 (1974) 175.
- 16 H.-J. Hansen and H. Schmid: Tetrahedron 30 (1974) 1959.
- 17 W.v.E. Doering, V.G. Toscano and G.H. Beasley: Tetrahedron 27 (1971) 5299.
- 18 J.D. Cox and G. Pilcher: Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, p. 148, Academic Press, London and New York 1970.
- 19 S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, R.G. Haugen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw and R. Walsh: Chem. Rev. 69 (1969) 279;
H.E. O'Neal and S.W. Benson in J.K. Kochi's "Free Radicals", Vol. II, p. 275ff, Wiley-Interscience, New York 1973.
- 20 In part, such increments are based on only a few experiments. They may therefore be subject to a comparably great tolerance of precision.
- 21 L. Salem and C. Rowland: Angew. Chem. 84 (1972) 86;
ibid. Int. Ed. 11 (1972) 92;
M.J.S. Dewar and S. Kirschner: J. Amer. chem. Soc. 96 (1974) 5246.
- 22 The thermal dimerization of styrene which occurs with a second order kinetic to give via 1,4-diphenyl-buta-1,4-diyl a 1:2 mixture of cis- and trans-1,2-diphenyl-cyclobutane exhibits an energy of activation which is also by about 12 kcal/mol higher than the estimated value. See: K. Buchholz and K. Kirchner: Naturw. 56 (1969) 515;
K. Kirchner and K. Buchholz: Angew. Makromol. Chem. 13 (1970) 127.
- 23 M.J. Goldstein and M.S. Benzon, J. Amer. chem. Soc. 94 (1972) 5119;
for parallel inversion and ring opening of bicyclo [2.2.0] hexanes cf. also A. Sinnema, F. van Rantwijk, A.J. de Koning, A.M. van Wijk and H. van Bekkum: Chem. Commun. 1973, 364;
and J.C. Dalton and S.J. Tremont: Tetrahedron Letters 1973, 4025.
- 24 Symbols of symmetry are meant for the deuterium free structures.
- 25 S. Ogawa and R.W. Fessenden: J. Chem. Phys. 41 (1964) 994.
- 26 M.J.S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, sections 6.7 and 6.16, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1969.
- 27 A.S. Rodgers, M.C.R. Wu and L. Kuitu: J. Phys. Chem. 76 (1972) 918;
K.W. Egger and A.T. Cocks: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 1537.
- 28 An example may be illustrative: RSE_{25}° (phenyl) can be derived from DH_{25}° ($C_6H_5CH_2-H$) = 85,0 kcal/mol or DH_{25}° ($C_6H_5CH_2-Br$) = 54,7 kcal/mol and DH_{25}° (CH_3CH_2-H) = 98,0 kcal/mol and DH_{25}° (CH_3CH_2-Br) = 67,6 kcal/mol, respectively to give 13,0 or 12,9 kcal/mol [27].
- 29 B.K. Bandlish, A.W. Garner, M.L. Hodges and J.W. Timberlake: J. Amer. chem. Soc. 97 (1975) 5856;
P.S. Engel and D.J. Bishop: *ibid.* 97 (1975) 6754.
- 30 C.H. Rüchardt and H.-D. Beckhaus: private communication, 1975;
H.-D. Beckhaus: Thesis, University of Freiburg/Br. 1975.
- 31 D. Belluš and G. Rist: Helv. Chim. Acta 57 (1974) 194.
- 32 D. Belluš, K.v. Bredow, H. Sauter and C.D. Weis: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 3004.
- 33 W.H. Perkin, Jr.: J. chem. Soc. 65 (1894) 950;
F.B. Kipping and J.J. Wren: J. chem. Soc. 1957, 1733;
E. Vogel, O. Roos and K.H. Disch: Liebigs Ann. Chem. 653 (1962) 55;
D. Seebach: Chem. Ber. 97 (1964) 2953;
H.-D. Scharf and F. Korte: Chem. Ber. 98 (1965) 764;
R.N. McDonald and R.R. Reitz: J. org. Chemistry 37 (1972) 2418.
- 34 H.M. Frey and R.K. Solly: Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 1858.
- 35 H.M. Frey and R. Walsh: Chem. Rev. 69 (1969) 103.
- 36 K.D. King and R.D. Goddard: J. Amer. chem. Soc. 97 (1975) 4504.
- 37 M.J.S. Dewar and L.E. Wade, Jr.: J. Amer. chem. Soc., in print.
- 38 Strictly speaking one has also to analyze the steric hindrance of conjugation in the reactant. In a staggered conformation of 2,5-diphenyl-hexa-1,5-diene such hindrance seems not to exist.
- 39 M. Schneider, Angew. Chem. 87 (1975) 717;
ibid. Int. Ed. 14 (1975) 707.
- 40 The thermal transformation of trans-1,2-divinyl-cyclopropane into cyclohepta-1,4-diene via hepta-2,5-diene-1,7-diyl is characterized by $\Delta H_{25}^{\circ} = 33,7$ kcal/mol [41]. A concerted mechanism is excluded for steric reasons.
- 41 M. Arai and R.J. Crawford: Canad. J. Chem. 50 (1972) 2158.
- 42 H.M. Frey and R.K. Solly: Trans. Faraday Soc. 65 (1969) 1372.
- 43 R.P. Lutz, S. Bernal, R.J. Boggio, R.O. Harris and M.W. McNicholas: J. Amer. chem. Soc. 93 (1971) 3985.
- 44 E.G. Foster, A.C. Cope and F. Daniels: J. Amer. chem. Soc. 69 (1947) 1893.
- 45 D.Y. Curtin and R.J. Crawford: J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 3156.
- 46 F.W. Schuler and G.W. Murphy: J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 3155.
- 47 Substituents with + M effect have also a radical stabilizing influence though weaker than - M substituents [48]. It is meaningless for the experimentalist whether the change between the pericyclic and the diradicaloid mechanism is continuous or occurs via small energy maxima.
- 48 W. Rieder and H. Schmid, unpublished results.
- 49 2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-hexa-1,5-diene rearranges at 65° exclusively via the C-form. See: A.J.H. Labuschagne, C.J. Meyer, H.S.C. Spies and D.F. Schneider: J.C.S. Perkin I, 1975, 2129.
- 50 M.J. Goldstein and M.S. Benzon: J. Amer. chem. Soc. 94 (1972) 7147.
- 51 T = twist-like structures.
- 52 Cyclohexa-1,4-dione [53] may be taken as a model for comparison.
- 53 N.L. Allinger and L.A. Freiberg: J. Amer. chem. Soc. 83 (1961) 5028;
N.L. Allinger and D.H. Wertz: Rev. latinoamer. quim. 4 (1973) 127.

- 54 An approximately parallel orientation of the σ -orbitals of the bond to be broken (2,3 or 5,6) and of the p-orbitals at the radical-like centres is only present in these structures. The situation is quite similar in ionic fragmentations. See: C. A. Grob and P. W. Schiess: *Angew. Chem.* 79 (1967) 1; *ibid.* Int. Ed. 6 (1967) 1; C. A. Grob: *Angew. Chem.* 81 (1969) 543; *ibid.* Int. Ed. 8 (1969) 535.
- 55 This statement is supported by the observation that compounds with bicyclo[2.2.0]hexane subunits the diradical form of which is fixed in the B-conformation by ring annelation are thermally stable (cf. [56]). However, the strained [2.2.2]-propellanes are opened already at room temperature (cf. [57]).
- 56 G. O. Schenck and R. Steinmetz: *Chem. Ber.* 96 (1963) 520; W. G. Dauben and D. L. Whalen: *Tetrahedron Letters* 1966, 3743; P. E. Eaton and K. Nyi: *J. Amer. chem. Soc.* 93 (1971) 2786; W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll and J. Sauer: *Tetrahedron Letters* 1970, 1623.
- 57 G. Ginsburg: *Propellanes*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1975.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

On the Nature of Particulate Manganese in Simulated Lake Waters *

Werner Stumm ** and R. Giovanoli ***

Swiss Federal Institute of Technology, EAWAG, Zurich
Institute of Inorganic Chemistry, University of Berne

Abstract

The oxidation of simulated lake waters incipiently containing 10^{-6} mol/l Mn^{2+} leads to the formation of a stable phase: γ - $MnOOH$. Because γ - $MnOOH$ formed in most natural waters is of colloidal dimensions this phase will not be detected routinely. It is postulated that γ - $MnOOH$ is the final product of an oxidation sequence with Mn_3O_4 as intermediate.

1. Introduction

Little seems to be known on the nature of particulate manganese in lake or sea waters. It has its origin in weathering processes of rocks and usually enters the exogenic cycle in the form of the $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ion. If exposed to air this ion will undergo oxidation. In the pH range of natural waters $MnCO_3$ controls the solubility of Mn^{2+} .

We have prepared synthetic lake waters with manganese concentrations of the order of 10^{-5} mol/l and followed the reactions until a precipitate appeared. The latter was investigated by means of electron microscopy, electron diffraction and X-ray diffraction.

2. Experimental

«Duran 50» glass bottles of 10 l volume were cleaned with conc. HCl, rinsed with diluted HCl, and washed with H_2O bidest. For the solution H_2O bidest. was saturated with air. pH adjustment was made with $NaHCO_3$, NaOH or NH_4NO_3/NH_3 . To some of the samples traces of silica (36 mg/l Ludox LS, an amorphous SiO_2 with the specific surface area of $200\text{ m}^2/\text{g}$) were added. Mn^{2+} was then added from a dilute solution of $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

* Received August 2, 1976

** Prof. Dr. W. Stumm, Swiss Federal Institute of Water Resources and Water Pollution Control (EAWAG), CH-8600 Dübendorf

*** PD Dr. R. Giovanoli, Laboratory of Electron Microscopy, Institute of Inorganic Chemistry, University of Berne, 3 Freiestrasse, P. O. B. 140, CH-3000 Berne 9

The starting conditions of some representative experiments are listed in table 1.

Table 1: Starting conditions for the simulated lake waters

No.	$[NH_4NO_3]$ M	$[NaHCO_3]$ M	Ludox ml of dil. suspen- sion added	$[Mn(NO_3)_2]$ M	pH
1	10^{-3}			10^{-5}	8,80
2	10^{-3}		1	10^{-5}	8,82
3		$2 \cdot 10^{-3}$		10^{-5}	8,86
4		$2 \cdot 10^{-3}$	1	10^{-5}	8,65
5		$2 \cdot 10^{-3}$		10^{-5}	8,92
6		$2 \cdot 10^{-3}$	1	10^{-5}	8,99
7		$2 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-6}$	8,82
8		$2 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-6}$	8,78
11	Lake Greifensee water *			$5 \cdot 10^{-6}$	8,79
16		$2 \cdot 10^{-3}$		10^{-5}	8,06

* (near Zurich, Switzerland) membrane filtered

The bottles were stored at 20°C in the dark and samples were taken periodically for the determination of residual soluble Mn^{2+} (AAS) and of pH. Some experiments lasted for more than a year. Precipitates collected from the samples were prepared on a carbon film and investigated in a Siemens Elmiskop and a Hitachi HU-12A electron microscope. For X-ray diffraction the sample was dried and exposed for ca. 3–8 hours, using monochromatic Fe and Mo radiation, in a focusing Guinier-de Wolff camera. Of some molybdenum patterns a densitometer trace was produced for easier evaluation.

3. Results

A few representative examples of the time dependence of Mn^{2+} removal from solution are given in fig. 1.

While in some samples Mn^{2+} was removed from the solution rather fast (7, 8, 9), in other samples a delayed reaction was observed (16). Especially in the presence

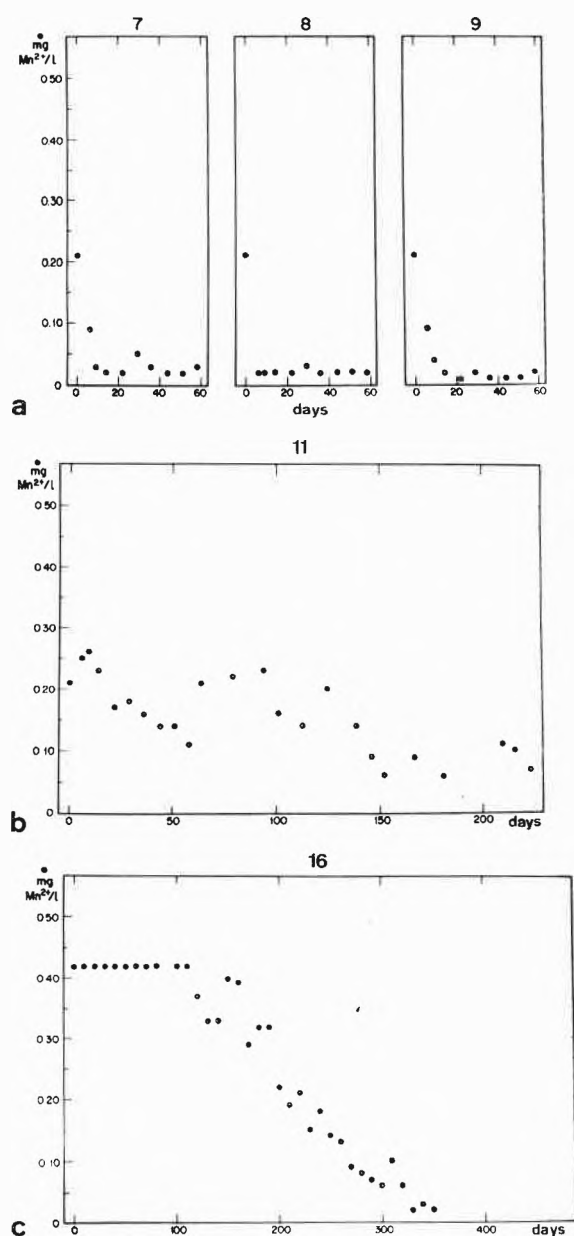


Fig. 1: Soluble $[Mn^{2+}]$ as a function of time for five representative batches: a) No. 7, No. 8, No. 9; b) No. 11; c) No. 16

of solid silica, oxidation and precipitation are delayed for more than a year. Significantly the lake water of Greifensee produced a somewhat erratic curve.

The precipitates investigated resemble each other, with exception of that collected from natural lake water. The electron micrographs (e.g. fig. 3a) show long and thin needles and some equant particles.

Surprisingly, the Fe X-ray diffraction patterns for all these samples were entirely blank. By using Mo radiation a $\frac{\text{signal}}{\text{noise}}$ ratio was reached that gave a recognizable densitometer trace. This trace can be explained unambiguously as being produced by very small, long needles of γ -MnOOH (fig. 2). All Mn phases known

to us, except γ -MnOOH, can be ruled out, and also the sample carrier film does not have its very broad additional reflection at the place of the 210 reflection of γ -MnOOH.

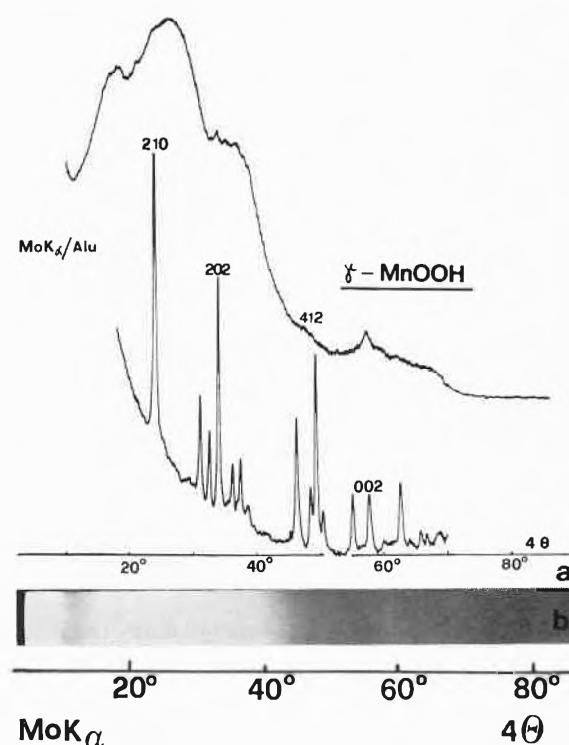


Fig. 2: X-ray diffraction, MoK_{α} radiation, of a typical precipitate (No. 4)

a) Densitometer trace of b) and of fully crystalline synthetic γ -MnOOH
b) Original pattern

Obviously, there can be only few coherently scattering spacings along the [210] direction; there must be considerably more spacings along the [002] direction. Thus, the crystals must be thin and long. This is consistent with the electron micrographs.

It was more difficult to detect the morphology of the precipitates collected from the lake water. The apparently formless agglomerations had to be dispersed violently in order to make the actual crystals visible. These are extremely thin needles, only a few Å thick and about 100 to 500 Å long (fig. 3b).

4. Discussion

The prevailing, and solely identified, phase in all these samples is γ -MnOOH. In some samples, however (e.g. fig. 3a), tiny equant crystals as remains of another phase can be detected. Because it is known that both Mn_3O_4 and β -MnOOH transform into γ -MnOOH needles [1] we infer that these particles are Mn_3O_4 cubes which are oxidation intermediates, apparently kinetically more stable than the transient β -MnOOH. Fig. 4 shows, for two crystallite sizes, the extent of

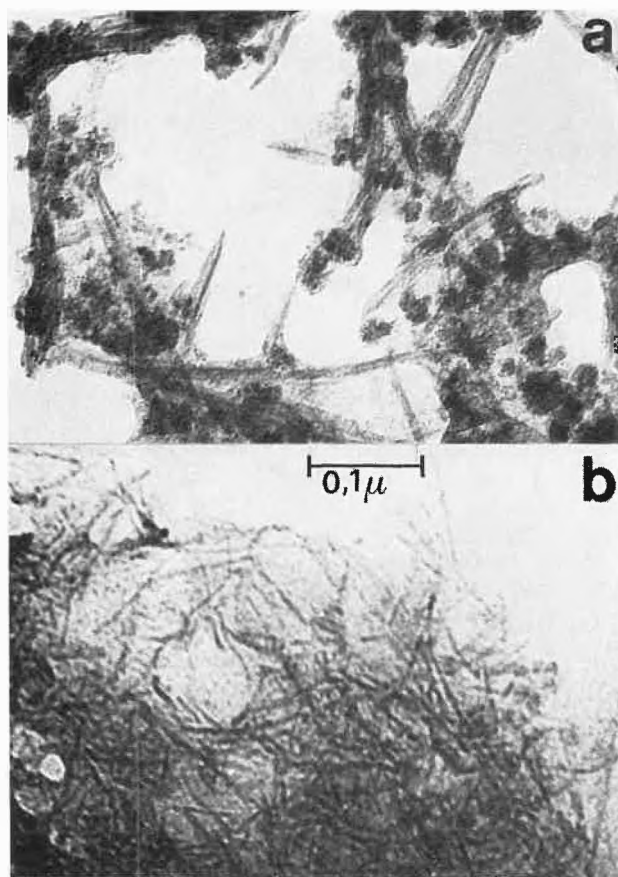


Fig. 3: Electron micrographs of two representative precipitates.
a) No. 8 (H_2O bidest.)
b) No. 11 (lake water)

conversion, within a period of nine years, of dry Mn_3O_4 into $\beta\text{-MnOOH}$ or $\gamma\text{-MnOOH}$, respectively.

From these results and from Feitknechts experiments [1] we would expect that Mn^{2+} precipitates initially as $\text{Mn}(\text{OH})_2$ which then becomes oxidized very fast subsequently to a mixture of $\beta\text{-MnOOH}$ and Mn_3O_4 , and to $\gamma\text{-MnOOH}$.

In our solutions, however, solid $\text{Mn}(\text{OH})_2$ cannot be formed. In the HCO_3^- containing solutions, on the other hand, the formation of solid MnCO_3 is possible; furthermore Mn^{2+} may form adsorption adducts at silica and other surfaces.

The final precipitate becomes more crystalline, the slower the oxygenation reaction (e.g. in presence of suspended SiO_2).

In natural water, $\gamma\text{-MnOOH}$ crystals of almost untraceable dimensions are formed, presumably because rates of nucleation and crystal growth are sufficiently fast. Our observations explain why $\gamma\text{-MnOOH}$ cannot be detected routinely in lake or ocean water or in their sediments because the crystals of colloidal dimensions cannot be detected in the presence of all the other solids prevailing.

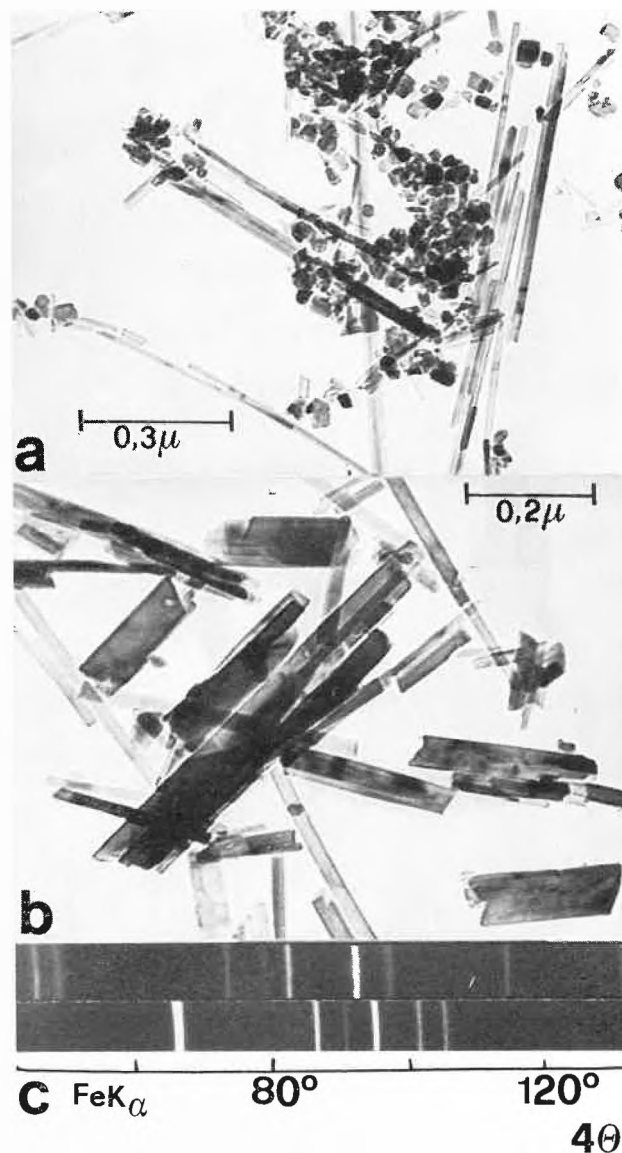


Fig. 4: Electron micrographs and X-ray diffraction patterns of the products of two Mn_3O_4 samples after 9 years standing in air of 85% rel. humidity.

- a) Initial product of relatively large crystals:
The reaction is slow and has only reached the stage $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \beta\text{-MnOOH}$
- b) Initial product of relatively small crystals:
The reaction is faster, and the entire sample is converted to $\gamma\text{-MnOOH}$
- c) X-ray diffraction patterns corresponding to a (top) and b (bottom)

Acknowledgements

We are grateful to Max Reutlinger and Dieter Diem, Chantal Coullery and Emma Ettinger for assistance, and to the Swiss National Fund for financial support.

Literature

- 1 W. Feitknecht, P. Brunner and H. R. Oswald: *Z. anorg. allg. Chemie* 316 (1962) 154.

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

28. April 1976

Prof. Dr. N. Wiberg, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8, München 2

Über das Diimin und andere Stickstoffwasserstoffe

Diimine and other Nitrogen Hydrogens

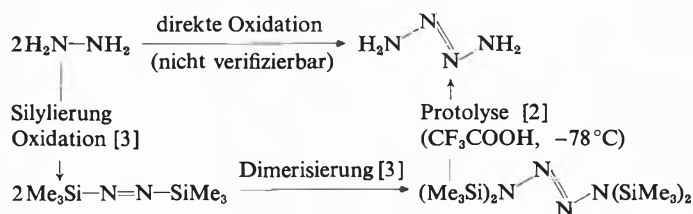
Von Stickstoff lassen sich ähnlich viele, valenzmässig sinnvolle Wasserstoffverbindungen formulieren wie von dessen Periodennachbarn, dem Kohlenstoff. Dies lehrt ein Blick auf folgende Tabelle, in der Verbindungsformeln gesättigter Azane N_nH_{n+2} , einfach ungesättigter Azene N_nH_n und zweifach ungesättigter Azdiene N_nH_{n-2} mit bis zu vier Gerüststickstoffatomen wiedergegeben sind:

	Mono-	Di-	Tri-	Tetra-
-azan	NH_3	N_2H_4	N_3H_5	N_4H_6
-azen		N_2H_2	N_3H_3	N_4H_4
-azdien			N_3H	N_4H_2

Zum Unterschied von Kohlenstoff, von dem unzählige Wasserstoffverbindungen bekannt sind, konnten von Stickstoff bisher nur drei Wasserstoffverbindungen (NH_3 , N_2H_4 , HN_3) isoliert werden. Durch «unkontrollierte energetische» bzw. «gezielte chemische» Umwandlung von Hydrazin erhielten wir aber nunmehr neue, bisher nicht isolierte Stickstoffwasserstoffe:

Bildung von N_nH_m [1]: Setzt man Hydrazin einer Mikrowellenentladung aus, so entsteht nach massenspektrometrischen Untersuchungen ein Gas, das Wasserstoff-, Stickstoff-, Ammoniak- und Hydrazin-Moleküle sowie Wasserstoff- und Hydrazyl-Radikale enthält. Leitet man das Reaktionsgas durch eine auf -40° gekühlte Glasschlange, so wandelt es sich in ein Verbindungsgemisch um, in welchem sich massenspektrometrisch neben Hydrazin und Ammoniak Stickstoffwasserstoffe u. a. der Massen 30 (N_2H_2), 43 (N_3H), 45 (N_3H_3), 58 (N_4H_2) und 86 (N_6H_2) nachweisen liessen. Mithin geht der Stickstoffwasserstoff N_2H_4 bei Energieeinwirkung ähnlich wie andere Elementwasserstoffe (z. B. Borane, Alkane, Silane, Phosphane) in ein Elementwasserstoffgemisch über.

Bildung von N_4H_4 [2]: Das zur Darstellung von Elementwasserstoffen häufig angewandte Verfahren der Protolyse von Metall-elementiden, $M_nE + nH^+ \rightarrow EH_n + nM^+$ (M z. B. Alkalimetall, E z. B. B, C, Si, P), lässt sich – modifiziert – auch zur Synthese des Stickstoffwasserstoffs N_4H_4 (Tetrazen) aus M_4N_4 (M = Me_3Si , $Me = CH_3$) nutzen:

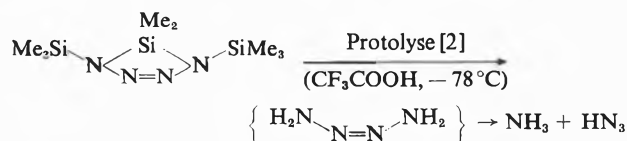


Das gebildete, unzersetzt sublimierbare, feste trans-Tetrazen zersetzt sich thermisch ab etwa 0° auf zwei Wegen:

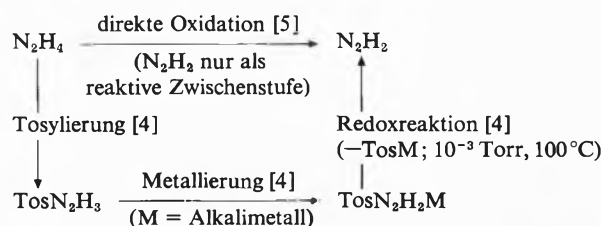


Wesentlich thermolabiler als trans-Tetrazen ist offenbar cis-Tetrazen; denn die Protolyse des im folgenden Formelschema wiedergegebenen cyclischen Silyltetrazens führt selbst bei -78°

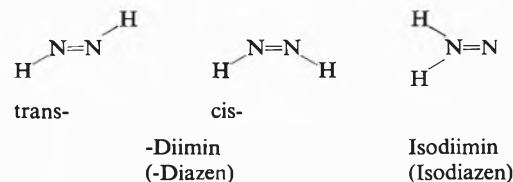
nur zu den Thermolyseprodukten eines sich intermediär wohl bildenden cis-Tetrazens:



Bildung von N_2H_2 [4]: Die zur Darstellung von Elementwasserstoffen vielfach angewandte Methode der gezielten oxidativen bzw. reduktiven Verbindungsumwandlung (z. B. $2NH_3 + OCl^- \rightarrow H_2N-NH_2 + H_2O + Cl^-$) lässt sich auch für die Synthese des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 aus N_2H_4 nutzen:



Massen-, infrarot- und ultraviolett-spektroskopischen Befunden [4] zufolge entsteht durch Thermolyse von Lithium-, Natrium- und Kalium-tosylhydrazid (wie von $N_2H_4SO_4$ [6]) trans-Diimin, durch Thermolyse von Cäsium-tosylhydrazid (wie auch mikrowellenenergetisch aus Hydrazin) eines der beiden denkbaren Isomeren von trans-Diimin (cis-Diimin oder – wahrscheinlicher – Isodiimin):



Die beiden Diimine verhalten sich chemisch auffallend unterschiedlich. So zersetzt sich trans-Diimin ab $-180^\circ C$ in über 90prozentiger Reaktionsausbeute unter Disproportionierung: $2N_2H_2 \rightarrow N_2H_4 + N_2$. Demgegenüber findet man nach vorläufigen Untersuchungen relativ viel Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak unter den Endprodukten der etwa bei $-240^\circ C$ einsetzenden Thermolyse des isomeren Diimins.

Auch die Reaktion beider Diimine mit Ammoniak erfolgt unterschiedlich: zwar entsteht in beiden Fällen das gleiche Reaktionsprodukt (möglicherweise ein Wasserstoffbrückenaddukt $N_2H_2 \cdot NH_3$), die Bildungsgeschwindigkeit des Produkts ist aber im Falle des isomeren Diimins um Zehnerpotenzen grösser als im Falle des trans-Diimins.

Autorreferat

Literatur

- 1 N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, unveröffentlicht.
- 2 N. Wiberg, H. Bayer und H. Bachhuber, Angew. Chem. 87, (1975) 202;
- 3 N. Wiberg und G. Ziegeleder, unveröffentlicht.
- 4 N. Wiberg, Angew. Chem. 83 (1971) 379.
- 5 N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, Chem. Ber. 107, (1974) 1456; Angew. Chem. 88 (1976) 386.
- 6 S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. 77 (1965) 368.
- 7 N. Wiberg und P. Wanninger, unveröffentlicht; vgl. auch l.c. [4].

Praxis, Technik

ARA-Rhein in Pratteln



Grösstes Umweltschutz-Gemeinschaftswerk der Nordwestschweiz

Am 1. Juli 1976 ist die modernste Abwasserreinigungsanlage, die ARA-Rhein im «Steinhölzli» in Pratteln, von Regierungsrat Paul Nyffeler, Baudirektor des Kantons Baselland, offiziell eröffnet worden. Zur Einweihung gekommen war auch Dr. Rodolfo Pedrolì, Direktor des Eidgenössischen Amtes für Umweltschutz in Bern. Der interessierten Bevölkerung wurde die Möglichkeit angeboten, an 2 Tagen der offenen Tür, am 2. und am 3. Juli 1976, die ARA-Rhein zu besichtigen.

In den nachstehenden Beiträgen orientieren Alfred Degen, Adjunkt des Wasserwirtschaftsamtes Baselland und Präsident der Aufsichtskommission, sowie Albert Zarn, Leiter des Werkes Muttenz und Präsident der ARA-Rhein-Betriebskommission.

Gemeinschaftswerk geplant und verwirklicht

Die Planung der ARA-Rhein geht bis in das Jahr 1954 zurück. In diesem Jahr wurden die Massnahmen zur Sicherung und Bereitstellung des notwendigen Areals in die Wege geleitet. Seinerzeit sah das Projekt der ARA-Rhein nur die Reinigung der Abwasser von Pratteln und Augst vor. Bald drängte sich jedoch der Gedanke auf, auch die Reinigung der Abwasser der Industrieregion Schweizerhalle in dieses Konzept einzubeziehen. Die Sanierung der Abwasserregion Schweizerhalle/Pratteln/Augst/Kaiseraugst wurde jahrelang auf mehr oder weniger kleinem Feuer gekocht, bis der Landrat mit Beschluss Nr. 185 vom 18. Oktober 1971 dem vom Regierungsrat vorgelegten Konzept zustimmte. Von diesem Moment an war der Weg für die Realisierung der ARA-Rhein frei. Bei der ARA-Rhein handelt es sich nicht nur um die grösste Anlage des Kantons Basel-Landschaft, sondern der Nordwestschweiz. Die

ARA-Rhein unterscheidet sich allerdings nicht nur in bezug auf die Grösse von den übrigen Anlagen, sondern auch durch die gewählte Art der Realisierung.

Der Kanton beauftragte – in Abweichung von der bisherigen Praxis, wonach die Abwasserreinigungsanlagen durch den Kanton erstellt werden – die Firmen CIBA-GEIGY AG und SANDOZ AG mit dem Bau und Betrieb der ARA-Rhein im Eigentum des Kantons auf dem Areal Steinhölzli. Die Aufgabe der beauftragten Firmen bestand und besteht insbesondere darin, den Bau der ARA unter der Oberaufsicht des Kantons gemäss den von einer zu diesem Zweck eingesetzten Kommission ausgearbeiteten Spezifikationen zu projektieren und zu leiten, den Betrieb zu führen und alle zur Erfüllung dieser Aufgabe erforderlichen Handlungen vorzunehmen. Dieses Vorgehen war erst nach einer erfolgten Änderung des Gesetzes über die Abwasserbeseitigung möglich geworden. Gemäss Artikel 12 Absatz 2 des Gesetzes über die Abwasserbeseitigung vom 22. April 1971 kann der Regierungsrat im Interesse der wirtschaftlichen Abwasserbeseitigung in einer Industrieregion an geeignete, öffentlich-rechtliche oder private Unternehmen den Bau und Betrieb eigener Abwasserreinigungsanlagen übertragen. Diese Bestimmung wurde auf die Industrieregion Schweizerhalle angewendet. Eine weitere Voraussetzung für die Übertragung der grossen Sanierungsaufgabe an die Industrie war weiter die Bereitschaft der Industrien, für die Region Schweizerhalle ein eigenes generelles Kanalisationsprojekt ausarbeiten zu lassen und ein Verzicht der beiden Gemeinden Pratteln und Muttenz, das Gebiet der Region Schweizerhalle den reglementarischen Bestimmungen der Gemeinden zu unterwerfen. Beide Gemeinden stimmten einer Regelung zu, die folgende Bestimmungen enthielt:

1. Der Kanalisationsperimeter für die Industrieregion Schweizerhalle wird genehmigt.
2. Das innerhalb dieses Perimeters liegende Gebiet ist nicht den Gemeindekanalisationsreglementen unterstellt.
3. Die Kanalisierung des innerhalb des Perimeters liegenden Gebietes erfolgt grundsätzlich zulasten der beteiligten Grundeigentümer unter Aufsicht des Kantons.

Mit Beschluss Nr. 895 vom 18. März 1975 hat der Regierungsrat des Kantons Basel-Landschaft das generelle Kanalisationsprojekt Schweizerhalle genehmigt und damit den letzten rechtlichen Nagel eingeschlagen.

Wie bereits erwähnt, übertrug der Kanton den beiden Firmen CIBA-GEIGY und SANDOZ den Bau und den Betrieb der ARA-Rhein. Der Umfang der Aufgabe, die

Rechte und Pflichten wurden in einem Vertrag geregelt. In den Vertrag wurde die Einsetzung einer Kommission aufgenommen. Diese Kommission – heute Aufsichtskommission genannt – stellt die Verbindung zwischen dem Kanton als Auftraggeber, den Firmen als Beauftragte und den übrigen Industrien als Beteiligte her. Für die Projektierungs- und Bauphase wurde eine Projektkommission und für den Betrieb eine Betriebskommission eingesetzt. Bei der Bestellung der Organe wurde darauf geachtet, dass keine Verwischung der Zuständigkeiten und der Kompetenzen möglich ist. Das oberste Organ der ARA-Rhein, die Aufsichtskommission, ist paritätisch mit 4 Vertretern des Kantons und 4 Vertretern der Industrie zusammengesetzt. In der Projektkommission überwiegen die Vertreter der Industrie, und die Betriebskommission weist eine reine Industriebesetzung auf. Nach der eidgenössischen und kantonalen Gesetzgebung liegt die Aufsicht beim Kanton. Die Zusammenarbeit zwischen Kanton und Industrien auf allen Ebenen klappt.

Organisation – Kosten – Konsequenzen

Die ARA-Rhein ist ein Gemeinschaftswerk des Kantons Baselland und der Industrien Schweizerhalle/Pratteln.

Der Betrieb der ARA-Rhein wurde durch die Aufsichtskommission an eine Betriebskommission (BK), die aus je zwei Vertretern der Firmen CIBA-GEIGY AG und SANDOZ AG besteht, delegiert. Der Betriebsleiter hat in dieser Kommission beratende Stimme.

Die Betriebskommission leitet und überwacht den Betrieb der ARA-Rhein in allen Belangen, die sich aus dem Auftrag des Kantons und der beiden obgenannten Firmen ergeben und ist auch zuständig für die Belange der Pumpstationen in Augst und Schweizerhalle.

Betriebskosten

Dem Betriebsbudget ist die Aufarbeitung von total 8,2 Mio. m³ Abwasser pro Jahr zugrunde gelegt. Vergleichsweise dazu betrug der Gesamtwasserverbrauch der Gemeinde Muttens – inklusive Industrie – im Jahre 1975 4,3 Mio. m³.

Die Betriebskosten für 1976 bzw. 1977 wurden auf je 6,6 Mio. Fr. errechnet. Die Rechnung für 1975 belief sich auf 2,5 Mio. Fr., da wir uns in der Einlaufphase befanden und noch nicht alle Lieferanten angeschlossen waren. In den 6,6 Mio. Fr. sind die Kapitalkosten nicht eingeschlossen.

Der Kommunalteil partizipiert zu ca. 16–17 % an diesen Kosten.

Der personelle Aufwand – momentan 26 Personen – ist gegenüber einer «klassischen» Reinigungsanlage mit hauptsächlich häuslichen Abwässern erheblich grösser, da im Schichtbetrieb rund um die Uhr Personal eingesetzt ist. Die Personalkosten machen denn auch ca. 20 % des budgetierten Betrages aus.

Die durchschnittlichen Aufarbeitungskosten bezogen auf die gesamte Abwassermenge von total 8,2 Mio. m³/Jahr ergeben ca. Fr. –.80 pro m³. Davon entfallen

- 4,7 Mio. m³ auf die Industrie mit einem Kostenaufwand von ca. Fr. 1.20 je m³ und
- 3,5 Mio. m³ auf die Kommunalanlage mit einem Aufwand von ca. Fr. –.30 je m³.

Die Aufarbeitungskosten für das Industrieabwasser sind somit viermal höher als diejenigen für das Kommunalabwasser.

Eine ARA dieser Grösse zur Aufarbeitung von Industrieabwässern ist bis heute in der Schweiz erstmalig realisiert worden.

Die Kosten für die Aufarbeitung sind gross und belasten die Herstellungskosten der Produkte direkt. Wie bekannt, sind die an die ARA-Rhein angeschlossenen Industrien stark exportorientiert. Es ist zu hoffen, dass auch die ausländische Konkurrenz zu gleichen Auflagen verpflichtet wird, um zu verhindern, dass die Spiesse im Konkurrenzkampf und im Kampf um die Erhaltung der Arbeitsplätze ungleich lang werden.

Konsequenzen für die Produktionsbetriebe

Wenn in einer Firma vom Anschluss an eine Kläranlage gesprochen wird, nimmt jedermann an, es könne nun Abwasser jeglicher Qualität in die Kanalisation abgelassen werden. Doch dem ist nicht so. Die Verantwortlichen für den Betrieb der ARA sind gezwungen, zum Teil recht rigorose Vorschriften über die Einleitungsbedingungen zu erlassen und das Einhalten der Vorschriften durch analytische Untersuchungen zu kontrollieren.

Als Beispiele seien hier aufgeführt:

- Vermeiden von Säure- und Laugenstössen,
- Verbot des Einleitens von Schwermetallen,
- Verbot des Einleitens von Giftstoffen wie Cyaniden etc.

Nur durch solche Vorschriften kann eine biologische Kläranlage störungsfrei betrieben und eine Stilllegung der ARA vermieden werden.

Ferner würden wir riskieren, dass gewisse schädliche Stoffe in der Asche auf eine Deponie und durch Ausschwemmen durch Regenwasser sogar in das Grundwasser gelangen könnten.

Betriebserfahrung

Die bisherige Einlaufphase hat gezeigt, dass die wichtigsten Auflagen in bezug auf den Abbau erfüllt werden. So werden zum Beispiel 90 % der biologisch abbaubaren Substanzen eliminiert.

(Mit freundlicher Bewilligung ihrer Redaktion der SANDOZ-Gazette 8 [1976] Nr. 104 vom 9. Juli 1976 entnommen.)

Immobilized Enzymes

H. H. Weetall *

Enzymes are catalytic agents and have long been used as such in some commercial processing operations. Examples are clarification of fruit juices and chill-proofing of beer. Enzymes are conventionally used only once before inactivation or removal from the product.

Now, because of a technological advance, enzymes can be used repeatedly or continuously, over long periods of time. Both enzyme costs and the labor costs of using them are reduced, because once in use, the enzymes remain in use, but when they are finally used up, they are easily extracted from the batch.

The advance, which began as a laboratory curiosity about 10 years ago, is the immobilization, or bonding, of enzymes to water-insoluble support materials. They can be bonded to many different types of supports, including acrylics, celluloses, nylons, polystyrenes and many other organic polymers. Similarly, they can be bonded to inorganic water-insoluble supports, such as glass, metal oxides and ceramics. They can be immobilized by copolymerization and cross-linking with bifunctional organic agents, as well.

The immobilized enzymes can be utilized in batch reactors, continuous stirred tank reactors and plug flow reactors, or in combinations of these that will permit the continuous utilization of the same molecules for extremely long periods of time.

There are seven major methods for immobilizing enzymes.

1. *Adsorption* of enzyme onto surfaces of materials, organic or inorganic, is the oldest method. Supports have been bentonite, glass, metal oxides, mineral salts, polymers and even colloidal silica.

2. *Entrapment*, by which enzymes are held in a matrix of a synthetic or natural polymer, is usually performed by polymerization of a monomer by photopolymerization or by a cross-linking agent trapping the enzyme molecule in the lattice structure of the gel.

3. With *microencapsulation*, enzymes have been trapped in membranes of various polymers, usually in capsules less than 10 microns in size. The membrane is semipermeable, which prevents the enzyme from being lost but permits small molecules of the substrate to reach the enzyme.

4. *Ion-exchange* is quite simple and inexpensive. Enzymes are attached to resins by electrostatic interaction.

5. By *cross-linking* with bifunctional agents such as diisothiocyanates, alkylating agents and aldehydes, enzymes can be polymerized. Because the products are generally gelatinous, they resemble enzymes entrapped in gels.

6. *Copolymerization*. Enzymes can be immobilized as part of a copolymer. An example is an ethylene-maleic anhydride copolymer-enzyme conjugate.

7. *Covalent attachment* utilizes the functional groups available on the enzymes that will react with a functional group on the polymer that has been chemically arranged beforehand.

Applications

There are only a few immobilized enzyme systems in commercial operation, but potentially there are many applications, such as food and chemical processing, chemical analysis and detection, pharmaceutical production and therapeutic medicine.

In Japan, columns operating 24 hours a day produce 20 metric tons of L-amino acids per month. The carrier is a cross-linked dextran and the immobilized enzyme is L-amino acid acylase, which catalyzes the hydrolysis of acetylated racemic mixtures of amino acids.

In the USA, penicillin is produced in a batch-type reactor with the enzyme penicillin amidohydrolase adsorbed to bentonite particles. After reaction, the particles are removed by centrifugation and then reused.

Another pharmaceutical firm has recently started commercial preparation of homopolynucleotides with immobilized polynucleotide phosphorolase covalently coupled to cellulose.

In the food and beverage industry, the three processes with the most immediate potential for immobilized enzyme systems are the hydrolysis of lactose and the production of fructose from dextrose and dextrose from cornstarch.

Major companies that are developing immobilized enzyme systems for industry include American Cyanamid, SNAM Progetti in Italy and Corning Glass Works.

Major research centers in many parts of the world are involved in the technology. A group at the Weizmann Institute in Israel, active since 1960, is credited with initiating the current interest in immobilized enzyme technology. This group has developed enzyme derivatives prepared with the ethylene-maleic acid copolymer. The Department of Chemical Engineering at the University of London, working with a five-year £200,000 grant from the Science Research Council, is performing wide-scale research in enzyme engineering.

Others include a group headed by Dr. Klaus Mosbach at the University of Lund, in Sweden, which is studying immobilized multiple-enzyme systems; a group headed by Dr. G. Broun in Rouen, France, which is investigating the mechanism of immobilized enzyme actions, and a group at SNAM Progetti, which is attempting to use fiber-entrapped enzymes for industrial uses. Other organizations also are studying ways to exploit immobilized enzyme systems for industry.

* Howard H. Weetall, Research & Development Laboratories, Corning Glass Works, Corning, New York 14830, USA

In the USA, the major university research centers include the University of Pennsylvania, where researchers are developing a phenolhydrolase for detecting and removing phenol as a potential pollutant; the Massachusetts Institute of Technology, where scientists are trying to develop an immobilized enzyme system that will synthesize Gramicidin S; and Rutgers University, where a method has been developed to immobilize enzymes on collagen and work is proceeding to exploit it in industrial, therapeutic and analytical areas.

At Iowa State University, a joint program is under way with Corning to complete a pilot plant in 1974 for the conversion of cornstarch to dextrose. The initial investigation is into amyloglucosidase covalently coupled to ZrO_2 -coated porous glass. This program is one of many sponsored by the National Science Foundation in the USA.

The first instrument to use immobilized enzymes for analysis of organic compounds was recently released commercially, by the Yellow Springs Instrument Co., Yellow Springs, Ohio, USA. It quantitates glucose in blood and urine by using a membrane containing glucose oxidase over a platinum electrode. The membrane reportedly will perform up to 10.000 tests. The system measures the H_2O_2 produced by the action of the enzyme on the glucose present in the test sample.

Blood urea nitrogen, cholesterol, uric acid and many specific amino acids are all the subject of commercial development of instrumentation for detection and quantitation with immobilized enzymes.

In summary, immobilized enzyme technology offers a new way to approach old problems. It has the potential advantages of economy, efficiency and automation in manufacturing various products or in detecting the presence of a compound of specific interest.

Europäische Tagung für biochemische und instrumentelle Analyse Biochemische Analytik 76 in München *

* Siehe *Chimia* 30 (1976) 324.

Kurzfassungen der Plenarvorträge

Die Bedeutung der Technik der Gewebefraktionierung für die Entwicklung der Zellbiologie

von Chr. de Duve *

Zu dem Zeitpunkt, als mit der Entwicklung der Elektronenmikroskopie der Weg für die detaillierte Erforschung der Feinstruktur der Zellen gegeben war, machte die Ausarbeitung der Zell-Fraktionierungstechnik die Analyse von deren funktionellem Gefüge möglich. Die Experimente gehen dabei immer in drei aufeinanderfolgenden Schritten vor sich: Homogenisieren, Fraktionieren und Analysieren.

Dabei sind zahllose Variationen möglich, abhängig von der Vorrichtung zur Feinzerkleinerung und dem für die Homogenisierung benutzten Medium, von den ausgewerteten physikalischen Parametern und den Bedingungen für die Fraktionierung und von der Art der Analysen, die mit den Fraktionen durchgeführt werden. In jedem Fall kann der Weg von der präparativen oder der analytischen Seite her beschritten werden. Dieser Unterschied ist von höchster Bedeutung für die Planung und Einteilung des Experimentes und die Interpretation der Ergebnisse.

* Prof. Dr. Christian de Duve, Rockefeller University, New York

Chemische Modifizierung von Enzym-Substraten

von H. Fasold *

Den Versuchen mit Substratanalogen liegt in der Enzymologie und klinischen Biochemie eine Reihe ganz ver-

* Prof. Dr. Hugo Fasold, Institut für Biochemie der Johann-Göthe-Universität, Frankfurt/Main

schiedener Zielsetzungen zugrunde. Als erste wurden kompetitive Inhibitoren eingesetzt. Sie können vom aktiven Zentrum des Enzyms aufgenommen, manchmal auch umgesetzt werden und vermögen auf Grund ähnlicher Struktureigenschaften das natürliche Substrat aus seiner Bindungsstelle am Enzym zu verdrängen. In der Frühzeit hoffte man meist, aus der Synthese einer Reihe solcher Analoga etwas über den Mechanismus und die Struktur des aktiven Zentrums zu erfahren. In der Zwischenzeit aber dient eine grosse Zahl von Substratanaloga auch dazu, bequeme Aktivitätsbestimmungen von Enzymen durchzuführen, auch bei der Enzymdiagnostik von Material, in dem die quantitative Bestimmung eines Enzyms mit natürlichen Substraten schwerfällt. So gelingt es, z. B. mit Hilfe von trägergebundenen Substraten, Enzymbestimmungen als Diffusionstests auszuarbeiten.

Eine Weiterentwicklung stellten in der Biochemie die proteinreaktiven Substratanaloga dar, mit denen bei vielen Enzymen aktive Zentren irreversibel markiert werden konnten. Das Analogon trägt dabei eine funktionelle Gruppe, die mit bestimmten Aminosäure-Seitenkettenfamilien auf dem Enzym eine Reaktion unter kovalenter Anheftung durchführen kann. Das Ziel muss dabei sein, eine streng stöchiometrische Blockierung des Enzyms herbeizuführen, nach der jedes Enzymmolekül nur ein Molekül des Analogons – und zwar immer an der gleichen Stelle – gebunden enthält. Einige Beispiele solcher Substanzen liessen sich aus der Stoffgruppe der Nucleoside und Nucleotide synthetisieren. Der ubiquitären Verbreitung solcher Verbindungen als

Reaktionspartner an Enzymen entsprechend, liessen sie sich zur Markierung spezifischer Bindungszentren an einer ganzen Reihe von Proteinen einsetzen. An der Effektorbindungsstelle für Adenosinmonophosphat bei Glykogen-Phosphorylase, am ATP-Bindungszentrum des Muskelproteins Actin, am GTP-Bindungszentrum des intrazellulären Gerüstproteins Tubulin.

Eine dritte Anwendung von Substratanaloga wurde erst in den letzten Jahren häufiger genutzt. In dem Masse, wie die Biochemie sucht, von isolierten Enzymen zu funktionellen Proteinsymplexen überzugehen – etwa zu den Ribosomen und biologischen Membranen – sucht man auch, mit Hilfe von kovalent reagierenden Analoga bestimmte Funktionen des Organells einzelnen Proteinen zuzuordnen. Zur Aufklärung der Topographie des Ribosoms und zur Funktionsbestimmung einiger der rund 50 Proteine haben mehrere Analoga beigetragen. Ein Derivat des Antibiotikums Puromycin z. B. vermag einige wenige Proteine zweifelsfrei der Bindungsstelle für Transfer-Ribonucleinsäure auf der A-Seite der Ribosomen zuzuordnen. Im Bereich biologischer Membranen sind es bislang vor allem spezifische Transportproteine, die man zu markieren sucht, z. B. das Anionen- und Adenosin-Transportprotein in Erythrozyten oder das ATP-Transportprotein von Kernmembranen.

Anwendung der Elektronenmikroskopie für biochemisch-analytische Fragestellung

von A. K. Kleinschmidt *

Das elektronenmikroskopische Bild ist wegen seiner förderlichen hohen Auflösung und Lokalisierbarkeit von Details an einzelnen Molekülen oder in Zellbestandteilen für die biochemische Analyse immer mehr geeignet. Einerseits findet man Antworten über Molekülkonformation, Grösse und Gestalt von makromolekularen Komplexen, andererseits können biochemische Reaktionsorte in Zellen und Organellen gefunden werden. Aus isolierten Nucleinsäuren, aus Enzymkomplexen und mikrogeordneten Zellbestandteilen, wie Chromosomen oder Membranen, wird neue Information über die tertiäre und quaternäre Struktur erhalten. Aus der Fülle des Materials werden metallorganische Moleküle, dispersiv präparierbare Makromoleküle und organismische Strukturen diskutiert. Drei wesentliche methodische Schritte, die biochemische Präparation des Objektes, die operationale Elektronenmikroskopie und die Bildanalyse werden in Beispielen angeführt.

* Prof. Dr. Albert K. Kleinschmidt, Abteilung für Mikrobiologie der Universität Ulm

Prozessrechner in der Bioanalytik

von E. Fahr *

Prozessrechenanlagen finden heute zunehmend in der Instrumentellen Analytik der Moleküle (z. B. UV-, IR- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Gas-Chromatographie) und damit auch in der Bioanalytik Anwendung.

Folgende Verwendungsmöglichkeiten werden diskutiert:

UV/IR-Spektroskopie: Multiple-Scan-Verfahren, Fourier-Technik, schnelle Spektrometer, Dokumentation von Spektren, Identifizierung von Substanzen, Mehrkomponenten-Analysen.

NMR-Spektroskopie: Multiple-Scan-Verfahren, Fourier-Technik.

Massenspektrometrie: Dokumentation von Spektren, Identifizierung von Substanzen, Präzisionsmassenbestimmung.

Weiter werden die Technologie solcher Systeme und die Möglichkeit der Verwendung von Prozessrechenanlagen zur Automatisierung bioanalytischer Verfahren abgehandelt.

* Prof. Dr. Egon Fahr, Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Fortschritte der Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der biochemischen Analytik

von O. Jardetzky *

In den letzten zehn Jahren ist die Anwendung der hochauflösenden kernmagnetischen Resonanz zur Strukturanalyse von biochemischen Verbindungen in die Routine eingegangen. Die meisten Neuentwicklungen behandeln die Erforschung von anderen Kernen als Wasserstoff, speziell von ^{13}C , ^{31}P und ^{15}N , weiter die Anwendung von anderen Messungen wie Linienintensitäten, chemische Verschiebungen und Bindungs-Konstanten, speziell der Relaxationszeiten T_1 und T_2 und des Overhauser-Effekts. Diese Untersuchungen haben zum Ziel, über Struktur und Bewegungsdynamik biologisch aktiver Moleküle Information zu gewinnen.

Darüber hinaus sind neue Fragestellungen gegeben, die vor kurzer Zeit noch nicht experimentell angegangen werden konnten. Beispiele sind: Die Bestimmung der Besetzungen verschiedener Konformationszustände, die Stabilität dieser im zeitlichen Mittel vorliegenden Strukturen, die man durch Röntgenstrukturanalyse oder Neutronenbeugung und hochauflösende kernmagnetische Resonanz bestimmt; ebenso die Bedeutung der inneren Beweglichkeit von biologischen Makromolekülen für deren Funktion und Reaktivität.

Über diese neueren Entwicklungen wird ein gestraffter Überblick gegeben; ein gut belegtes Anwendungsbeispiel der Technik zum Studium der inneren Beweglichkeit eines Proteins wird vorgestellt.

* Prof. Dr. Oleg Jardetzky, Stanford Magnetic Resonance Laboratory, Stanford University, Stanford, USA

Zur Analytik von Spurenelementen in biologischem Material

von G. Tölg *

Die Erkenntnis, dass zahlreiche Spurenelemente biologische Vorgänge stimulieren oder hemmen können, setzt heute zum genauen Studium dieser komplexen Wechselwirkungen immer nachweisstärkere und zuverlässigere Analysenverfahren für die Elemente in ihren verschiedenen Bindungsformen voraus. Diese analytischen Aufgaben werden am Beispiel der Elemente Selen, Quecksilber und Beryllium demonstriert, ebenso die derzeitigen methodischen Grenzen der Spurenanalyse. Die grössten Probleme bereiten systematische Fehler der Methoden, die nicht leicht aufzuspüren sind und um so schwerwiegender die analytischen Aussagen belasten, je kleiner die zu bestimmenden absoluten Mengen der Elemente sind. Wiederum am Beispiel der drei ausgewählten Elemente wird der recht mühsame Weg zu zuverlässigen Daten auch in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen beschrieben. Aus allem ergeben sich eindeutige Schlüsse für die künftige methodische Entwicklung auf dem Gebiet der Spurenanalyse der Elemente in organischen und auch anorganischen Matrices. Eine Konsequenz wird besonders hervorgehoben: Die Spurenanalyse der Zukunft wird so gut sein, wie die Wissenschaftler, die sich mit ihr befassen werden; erst weit danach rangieren alle instrumentellen Werkzeuge.

* Prof. Dr. Günther Tölg, Laboratorium für Reinstoffe des Institutes für Werkstoffwissenschaften am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart und Schwäbisch-Gmünd

Affinitäts-Chromatographie und Rezeptor-Studien

von M. Wilchek *

Man hat lange geglaubt, dass Polypeptid-Hormone im allgemeinen, und Insulin insbesondere, ihre charakteristischen biologischen Effekte bewirken, indem sie die Plasmamembran der angepeilten Zelle berühren, ohne notwendigerweise in dieselbe einzudringen. Diese Frage experimentell anzugehen, schien in der letzten Zeit möglich mit Hilfe von Polypeptid-Hormonen, die kovalent an Partikel (wie Sepharose) gebunden sind, die wesentlich grösser sind als die angepeilte Zelle. Wenn solche Hormonpräparate ähnliche Wirkung auslösen wie das native Hormon, wäre damit der Schluss zulässig, dass die Permeation in die Zelle nicht notwendig ist. Dass die kovalente Bindung zwischen Hormon und Sepharose während der Wechselwirkung mit der Zelle intakt bleiben muss, ist Voraussetzung für diese Annahme.

Es liegen Berichte vor, dass Insulin-Sepharose und andere Hormon-Sepharose-Komplexe in der Tat charakteristische biologische Reaktionen auslösen, was man als Bestätigung für das Konzept gesehen hat, dass Poly-

* Prof. Dr. Meir Wilchek, Department of Biophysics, The Weizmann Institut of Science, Rehovot, Israel

peptid-Hormone auf der Fläche der Plasma-Membran ihre Funktion ausüben können.

Diesen Befunden nachgehend konnten wir zeigen, dass der Überstand von Inkubations-Medien von Insulin-Sepharose in Gegenwart von Rinderserumalbumin oder Ammoniumbicarbonat-lösliches «Insulin-ähnliches Material» enthält. Dies bewies, dass die Bindung zwischen Insulin und Sepharose leicht gelöst werden kann.

Folgerichtig sollten wenigstens einige der früheren Arbeiten mit Hormon-Sepharose-Komplexen nachgeprüft werden, denn es ist denkbar, dass die beobachteten Reaktionen von Hormon, das von Sepharose abgelöst war, ausgelöst sein könnten.

Interessanter ist vielleicht noch die Beobachtung, dass das «Insulin-ähnliche Material» Insulin-ähnliche Effekte an Zellen aus Mammæ nicht-trächtiger Mäuse in den ersten 24 Stunden der Kultur auslöst, in welcher Zeit natives Insulin nicht stimulierend wirkt. Wir haben das «Insulin-ähnliche Material» als Super-Insulin bezeichnet. Seine Wirkung auf Insulin-nicht-sensitive Milchdrüsenzellen wird blockiert durch natives Insulin und Antikörper gegen Insulin.

Dieses Phänomen ist nicht auf Insulin beschränkt. Von Prolactin und Placentalactogen werden ebenfalls lösliche Formen aus den entsprechenden Sepharose-Komplexen durch Rinderserumalbumin oder Ammoniumbicarbonat freigesetzt. Diese freigesetzten Substanzen sind ebenfalls wirksamer als die nativen Hormone bei Tests an Milchdrüsenzellen. Es wird zu klären sein, ob ähnliche Beziehungen bei anderen Polypeptid-Hormonen bestehen.

Um die Struktur des Super-Insulins aufzuklären, soll die Art der Bindung zwischen Insulin und Sepharose skizziert werden. Wenn Insulin, an Bromcyan-Sepharose gebunden, mit 0,8 M NH_4OH behandelt wurde, wurden nur 30 % von (oder 0,3 Rest seines einen) Lysin zu Homoarginin umgewandelt. N- α -Acetyl-lysin, an Agarose gebunden ergab, unter denselben Bedingungen behandelt, 80 % Umwandlung zu Homoarginin. Wurde Insulin-Sepharose mit 0,1 M Ammoniumbicarbonat behandelt, so wurde nur 0,1 Homoarginin-Rest gefunden, während bei dem Versuch mit der Modellverbindung 45 % Homoarginin gefunden werden. Diese Arbeiten mit Insulin zeigen, dass Insulin nicht mit Lysin an Sepharose gebunden ist.

Weitere Absicherung dieser Annahme brachten Studien mit Insulin und Prolactin-Rezeptor. An Bromcyan-aktivierte Sepharose gebundenes Insulin und menschliches Wachstumshormon adsorbieren oder erkennen den Rezeptor nicht. Wenn aber die Hormone über eine Seitenkette mit Hydroxysuccinimidester gekuppelt werden, ist die Adsorption so stark, dass Guanidin oder 5 M MgCl_2 zugegeben werden müssen, um den Rezeptor wieder abzutrennen. Die Ursache dieses Effekts liegt darin, dass die Hormone bei direkter Koppelung durch Reste gebunden sind, die zur Erkennung durch den Rezeptor relevant sind; andererseits sind sie

bei der Bindung durch Träger mit Hydroxysuccinimidesteren via Lysin gekoppelt, denn diese Ester reagieren hauptsächlich mit Aminen.

Viele Enzyme wurden direkt an Bromcyan-aktivierte Agarose gebunden und sind so biologisch aktiv. Die Ergebnisse ähnlicher Bindung von Peptid-Hormonen sind noch nicht klar; durch ihr Verhalten gegenüber Rezeptoren können sie vielleicht in dieser Form nicht aktiv sein. Diese Beobachtungen könnten mit den verschiedenen Funktionen dieser beiden Gruppen von Proteinen und ihrer Wirkungsweise zusammenhängen. Da das aktive Zentrum eines Enzyms häufig in das Makromolekül eingebettet ist, kann die Bindung an eine polymere Verbindung durch Reste an der Oberfläche relativ geringe Effekte auf die Aktivität bewirken. Im Gegensatz dazu besteht die Haupt-Funktion von Hormonen in der Bindung an Rezeptoren auf der Oberfläche der Zellmembran. Dafür sollten Bindungszentren auf der Oberfläche des Polypeptids lokalisiert sein, wo auch die aktiven Zentren zur Verknüpfung mit dem Träger liegen.

Diese Beweisführung kann erweitert werden durch die Annahme, dass die Reste der Bindungsstellen in Polypeptidhormonen hoch aktiv und vergleichbar sind mit den extrem reaktionsfähigen Resten des katalytischen Zentrums der Enzyme.

Komplexe Lipide: Analytische Methoden verwandeln den Müllheimer der Biochemie in eine Goldmine

von W. Stoffel *

Ein wesentlicher Fortschritt in der Chemie und Biochemie der Lipide wurde durch hochentwickelte Tren-

* Prof. Dr. Wilhelm Stoffel, Institut für physiologische Chemie der Universität Köln

nungs- und mikroanalytische Methoden erzielt. Zusammen mit enzymatischen Abbaureaktionen ist es heute möglich, jedes komplexe Lipid bis in die letzten strukturellen Details aufzuklären.

Diese Möglichkeiten erlauben dem Lipidchemiker wesentliche Beiträge zur Aufklärung von Lipidstoffwechselstörungen, der Struktur von Lipoproteinkomplexen, z. B. der Serumlipoproteine und der Struktur und Funktion biologischer Membranen, zu liefern.

Bei der Aufklärung der chemischen Struktur komplexer Phospho- und Glykosphingolipide stehen im Vordergrund die Massenspektroskopie allein oder in Kombination mit der Gaschromatographie. Über die chemische Struktur hinaus ist es erforderlich, die Anordnung und die Dynamik der Lipidmoleküle in multimolekularen Makrostrukturen wie den genannten Lipoproteinen und Membranen verstehen zu lernen. Hierzu werden physikalische, z. B. Fluoreszenz- und NMR-Spektroskopie, und chemische Methoden wie die Nachbarschaftsbestimmung durch photosensibilisierbare Gruppen sowie spezifische lipolytische Enzyme erfolgreich eingesetzt.

An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, wie der Einsatz von Techniken und Methoden der Lipidchemie klinisch diagnostisch wirksam werden kann, wie es gelingt, komplizierte Lipidstrukturen zu analysieren, wie präparativ chemische und physikalische Methoden (Fluoreszenz- und NMR-Spektroskopie) Einblick in die Wechselwirkungen von Lipiden mit Proteinen geben können, und welche Perspektiven sich aus der chemischen Nachbarschaftsbestimmung von Lipiden für die Membranologie eröffnen.

Die restlichen Kurzfassungen dieser Vortragsreihe erscheinen in der nächsten Ausgabe der Chimia.

Notizen

Hohe Zuverlässigkeit der europäischen Kernenergiewerke im Jahr 1975

Ein Mass für die Qualität und Zuverlässigkeit von Kernenergiewerken ist die Angabe ihrer Arbeitsausnutzung. Darunter versteht man das in Prozenten ausgedrückte Verhältnis der tatsächlich erzeugten zur theoretisch möglichen Bruttoenergie, beides bezogen auf einen bestimmten Zeitraum, meist ein Kalenderjahr. Da ein jedes Energiewerk, ob mit Kohle, Öl oder Kernenergie betrieben, einmal im Jahr routinemässig zum Zweck einer Revision mehrere Wochen lang stillgelegt wird, sagen Werte von über 80 % für die Arbeitsausnutzung aus, dass das betrachtete Energiewerk das ganze Jahr über praktisch reibungslos lief. Dass 1975 immerhin 23 Kernenergiewerke der westlichen Welt diese 80 % übertroffen haben, darunter die drei schweizerischen, Mühleberg, Beznau I und II, und dass weitere 18 eine Arbeitsausnutzung von 70 und mehr Prozenten aufwiesen, zeigt, welch hohen Reifegrad Kernenergiewerke heute schon erreicht haben. Interessant ist auch, dass die 49 europäischen Anlagen im Jahr 1975 eine durchschnittliche Arbeitsausnutzung von 70 % erreichten, gegenüber 60 % bei den 54 nordamerikanischen. Zumindest hinsichtlich

der Zuverlässigkeit der Kernenergiewerke ist es also im Bereiche der Technik nicht mehr nötig, Vorbilder jenseits des Atlantiks zu suchen.

SVA

Datensystem für die Massenspektrometrie

Charakteristisch für das neue Datensystem für Hewlett-Packard-Massenspektrometer sind die verbesserten Softwareprogramme. Die erweiterte Bibliothek mit insgesamt 19000 gespeicherten Spektren gewährleistet dem Anwender eine zusätzliche Arbeits-erleichterung. Die Software des Systems enthält vier Standard-Bibliotheken mit Spektren aus der organischen Chemie, Biochemie, pharmazeutischen Chemie und der Umweltanalytik. Ein HP21 MX Prozessrechner bildet das Kernstück der Anlage. Auch während der Datenerfassung kann die Arbeitsweise des Massenspektrometers automatisch gesteuert und kontrolliert werden. Programme und spektroskopische Daten sind auf einer Doppelplatte gespeichert. Über ein CRT-Terminal können diese Informationen wieder abgerufen und sichtbar dargestellt werden. Der Preis konnte gesenkt werden.

Internationales Biochemie-Symposium an der ETH Zürich

Vom 18.–23. Juli diskutierten an der ETH Zürich über vierhundert Wissenschaftler über ein Spezialgebiet der biochemischen Membranforschung, insbesondere das Problem des Stofftransports durch biologische Membranen. Das internationale «Symposium on the Biochemistry of Membrane Transport» wurde zum ersten Mal von der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie für die Föderation Europäischer Biochemischer Gesellschaften organisiert. Die Tagung war koordiniert mit dem anschliessenden Internationalen Kongress für Biochemie in Hamburg (siehe nachfolgenden Bericht) mit mehreren tausend Teilnehmern. Die Forschung auf dem Gebiet der biologischen Membranen wird von zahlreichen Gruppen in der Schweiz besonders intensiv betrieben (Biozentrum Basel, Universitäten Bern, Genf, Lausanne, Zürich und ETH Zürich).

Wie biologische Membranen funktionieren, ist heute immer noch weitgehend ein Rätsel. Man beginnt erst, die molekularen Mechanismen des Stofftransportes durch Membranen sowie die Energieumsetzungen in Membranen zu verstehen. Fast unbekannt ist, wie grundlegende Prozesse im Leben der Zelle stattfinden, etwa wie die Energie durch Oxidation gewisser Stoffe in chemisch brauchbare Energie umgesetzt wird. Ebenso unklar ist, wie die Energie des Lichtes via Photosynthese in chemische Energie umgewandelt wird. Die Tragweite der Membranforschung ist hingegen enorm, und zwar in der Biochemie, in der Pharmakologie (die meisten Pharmaka wirken auf Membranen, indem sie ihre Permeabilität oder andere Eigenschaften ändern), in der Physiologie (die Übertragung der Nervenregung ist nur ein Beispiel wichtiger Membranfunktionen, deren molekulare Mechanismen noch abzuklären sind). Das gleiche gilt für die menschliche Pathologie: z. B. ist bei zahlreichen Krankheiten die Funktion von Membranen gestört (Krebs, Atherosklerose, Ernährungskrankheiten, Immunkrankheiten usw.). PKL

Kongress der Biochemiker in Hamburg

Über 4000 Wissenschaftler aus 69 Ländern trafen sich in Hamburg zum Zehnten Internationalen Kongress für Biochemie. Die Biochemie ist eine junge Wissenschaft, die in Deutschland erst seit etwa 30 Jahren als eigene Disziplin besteht. Ihre Bedeutung ist jedoch kaum zu überschätzen. Als Wissenschaft vom Ursprung, von den Zusammenhängen und Gesetzmässigkeiten des Lebens hat die Biochemie Zugang zu so wichtigen Phänomenen wie der Vererbung oder der biologischen Energieübertragung, zum Beispiel der Photosynthese geschaffen. Die Biochemie kann praktische Nutzungsmöglichkeiten erschliessen, die sich noch gar nicht übersehen lassen. Die Biochemiker tragen aber auch besondere Verantwortung, weil sie unter anderem den Schlüssel zur Veränderung des biologischen Erbgutes besitzen. Dieses Problem rückte auch in den Mittelpunkt der Diskussion in einer Pressekonferenz mit namhaften Exponenten der deutschen und internationalen Biochemie. Übereinstimmend bekannten sich die Wissenschaftler zu den internationalen Vereinbarungen, die einer freiwilligen Selbstkontrolle der biochemischen Wissenschaft gleichkommen. Danach wird zwischen drei Kategorien von Experimenten zur Veränderung der Erbanlagen von Mikroorganismen unterschieden: Solchen, die so weitreichende Konsequenzen haben, dass man ganz auf sie verzichtet; solche, die nur mit Bakterienstämmen durchgeführt werden, die ausserhalb des Labors, und speziell im menschlichen Organismus, nicht lebensfähig sind, und schliesslich Experimenten, die unter besonderen Sicherheitsvorkehrungen durchgeführt werden, so dass «Unfälle» praktisch ausgeschlossen sind.

Der deutsche Nobelpreisträger Professor Manfred Eigen betonte vor der Presse, er sehe keinen Anlass, die Gefahren der Forschung auf dem Gebiet der Gen-Manipulation zu dramatisieren. Eine ungewollte Gefährdung droht seines Erachtens kaum. Zwar sei ein beabsichtigter Missbrauch, ähnlich wie bei der Kern-

energie, nicht auszuschliessen. Das dürfe aber kein Grund sein, die Forschung auf diesem Gebiet schlechthin einzuschränken. Nur wer die Materie beherrsche, könne auch den Auswirkungen ihrer missbräuchlichen Anwendung mit ausreichendem wissenschaftlichem Sachverstand begegnen.

Zu den zahlreichen Arbeitsgebieten der Biochemie gehört die Krebsforschung. In Hamburg wurde betont, die Biochemie sei auf dem Weg, die Frühdiagnose von Krebserkrankungen zu einem wesentlich früheren Zeitpunkt als heute zu ermöglichen. Das würde die Heilungschancen für Krebskranke erheblich verbessern. Wann die Früherkennung von Krebs mit Hilfe der enzymatischen Diagnostik praxisreif sei, könne allerdings gegenwärtig noch nicht gesagt werden.

Ein Arbeitsgebiet, auf dem gerade die deutsche Biochemie sehr positive Forschungsergebnisse aufzuweisen hat, ist die klinische biochemische Analytik. Bei der Diagnose zahlreicher Krankheitsbilder und besonders auch bei der zuverlässigen Klärung der Ursache von Vergiftungen leistet sie heute schon unschätzbare Dienste. GDCh

Technik für den Menschen

2. Tagung

Industrielle Produktion und Erhaltung der Lebensgrundlagen

9. und 10. April 1976, Basel

Die beiden SIA-Fachgruppen «Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik» und «Ingenieure der Industrie» organisierten diese Tagung, welche die Diskussion zwischen Ingenieuren auf dem heute viel besprochenen Gebiet der Schonung der Lebensgrundlagen ermöglichte. Eine 1974 in Zürich von den gleichen Fachgruppen veranstaltete Tagung stand unter dem Thema «Beitrag und Verantwortung des Ingenieurs zur Erhaltung der Lebensgrundlagen auf der Erde». Sie vermittelte einem grossen Kreis von technisch Schaffenden einen Überblick über die Energie- und Rohstoffprobleme unserer Zeit. Auch die neue Tagung richtet sich in erster Linie an Ingenieure.

Jedes Produktionsverfahren im Sinne eines stoffumwandelnden Prozesses bedingt einen Abbau von Rohstoff- und Energiequellen sowie eine Belastung der Umweltgüter Luft, Wasser und Boden. Auf natürlichem Wege ist eine genügende Wiederherstellung des dadurch gestörten Gleichgewichtes wegen der Ballung der Industrie und in Anbetracht des enormen Durchsatzes stark erschwert.

Es gilt, in Zukunft unzumutbare Ausschöpfungen und Belastungen zu vermeiden. Hierbei kommen nur grundlegende Veränderungen einzelner oder mehrerer Glieder des Produktionsprozesses in Frage. Im Mittelpunkt des Interesses steht somit das Verfahren als Bindeglied zwischen Rohstoff und Endprodukt und gleichzeitig als Mitbenützer der Umgebungsgüter Luft, Wasser und Boden. Der Begriff «Verfahren» ist hier im weitesten Sinne zu verstehen und soll sowohl den Abbau und die Aufarbeitung des Rohstoffes, die eigentliche Verarbeitung zum Produkt als auch die energieverbrauchende und abfallerzeugende Verwendung und nicht zuletzt die viel zu stark vernachlässigte Vernichtung des verbrauchten Gutes umfassen.

Das Ziel der Tagung war es, die verfahrenstechnischen Lösungsmöglichkeiten im Zusammenhang mit Herstellung und Verwendung von ausschliesslich industriellen Produkten darzulegen. Zur Diskussion stehen ingenieurmässige Betrachtungen von prozess- und verfahrenstechnischen Möglichkeiten, welche es gestatten:

- Luft, Wasser und Boden ökologisch zu nutzen, ohne dass untragbare Sekundärprobleme entstehen;
- unersetzbare Rohstoffe zu schonen und für lebensnotwendige Produktionen späterer Zeiten sicherzustellen;
- die Anhäufung von verbrauchten industriellen Produkten (Wegwerfgesellschaft) zu verhindern.

SIA

Verordnung über Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel

Die Wasserhärte ist bekanntzugeben

Das Eidg. Departement des Innern hat einen bundesrätlichen Verordnungsentwurf über Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel in die Vernehmlassung gegeben, zu dem sich die interessierten Kreise in den vergangenen Wochen äussern konnten. Die schweizerischen Waschmittelhersteller und -importeure erklärten sich vor vier Jahren bereit, eine freiwillige Vereinbarung abzuschliessen, nach welcher der Einsatz von Phosphaten beim Waschen auf das für Schweizer Verhältnisse erforderliche Minimum herabgesetzt werden sollte. Leider scheiterte dieses Vorhaben daran, dass die in den Jahren 1972–74 ausgearbeitete Vereinbarung von einem Vertragspartner nicht unterzeichnet wurde. Daraufhin hat sich die Eidg. Gewässerschutzkommission im Oktober 1974 für eine Regelung des Problems auf dem Verordnungsweg ausgesprochen.

Am 12. Dezember 1975 konnte der Eidg. Gewässerschutzkommission ein erster Verordnungsentwurf zur Stellungnahme vorgelegt werden, der im Laufe des Jahres durch das Eidg. Amt für Umweltschutz nach Abklärung verschiedener technischer Fragen mit der Waschmittelindustrie und in Zusammenarbeit mit der EMPA St. Gallen erstellt worden war. Dabei diente als Grundlage das für die freiwillige Vereinbarung erarbeitete Konzept der Anwendungsmaximierung, wonach die Waschmittelhersteller auf den Packungen für verschiedene Wasserhärten abgestufte Dosierungsvorschriften aufzudrucken haben, die – sofern sie vom Konsumenten beachtet werden – gewährleisten, dass nur die für den Wascherfolg unbedingt notwendigen Phosphatmengen in die Waschlauge gelangen. Diese Forderung stellte die Schweizerische Stiftung für Konsumentenschutz (SKS) schon in ihrem Test über Vollwaschmittel vom 4. Dezember 1974. Die SKS nimmt von der vorgesehenen Vorschrift mit Genugtuung Kenntnis. Einzelne Fabrikanten haben bereits nach der Testpublikation freiwillig die abgestuften Dosierungsangaben aufgedruckt. Die Aktionsgemeinschaft der Arbeitnehmer und Konsumenten (AGAK) und die Stiftung für Konsumentenschutz (SKS) unterstützen in einer gemeinsamen Eingabe lebhaft den Verordnungsentwurf, halten aber u. a. ausdrücklich fest, dass die Bestimmungen nur voll zur Geltung kommen können, wenn der Konsument in den Wohnhäusern über den jeweiligen Härtegrad des Wassers orientiert ist. Wird im Haushalt überdosiert, nützt die beste Verordnung wenig. Die Stiftung für Konsumentenschutz (SKS) hat im Vollwaschmittelttest ausdrücklich auf diesen Punkt hingewiesen. Die Wasserwerke sind zu veranlassen, systematisch in den lokalen Presseorganen die Härtegrade ihres Wassers mitzuteilen. *Die spezifischen örtlichen Wasserbedingungen sollten auch dargelegt werden, wenn in verschiedenen Einzugsgebieten Wasser unterschiedlicher Härtegrade eingespeist wird.*

Stiftung für Konsumentenschutz (SKS)

Warum der Brüter Superphénix?

Die jüngste Besetzung eines Geländes im französischen Creys-Malville zwischen Genf und Lyon, wo das Kernkraftwerk «Superphénix» gebaut wird, hat weite Kreise auf einen neuen Kraftwerktyp aufmerksam gemacht. Superphénix wird nämlich mit einem Brutreaktor ausgestattet sein, der sich von den heute üblichen Leichtwasserreaktoren stark unterscheidet. Die Leichtwasserreaktoren vermögen das Uran nur zu einem geringen Teil auszunutzen, während es die Brutreaktoren viel besser verwerten und aus dem Uran noch neuen Kernbrennstoff, das Plutonium, erzeugen. Einmal in Gang gesetzt, liefern sie den Brennstoff nicht nur für sich selbst, sondern auch für andere Reaktoren, daher die Bezeichnung Brutreaktor oder kurz, Brüter.

Brüterkraftwerke werden schon seit Jahren in mehreren Ländern mit Erfolg betrieben und haben sich als sicher erwiesen. So z. B. liefert das Versuchskraftwerk Phénix (250 MW) in der Nähe von Avignon seit 1974 Strom in das französische Verbundnetz. Nach

diesem bewährten Vorbild soll das Superphénix rund fünfmal so gross werden (1200 MW) und zeigen, dass Brüterkraftwerke nicht nur technisch zuverlässig, sondern auch wirtschaftlich konkurrenzfähig sind. Energiefachleute erwarten, dass Brüterkraftwerke von der Mitte der neunziger Jahre an die heutigen Kernkraftwerke nach und nach ergänzen werden, weil sie das Uran 60mal so gut ausnutzen als diese. Bei einer künftigen, auf Brüter gestützten Energieversorgung würden daher die Uranvorräte der Welt um ein Vielfaches länger reichen, nämlich mehrere Jahrhunderte, als mit den heutigen Leichtwasserreaktoren. SVA.

Uran und Kernenergie

Eine von der Schweizerischen Bankgesellschaft unter dem Titel «Uran und Kernenergie» herausgegebene neue Broschüre orientiert über die aktuellen Probleme des Uranbergbaus und der Gewinnung von Kernenergie. Die von Dr. F. Bianconi und Universitätsdozent Dr. R. Saager verfasste, mit Bildern, Grafiken und Tabellen ausgestattete Schrift wendet sich an einen breiten Leserkreis. Sie dürfte mithelfen, die Diskussion über die Atomenergie zu versachlichen.

Die Kernenergiewerke decken heute – international betrachtet – erst rund 1 % des gesamten Energiebedarfs der Welt. Der Anteil wird sich jedoch im Laufe der nächsten Zeit rasch ausweiten und im Jahre 2000 etwa 25 % ausmachen. Demgegenüber dürfte der Anteil der Hydroenergiewerke und der konventionellen thermischen Energiewerke, der heute bei etwa 24 % liegt, praktisch unverändert bleiben und der Anteil der übrigen Energieformen von 75 % auf 50 % zurückgehen. Das Erdöl wird um die Jahrhundertwende zwar immer noch den wichtigsten Platz unter den Energieformen einnehmen, aber keineswegs mehr so stark dominieren wie heute. Umgekehrt wird das Uran als nuklearer Brennstoff ganz erheblich an Bedeutung gewinnen.

Um den wachsenden Bedarf an Uran sicherstellen zu können, müssen weltweit grosse Summen investiert werden. Bis 1990 werden allein für die Uransuche mindestens 15 Mrd. Fr. und für die Ausweitung der Uran-Produktionskapazitäten weitere 10 bis 15 Mrd. Fr. erforderlich sein. Ausserdem müssen voraussichtlich rund 50 Mrd. Fr. in Anreicherungsanlagen investiert werden.

In einem besonderen Kapitel behandelt die Broschüre die Rolle der Kernenergie in der Schweiz. Da schon seit einigen Jahren kaum mehr Wasserenergieserven bestehen, konnte ein Energieengpass in der Schweiz nur durch den Bau von Kernenergiewerken vermieden werden. Aus dem gleichen Grunde werden in den nächsten Jahren noch weitere derartige Werke in Betrieb genommen werden müssen. Dabei wird es ein selbstverständliches Gebot des Umweltschutzes bleiben, den Sicherheitserfordernissen in vorbildlicher Weise Rechnung zu tragen. SGB

John-Eggert-Preis an Dr. Ivan Tomka

Am 1. Juli wurde im Photographischen Institut der ETH Zürich der John-Eggert-Preis 1976 an Dr. Ivan Tomka, Fribourg, verliehen. Der Stiftungsrat hat damit die Arbeiten «Zur Identifizierung der elastisch aktiven – und damit für die praktische Photographie wichtigen Elemente in Gelatine-Gelen» ausgezeichnet. Dr. Tomka ist 1936 in Ungarn geboren und hat sich in England und an der Universität Bern ausgebildet. Seit 1966 ist er bei der Ciba-Geigy Photochemie AG in Fribourg tätig, wo er sich mit technologischen Problemen der Photographie befasst. Der 1973 verstorbene John Eggert war von 1946 bis 1961 als Professor für Photographie an der ETH tätig. Die John-Eggert-Preis-Stiftung wurde 1972 zu seinem 80. Geburtstag errichtet, um junge Wissenschaftler auf dem Gebiet der «Bildwissenschaft im weitesten Sinne» auszeichnen zu können. Der Preis von 5000 Franken wird alle zwei Jahre vergeben, erster Preisträger war 1974 Dr. sc. techn. ETH Josef Karrer, Burgdorf. PLK

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Reto Casanova, Dr., Kellersackerstrasse 6, 8424 Embrach

Michel Crevoisier, cand. chem., Fischermättelistrasse 24, 3008 Bern

Peter Schmid, dipl. Chem. ETH, Doktorand, Solitüdenstrasse 21, 9012 St. Gallen

Hanspeter Willi, dipl. Chem. HTL, Eggasweg 6, 9490 Vaduz

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

Chronik

Zum 60. Geburtstag von Professor Ernst F. Lüscher am 15. September 1976



Ein grosser Wurf

Es darf eine grosse Befriedigung für einen so erfolgreichen und tüchtigen Forscher sein, wie es Ernst Lüscher ist, dass ihm, zusammen mit Frau Micheline Bettex-Galland im Jahre 1959 eine grundlegende Entdeckung auf dem Gebiet der Blutgerinnung gelang und dass er seither als einer der Besten auf diesem Spezialgebiet in der wissenschaftlichen Welt anerkannt wird. Um was handelt es sich?

Schon seit langer Zeit haben sich viele Forscher mit den Blutplättchen (Thrombocyten) befasst, die mengenmässig im Blut unter den Blutzellen an zweiter Stelle hinter den roten Blutkörperchen (Erythrocyten) stehen. Bei der Gerinnung des Blutes zerfallen sie und verursachen sehr interessante Wirkungen, die wesentlich zur Stillung einer Blutung führen, falls die Verletzung des Gefässes nicht zu gross ist. Wird ein Schiff leck, so ist die erste Massnahme die rasche Stopfung des Leckes mit einem Pfropf. Bei der Verletzung eines Gefässes sind es die Blutplättchen, die als erstes einen Agglutinations-Pfropf bilden, und damit die Blutung provisorisch zum Stillstand bringen. Als zweite Verstärkung erfolgt die Umwandlung des im Blutplasma gelösten vorhandenen Fibrinogens in Fibrin, dessen Fäden den Agglutinations-Pfropf verfilzen und festigen. Wie kommt es zu diesen, so

zweckmässigen Massnahmen bei der Stillung der Blutung? Im normal ablaufenden Kreislauf des Blutes zirkulieren die Blutplättchen glatt durch die Gefässe. Sobald aber eine Verletzung der Gefässwand vorliegt, werden sie «klebrig» (visköse Metamorphose), heften sich sofort an die verletzte Stelle und bilden so den ersten Pfropf. Bei Gerinnungsversuchen in vitro ist es schon lange aufgefallen, dass geronnenes Blut oder Blutplasma sich einige Zeit nach der Gerinnung zusammenzieht (Retraktion des Gerinnsels) und dabei das Blut-Serum auspresst. In vivo führt diese Retraktion des Gerinnsels zu einer Näherung der Wundränder, ein Vorgang der für die rasche Heilung der verletzten Stelle sehr wichtig ist. Wie kommt es zu dieser mechanischen Leistung des Agglutinations-Pfropfes?

Diese Frage haben sich Ernst Lüscher und M. Bettex-Galland gestellt. Betrachtet man als Modell den quergestreiften Muskel, so ist dort das ATP (Adenosin-Tri-Phosphat) die primäre Energiequelle, die zur mechanischen Leistung herangezogen wird. Die Blutplättchen enthalten ebenfalls ATP, welches bei der viskösen Metamorphose und der Retraktion verbraucht wird (Bettex-Galland und Lüscher 1960). Im Muskel sind es die streng geordneten Actin- und Myosin-Filamente, die die mechanische Arbeit leistende Maschine bilden (Hanson & H. Huxley 1953, A. Huxley 1956).

In den Blutplättchen ist ein kontraktiles Eiweiss-System vorhanden, das von Bettex-Galland und Lüscher 1959 entdeckt und auf den Namen *Thrombosthenin* getauft wurde. Es ist ein Acto-Myosin ähnliches Eiweiss, mit ATP-ase Aktivität, wie das Muskel Myosin und wird ebenfalls durch Calcium-Ionen aktiviert, wobei Calcium-speichernde Organellen das Kation an das Thrombosthenin abgeben, vergleichbar mit dem sarcoplasmatischen Retikulum im Muskel.

Thrombosthenin besteht, wiederum gleich wie im Muskel, aus zwei Komponenten, dem Thrombosthenin A (das dem Actin im Muskel entspricht) und dem Thrombosthenin M (das dem Myosin im Muskel entspricht). Besonders interessant ist es, dass beide Thrombosthenin-Komponenten mit den entsprechenden Muskel-Komponenten übers Kreuz gepaart werden können, ohne ihre Kontraktilität oder ihre ATP-ase Aktivität zu verlieren (vgl. Lüscher und Bettex-Galland, 1971). Träger dieser Aktivität ist im Muskel das Myosin, im Blutplättchen das Thrombosthenin M. Im «Ruhezustand» bilden die Blutplättchen in vitro ein biegsames, loses Netzgeflecht. Bei Zusatz von ATP kommt es zu einer Polymerisierung des Thrombosthenin M zu steifen, oft spindelförmigen Nadeln die sich mit dem Thrombosthenin A-Filamenten verwickeln und ein kontraktiles Netzwerk bilden, dessen mechanische Wirkung sich durch die «Klebrigkeit» der Plättchen auf die Wundränder überträgt. Es würde zu weit führen, alle Folgerungen, die diese Entdeckungen ausgelöst haben, hier zu diskutieren. Ihnen sind die meisten Arbeiten Ernst Lüschers und seiner Mitarbeiter in den Jahren 1960–1975 gewidmet. Neuerdings wurden Untersuchungen über die Membranbestandteile der Plättchen und ihre Funktion und die Bindung von Immunkomplexen an die Membran im Kreis dieser Arbeiten über gesunde und pathologisch veränderte Plättchen einbezogen (vgl. Lüscher und Massini 1975).

Lebenslauf

Ernst Lüscher ist in Bern aufgewachsen und hat sein Studium, mit dem Hauptfach Chemie «summa cum laude», 1946 abgeschlossen. Wie so viele seiner Generation, hat er 3 ½ Jahre Militärdienst, im Aktivdienst als Offizier der Artillerie geleistet, wobei er mit sehr verantwortungsvollen Aufgaben betraut wurde, die er mit dem ihm eigenen Verantwortungsgefühl bewältigt hat. Zur

Eiweiss-Chemie wurde er durch einen Studien-Aufenthalt bei Linus Pauling und D.H. Campbell in Pasadena, USA, in den Jahren 1949–51 hingezogen und so war es nicht verwunderlich, dass er nach seiner Rückkehr sehr bald Leiter der Forschungsabteilung des Zentrallaboratoriums des Blutspendedienstes des Schweiz. Roten Kreuzes wurde, einer Stellung in der er seine neu erworbenen Kenntnisse der modernen Eiweiss-Chemie bestens anwenden konnte. Dann kam die klassische akademische Laufbahn: 1959 Privatdozent, 1961 a.o. Professor, 1969 Ordinarius für Biochemie in der medizinischen und 1971 auch noch in der phil.-nat. Fakultät. Für die Entdeckung des Thrombosthenins erhielt Ernst Lüscher 1965, zusammen mit Frau Bettex-Galland, den Otto-Naegeli-Preis.

Verpflichtung

In unserem kleinen Land kann ein guter und erfolgreicher Forscher nicht ausschliesslich seiner Forschung und dem Unterricht leben – er muss sich auch den grossen Verpflichtungen der Forschungsförderung zur Verfügung stellen, denn es ist eine gesicherte Erfahrung, dass nur wirklich begeisterte Forscher in der Lage sind, die Beurteilung von Gesuchen anderer Forscher streng objektiv und vorurteilsfrei durchzuführen. Es ist zu bedauern, dass sie damit einen erheblichen Teil ihrer Arbeitskraft administrativen Arbeiten zuwenden müssen, aber die Erfahrung hat gelehrt, dass man diese Tätigkeit unmöglich unwissenschaftlichen Administratoren, auch wenn sie noch so tüchtig sind, überlassen kann, wenn man die Freiheit der Forschung hochhalten will – und nur in dieser Freiheit entstehen die grossen Würfe!

Ernst Lüscher hat auch diese Bürde auf sich genommen, zuerst als Präsident der Forschungskommission des Schweizerischen Nationalfonds an der Universität Bern, dann als Präsident des Stiftungsrates des Nationalfonds, aber auch in 8 anderen Stiftungen, mehr privaten Charakters, zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

Zu diesen Arbeiten ist er durch die Unbestechlichkeit seines Urteils, sein verbindliches Wesen und seinen Humor ganz besonders prädestiniert. Vor allem aber strahlt er im Kreise seiner Mitarbeiter in Bern und unter den vielen Fachkollegen und Freunden in der ganzen wissenschaftlichen Welt eine geistige Anregung und Freimütigkeit in der Ausbreitung neuer Ideen und Pläne aus, dass es kein Wunder ist, dass er ein sehr gesuchter Referent und Debatter ist. Seine innere Sicherheit und Bescheidenheit machen ihn zu einem begeisternden Führer seiner Forschungsgruppe, die er ständig mit neuen originellen Ideen und Anregungen führt. Für seine weitere Tätigkeit als Direktor des Theodor Kocher Instituts begleiten ihn die aufmunternden und herzlichen Wünsche aller seiner Freunde, seiner getreuen Mitarbeiter und Schüler, verbunden mit den allerbesten Geburtstagswünschen!

Alex v. Muralt

Literatur:

- Bettex-Galland, M. und Lüscher, E.F.: *Nature* (London) 184, (1959), 276–77.
 Bettex-Galland, M. und Lüscher, E.F.: *Thromb. Diath. Haemorrh.* 4, (1960), 178–95.
 Hanson, J. und Huxley, H.E.: *Nature*, 172, (1953), 530.
 Huxley, A.F.: *J. Physiol.* 135, (1956), 17.
 Lüscher, E.F. und Bettex-Galland, M.: *The Circulating Platelet*, 7. Thrombosthenin. Academic Press, New York/London, 1971.
 Lüscher, E.F. und Massini, P.: *Ciba Foundation Symposium* 35, (1975), 5–21.

Prof. Dr. Heinrich Hopff 80-jährig

Am 19. Oktober 1976 wird Heinrich Hopff, emeritierter Ordinarius der ETH Zürich für organisch-chemische Technologie, seinen achtzigsten Geburtstag feiern. Ehemalige Schüler von Prof. Hopff veranstalten am 22. Oktober 1976 an der ETH zu Ehren des Jubilars ein wissenschaftliches Kolloquium (vergleiche untenstehende Ankündigung), über welches *Chimia* im Novemberheft berichten wird. Prof. Hopff ist nicht nur Mitglied des Schweizer-

rischen Chemiker-Verbandes, sondern hat diesem seine grosse fachliche Erfahrung auch mehrfach bei der Organisation von Kolloquien zur Verfügung gestellt. Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und die Redaktion der *Chimia* gratulieren Prof. Hopff zu seinem Geburtstag und wünschen ihm noch viele gute Jahre in Gesundheit und erfüllt mit Tätigkeit.

Kolloquium zu Ehren von Herrn Prof. Dr. H. Hopff anlässlich seines 80. Geburtstages, organisiert von seinen ehemaligen Schülern

22. Oktober 1976, 14.00 Uhr, im Technisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Universitätstrasse 6, 8006 Zürich, Hörsaal D 45.

Programm:

Eröffnungsworte: H. R. Schweizer (Ciba-Geigy AG, Basel)

Begrüssung: H. Zollinger (Rektor ETH Zürich)

Kurzvorträge über Forschungsprobleme aus der Chemie der Farbstoffe, der Kunststoffe, der Zwischenprodukte, der allgemeinen Chemie und des Marketings werden halten:

H. von Werra (Polymetron, Hombrechtikon), G. Hegar (Ciba-Geigy AG, Basel), A. Wick (Ciba-Geigy AG, Basel), B. Manukian (Schweiz. Sprengstoff-Fabrik, Dottikon), M. Capaul (Emser Werke, Domat/Ems), R. Schmid (Ciba-Geigy AG, Basel), H. H. Kuhn (Deering Milliken Spartanburg, S.C.), W. Meyer (Dow Chemical, Horgen), A. Said (Lonza, Visp), A. Krieger (Viscosuisse, Emmenbrücke), J. P. Bonjour (Hoffmann-La Roche, Basel), M. Osman (Brown Boveri, Baden), R. Schumacher (Ciba-Geigy AG, Basel), H. R. Hug (Ciba-Geigy AG, Basel).

Schlusswort: Prof. Dr. H. Hopff.

Kurzfassungen der Vorträge werden im Novemberheft (Nr. 11) der *Chimia* abgedruckt.

Ehrungen

Universität Basel. PD Dr. K. Bienz, Abteilungsleiter am Institut für Mikrobiologie und Hygiene, ist in Würdigung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Virusforschung und der mikrobiologischen Ausbildung der Mediziner mit dem erstmals verliehenen Preis der Schweizerischen Gesellschaft für Mikrobiologie ausgezeichnet worden.

Pidgenössische Technische Hochschule Zürich. Professor Dr. Piero Eino, ordentlicher Professor für makromolekulare Chemie, ist von der Römer «Accademia nazionale dei Lincei» zum korrespondierenden Mitglied ernannt worden.

Ernennungen – Beförderungen

Universität Basel. Dr. Werner Lesslauer wurde zum Privatdozent für physikalische Biochemie von Membranen befördert. – PD Dr. Martin Jungen erhielt einen Lehrauftrag für Quantenchemie.

Universität Bern. Professor Dr. Erwin Schanda übernimmt die Nachfolge des zurücktretenden Professors Dr. Klaus Peter Meyer als Ordinarius für angewandte Physik und Direktor des Instituts für angewandte Physik.

Université de Genève. Dr. Jean-Pierre Eckmann wurde zum Privatdozent für theoretische Physik ernannt.

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Dr. Michael Grätzel wurde zum ausserordentlichen Professor für physikalische Chemie gewählt. – Dr. Hans-Henning Kausch wurde zum ausserordentlichen Professor für Polymere am Département des Matériaux ernannt. – Dr. Philippe Javet wurde der Titel eines Professors verliehen.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. Hans Sticher wurde zum ausserordentlichen Professor für Bodenchemie befördert.

Rücktritt

Universität Zürich. PD Dr. Hans Beck ist auf Ende Sommersemester als Dozent für theoretische Physik zurückgetreten.

Gestorben

Professor Dr. Louis Chardonens. In seinem 79. Altersjahr ist Professor Dr. Louis Chardonens gestorben. 1933 wurde er zum Lehrbeauftragten für physikalische Chemie an der Universität Freiburg ernannt, 1934 zum Extraordinarius und 1939 zum ordentlichen Professor. Professor Chardonens war zweimal Dekan der naturwissenschaftlichen Fakultät. Von 1950 bis 1952 war er Rektor der Universität. Nach 36 Jahren Lehrtätigkeit war er 1969 in den Ruhestand getreten. Chimia brachte anlässlich des 70. Geburtstages des Verstorbenen einen ausführlichen Lebenslauf und eine Würdigung seines Lebenswerkes (Chimia 22 [1968] 52–53).

Veranstaltungen

Inland

Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung

Am 18. September 1976 findet in Bern das 3. Symposium «Probleme der Deponie radioaktiver Spaltprodukte» statt. Diese wissenschaftliche Tagung der SAGUF wird in diesem Jahr als Sonderveranstaltung, vorgängig zur 156. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, durchgeführt. Tagungsort: Hörsaal A 6 des Instituts für Exakte Wissenschaften der Universität Bern, Sidlerstrasse 5, 3012 Bern. Das genaue Programm kann bei der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung, ETH-Zentrum, 8092 Zürich, Telefon: 01 283712, oder beim Redaktionssekretariat der CHIMIA, Erlächstrasse 9a, 3012 Bern, Telefon: 031 658071, bezogen werden.

Ausland

On-Line Surveillance and Monitoring of Process Plant

Dieses Symposium, veranstaltet durch die Society of Chemical Industry, findet vom 26. bis 28. September 1977 in der City University in London statt. Auskünfte, detailliertes Programm sowie Anmeldeformulare sind bei folgender Adresse erhältlich: Conference Secretariat "On-Line Surveillance and Monitoring of Process Plant", Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London, SW1X 8 PS.

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Teil D3: Die Verbindungen. Lieferung 3: Kohlenstoff. Hauptredaktor: D. Koschel. XXXVI + 294 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 619,-.

Im Anschluss an die Behandlung einkerniger Kohlenstoff-Halogenverbindungen CX bis CX₄ bringt der vorliegende Band die Datensammlung über Kohlenstoffhalogenide, die zusätzlich Stickstoff und/oder Sauerstoff enthalten. Auf den ersten zehn Seiten sind die physikalischen Eigenschaften der XCO-Radikale und -Ionen zusammengestellt. Ein recht umfangreiches Kapitel (110 Seiten) ist den Carbonylhalogeniden gewidmet, wobei vor allem bei Phosgen sehr eingehende Angaben über Bildungsreaktionen, spektroskopische Parameter und chemisches Verhalten zu finden sind. Eine analoge, ebenfalls sehr umfangreiche Dokumentation enthält der Abschnitt über die Halogencyanide (115 Seiten). Kleinere Abschnitte beschäftigen sich in der üblichen Gmelin-Darstellung mit Halogenderivaten von Harnstoff, Carbamidsäure, Isocyanaten, ferner mit Cyanurhalogeniden und halo-

genierten Cyanamiden. Schwerpunkte dieses Bandes bilden die spektroskopischen Datensammlungen der einzelnen Verbindungen bzw. Verbindungsgruppen. Unter dem Stichwort «Chemisches Verhalten» werden vor allem Reaktionen dieser Moleküle mit anorganischen Stoffen zusammengestellt, während Reaktionen mit organischen Verbindungen nur gestreift werden. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Vol. 3: Formula Index Br₃—C₃. Hauptredakteur: R. Warncke. XV + 259 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 539,-. A. Ludi

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Band 9: Butadien bis Cytostatica und Band 10: Dentalchemie bis Erdölverarbeitung. Herausgegeben von E. Bartholomé et al. XV + 714 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1975 und 1976. Preis pro Band DM 385,-.

Die vorliegende Neuauflage ist als 25bändiges Werk konzipiert. Band 1 bis 6 beinhalten Themen aus dem Gebiet der Verfahrenstechnik, Verfahrensentwicklung und Regeltechnik sowie physikalisch-chemische Analysenverfahren, Umwelt-, Arbeitsschutz und Patentrecht. Band 7 eröffnet den systematischen, alphabetisch geordneten Hauptteil des Gesamtwerkes.

Seit dem Erscheinen der vorhergehenden Auflage sind 22 Jahre vergangen, in denen die technische Chemie gewaltige Fortschritte gemacht hat. Veränderte Rohstofflage, Zwang zur Rationalisierung, Erfordernisse des Umweltschutzes, neue und verbesserte Produkte und Arbeitstechniken haben die Entwicklung vorwärtsgetrieben und rechtfertigen vorliegende Neuauflage. Um den gewaltigen Stoffumfang in den Griff zu bekommen, wird reichlich historischer Ballast abgeworfen. Die Gliederung innerhalb der einzelnen Stichworte ist straff gehalten und übersichtlich gestaltet. Sie erfolgt im allgemeinen nach folgendem Schema: Eigenschaften, Vorkommen, Rohstoffe, Herstellung, Qualität, Lagerung und Versand, Abwasser und Abgasprobleme, Verwendung, wirtschaftliche Fragen, Toxikologie und schliesslich Literatur- und Patentregister. Den Umwelt-, Lagerungs- und Sicherheitsproblemen wird vermehrt Rechnung getragen. So findet der Leser im Band 9 ein gesondertes Kapitel unter dem Stichwort «Carcinogene», und toxikologische Probleme werden allgemein sehr ausführlich und durch Spezialisten abgehandelt. Die Qualität der einzelnen Beiträge ist natürlich unterschiedlich. Wenig informativ ist zum Beispiel ein Satz wie: «Die Qualitätsanforderungen richten sich nach dem Anwendungsgebiet und werden jeweils zwischen Kunden und Produzenten vereinbart.» Der Rezensent ist nach wie vor der Meinung, dass Qualitätskriterien, Methoden zur Qualitätsprüfung und allgemeine Analytik vermehrt in einem dermassen konzipierten Werk Berücksichtigung finden sollten. Der Praktiker wird Literaturquellen zur modernen Analytik technischer Produkte zu schätzen wissen. Der Umfang des Werkes braucht dabei nicht grösser zu werden, wenn auf Banalitäten und Wiederholungen verzichtet wird. (Vergleiche zum Beispiel auf Seite 219 und 251 in Band 9 zu den Ausrüstungsverfahren der Cellulosefasern, welche – so hoffen wir – an geeigneter Stelle eine informative und ausführliche Würdigung erfahren.) Als beispielhaft stellen wir uns unter anderem die Präsentation analytischer Verfahren und Kenndaten auf Seite 211, Band 9, zur Analytik der Celluloseäther vor.

Im vorliegenden Band 10 sind die folgenden Stichworte neu aufgenommen, beziehungsweise entsprechend ihrer wachsenden Bedeutung als eigenständige Themen bearbeitet worden: Deodorants, Dermatotherapeutica, Diagnostica, Dibenzofuran und Dibenzothiophen, Dispersionsfarbstoffe, Diuretica, Dünne Schichten, Enzyme und Epoxidverbindungen. Zahlreiche Tabellen, Abbildungen und Fließbilder illustrieren den Text. Die Literaturangaben beschränken sich im allgemeinen auf die letzten 25 Jahre, wobei noch Quellen bis und mit 1975 berücksichtigt worden sind. Die beiden Bände präsentieren sich dem Leser wiederum in einer gepflegten und übersichtlichen Aufmachung. H. Kühne

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Messgeräte und Instrumente

IR-Analyse erleichtert durch Gaschromatographie-Zusatz

Sadtler Research Laboratories, bekannt für ihre Veröffentlichung von IR- und anderen Spektrensammlungen, stellen sich nun auch als Hersteller eines neuartigen Zusatzgerätes zu Infrarot-Spektralphotometern vor. Der CIRA 101, ein Gaschromatograph mit integrierter IR-Gasküvette, kann in praktisch alle handelsüblichen IR-Spektralphotometer eingebaut werden. Komplexe Proben können damit einfach und schnell in ihre Komponenten zerlegt und danach spektralanalytisch untersucht werden.

Die Probe, getragen durch Helium, fließt vom geheizten Eintrittsventil durch die Chromatographiekolonne, vorbei an einem TC-Detektor und in die IR-Küvette. Der Gasfluss kann nach Eintritt eines Komponenten in die ebenfalls geheizte IR-Küvette lange genug unterbrochen werden, um ein IR-Spektrum der in der Küvette festgehaltenen Probe aufzunehmen. Neuartig an dem System ist vor allem die Tatsache, dass diese «Stop Flow» Operation weder Diffusion noch verminderte Auflösung der nachfolgenden GC-Peaks hat. Der Spektroskopiker kann somit ohne Einbusse an Auflösung oder Qualität des ebenfalls aufgezeichneten Gaschromatogrammes jede einzelne einer Reihe von Komponenten spektralanalytisch untersuchen. Einprozentige Komponenten einer eingespritzten Probenmenge von 50 μ l resultieren in ausgezeichneten IR-Spektren.

Der CIRA 101 hat ein Doppelkolonnensystem, das entweder programmiert aufgeheizt oder isotherm zwischen 70°C und 300°C gehalten werden kann. Die vergoldete IR-



Gas-Küvette ist mit NaCl-Fenstern ausgerüstet, die im Bereich von 4000 bis 667 cm^{-1} (2.5–15 μ) durchlässig sind. Die Temperatur der Küvette kann zwischen 160°C und 280°C eingestellt werden. Eine Reihe verschiedener Kolonnen ist erhältlich. Vertrieb und Service in der Schweiz durch Instrumatic, Dr. R. Jankow & Cie.

Leserdienst 26

Nortech SF-3 A

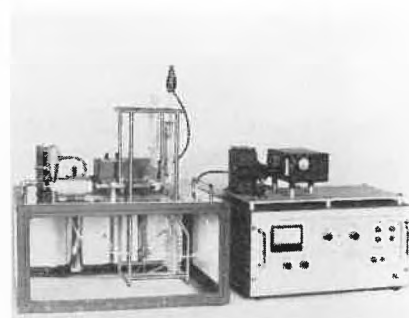
Das Nortech SF-3 A-«Stopped-Flow/T-Jump»-Gerät basiert auf den an der Canterbury-Universität ausgeführten Forschungsarbeiten gewonnenen Erkenntnissen. Das Gerät ist modular aufgebaut und erlaubt in verschiedenen Ausführungen die Untersuchung schneller Reaktionen im Bereich zwischen -100°C und $+80^{\circ}\text{C}$. Die Reaktion kann sowohl durch Absorptions- als auch durch Fluoreszenz- und Lichtstreuungsmessungen verfolgt werden.

Die Zuführung der Reaktanden zur Mischkammer erfolgt mittels einer pneumatisch gesteuerten Einspritzvorrichtung. Sämtliche mit den Proben in Kontakt tretenden Teile bestehen aus Glas oder Quarz, wodurch auch Versuche mit hochkorrosiven Lösungen möglich werden.

Sowohl Mischkammer wie Zuführungsleitungen sind in einem thermostatierten Bad mit einer Temperaturkonstanz von 0,01°C enthalten.

Eine Vielzahl leicht auswechselbarer Reservoirs und Zuführleitungen erlaubt die Berücksichtigung verschiedener experimenteller Gegebenheiten, z. B. das Arbeiten unter inerten Atmosphären, die Entgasung der Proben sowie Versuchsreihen oder -wiederholungen in schneller Folge auszuführen.

Das modulare Aufbauprinzip wurde ebenfalls beim optischen Aufbau des Gerätes berücksichtigt. Es stehen eine Vielzahl auswechselbarer Lichtquellen, Monochromatoren und Detektoren, die in verschiedenen Konfigurationen für Absorptions-, Fluoreszenz- oder Lichtstreuungsmes-



sungen eingesetzt werden können, zur Verfügung. Der Einsatz eines durchstimmbaren Lasers ist ebenfalls möglich. Da die Leitung des Lichtes zu und von der Reaktionskammer mittels Lichtfaseroptik erfolgt, ist – im Gegensatz zu Geräten mit herkömmlicher Optik – das Auswechseln der optischen Komponenten ohne mühselige Justierungsarbeiten möglich. Die rationelle Konzeption des Gerätes ermöglicht es, das Gerät zu einem ansprechenden Preis anzubieten.

Leserdienst 27

Visikon 600 von Kontron, modernster Vertreter einer neuen Fotometergeneration



Das neue Visikon 600 Fotometer weist entscheidende Vorteile auf:

- Visikon 600 automatisiert messen, umrechnen und ausdrucken von Konzentrationen, wodurch Ables- und Umrechnungsfehler weitgehend ausgeschaltet werden können.
- Die einfache Bedienung des Visikon 600 Gerätes erlaubt es auch der Nicht-Fachkraft, Reagenzienanalysen in kurzer Zeit – und absolut fehlerfrei – vorzunehmen.
- Nach dem Einbringen der Probe läuft der Ansaugvorgang, das Messen, Rechnen, Ausdrucken und Reinigen automatisch ab. Subtraktionen von Reagenzien oder «Blanks» werden wahlweise automatisch oder manuell vorgenommen.
- Absorptions-Überwachungen mit Digitalanzeige zur Kontrolle von Farbreaktionen.
- Das Visikon-System erlaubt Messungen über einen weiten Bereich (auch von Enzymen mit Wellenlängen von 330 ... 900 nm) und wird allen Reagenzienarten gerecht.
- Das Visikon 600-Gerät kostet Fr. 12450.–.

Leserdienst 28

EXATRON GID-526A Transientenschreiber

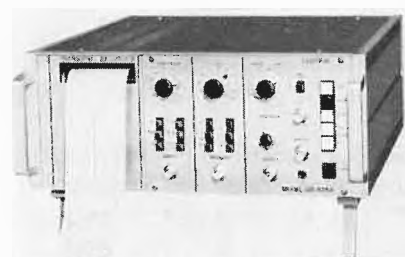
Von der Firma Güttinger AG, Niderteufen, hergestellt und durch Kontron Electronic AG weltweit vertrieben, konnte sich der Transientenschreiber EXATRON GID-526A auf diesem speziellen Markt behaupten und ist für viele Anwendungen ohne Konkurrenz. Neben den üblichen Merkmalen eines Transienten Rekorders weist

der EXATRON GID-526A drei besondere Eigenschaften auf:

Der eingebaute thermische Streifen-schreiber ermöglicht eine automatische Aufzeichnung. Signale können *unbedient überwacht* werden; sobald ein Ereignis auftritt (Transiente, überschreiten eines Levels, Spannungseinbruch etc.) wird es automatisch registriert.

Differentieller Triggereingang ermöglicht das Triggern auf eine schnelle Transiente, die einem langsamen Signal überlagert ist.

2 Digitale Kanäle ermöglichen das Korrelieren von digitalen Signalen (oder Ein-/Aus-Zustände), mit dem Analogsignal.



Hauptanwendungen des EXATRON GID-526A:

Automatisches Registrieren von Netztransienten mit dem differenzierten Triggereingang:

Spannungsversorgung von elektronischen Einrichtungen wie Computern, Laboreinrichtungen. Phasenanschnittsteuerungen: Registrieren bei Fehlzündung des Thyristors oder Triacs mit der Trigger Hold-Off Einrichtung.

Automatisches Überwachen von Signalen:

Rauschen und Störungen auf Telefonleitungen, Alarmsignale, Einbrüche und Spitzen in DC-Speisungen und auf Steuerleitungen.

Ausmessen von schnellen Regelvorgängen:

Messen der Antwortfunktion, der Totzeit, Korrelation von Ein-/Aus-Zuständen mit der Regelfunktion mit Hilfe der digitalen Kanäle.

Einsatz für Servicearbeiten:

Untersuchen von gelegentlich auftretenden Fehlern, Einfluss von Transienten auf die Funktion elektronischer Schaltungen, Lebensdauerprüfung.

Leserdienst 29

Low-Shear 30

Das Rotationsrheometer Low-Shear 30 eignet sich speziell für rheologische Messungen an biologischen Substanzen (Biorheologie, Haemorheologie). Minimale Substanzmenge (0,05 cm³), extrem tiefe Schergeschwindigkeiten und die hochempfindliche Drehmomenten-Messeinrichtung mit digitaler Messwertanzeige sind weitere Merkmale für dieses Messinstrument. Weitere Einsatzgebiete sind: Zwischenflächen-Rheologie und viscometrische Molekulargewichtsbestimmung an Kunststofflösungen. Das automatische Aufzeichnen von Fließkurven erfolgt unter Verwendung des Contraves Programmgebers Rheoscan 30.

Leserdienst 30

CAMAG Linomat III

Der CAMAG Linomat III dient zum strichförmigen Auftragen quantitativer Proben in der Dünnschicht-Chromatographie. Diese Auftrage-technik verbessert die chromatographische Auflösung und erhöht die Reproduzierbarkeit bei der quantitativen Direktauswertung. Die Probe wird mit Stickstoff als feiner Spray aus der Nadel einer Präzisionspritze auf die Schicht aufgesprüht. Das erlaubt das Auftragen praktisch beliebiger Volumina als schmale Bande bei gleichmässiger Verteilung und ohne Verletzung der Schicht. Alle Betriebsdaten werden vorgewählt und elektronisch überwacht: Probenvolumen, Auftrageschwindigkeit und Strichlänge. Letztere ist stufenlos regelbar zwischen 0 mm (Punkt) und 199 mm. Das Proben-volumen kann laufend digital abgelesen werden. Ein Probenwechsel dauert nur einige Sekunden.

Leserdienst 31

Neuer Waagen-Katalog von Sartorius

Auf 40 Seiten DIN A4 haben die Sartorius-Werke GmbH, Göttingen, ihr Standard-Waagen-Programm in einem sehr übersichtlich gestalteten Katalog zusammengefasst. Der

grundlegende Wandel, der sich im letzten Jahr in der Wägetechnik vollzogen hat, wird hier gleich zu Anfang dokumentiert: Im Vordergrund steht die neue elektronische Modellreihe 3700, mit der eine geradezu revolutionäre Abkehr von der traditionellen Wägetechnik und von den teuren elektromechanischen Waagen der ersten Generation erfolgte. Darüber hinaus enthält der neue Sartorius-Katalog die hochlastige elektronische Präzisionswaage 3552 mit den zwei Wägebereichen von 1600 g und 16000 g, ferner noch die beiden Modellreihen 2300 und 1100 mit ihren Präzisionswaagen in konventioneller Bauweise. Im Angebot an mechanischen Analysenwaagen findet der Interessent die vielseitige, seit Jahren bewährte Modellreihe 2400; mit dem Typ 3482 steht auch eine elektronische Analysenwaage zur Verfügung. Der Bereich Mikrowaagen umfasst nach wie vor das erfolgreiche mechanische Modell 2405 und die elektronischen Mikro- und Ultramikrowaagen der Serie 4400. Ausserdem bringt der Katalog Hinweise auf spezielle Literatur über weitere Sartorius-Erzeugnisse und enthält auch gleich die entsprechenden Anforderungskarten dazu.

Der neue Sartorius-Katalog wird auf Anfrage kostenlos abgegeben.

Leserdienst 32

Programmierbare Spannungs- und Stromquelle



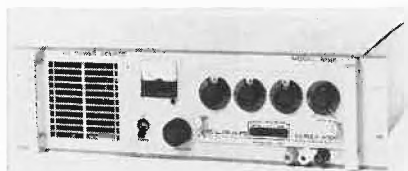
Die Serie 3200 von Digi Tec (HT Series Calibrators) umfasst hochwertige Eichquellen. Das Modell 3110 ist für Handbedienung eingerichtet.

Beim Modell 3210 (unser Bild) ersetzt eine Bedienungseinheit (vorne im Bild) die Einstellknöpfe des 3110. Diese Bedienungseinheit gestattet Fernbedienung oder halbautomatische Steuerung. Das Modell 3210 erfüllt alle Ansprüche vollautomatischer Systeme mit Hilfe einer eingebauten Programmierkarte (TTL-kompatibel, Codes wie ASC II möglich).

Leserdienst 39

Ein Drittel so gross, halb so schwer

Die neuen Frequenzumsetzer von Elgar sind nur ein Drittel so gross und wiegen nur halb soviel wie die konventionellen Wechselstromquellen desselben Herstellers.



Typische Daten dieser Reihe:

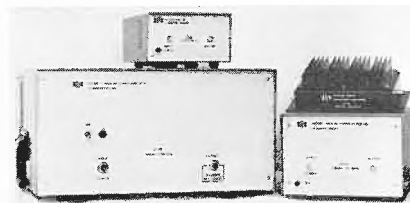
- Eingang 115 oder 230 V $\approx$ /50 oder 60 Hz
- Ausgang 115, 230 oder 26 V $\approx$ /45 Hz bis 10 kHz mit Klirrfaktor von 0,5 %

Die Umsetzer sind besonders gut für nichtlineare Belastungen mit hohen Scheitelfaktoren geeignet. Das abgebildete Modell (501 C) hat eine Nennleistung von 500 VA, ist 133,4 mm hoch, 482,6 mm breit und 431,8 mm tief.

Leserdienst 40

Grössere Bandbreite

ENI hat die Reihe 400 von HF-Hochleistungsverstärkern erweitert. Die Bandbreite des neuen Modells ist grösser als diejenige der bisherigen Verstärker dieser Reihe. Sie reicht von 150 kHz ... 300 MHz. Der Ausgangsbereich geht von 3 W ... 40 W bei ultralinen Betriebsbedingungen der Klasse A. Hauptmerkmale sind u.a. uneinge-



schränkte Stabilität und ausfallsicherer Betrieb selbst bei Fehlanpassungen von offen bis Kurzschluss. Die Verstärker von ENI geben komplexe modulierte Signale, wie AM-, FM-, SSB- und CATV-Signale sowie Impulsformen, getreu wieder. Die Geräte sind von ihrer Spezifikation her für Linearbetrieb bestimmt, geben aber, bevor sie ihren Sättigungsgrad erreichen, eine Leistung ab, die erheblich über der Nennleistung liegt.

Leserdienst 41

Eine 5V-Notspeisung für elektronische Zähler

Die elektronischen Zähler KE des Produktbereichs Sodeco-Impulzzähler der Landis & Gyr-Gruppe erlauben, mit einem Minimum zusätzlichen Materials eine grosse Anzahl von Aufgaben zu lösen, die mit der Zählung verbunden und häufig in der Maschinen- und Elektroindustrie anzutreffen sind. Diese Zähler entsprechen den heutigen Anforderungen und gestatten die Registrierung, Anzeige, zyklische Zählung, Ausgabe von Signalen und die Übermittlung oder den Empfang einer Information. Sie sind überall dort am Platz, wo ein elektromechanischer Impulzzähler nicht ausreicht, und wo ein verzweigtes, elektronisches System nicht erforderlich ist.

Die elektronischen Zähler KE besitzen zwei verschiedene, voneinander getrennte Stromkreise für die Speisung (+5V), die erlauben, die grundlegenden Schaltungen mit schwachem Verbrauch (integriert durch C-MOS-Technologie) und die Schaltungen mit starkem Verbrauch (Eingangskreise, Leuchtanzeige, Ausgangskreise) getrennt zu speisen. Dadurch ist es möglich, bei einem gewollten oder ungewollten Ausbleiben der Spannung am Ausgang des

normalerweise zur Speisung dienenden Stromkreises, die Spannung der grundlegenden Schaltungen mit geringem Verbrauch mit einer Schwachstrombatterie aufrechtzuerhalten. So können die wesentlichen Informationen bis zur Wiederaufnahme der Zählung im Speicher behalten werden. Die Notspeisung KE 111 be-

steht aus einer Cadmium/Nickel-Batterie, einer Schaltung zur Überwachung der Speisespannung und einer solchen zur Aufladung. Sie gewährleistet den anstandslosen Übergang der Speisung eines oder mehrerer Totalisatoren oder Vorwählzähler vom normalen Betrieb auf die Notspeisung («stand-by») und um-

gekehrt. Die Notspeisung KE 111 wird als Puffer zwischen einen oder mehrere Zähler des Typs KE 250 oder KE 350 und die +5V-Speisung geschaltet. Ihre Leistungsreserve bei einem Spannungsausfall liegt bei ungefähr 74 Stunden für zehn Zähler oder bei acht Tagen für einen einzigen Zähler.

Leserdienst 42

Apparative Einrichtungen

Breite Anwendung von Palusol-Brandschutzplatten

Die BASF Palusol-Brandschutzplatte Typ 210 hat das Prüfzeichen PA-III 4.85 als nichtbrennbarer Baustoff (Klasse A2) nach den ergänzenden Bestimmungen zu DIN 4102 erhalten. Damit erweitert sich ihre Verwendbarkeit in brandschutztechnischer Hinsicht im Bauwesen erheblich.

Zahlreiche Brände in Grossgebäuden haben gezeigt, dass Durchbrüche für Türen und Leitungssysteme besondere Schwachstellen sind.

Das Sortiment der bereits mit der Palusol-Brandschutzplatte der BASF ausgerüsteten Feuerschutztüren wurde jetzt mit der Zulassung einer neuen feuerhemmenden T 30-Holztür (Zulassungsbescheid Z - 6.16-18 des Instituts für Bautechnik, Berlin) erweitert. Diese Tür bietet bei relativ geringem Gewicht erstmals neben dem Feuer- und Rauchschutz zusätzlich auch eine verbesserte Schalldämmung (etwa 45 dB).

Die Zulassung einer erfolgreich geprüften zweiflügligen Holztür T 30 wurde beantragt.

Bei Leitungsdurchbrüchen durch feuerbeständige Decken und Wände wurden neuerdings erste Konstruktionen entwickelt, die die Brandausbreitung über längere Zeit verhindern.

So verwendet die Firma Klöckner-Moeller, Bonn, für die Abschottung elektrischer Schienensysteme, die der Stromversorgung dienen, Palusol-Brandschutzplatten. Diese befinden sich im Deckenbereich in den Hohl-

räumen zwischen den einzelnen Schienenlamellen. Bei Hitzeeinwirkung schäumen sie auf und verschliessen diese Hohlräume. Positive Prüfergebnisse der Firma für eine Versuchsdauer von 90 Minuten liegen bereits vor.

Die Firma Wolfferts, Mannheim, konstruierte vorgefertigte Rohrdurchführungen. In diese werden mehrlagige Schalen aus Palusol-Brandschutzplatten eingesetzt, die im Brandfall die Zwischenräume ausschäumen.

Der besondere Vorteil dieser etwa 2 mm dicken, flexiblen, leicht und vielseitig verarbeitbaren Platten liegt darin, dass auch der Schaum sehr gute mechanische Eigenschaften aufweist.

Leserdienst 43

UV-C-Wasserentkeimungsanlage

Unter Verwendung neuer Entladungstechniken entwickelte BBC eine Strahlungsquelle hoher Leistung für kurzwelliges Ultraviolett. Dieser UV-C-Strahler arbeitet nach dem Prinzip einer Niederdruck-Hochstrom-Quecksilberdampfentladung und sendet 30% der Klemmenleistung auf der Wellenlänge 254 nm. Die Anschlussleistung beträgt z. Z. bis zu 2 kW je Strahler. Ein Anwendungsschwerpunkt ist die Kurzzeit-Kaltsterilisation von Verpackungen.

Neu entwickelt wurde eine UV-C-Wasserentkeimungsanlage für Durchflussmengen bis 200 m³/h, die für folgenden Anwendungskreis geeignet ist: Kommunale und private

Wasserversorgung, Getränkeindustrie, für Schwimmbäder sowie für die Lebensmittel- und pharmazeutische Industrie.

Der neue Hochleistungs-Quecksilberdampf-Niederdruckstrahler ermöglicht nunmehr Verfahren, für die UV-C-Strahler konventioneller Bauweise wegen der geringen Strahlungsintensität überhaupt nicht oder aber nicht wirtschaftlich optimal angewendet werden konnten.

Dazu einige Anwendungsbeispiele: Wasserentkeimung mit einem BBC-UV-C-Strahler erlauben höchste Durchflussmengen (100 m³/h) ohne grossen Druckverlust bei geringem Platzbedarf. Bei der Luftentkeimung kann von 1000 m³/h ausgegangen werden.

Keimarm oder aseptisch arbeitende Verpackungsmaschinen werden durch diese UV-C-Strahler kleiner, sauberer, billiger, problemloser.

100 m² Packstoffentkeimung pro Stunde lassen sich jetzt schon verwirklichen. Beim Einsatz in Schrumpfpverpackungsanlagen wird schrumpfen und sterilisieren in einem Arbeitsgang möglich.

Die vorgenannten Anwendungsbeispiele erschöpfen keinesfalls alle Einsatzmöglichkeiten. Dank der bisher nicht erreichten grossen Leistungsdichte eröffnen die neuen UV-C-Strahler zahlreiche neue Möglichkeiten für ein wirtschaftliches, wirksames und den bestehenden Gesetzen entsprechendes UV-Bestrahlungsverfahren in der Lebensmittel- und Arzneimittelindustrie sowie zur Farben- und Lacktrocknung.

Leserdienst 44

Berichte, Informationen

Wo arbeiten die 4000 Schweizer Chemiker?

Man schätzt, dass gegenwärtig 4000 Hochschulchemiker in der Schweiz tätig sind. Etwa 680 von ihnen sind in nicht chemischen Betrieben beschäftigt (Metall-, Nahrungsmittel- und Textilindustrie, usw.). Ungefähr tausend bekleiden öffentliche Ämter (Unterricht, staatliche Labors, wis-

senschaftliche Institute, Spitäler, usw.).

An die 2300 Chemiker arbeiten in der schweizerischen chemischen Industrie: $\frac{1}{4}$ (ca. 600) befassen sich mit der Forschung, $\frac{1}{4}$ mit der Entwicklung neuer Produkte, $\frac{1}{4}$ mit der Produktion und $\frac{1}{4}$ mit anderweitigen Aufgaben wie Qualitätskontrolle, wissenschaftliche Dokumentation, Patentwesen, Planung, usw. CI

Hoechst Aktiengesellschaft Frankfurt/Main

Franz Luterbacher, Präsident des Verwaltungsrates und Vorsitzender der Konzernleitung der BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden/Schweiz, wird Mitglied des Aufsichtsrates der Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main.

Chemie-Wirtschaft

Geschäftsentwicklung der CIBA-GEIGY AG, Basel, im 1. Halbjahr 1976

Umsatz

Im ersten Halbjahr 1976 erzielte die CIBA-GEIGY einen Konzernumsatz von 5,3 Milliarden Franken. Die Verkäufe der entsprechenden Periode des Vorjahres wurden damit um 9 % übertroffen.

Wie aus der Aufstellung ersichtlich ist, weisen die im Jahre 1975 von der Rezession besonders stark betroffenen Divisionen Farbstoffe/Chemikalien und Kunststoffe/Additive in der Berichtsperiode, dank der wirtschaftlichen Erholung in ihren Abnehmerindustrien, aber auch bedingt durch die verhältnismässig tiefe Vergleichs-

basis, die grössten Zuwachsraten auf. Die Wechselkursrelationen des Schweizer Frankens zu den fremden Währungen haben sich im Berichtszeitraum gegenüber jenen im 1. Semester 1975 weiter verschlechtert.

Ertrag

Dank der Umsatzbelebung und trotz der neuerlichen Wechselkurseinbussen hat sich im 1. Semester 1976 die Ertragslage verglichen mit der entsprechenden Vorjahrsperiode verbessert.

Investitionen

Die Neu-Investitionen in Anlagen werden sich 1976 voraussichtlich in der Grössenordnung von 800 Millionen Franken bewegen, wobei das

Schwergewicht in den Produktionsbereichen der Divisionen Agrarchemie und Pharma liegen wird.

Neue Prioritäten für den Einsatz der zur Verfügung stehenden Investitionsmittel veranlassten uns, das Projekt «Agro-Zentrum Marly» zu sistieren.

Ausblick

Wir rechnen damit, dass die konjunkturelle Erholung auch während der zweiten Jahreshälfte 1976 andauern wird, so dass die Umsatzentwicklung unserer industriellen Divisionen (Farbstoffe/Chemikalien und Kunststoffe/Additive) weiter günstig verlaufen sollte. Das Pharma-Geschäft dürfte sich normal fortsetzen, während die Auswirkungen des ungewöhnlichen Wetters auf das Resultat der Division Agrarchemie noch nicht in vollem Ausmasse abzusehen sind.

Die seit einiger Zeit in die Wege geleiteten Massnahmen zur Ertragssteigerung einerseits und die höheren Umsätze andererseits beeinflussen das Konzernresultat positiv. Allerdings ist es wegen der nur schwer voraussehbaren Entwicklung der Wechselkurse sowie wegen der Ungewissheit hinsichtlich Dauer und Intensität des konjunkturellen Aufschwunges im jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, zuverlässige Prognosen über die Höhe des für das ganze Jahr 1976 zu erwartenden Konzernertrags zu machen.

Divisionale Umsatzentwicklung

Divisionen	1. Semester 1976	1. Semester 1975	Veränderungen in %	
	Mio Fr.	Mio Fr.	1	2
Farbstoffe/Chemikalien	1055	894	+ 18	+ 26
Pharmazeutika	1337	1227	+ 9	+ 16
Agrarchemikalien	1662	1671	- 1	0
Kunststoffe/Additive	825	677	+ 22	+ 33
Airwick-Gruppe	204	198	+ 3	+ 8
Ilford-Gruppe ³	246	235	+ 5	+ 18
Total Konzern	5329	4902	+ 9	+ 14

¹ Basierend auf den in Schweizer Franken ausgewiesenen Umsatzwerten

² Prozentuale Veränderungen, wenn die in Fremdwährungen getätigten Umsätze des 1. Semesters 1976 zu den gleichen Wechselkursen wie im 1. Semester 1975 umgerechnet werden, d.h. bei Ausschaltung der Paritätsänderungen

³ inkl. Gretag

Stuag

Schweiz. Strassenbau- und Tiefbau-Unternehmung AG

Als Mitarbeiter unseres Teams, welches sich mit chemisch-bautechnischen Materialprüfungen und Entwicklungsarbeiten befasst, suchen wir einen

Laboranten

chemischer Richtung mit einigen Jahren praktischer Berufserfahrung.

Bewerber, die sich von dieser Aufgabe angesprochen fühlen, richten ihre Offerte an den Personalchef der

Stuag, Schweiz. Strassenbau- und Tiefbau-Unternehmung AG, Wabernstrasse 40, 3001 Bern.

**Was bringen die neuen
«Brandschutztechnischen
Richtlinien»?**

Kunststoffe und Brandverhalten

Jahresausgabe 1976 ist soeben erschienen und gibt Ihnen die Antwort

Aus dem Inhalt:

Verwendung brennbarer Baustoffe in Gebäuden
Die neuen Methoden zur Bestimmung der Brandkennziffer brennbarer Baustoffe
Kurzbeschreibung der Prüfung des Brandverhaltens textiler Bodenbeläge gem. SNV-Prüfnorm Nr. 198 897/1974
Bestimmung der Brennbarkeit fester Stoffe bei erhöhter Umgebungstemperatur
Richtwerte über Brandkennziffern der wichtigsten brennbaren Baustoffe
Gedanken zur brandschutztechnischen Beurteilung von brennbaren Baustoffen

Umfang	32 Seiten A 4
Verkaufspreis	Fr. 15.– pro Exemplar plus Porto und Verpackung
Redaktion	Dr. A. Camani, dipl. Ing. Chem. ETH ASKI Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen Kunststoff-Industrie, 8006 Zürich, Nordstraße 15
Verlag	BAG Brunner Verlag AG, 8036 Zürich, Postfach, Tel. 01 39 73 30

..... Fotokopieren oder abtrennen und in ein Fensterkuvert stecken

Bestellschein

Kunststoffe und Brandverhalten
() Ich/wir bitten um Zusendung von
..... Exemplaren zum Preise von
Fr. 15.– plus Porto und Verpackung.
Genaue Anschrift mit Postleitzahl

.....
.....
.....
.....

Datum

Unterschrift

**BAG Brunner Verlag AG
Postfach
CH - 8035 Zürich**

Forschung, Wissenschaft

Asymmetric catalysis in oxidation reactions The consequences of interactions between enantiomers*

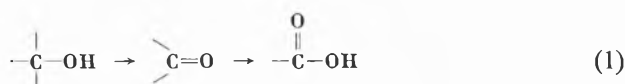
Hans Wynberg**

Department of Organic Chemistry, University of Groningen, The Netherlands

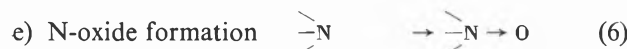
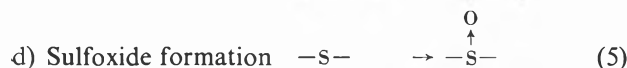
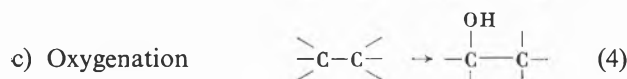
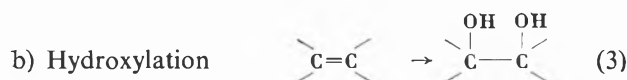
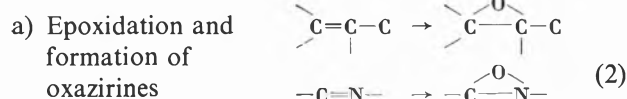
Summary

Asymmetric catalysis in epoxidation reactions has been achieved using alkaloid salts under phase-transfer conditions. A second biologically important oxidation reaction, namely phenol coupling, has been studied from the point of view of stereospecificity. The differences observed in the product ratios, between the phenol coupling of a racemic phenol and an optically pure phenol is the basis for the hypothesis: "When a chiral substance undergoes a reaction, the reaction rate and the product ratio will depend upon the excess of enantiomer present in the starting material."

Surely oxidation must rank among the half dozen most important biological as well as non-biological chemical reactions. It is somewhat surprising therefore that little progress has been made to date in devising means whereby asymmetry can be produced in a molecule undergoing oxidation.



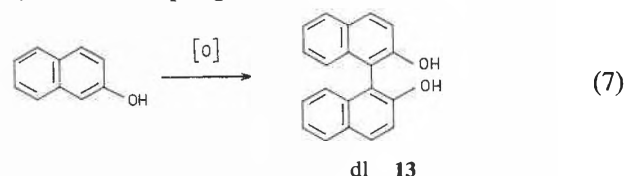
Although the simple oxidation of an alcohol to a ketone, aldehyde or acid (process 1) obviously cannot lead to the introduction of a new asymmetric center, other oxidative processes can. We mention:



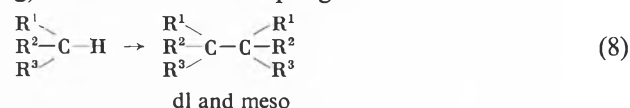
* Lecture given on May 26, 1976, at the Chemical Society in Zürich

** Prof. Dr. H. Wynberg, Dept. of Organic Chemistry, University of Groningen, Zernikelaan, Groningen, The Netherlands

f) Phenol coupling

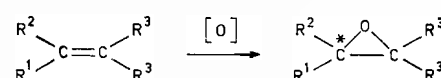


g) Other oxidative coupling reactions

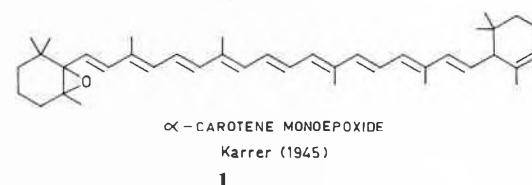


This lecture will confine itself to two oxidation reactions: epoxidation and phenol coupling. Successful and unsuccessful attempts to induce asymmetry by catalytic means will be discussed. The difference in reactivity between a d-isomer and the corresponding racemate will be evaluated.

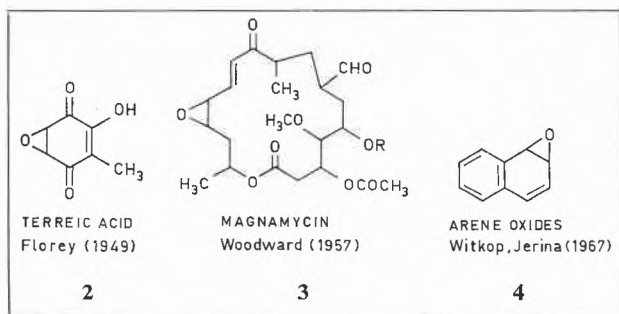
Epoxidation



The epoxide function has been identified in many natural products of varying origins [1]. Terpene epoxides [2] (1), quinone epoxides [3] (2) macrolides [4] (3) are typical examples. More recently arene oxides [5] (4) have been found as metabolites of aromatic hydrocarbons.



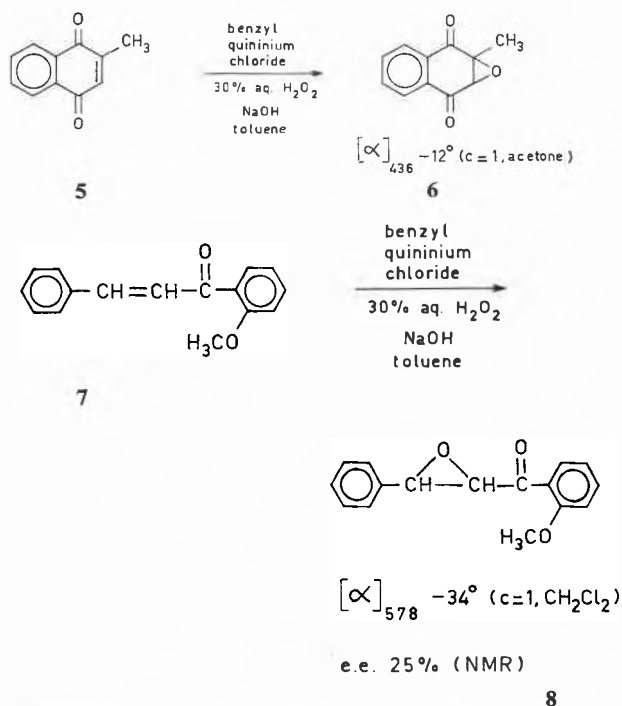
In living systems the epoxide function may possibly be involved in oxygen transport and storage and in detoxification [5] and it may act as a highly reactive "double-bond" (built-in leaving group [5]). Until now optically active epoxides have been prepared in 2–4% optical yields using molar quantities of optically active peracids [6]. Resolution of epoxides succeeds only if



an appropriate functional group in addition to the epoxide function is present in the molecule [7]. All other ways of preparing optically active epoxides proceed from optically active precursors [8].

We have now found that the base catalyzed hydrogen-peroxide or *t*-butyl hydroperoxide epoxidation of electron-poor olefins—the Weitz-Scheffer reaction [9] is subject to catalytic asymmetric induction. As with previously studied asymmetric syntheses using chiral bases as catalyst we also turned to alkaloids [10]. Our initial success using quinine in the Michael reaction [11] made this alkaloid the obvious choice in the base-catalyzed epoxidation reaction. When optical yields remained poor and the results erratic we turned to phase-transfer conditions [12] using simple *N*-alkyl salts of quinine and quinidine as chiral phase-transfer reagents.

Two epoxidations were studied in considerable detail, namely the conversion of the well-known [13] naphthoquinone **5** into its epoxide **6** and the epoxidation of a series of chalcones [9] (for example **7** to **8**). None of the products were known in optically active form prior to this work.



Experimental conditions were rather simple as the following typical experiment indicates:

A solution of 20.4 g of chalcone **7** in 125 ml of toluene was vigorously stirred for 24 hrs at room temperature with a solution of 7.5 g NaOH in 90 ml of 30% aq. H₂O₂ and 750 mg of the quinine salt, by which time the yellow colour of **7** had disappeared completely. Work-up of the reaction mixture and elution of the crude product on silicagel/CH₂Cl₂ (in order to remove the catalyst) gave 21.8 g (99%) of the optically active epoxide **8** as a white solid, $[\alpha]_{578}^{25} -34^\circ$ ($c=1$, CH₂Cl₂).

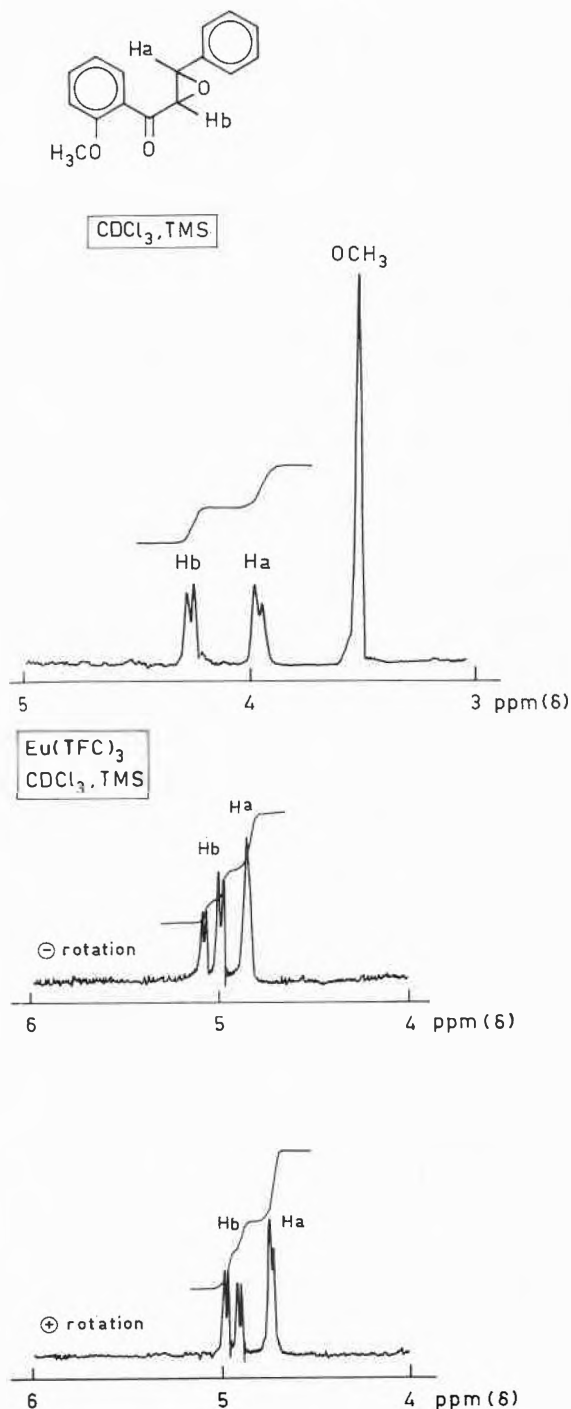


Fig. 1

Table 1: Conversion of alkenes into epoxides

Alkene	Conditions	$[\alpha]_{578}^{21^\circ}$ of epoxide *
5	QS**, H ₂ O ₂	0° (−12°, 436 mμ)
5	QS**, t-C ₄ H ₉ OOH (−5°C)	0° (−8°, 436 mμ)
	QS**, H ₂ O ₂	−51°
	QS**, t-C ₄ H ₉ OOH	+24°
	Quinidine-C ₆ H ₅ CH ₂ Cl salt, H ₂ O ₂	+49°
	Quinidine-C ₆ H ₅ CH ₂ Cl salt, H ₂ O ₂	+29°
	QS**, H ₂ O ₂	−34°
	QS**, H ₂ O ₂	−62°
	QS**, H ₂ O ₂	−33°
	QS**, H ₂ O ₂	−31°
	QS**, H ₂ O ₂	−56°
	QS**, H ₂ O ₂	−3°

* Estimated on epoxide freed from catalyst. In some cases starting alkene was still present. (E) chalcones were used and gave the corresponding epoxides.

** QS: salt of quinine, see [11].

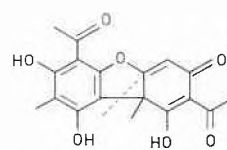
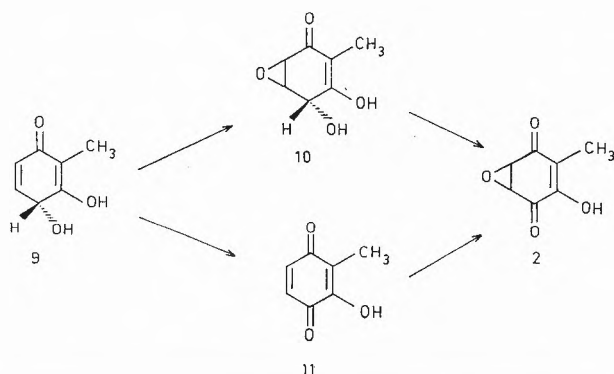
Table 1 shows the results obtained to date. Enantiomeric excess could be determined in a few cases, characteristically when the aromatic ring contained at least one methoxy group. Thus chalcone epoxide **8** was obtained in 25% enantiomeric excess as determined on the crude reaction mixture. See fig. 1 for NMR spectra.

It is interesting to compare the role of the catalyst, benzyl quininium chloride, to the role of a biological catalyst in epoxidation reactions. Read [14] has shown that the epoxide oxygen in terreic acid (**2**) derives from atmospheric oxygen. Since terreic acid (**2**), as isolated from natural sources is optically active [3] two paths

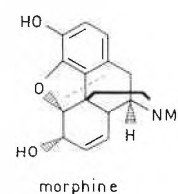
to the optical activity in terreic acid can be visualized. In one of these a precursor to terreic acid (for example **9**) is epoxidized, to **10**, and oxidized as shown in sequence **9** to **10** to **2** (terreic acid). However, direct chiral transfer of molecular oxygen to quinone **11** cannot be ruled out. If the latter route obtains, the quinine salt experiment using phase-transfer conditions may be a reasonable model of the bio-synthetic pathway.

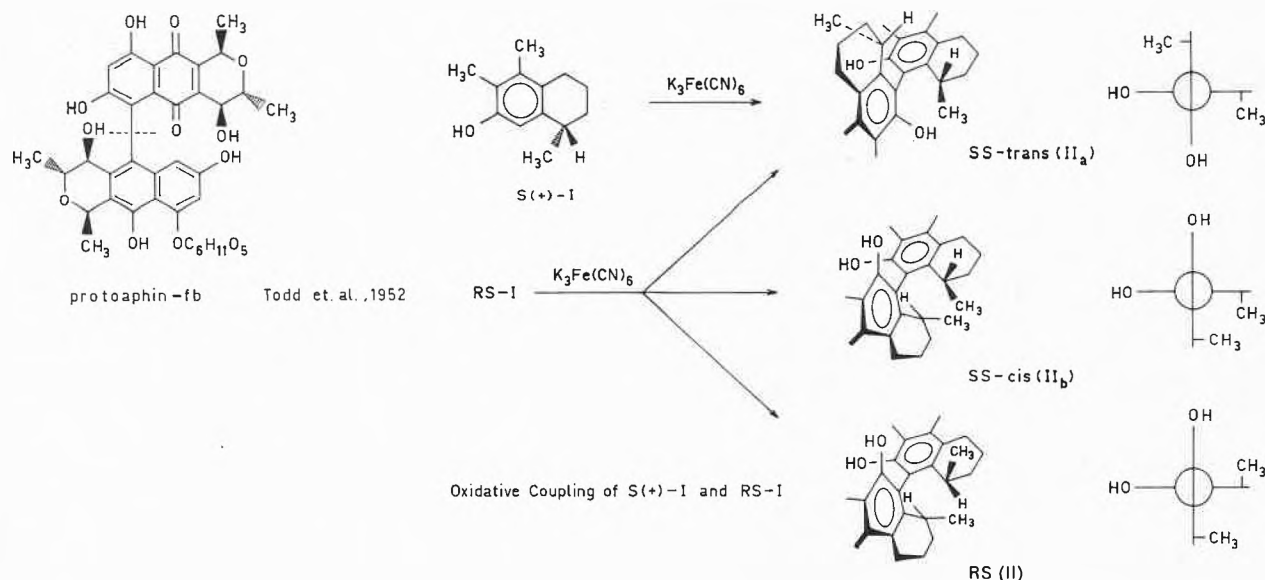
Phenol coupling

Once again natural products abound which owe their existence—in part—to a reaction known as the phenol coupling reaction [15, 16]. Some examples are shown below.



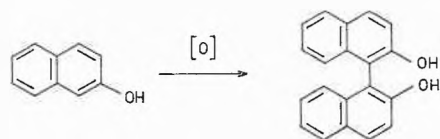
usnic acid Barton et al., 1956

Robinson et al., 1931
Barton et al., 1957



These natural products are all optically active. In no case has it been determined with any certainty at what stage the optical activity has been induced into the molecule. Let us focus on just one aspect of the phenol coupling reaction, namely the carbon-carbon bond formation at ortho- or para-positions of a phenol (or naphthol) with the subsequent formation of a diaryl. In many cases the diaryl formed will be capable of existing in d- and l-forms due to the hindered rotation about the center bond.

Once again our initial attempts to affect the formation of the bisnaphthol **13** using a chiral catalyst had scant success. These results parallel to a certain extent the



failure of A.I. Scott [15] to obtain optically active phenol coupling products using a peroxidase enzyme system. Since lignin formed in part by phenol coupling reactions is optically inactive, the suggestion has been made that the phenol coupling reaction itself is a non-enzymic reaction. The optical activity in compounds such as **14**, the aphid pigments, must then depend upon the asymmetry already present in the monomer phenol. With this concept in mind, racemic and optically active tetrahydronaphthol **15** was synthesized [17].

Both racemic **15** and optically pure S(+)-**15** were subjected to the phenol coupling reaction under identical condition. (The results are listed in table 2)

We observe the following: All three possible dl products are formed when racemic phenol **15** is used as starting material. The reaction shows stereospecificity in that racemate SS-trans is formed in preponderance [17].

Most notable however is the oxidation of optically pure S(+)-**15**. In this case only one dimer, namely SS-

trans was isolated. No trace of the (only possible) other dimer SS-cis could be found even in the crude reaction mixture.

High stereospecificity in a phenol coupling reaction, using electrodes, has been observed once previously [17]. The presence of the cis-dimer—in the reaction on the racemate—and its complete absence in the coupling of optically pure S(+)-**15** needs additional comment.

Table 2:

product distribution			
		R,S monomer	S monomer
	SS trans	66.0 %	> 97.5 %
	SS cis	7.9 %	—
	RS	26.1 %	—

The consequences of the non-bonded interactions of enantiomers

A considerable body of evidence exists which supports the inherently self-evident notion that the physical properties of one pure enantiomer are different from those of the racemate. Naturally deviation from ideal behavior will increase in the sequence: gas -- dilute

solution → concentrated solution → liquid crystal → solid phase.

A recent paper by Jacques [18] discusses the well-documented difference in the solid phases of conglomerates, racemic crystals and crystals consisting of one enantiomer only.

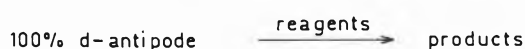
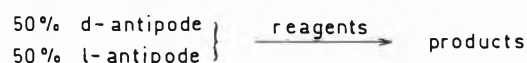
Horeau [19] has carefully reviewed the data pertaining to the physical properties of solutions of one enantiomer as compared to solutions of the racemate. One of the clearest experiments proving beyond a doubt that differences exist in non-bonded interactions between molecules of like configurations and molecules of opposite configuration is the experiment of Uskoković [20]. The latter showed that clear differences in the chemical shifts of the proton NMR spectra can be observed between a solution of d-dihydroquinine and dl-dihydroquinine in *achiral* solvents [21].

When we turn our attention from the difference in physical properties to differences in chemical reactivity, the situation is not nearly as clear.

Most authors assumed ideal behavior when discussing the reaction of a racemate with that same reaction on the optically active substrate. This assumption (ideal behavior) though not explicitly stated is the basis for the following statements in two important text books on stereochemistry [22]. In discussing the LiAlH_4 reduction of 2-methylcyclopentanone to the epimeric 2-methylcyclopentanol Morrison and Mosher [22] conclude: "If instead of starting with the racemic RS-2-methylcyclopentanone, pure S-2-methylcyclopentanone had been reduced with lithium aluminium hydride, the epimeric carbinols would have been formed in the *same* ratio. Thus it is seen that for the determination of percent stereoselectivity it is *unnecessary* to work with optically active material ..."

In discussing the epimerization of (–)-menthone Eliel [22] concludes: "Since (±) menthone is a mixture of equal parts of (–) menthone and (+) menthone and (±) isomenthone is a mixture of equal parts of (+) isomenthone and (–) isomenthone the equilibrium of (+) menthone and (+) isomenthone is the *same* as that of their pure isomers".

Neither on the basis of symmetry nor on the basis of a free energy argument can these statements cited above be completely correct except under conditions of ideal behavior. Consider the following reactions:



These two reactions are neither identical nor enantiomeric, hence they are different. Thus the $\Delta G^\ddagger$ of these two reactions must be different resulting in different reaction rates and different product ratios.

This lead us to the following general statement: "When a chiral substance undergoes a reaction, the reaction rate

and the product ratio will depend—inter alia—upon the excess of enantiomer present in the starting material."

The difference we have found in the phenol coupling reaction of racemic and optically active **15** may be considered on this basis. If we consider that *all* reactions in which the behavior of one d-isomer is compared with the behavior of *that* d-isomer in the presence of a chiral substance (its antipode, the l-isomer) is essentially comparable with solvent effects, the discussion becomes somewhat simplified. Since it is well known that solvents can play a dominant role in a large number of reactions it should not be surprising that even "minute" changes such as we are discussing now, should have an observable effect. It is surprising however that such an effect has not been discovered previously although the thermodynamic and kinetic basis for such an effect has been somewhat obscured by the assumption of ideality. Let us separate two "effects" when discussing the reactions of a chiral substance namely an enantiomeric recognition effect (ER effect) and an enantiomeric interaction effect (EI effect). The first effect plays a role in all reactions in which enantiomers react with one another.

Phenol coupling reactions, aldol condensations, in fact all dimerization and polymerization reactions involving chiral substrates will show an ER effect. Differences in product ratios due to an ER effect are well-documented and even predictable [23].

The EI effect however has not been documented previously [24]. It is—as stated above—concerned with the influence on the reaction of one enantiomer when this substance reacts in two different surroundings. Surrounding A is that provided by its own molecules; surrounding B is that provided by a mixture of the two antipodes. The EI effect is therefore important not only in dimerization or polymerization reactions but in all reactions with a chiral substrate.

It is well to note some consequences of the EI effect.

1. The effect will be highly concentration dependent. Nonbonding interactions—e.i. the structure of the liquid phase—will play a crucial role, as will complex formation during a reaction. In the reaction with a racemate, diastereomeric complexes may be formed, which is not possible when a pure enantiomer undergoes a reaction under achiral conditions.
2. The preferential structuring which may occur in concentrated solution of racemic solutes may have played a critical role in the origin of optical activity in living systems. It is fascinating to read that Young [25] has observed optical activity in racemic (!) liquid crystals. These local inhomogeneities might well have been the original loci for polymer formation resulting in self-replicating biopolymers [26].

I believe that further careful work on this EI effect may pay dividends not only in the understanding of asymmetric synthesis but in the important twilight area of non-bonded interactions.

Acknowledgement

My enthusiastic coworkers, Ben Feringa, Renne Helder, Kurt Hermann, Kees Hummelen, Remi Laane are mainly responsible for the fact that I could present this work. I thank them for their creative and stimulating contributions.

References

- 1 *A. Rosowsky*: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings, Part I, p.24, ed. A. Weissberger, Interscience Publ., N.Y. 1964.
- 2 *P. Karrer and E. Jucker*: Helv. Chim. Acta 28 (1945) 427; *D. H. R. Barton, J. C. Böckman and P. de Mayo*: J. Chem. Soc. (1960) 2263; *D. J. Goldsmith*: J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 3913.
- 3 *J. C. Sheehan, W. B. Lawson and R. J. Gaul*: J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 5536; *M. W. Miller*: Tetrahedron 24 (1968) 4839; *S. M. Kupchan, R. J. Hemingway, P. Coggon, A. T. McPhail and G. A. Sim*: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 2982; *M. R. Demuth, P. E. Garrett and J. D. White*: ibid. 98 (1976) 634.
- 4 *R. B. Woodward*: Angew. Chem. 69 (1957) 50; *J. B. Patrick, R. P. Williams and J. S. Webb*: J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 6689.
- 5 *D. M. Jerina and J. W. Daly*: Science 185 (1974) 573.
- 6 *G. Berti*: Topics in Stereochemistry, Vol. 7, p.43, eds. N. L. Allinger and E. L. Eliel, Interscience Publ. N. Y. 1973.
- 7 *K. Harada*: J. Org. Chem. 81 (1966) 1407.
- 8 *G. Ohloff and G. Uhde*: Helv. Chim. Acta 53 (1970) 531; *C. W. Shoppee, S. K. Roy and B. S. Goodrich*: J. Chem. Soc. (1961) 1583; *H. N. Akhtar and D. R. Boyd*: Chem. Comm. (1975) 916; *M. Igarashi and H. Midorikawa*: Bull. Chem. Soc. Japan 40 (1967) 2624.
- 9 *E. Weitz and A. Scheffer*: Ber. 54 (1921) 2327; Ref. 6, p. 166.
- 10 *G. Bredig and P. S. Fiske*: Biochem. Z 46 (1912) 7; *V. Prelog and H. Wilhelm*: Helv. Chim. Acta 37 (1954) 1634.
- 11 *H. Wynberg and R. Helder*: Tetrahedron Letters (1975) 4057.
- 12 *E. V. Dehmlov*: Chem. Tech. (1975) 210; idem, Angew. Chem. Intern. Ed. 13 (1974) 170.
It is interesting to note that phase-transfer catalysis of epoxidation reactions using achiral reagents has thus far not been reported.
- 13 *L. F. Fieser*: J. Biol. Chem. 133 (1940) 391; *L. F. Fieser and M. Fieser*: Reagents for Organic Synthesis, p.466, J. Wiley, N.Y. 1967.
- 14 *G. Read and L. C. Vining*: Chem. Comm. (1968) 935.
- 15 *D. H. R. Barton and F. Cohen*: Festschr. A. Stoll (1957) 117; *A. I. Scott*: Quart. Rev. (London) 19 (1965) 1; Oxidative Coupling of Phenols, eds. W. I. Taylor and A. R. Battersby, Interscience Publ. N. Y. 1967.
- 16 *J. M. Bobbitt, I. Noguchi, H. Yagi and K. H. Weisgraber*: J. Org. Chem. 41 (1976) 845; ibid., J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 3551; *J. M. Bobbitt*: Heterocycles 1 (1973) 181.
The latter author was the first to determine the stereo-specificity in an (electrolytic) oxidative phenol coupling reaction.
See also *G. G. Lyle*: J. Org. Chem. 41 (1976) 850 for the chiroptical properties of some optically active phenol coupling products.
- 17 *B. Feringa and H. Wynberg*: J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 3372; for synthesis, resolution, optical purity, ORD and CD spectra and absolute configuration.
The notation of the configuration needs a brief comment. The starting phenol 15 has one chiral center, namely the carbon atom in the saturated ring bearing the methyl group. The configuration at this carbon atom (either R or S) will not change during the coupling reaction. Thus, in the dimer, we find either an SS, RR, or RS configuration for those two chiral centers. Normally dimerization of a dl-monomer leads to a dl- and meso-compound. In this case however additional dissymmetry is obtained due to restricted rotation about the aryl-aryl single bond. Instead of using R- and S- for the configuration of these bisnaphthols we have used the words *trans*- and *cis*- to emphasize the relationship of the two methyl groups to one another. However the dimer formed in the largest amount (SS-*trans*-IIa) has the configuration SSS¹ when S¹ denotes the biaryl configuration. It is obvious that when RS-I (RS-15) is dimerized both enantiomers (of all three diastereomers) are formed. In the drawings just one enantiomer is shown. Thus in the coupling of RS-15, S,S,S¹ + R,R,R¹ (dimer IIa), SSR¹ + R,R,S¹ (dimer IIb) and RSR¹ + SRS¹ (dimer IIc) are formed in the ratio 66:8:26. In the coupling of optically pure S(+)-I (15) the dimer SSS¹ (SS-*trans*-IIa) is formed exclusively.
The fact that the ratio of racemic dimers (8:1:3) differs from random distribution (1:1:1) is not surprising. It should be noted however that Bobbitt [16] obtained only one racemic dimer upon coupling of his racemic phenol monomer containing a tetrahydroisoquinoline structure. Since the general mechanism of the coupling reaction must be the same for the formation of all the three racemic dimers, the difference in yield directly reflects steric differences in the reaction of an R-isomer with either another R-isomer or the S-isomer. Enantiomeric recognition is the term used for this phenomenon.
- 18 *M. LeClercq, A. Collet and J. Jacques*: Tetrahedron 32 (1975) 821.
- 19 *A. Horeau and J. P. Guetté*: Tetrahedron (1974) 1923; *A. Horeau*: Tetrahedron Lett. (1969) 3121.
- 20 *T. Williams, R. G. Pitcher, P. Bommer, J. Gutzwiller and M. Uskoković*: J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 1871.
More recently:
M. J. P. Harger, Chem. Comm. (1975) 555; *M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, E. I. Fedin, M. S. Vaisberg, L. L. Morozov, P. V. Petrovsky and A. E. Shipov*, Tetrahedron 32 (1976) 1719.
- 21 This paper will not discuss the large body of evidence which exists, proving a *chiral* substance can "recognize" the difference between the two antipodes in a racemate, cf.
a) *W. H. Pirkle and D. L. Sikkenga*: J. Org. Chem. 40 (1975) 3430;
b) *M. D. Mc Creary, D. W. Lewis, D. L. Wernick and G. M. Whitesides*: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 1038;
c) *R. C. Helgeson, J. M. Tinko, P. Horeau, S. C. Peacock, J. M. Mayer and D. J. Cram*: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 6762;
d) *N. J. Bowman, G. T. McCould and G. K. Schweitzer*: J. Am. Chem. Soc. 90 (1960) 3848; *D. H. R. Barton and G. W. Kirby*: J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 806; *M. B. Groen, H. Schadenberg and H. Wynberg*: J. Org. Chem. 36 (1971) 2797;
for key references to (a) chiral shift solvent (b) and reagent techniques, (c) chiral crown ether work and (d) examples of resolutions using chiral solvents.
- 22 *J. D. Morrison and H. S. Mosher*: Asymmetric Organic Reactions, p.85-86, Prentice Hall, Inc. N.Y. 1971.
E. L. Eliel: Stereochemistry of Carbon Compounds, p.39-40, McGraw-Hill Book Co., Inc. N.Y. 1962.
- 23 *R. B. Woodward and R. Hoffmann*: The Conservation of Orbital Symmetry, p.75, Academic Press, N.Y. 1970.
See also:
R. Chang and S. I. Weisman: J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 5968.
These authors show that the rate of electron transfer of optically active hexahelicene anion to optically active

- hexahelicene is 4 times as large to a molecule of like configuration as to an enantiomer.
- 24 For a full discussion as well as additional experimental evidence for the existence of the EI effect see H. Wynberg and B. Feringa, submitted to *Tetrahedron*. We will restrict this discussion to the influence of the chiral *reactants* upon one another, fully aware that the number, kind and ratio of *products* may further influence the course of the reaction. Chiral products again change the chiral surroundings of the reactants.
- See:
E. Frieden: J. Chem. Ed. 52 (1975) 754, for a useful quantitative survey of biologically important non-bonding interactions, and:

- H. Mauser*: Ber. 90 (1957) 299, for a careful and critical analysis of the thermodynamics of interaction of antipodes upon crystallization.
- See:
D. P. Craig and *D. P. Mellor*, Fortschr. Chem. Forsch. 63 (1976) 1 for a quantitative approach to the interactions between chiral molecules.
- 25 *W. R. Young*, *A. Aviram* and *R. J. Cox*: J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 3976, see p. 3980, line 28 second column.
- 26 *H. Kuhn*: Naturwissenschaften 63 (1976) 68.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Photo-electron Spectra of Germanium, Arsenic and Lead-containing Sulphide Glasses Favours Lanthanide Luminescence *

Renata Reisfeld **, C. K. Jørgensen ***, A. Bornstein ** and H. Berthou

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève

Summary

Thiogermanate and thioarsenite glasses containing bivalent calcium or lead have low phonon wave-numbers and enhance line-emission of trivalent lanthanides by less extensive multi-phonon de-excitation and by energy transfer. Photo-electron spectra of such glasses, elemental sulphur, and arsenic sulphides are studied. The Wagner parameter of the chemical shift of Auger signals is larger for thiogermanate glasses than for germanium(IV) bound to oxide.

The germanate and tellurite glasses formed by oxygen-containing anions have particularly low phonon frequencies and show high fluorescence yields of trivalent lanthanides [1] because of the lower probability of multi-phonon relaxation. The detailed behaviour of the excited states of holmium(III) [2] and of erbium(III) and thulium(III) [3] can be described by the three Judd-Ofelt parameters of band intensities. The relative luminescent intensity of three transitions of samarium(III) and of four transitions of terbium(III) was recently studied [4] in mixed arsenite-borate glasses and Sm(III) compared [5] in borate and ternary germanate glasses. One conceivable way of decreasing the phonon frequencies further is to use sulphur-containing glasses. One can hope for laser action [6] in the infra-red (below 13000 cm^{-1}) only, because of strong, continuous absorption in the visible of the thioarsenite (though the energy gap may be up to 20000 cm^{-1} in germanium(IV) sulphide glass) but on the other hand, this may

present the advantage of energy transfer [7] to the rare earth, as has already been observed (in the blue region) in tellurite glasses. Sulphur-containing glasses are known with germanium [8,9] and arsenic [10,11] as constituents of the network-former.

We prepared the sulphide glasses by melting stoichiometric amounts (1g batches) of the elements p.a. (to which might be added CaS from Hopkins and Williams or PbS from Alfa Ventron) in evacuated sealed Vycor glass tubes at 550°C for 2 hours. During subsequent heating to 900°C during 18 hours, the ampoules were turned around several times in order to assure perfect mixing. It is recommended to cool the tubes at 200°C instead of room temperature, because the ampoules tend to explode in the latter case. After breaking the tubes, the samples can be polished for spectroscopic purposes.

In a previous note [12] we described the 1253.6 eV induced photo-electron spectra of oxidic glasses, measured on a Varian IEE-15 instrument. Besides the sulphur-containing samples mentioned above, elemental sulphur (which we had not previously measured on our photo-electron spectrometer) and two arsenic sulphides [10] were studied for comparison. Contrary to oxide-containing glasses [12] and most typical non-conducting salts [13,14] we did not generally observe two distinct C 1s signals from the hydrocarbon originating in the one-sided scotch tape (600 P from the 3M company) carrying the freshly pulverized samples. With exception of a shoulder indicating $C_{st}' = 3.5\text{ eV}$ in the calcium thiogermanate glass containing holmium(III) the observed C_{st} given in Table 1 can be identified with C_{st}' corrected for charging effects. This is also the

* Received September 1, 1976

** Permanent address: Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Hebrew University, Jerusalem, Israel

*** Prof. Dr. C. K. Jørgensen, 30, quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4

Table 1: Photo-electron spectra of sulphur-containing materials, the ionization energies I' relative to vacuo [13] being the sum of I^* recorded by the instrument and C'_{st} (the difference between 290 eV and the highest I^* (C1s) of the hydrocarbon). Values connected with «&» correspond to two j -values of the same nl -shell; values separated by a comma refer to non-equivalent atoms of a given element M.

Chemical composition Semi-quantitative ESCA analysis	C'_{st}	I' (Mnl) values in eV
S ₈ (sublimed) 0.09 O: 1S	5.3	S2s: 233.35; S2p: 170.1 & 168.95 (Gaussian analysis), maximum 169.1; O1s: 537.8
0.9 GeS ₂ : 0.1 CaS	4.0	Ge3p: 133.6 & 129.7; Ge3d: 37.5; Ge Auger: 117.8 eff.; S2p: 168.4
< 0.07 Ca: 1Ge: 2S		
0.86 GeS ₂ : 0.1 CaS: 0.04 Ho ₂ S ₃	3.5	Ge3p: 133.7 & 129.5; Ge3d: 37.2; Ge Auger: 117.6 eff.; S2p: 168.3; O1s: 537.2
0.7 O: 1Ge: 2S		
As ₂ S ₃	4.5	As3p: 152.1 & 147.3; As3d: 48.2; S2p: 167.3; O1s: 537.8
0.7 O: 2As: 3S		
As ₂ S ₄	4.6	As3p: 152 & 147.6; As3d: 48.4; S2p: 168.1; O1s: 540.1
1 O: 1As: 2S		
0.9 As ₂ S ₃ : 0.1 PbS	4.2	As3p: 151.6 & 146.7; As3d: 47.9; S2p: (168), 167.0; O1s: 537.4, Pb4f: 148.3 & 143.35
3 O: 2As: 3S: 0.16 Pb		
0.7 As ₂ S ₃ : 0.3 PbS	4.5	As3p: 152.5 & 147.7; As3d: 48.5; S2p: (169), 167.7; O1s: 537.8; Pb4f: 149 & 144.0
4 O: 2As: 3S: 0.23 Pb		

case for sulphur, which must become conducting under the influence of the X-rays, since this solid otherwise is one of the most pronounced isolators. The one-sided half-width $\delta(-)$ of the symmetric C1s signal has its minimum value 0.85 eV, and actually, the resolution is sufficiently good to show the spin-orbit splitting 1.2 eV of S2p known from gaseous compounds [15] to be compared with 1.256 eV in gaseous S⁺⁷. Hence, $\delta(-) = 1.15$ eV of our S2s signal contains an intrinsic contribution 0.65 eV if one assumes [13] the half-width to be the square-root of the sum of squared contributions. Most samples show oxygen 1s signal due to tenaciously adsorbed water, or hydroxo or oxo groups on the surface [16]. This contamination is almost absent on the sulphur.

The calcium content of the thiogermanate glass (measured several times) could not be detected, the Ca2p region shows three indistinct signals at $I' = 359, 356$ and 353 eV, of which the last may be due to the ($j = 3/2$) component [13]. It is not surprising that $I'(\text{Ge}3p_{3/2}) = 130.8$ and $I'(\text{Ge}3d) = 38.9$ eV of K₂GeF₆ [13] and 130.3 and 38.4 eV of GeO₂ [13] are larger than in Table 1, but it may be noted that the values for a germanate glass [12] 129 and 37.1 eV are even lower. The weak, broad and rather uncharacteristic holmium 4d and 4f signals [13] could not be detected beyond experimental uncertainty in the Ho-containing thiogermanate glass, showing a relatively high oxygen content on the surface. Using a magnesium anti-cathode, the strongest germanium signal is an Auger transition (initial 2p_{3/2} ionization, final state ¹G₄ belonging to 3d⁸) previously noted [17] in gaseous compounds. The Auger parameter introduced by Wagner [18] as the difference between the kinetic energy of the Auger electron and the kinetic energy of the photo-electron ejected by the initial ionization indicates to a good approximation chemical polarization effects [14] by being invariant with charging effects and independent of chemical shifts (if they are the same for all inner

shells). The Auger parameter is equivalent with the difference between I for initial ionization (unfortunately, in the special case of Ge2p_{3/2} it is necessary [13] to use 1486.6 eV photons from an aluminium anti-cathode) and I_{eff} measured for the Auger electron. We find this distance 870.55 eV for K₂GeF₆ (Wagner [18] finds 870.3 eV for Na₂GeF₆) and 872.3 eV for GeO₂ (871.7 eV [18]). If it is accepted that the I difference between Ge2p_{3/2} and Ge3d is 1187 eV (we found [13] previously 1187.4 and 1186.8 eV) the Auger parameter for the sulphide glass in Table 1 is $37.5 - 117.8 + 1187 + 1253.6 - 1486.6 = 873.7$ eV showing a considerably larger inter-atomic relaxation effect and approaching 875.9 eV for crystalline germanium [18].

The almost identical $I(\text{As}3p)$ and $I(\text{As}3d)$ in As₂S₃ and As₂S₄ are similar to the values [13] for arsenic(III) diethyldithiocarbamate, but 3 to 5 eV lower than for typical arsenates. There is no direct evidence for non-equivalent arsenic atoms [10] in As₂S₄ though $\delta(-) = 1.25$ eV for the S2p signal is unusually large, and the superficial oxygen content rather high. Similar statements are true for the lead-containing thioarsenite glasses, where the shoulder at higher $I(\text{S}2p)$ may be due to elemental sulphur formed by air oxidation. The Pb4f signals (to some extent coinciding with As 3p) are quite typical [13] for other lead(II) compounds. Previously, photo-electron spectra of chalcogenide glasses having the general formula GeS_{3-x}Te_xAs₂ have been reported [19]. The I^* values relative to $I^*(\text{Au}4f_{7/2} = 84.0$ eV of metallic gold are 161.6 eV (within a-tenth eV) of S2p (for $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ and 2.5 as well as for GeS₂) to be compared with 162.9 eV for elemental sulphur (6 to 7 eV below $I'(\text{S}2p)$ in Table 1), 122.2 eV for Ge 3p_{3/2} (with slightly larger variation) and 30.2 eV for Ge 3d, again 7 eV below our glasses, and 140.4 eV (140.7 eV for elemental arsenic) for As 3p_{3/2} also some 7 eV lower. Either these glasses [19] show larger inter-atomic relaxation effects [14] than our sulphide glasses, or the calibration of the I' values is intrinsically

different [19]. Anyhow, the variation of Wagner's Auger parameter shows a clear-cut difference between sulphur- and oxygen-containing glasses, and excludes the possibility that the sulphide glasses are superficially hydrolyzed or oxidized.

References

- 1 R. Reisfeld: Structure and Bonding 13 (1973) 53.
- 2 R. Reisfeld and J. Hormadaly: J. Chem. Phys. 64 (1976) 3207.
- 3 R. Reisfeld and Y. Eckstein: J. Chem. Phys. 63 (1975) 4001.
- 4 R. Reisfeld, A. Bornstein and L. Boehm: J. Non-Crystalline Solids 17 (1975) 158.
- 5 R. Reisfeld, A. Bornstein and L. Boehm: J. Solid State Chem. 14 (1975) 14.
- 6 R. Reisfeld and C. K. Jørgensen: Lasers and Excited States of Rare Earths, Springer-Verlag, Berlin, in preparation.
- 7 R. Reisfeld: Structure and Bonding 22 (1975) 123 and 30 (1976) in press.
- 8 Y. Kawamoto and S. Tsuchihashi: J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 626.
- 9 S. Maneglier-Lacordaire, P. Besancou, J. Rivet and J. Flahaut: J. Non-Crystalline Solids 18 (1975) 439.
- 10 S. Maruno and M. Noda: J. Non-Crystalline Solids 7 (1972) 1.
- 11 K. S. Liang: J. Non-Crystalline Solids 18 (1975) 197.
- 12 R. Reisfeld, C. K. Jørgensen and H. Berthou: Chimia 30 (1976) 202.
- 13 C. K. Jørgensen and H. Berthou: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab 38 (1972) no. 15.
- 14 C. K. Jørgensen: Structure and Bonding 24 (1975) 1 and 30 (1976) in press.
- 15 C. J. Allan, U. Gelius, D. A. Allison, G. Johansson, H. Siegbahn and K. Siegbahn: J. Electron Spectr. 1 (1972) 131.
- 16 O. Pitton, C. K. Jørgensen and H. Berthou: Chem. Phys. Letters 40 (1976) 357.
- 17 W. B. Perry and W. L. Jolly: Chem. Phys. Letters 20 (1973) 617.
- 18 C. D. Wagner: Discuss. Faraday Soc. 60 (1976) 291.
- 19 G. Hollinger, P. Kumurdjian, J. M. Mackowski, P. Pertosa, L. Porte and Tran Minh Duc: J. Electron Spectr. 5 (1974) 237.

2H-Pyrrole und Pyrrole aus 3-Phenyl-2H-azirinen*

48. Mitteilung über Photoreaktionen¹

Ulrich Widmer, Nikolas Gakis, Bruno Arnet, Heinz Heimgartner und Hans Schmid**

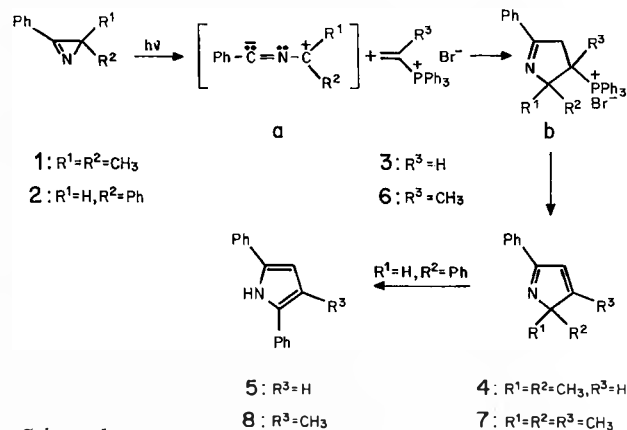
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Summary

Vinyl-phosphonium salts [2] and phenyl-vinyl-sulfone or divinyl-sulfone react with benzonitril-methylides **a** (which are photochemically generated from 3-phenyl-2H-azirines **1** and **2**) to give, via the nonisolated intermediates of type **b**, 2H-pyrrole **4** and the pyrrole **5**, respectively. In the reaction of sulfone **11** it was shown that the addition reaction occurs with the retention of configuration of the olefin and with the same regioselectivity as observed in the cycloadditions of acrylic ester or acrylic nitrile with **a** [5]. In the case of **11** the primary photoproduct **13** (scheme 2) could be isolated, which on photolysis was converted to **4** by the formal elimination of p-tosylchloride. Under mild base catalysis, for instance with the azirine **1** as a base, elimination of p-toluenesulfonic acid occurs easily at room temperature to give the 2H-pyrrole **12**.

Vinyl-phosphonium salts or vinyl-sulfones can be considered equivalents of non activated acetylenes which do not react with **a**.

Vor einiger Zeit berichteten wir über photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2H-azirinen wie **1** und **2** mit Triphenyl-vinyl-phosphoniumbromid (**3**) als neuem Zugang zum 2H-Pyrrol **4** bzw. dem Pyrrol **5** [2]. Die vermutlichen, via **a** gebildeten Primäraddukte **b** (Schema 1) konnten in keinem Fall isoliert werden, so dass eine Aussage über die Regioselektivität der Cycloaddition nicht möglich war.



Schema 1

Bestrahlung (Hg-Hochdrucklampe, Pyrex) von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1**) in Gegenwart einer äquimolaren Menge Isopropenyl-triphenyl-phosphoniumbromid (**6**) [3] in Acetonitril (c stets $1-3 \cdot 10^{-2}$ M) während 3 Std. lieferte in 20% Ausbeute 2,2,3-Trimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol (**7**, Schema 1). Die Struktur von **7** wurde mit Hilfe der spektralen Daten, insbesondere dem ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) bewiesen: Das Atom C(3) erscheint als Singulett bei 169,7 ppm², die transoide ³J(C,H)-Kopplung zwischen C(2) und H-C(4) beträgt 11 Hz (vgl. [4]). Im isomeren 2,2,4-Trimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol müsste C(3) als Dublett absorbieren; zudem wäre eine ²J(C,H)-Kopplung zwischen C(2) und H-C(3) von 3-4 Hz zu erwarten ([4]); vgl. auch das ¹³C-Spektrum von **4**). Die Regioselektivität der Anlagerung von **6** an **a** entspricht

¹ 47. Mitteilung siehe [1].

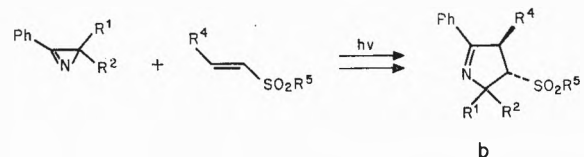
* Eingegangen am 24. August 1976

** Korrespondenz an Prof. Dr. H. Schmid, Organisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

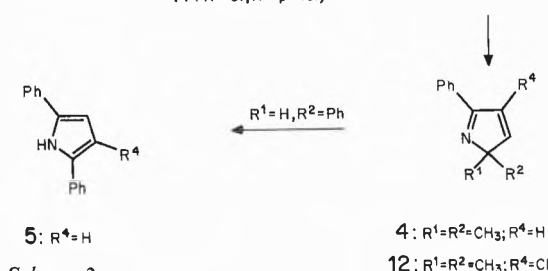
² Interner Standard: Tetramethylsilan.

derjenigen von Acrylsäuremethylester oder Acrylonitril ([5]; vgl. [6]). Photolyse von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**2**) in Gegenwart eines Moläqu. **6** in Acetonitril hinter Pyrex lieferte mit derselben Regioselektivität in 26% Ausbeute das bekannte Pyrrol **8** [7].

Bestrahlung von **1** in Gegenwart von 0,85 Moläqu. Phenyl-vinylsulfon (**9**) (3 Std.) bzw. 0,8 Moläqu. Divinylsulfon (**10**) (1 Std.) in Benzol hinter Quarz lieferte in Ausbeuten von 66% bzw. 49% das bereits erwähnte 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol (**4**, Schema 2). Pho-



- 1: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ 9: $R^4 = \text{H}; R^5 = \text{Ph}$
 2: $R^1 = \text{H}; R^2 = \text{Ph}$ 10: $R^4 = \text{H}; R^5 = \text{CH}=\text{CH}_2$ 13: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3; R^4 = \text{Cl}; R^5 = p\text{-Tolyl}$
 11: $R^4 = \text{Cl}; R^5 = p\text{-Tolyl}$



Schema 2

tolyse von **2** in Gegenwart von 0,6 Moläqu. Divinylsulfon (**10**) (6 Std.) hinter Quarz ergab in 23% Ausbeute das Pyrrol **5** [8]. Wenig einheitlich verlief die Bestrahlung (3 Std.) von **1** hinter Pyrex in Gegenwart eines Moläqu. (E)-p-Tolyl- β -chlorvinylsulfon (**11**) [9] in Benzol. Die (E)-Konfiguration des Sulfons folgt aus der grossen Kopplungskonstante der 2 Vinylprotonen ($J = 13,9$ Hz). Neben **4** (5%) entstand in 8% Ausbeute das 4-Chlor-2,2-dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol (**12**) sowie trans-3-Chlor-5,5-dimethyl-2-phenyl-4-(p-tolylsulfonfyl)-1-pyrrolin (**13**) in 5% Ausbeute (Schema 2). **13** stellt das primäre Addukt von **11** an das aus **1** photochemisch erzeugte Benzonitril-isopropylid (vgl. [10]) dar. Die trans-Konfiguration von **13** ist aufgrund der Befunde, wonach elektronendefiziente Olefine mit Benzonitril-methyliden eine cis-Addition eingehen, zu erwarten gewesen. Diese Zuordnung wird ferner durch die NMR-Kopplungskonstante $J(3,4) = 6,8$ Hz gestützt (vgl. [5, 11]).

Die weitere Bestrahlung von **13** unter den oben aufgeführten Bedingungen gab gemäss Gaschromatographie in 3% Ausbeute **4**. Beim Stehenlassen der benzolischen Lösung von **13** mit 2 Moläqu. **1** im Dunkeln bei 25°, also unter milder Basenkatalyse, entstand in 2% Ausbeute das chlorhaltige 2H-Pyrrol **12**. Bei der photochemischen Umwandlung von **13** erfolgt somit formal die Abspaltung von p-Tosyl-chlorid. Zwischenprodukte vom Typ **b** sind isoelektronisch mit β -Sulfonylketonen, die leicht unter Abspaltung von Sulfinsäure in die α,β -ungesättigten Ketone übergehen [12].

Die Reaktionen von 3-Phenyl-2H-azirinen mit Vinylphosphoniumsalzen bzw. Vinyl-sulfonen unter Bildung der Produkte vom Typ **4** und **5** entsprechen formal der Addition von Acetylderivaten an photochemisch erzeugte Benzonitril-methylide. Nicht aktivierte Acetylene addieren sich nicht an Benzonitril-methylide. Hin-gegen reagieren die Dreifachbindung von Acetylen-carbonsäureestern; so gab die Bestrahlung von **2** mit Acetyldicarbonsäuredimethylester in 40% Ausbeute 2,5-Diphenyl-3,4-dimethoxycarbonylpyrrol [5, 13] (vgl. [14]).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ-150, Quarzlampengesellschaft mbH Hanau) durchgeführt ($c = 1-3 \cdot 10^{-2}$ M). Die Aufarbeitung erfolgte mittels präparativer Schichtchromatographie (Pentan/Äther- oder Hexan/Essigester-Gemische). Die Ausbeuten sind im Text angegeben. Die physikalischen Daten der bisher nicht beschriebenen Verbindungen sind nachstehend aufgeführt. Alle Verbindungen ergaben korrekte C,H,Cl,N,S-Analysen ($\pm 0,3\%$).

2,2,3-Trimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol (**7**):

Farbloses Öl durch Kugelrohrdestillation bei 75–85°/0,01 Torr (Luftbad). UV (Äthanol): λ_{max} 244 (4,14); Schultern bei 277 (3,5) und 285 (3,3). IR (CCl_4): 1629 ($\text{C}=\text{N}$). NMR (CCl_4): 8,0–7,7 (m, 2 arom. H); 7,6–7,15 (m, 3 arom. H); 6,40 (q, $J \approx 1,5$ Hz, $\text{H}-\text{C}(4)$); 2,03 (s, $\text{CH}_3-\text{C}(3)$); 1,26 (s, 2 $\text{CH}_3-\text{C}(2)$). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 173,0 (s, C(5)); 169,7 (s, C(3)); 134,7–127,7 (aromat. C); 119,9 (d, C(4)); 79,1 (s, C(2)); 23,3 (q, 2 $\text{CH}_3-\text{C}(2)$); 13,1 (q, $\text{CH}_3-\text{C}(3)$). MS: 185 (M^+ , 100), 184 (87), 170 (60), 145 (10), 129 (62), 128 (32), 105 (38), 104 (20), 77 (24).

2,2-Dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol (**4**) [2]:

^{13}C -NMR (CDCl_3): 169,4 (s, C(5)); 162,4 (d, C(3)); 134,0 (s, arom. C quartär); 130,1, 128,5, 127,6 (3d, 3 arom. C); 123,0 (d, C(4)); 79,4 (s, C(2)); 23,3 (q, 2 $\text{CH}_3-\text{C}(2)$).

4-Chlor-2,2-dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol (**12**):

Destilliert als farbloses Öl bei 60–70°/0,02 Torr. UV (Äthanol): λ_{max} 224 (3,83), 247 (3,91); Schulter bei 275 (3,72); λ_{min} 228,5 (3,71). IR (Film): 1612 ($\text{C}=\text{N}$). NMR (CDCl_3): 8,15–7,8 (m, 2 arom. H); 7,5–7,15 (m, 3 arom. H); 7,13 (s, $\text{H}-\text{C}(3)$); 2,42 (s, 2 $\text{CH}_3-\text{C}(2)$). MS: 205 (M^+ , 54), 204 (36), 190 (13), 170 (100), 154 (9), 145 (10), 129 (38), 104 (22), 103 (19), 77 (19).

trans-3-Chlor-5,5-dimethyl-2-phenyl-4-(p-tolylsulfonfyl)-1-pyrrolin (**13**):

Farblose Kristalle aus Benzol, Smp. 130,3–131°. UV (Äthanol): λ_{max} 210 (4,13), 230 (4,29), 245 (4,19); Schulter bei 272,5 (3,52); λ_{min} 216,5 (4,09), 242 (4,18). IR (KBr): 1627 ($\text{C}=\text{N}$). NMR (CDCl_3): 8,0–7,65 (m, 4 arom. H); 7,6–7,3 (m, 5 arom. H); 5,60 (d, $J(3,4) = 6,8$ Hz, $\text{H}-\text{C}(3)$); 3,79 (d, $J(4,3) = 6,8$ Hz, $\text{H}-\text{C}(4)$); 2,46 (s, $\text{CH}_3-\text{C}(4')$); 1,76 (s, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$); 1,72 (s, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$). MS: 326 (9), 325 (5), 205 (24), 204 (20), 170 (100), 139 (12), 129 (35), 104 (24), 91 (40), 77 (31).

Literaturverzeichnis

- Y. Nakamura, J. Zsindely und H. Schmid: Heterocycles, in Vorbereitung;
46. Mitteilung: Y. Nakamura, J. Zsindely und H. Schmid: Helv., in Vorbereitung.
- N. Gakis, H. Heimgartner und H. Schmid: Helv. 57 (1974) 1403.

- 3 D. Seyferth und J. Fogel: J. organometallic Chem. 6 (1966) 205.
- 4 U. Vögeli und W. von Philipsborn: Org. magn. Res. 7 (1975) 617;
L.J.M. van De Ven und S.W. de Haan: J. magn. Res. 19 (1975) 31.
- 5 A. Padwa und J. Smolanoff: J. Amer. chem. Soc. 93 (1971) 548;
A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff und S.I. Wetmore Jr.: ibid. 95 (1973) 1945.
- 6 P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Übelhart, H. Schmid, P. Schönholzer und W.E. Oberhänsli: Helv. 58 (1975) 1739.
- 7 J.M. Patterson und S. Soedigdo: J. org. Chemistry 33 (1968) 2057.
- 8 S. Kapf und C. Paal: Ber. deutsch. chem. Ges. 21 (1888) 3053.
- 9 F. Wolf und S. Stefaniak: Melliand Textilber. 47 (1966) 767;
cf. Chem. Abstr. 65 (1966) 15547e.
- 10 A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid und W. Heinzelmann: Helv. 58 (1975) 2662.
- 11 R. Huisgen und R. Raab: Tetrahedron Letters 1966, 649.
- 12 E.P. Kohler und M. Reimer: Amer. chem. J. 31 (1904) 163;
R. Fusco, S. Rossi und R. Vitali: Rend. ist. lombardo sci. Pt. I, classe sci. mat. e nat. 94 A (1960) 87;
cf. Chem. Abstr. 55 (1961) 10367i.
- 13 H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen und H. Schmid: Helv. 55 (1972) 745.
- 14 N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid und W.E. Oberhänsli: Helv., im Druck.

Vortragsreferate

Berner Chemische Gesellschaft

14. Mai 1976

Prof. Dr. H.K. Frank, Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Engesserstrasse 20, D-75 Karlsruhe 1, BRD

Das Problem der Mykotoxine in Lebensmitteln

Vergiftungen von Menschen und Haustieren durch Pilztoxine sind sehr lange bekannt. Claviceps-Alkaloide (Sankt Antonius Feuer), LSD (Rauschgiftsucht), Amanita-Toxine, Helvella-Säure der Speiselorchel u.a.m. Äthanol als Stoffwechselprodukt der Hefe wäre hier auch zu nennen. Sogenannte Schimmelpilze wurden erst relativ spät als potentielle Toxinbildner bekannt. 1942–1947 wurden in Russland grosse Ausbrüche von «alimentary toxic aleucia» bei der Bevölkerung beobachtet, die auf Fusarium-Toxine (T2) in misshandeltem Getreide zurückgeführt werden konnten.

Die Abgrenzung von Mykotoxinen und Antibiotika, die von Pilzen gebildet werden, ist kaum möglich, da in der Therapie u. U. «Nebenwirkungen» im Interesse des zu erwartenden Heilerfolges bei kurzzeitigem Einsatz in Kauf genommen werden können. Sehr viele Mykotoxine sind gleichzeitig antibiotisch aktiv, d. h. sie greifen in generelle Vorgänge des Zellstoffwechsels ein [1].

Am bekanntesten sind jetzt die *Aflatoxine*, die von *Aspergillus flavus* und *A. parasiticus* gebildet werden können [2]. Sie sind hitze- und säurestabil, werden aber von Laugen oder starken Oxidationsmitteln schnell zerstört. Sie lösen, wie die allermeisten anderen Mykotoxine, keine deutlichen Immunreaktionen aus. LD₅₀ von Aflatoxin B₁: Ratte = 7,2 mg/kg; Entenküken = 0,36 mg/kg; Hühnerembryo = 0,02 µg/Ei. Carcinogene Dosis: Ratte = 10 µg pro Tag; Regenbogenforelle = 0,5–2 µg/kg. Als Vergleich hierzu: Dimethylnitrosamin 750 µg pro Tag bei der Ratte und Buttergelb 9000 µg pro Tag.

Der «no effect level» für den Menschen (75 kg) liegt nach Friedman [3] bei 275 ng Aflatoxin B₁ pro Tag.

Die Wachstumsgrenzen für beide Pilze liegen bei 7°C bzw. 45°C und einem a_w-Wert von 0,82. Die Grenzen für die Toxinbildung sind im allgemeinen 13°C und 40°C. Sie können sich praktisch auf allen Lebensmitteln entwickeln, die genügend Wasser und keine Konservierungsstoffe enthalten.

Risikoprodukte sind vor allem Erdnüsse aus Ländern mit feuchtem Klima während der Ernte, Ölsaatzpresskuchen und -schrote, Paranüsse und Futtermais. Der Übergang von Aflatoxin B₁ und B₂ in die Milch [4] erfolgt beim Menschen und bei der Kuh unter Hydroxilierung zu Aflatoxin M₁ bzw. M₂, die sich hinsichtlich ihrer Toxizität nur unwesentlich von B₁ und B₂ unterscheiden.

Die Nachweisgrenze für die dünnschichtchromatographische Routinemethoden liegt bei einer Konzentration von 1 ppb

Aflatoxin B₁ in Lebensmitteln, doch muss in diesem Bereich mit einer Streubreite der Ergebnisse von ca. 100 % gerechnet werden [5]. Schwierigkeiten bereiten verwechslungsfähige Substanzen, die in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft nicht selten sind, etwa Cumarine oder Scopoletin, u. a. m.

Mit Benzol: Äthylacetat: 90% Ameisensäure = 5:4:1 als Fließmittelsystem kommt es erfahrungsgemäss nur sehr selten zu einer R_f-Koinzidenz zwischen den Aflatoxinen und anderen blau oder blaugrün fluoreszierenden Lebensmittelinhaltsstoffen. In kritischen Fällen hat sich die Konfirmation der von der Platte eluierten Flecken im Massenspektrometer bewährt.

Gesetzlich werden in manchen Ländern bei Erdnüssen und daraus hergestellten Produkten 5 ppb Aflatoxin B₁ als Höchstmenge toleriert – z. B. Holland, Dänemark. Die EG legte für Milchleistungsfutter eine Höchstmenge von 20 ppb B₁ fest.

Sterigmatocystin ist ein den Aflatoxinen nahe verwandtes Stoffwechselprodukt von *Aspergillus versicolor*, *A. nidulans* u. a. LD₅₀ bei der Ratte (oral) 120 mg/kg. Carcinogene Dosis bei der Ratte: 1,5–2,2 mg pro Tag. Die Bildungsbedingungen sind sehr ähnlich denen von Aflatoxin. Der Stoff ist sehr schlecht wasserlöslich und scheint erst mit beginnender Autolyse aus den Pilzhypen in das Substrat überzugehen.

Die physiologischen Leistungen der einzelnen Pilzisolat e und derselben Art sind unterschiedlich; dies gilt generell für alle Imperfekten (Deuteromycetes). Nicht alle Isolate sind toxinogen, bei manchen wird die Toxinbiosynthese bei erhöhtem CO₂-Partialdruck und gleichzeitigem O₂-Entzug verhindert oder auch nicht verhindert [6], manchmal bringt eine reine N₂-Atmosphäre oder eine O₂-undurchlässige Verpackung Erfolg [7].

Patulin kommt vor allem in Obst vor, das durch *Penicillium expansum* oder *P. urticae* (*P. griseofulvum*) am Baum, als Fallobst oder im Lager braunfaul wurde [8]. Bei Langzeit-Kühlagerung von Äpfeln und anschliessender dreitägiger Aufbewahrung in Zimmertemperatur wurde bis zu 1 g/kg Patulin gefunden. Bei Äpfeln beobachtet man keine Diffusion des Toxins in das gesunde Gewebe, wohl aber bei «schweren» Birnen (z. B. *Passe crassana*), Pfirsichen und Tomaten.

Patulin ist ein starkes Zellgift, das hervorragende antibiotische Eigenschaften aufweist, aber auch für höhere Pflanzen und Tiere toxisch ist. Es scheint im Zellstoffwechsel bereits während der Glycolyse einzugreifen, was nicht heissen soll, dass es nicht auch noch andere Angriffspunkte haben kann. Es wirkt bei Mäusen subcutan appliziert carcinogen. Die orale Krebsauslösung ist noch nicht erwiesen.

Die Bildungsbedingungen sind von Stamm zu Stamm sehr verschieden. Wir konnten bei Lagertemperaturen bis –1°C bei manchen Birnensorten Patulin finden, was zeigt, dass der Kühlschrank keinen Schutz vor diesem Stoff bietet.

Man kennt heute etwa 90 verschiedene Mykotoxine, und die Zahl der Pilzarten, die sie bilden können, dürfte bei 120 liegen. Die

Wirkung auf den Warmblüter ist sehr vielfältig, und es zeichnen sich auch in diesem Falle keine Möglichkeiten ab, von der chemischen Konstitution auf den Wirkort oder den Wirkungsmechanismus zu schliessen.

Für die Zukunft können als Präventivmassnahmen gegen Mykotoxine in der menschlichen Nahrung empfohlen werden:

1. Bessere Ausbildung bei allen Personen, die mit der Zubereitung von Lebensmitteln oder tischfertigen Gerichten zu tun haben.
2. Gesetzgeberische Massnahmen, um den Import von mykotoxinbelasteten Produkten vor allem aus feuchtwarmen Gebieten einzuschränken.
3. Aufbau von Datenbanken, um in einigen Jahren Schwerpunkte des Mykotoxinvorkommens zu kennen und gezielt mit der Überwachung zu beginnen.
4. Entwicklungshilfe dergestalt, dass die Erzeuger mykotoxinbelasteter Produkte lernen, Pilzwachstum rechtzeitig zu unterbinden.
5. Aufklärung der Hausfrauen, keine angeschimmelten Waren zu kaufen und im Haushalt Schimmelwachstum zu verhindern.
6. Die Angst vor den harmlosen Konservierungsstoffen abbauen, um auf breiter Basis Mykotoxinbildung zu vermeiden.

Autorreferat

Literatur

1. A. Ciegler, S. Kadis and S. J. Ajl: Microbial Toxins. Vol. VI: Fungal Toxins, 1971; Vol. VII: Algal and Fungal Toxins, 1971; Vol. VIII: Fungal Toxins, 1972. Academic Press, New York and London.
2. H. K. Frank: Aflatoxine – Bildungsbedingungen, Eigenschaften und Bedeutung für die Lebensmittelwirtschaft. Heft 76 der Schriftenreihe des Bundes für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde. B. Behr's Verlag, Hamburg 1974.
3. L. Friedman: Problems of evaluating the health significance of the chemicals present in foods. Vth Internat. Congr. Pharmacology, San Francisco 1972, vol. 2, pp. 30–41; Karger, Basel 1973.
4. F. Kiermeier: Milchwissenschaft 28 (1973) 683.
5. Mitteilungen aus dem Bundesgesundheitsamt: Analysenverfahren zur Bestimmung der Aflatoxine B₁, B₂, G₁ und G₂ in Lebensmitteln. Bundesgesundheitsbl. 18 (1975) 230.
6. R. Orth: Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 160 (1976) 359.
7. J. Reiss: Food Cosmet. Toxicol. 13 (1975) 325.
8. H. K. Frank, R. Orth und Renate Hermann: Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. (im Druck).

Chemische Gesellschaft Zürich

12. Mai 1976

Arndt Simon, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Büsnauerstrasse 171, D-7000 Stuttgart 80

Strukturen und Bindungsverhältnisse in metallreichen Alkaliverbindungen

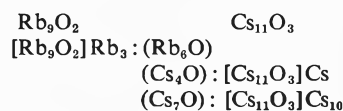
Seit langem sind metallreiche Oxide (Suboxide) von Cäsium bekannt [1] und auch Rubidium bildet aufgrund neuer Untersuchungen [2,3] vergleichbare Oxide im Bereich der Zusammensetzung $0 < O/M < 0,5$. Die Aufklärung der Bindungsverhältnisse in diesen Stoffen ist wegen ihrer besonders ausgeprägten Stellung zwischen salzartiger und metallischer Bindung interessant. Ihre eingehende Untersuchung setzte allerdings umfangreiche apparative Entwicklungen voraus.

A. Präparation und Charakterisierung: Die aus den Elementen synthetisierten Alkalimetallsuboxide wurden differentialthermoanalytisch mit hoher Temperaturauflösung ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) charakterisiert. Ihre Reaktionen untereinander sowie mit überschüssigem Alkalimetall konnten mit einer eigens entwickelten hoch auflösenden Röntgenkamera [4] untersucht werden, in der Probenveränderungen bei langsamer Temperaturvariation ($0,3^\circ\text{C}/\text{Tag}$)

nachgewiesen wurden. Diese Arbeiten führten zu den (gegenüber älteren Angaben [1,2] teilweise anderen) Formeln der Suboxide Rb_3O_2 , Rb_6O , Cs_{11}O_3 , Cs_4O und Cs_7O sowie zur Erstellung der komplizierten Phasendiagramme [3].

B. Anordnung der Atome: Mit einem speziellen Züchtungsverfahren [5,6] wurden von den bei Raumtemperatur häufig flüssigen und äusserst luftempfindlichen Proben im Röntgengerät Einkristalle erhalten und bei tiefer Temperatur untersucht.

Tabelle 1: Strukturchemisch aufgeschlüsselte Formeln der binären Alkalimetallsuboxide



Nach Tabelle 1 treten charakteristische Baueinheiten auf, die aus 2 bzw. 3 flächenverknüpften, sauerstoffzentrierten Rb- bzw. Cs-Oktaedern gebildet werden [7]. In Rb_3O_2 und Cs_{11}O_3 liegen solche Einheiten ausschliesslich vor, in den metallreicheren Verbindungen alternieren sie mit Bereichen aus reinem Alkalimetall (vgl. Abb. 1). In $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]\text{Rb}_3$ sind die sonst chemisch sehr ähnlichen Metalle strukturell separiert.

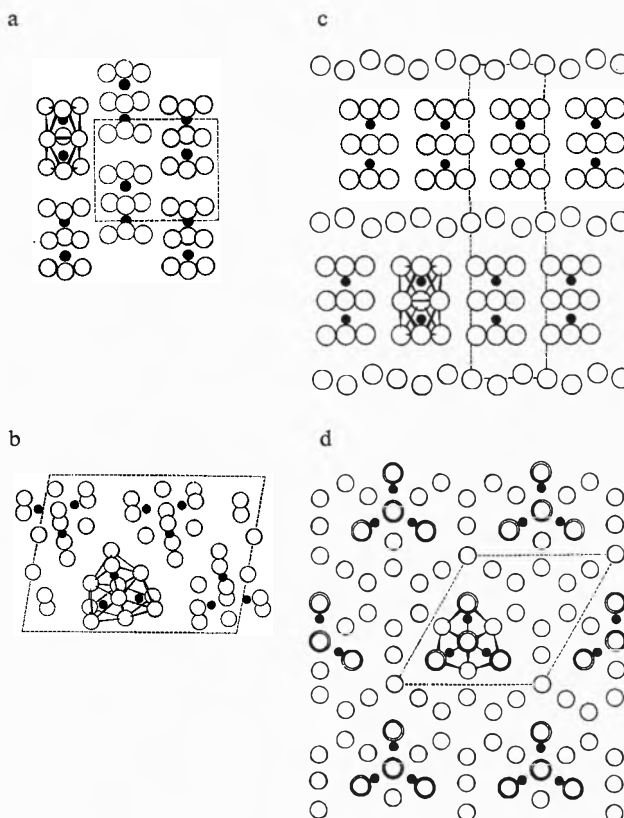


Abb. 1: Projektionen der Strukturen von (a) Rb_3O_2 und (b) Cs_{11}O_3 sowie (c) Rb_6O und (d) Cs_7O . Eine der jeweils charakteristischen $[\text{Rb}_3\text{O}_2]$ - bzw. $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]$ -Gruppen ist durch Verbindungsstriche hervorgehoben. Die Elementarzellen sind gestrichelt eingezeichnet.

Die Atomabstände innerhalb der Gruppen sind wie im Oxid M_2O , zwischen den Gruppen dagegen wie im reinen Alkalimetall. Unter der Annahme «normaler» Valenzen (Rb, Cs: $1+$; O: $2-$) sind die Gruppen daher als jeweils 5fach positive Ionencluster mit gegenseitiger metallischer Bindung aufzufassen. Diese aus Strukturindizes abgeleitete Bindungsvorstellung wird durch Untersuchung der Bindungselektronen belegt.

C. Bindungselektronen: Techniken der Handhabung der Verbindungen im Ultrahochvakuum ($p < 10^{-9}$ Torr) waren die Voraussetzung für photoelektronenspektroskopische Untersuchungen [8]. Auszugsweise sind die mit HeI-Anregung für Cs, Cs₇O und Cs₁₁O₃ erhaltenen Spektren in Abb. 2 wiedergegeben.

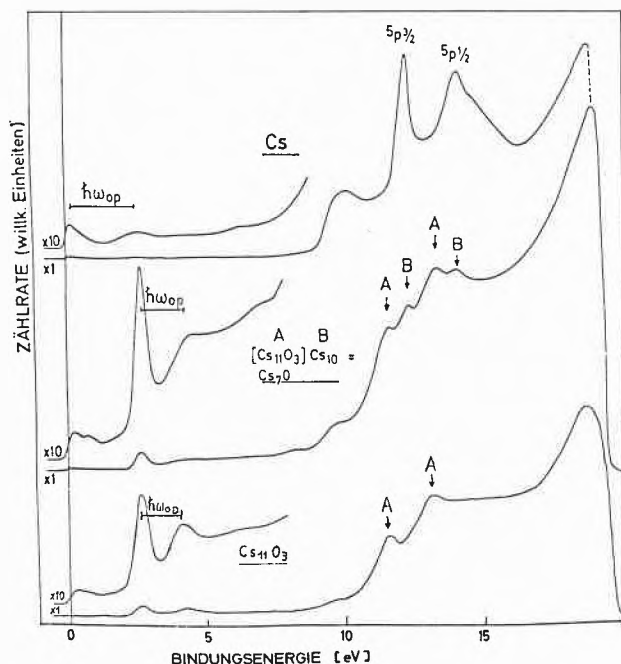


Abb. 2: HeI-Photoelektronenspektren von Cs, Cs₇O und Cs₁₁O₃ nach [8]. Anregung mit HeI-Strahlung (21,2 eV).

Das Leitungsband ist bei allen Substanzen deutlich erkennbar; die Spektren sind auf die Fermikante $E_F = 0$ normiert. Die niedrige Bindungsenergie der O2p-Elektronen (peak mit 0,6 eV Halbwertsbreite bei 2,7 eV Bindungsenergie) entspricht der Vorstellung von O²⁻-Ionen mit abgeschlossener Valenzschale in den Suboxiden. Auch die 5p-Niveaus des Cs verändern sich charakteristisch bei der Oxydation: Sie werden zu kleineren (!) Bindungsenergien im Cs₁₁O₃ verschoben; im Cs₇O sind die Cs-Atome der Gruppen und der O-freien Zwischenbereiche unterscheidbar. Von besonderer Bedeutung sind die ausgeprägten Energieverluststrukturen, die (in den HeI-Spektren) auf der Anregung von Oberflächenplasmonen der Energie $\hbar\omega_{op}$ beruhen. Die beobachteten Werte für $\hbar\omega_{op}$ zeigen, dass in Cs₁₁O₃ die 5fache und in [Cs₁₁O₃]Cs₁₀ (Cs₇O) die 15fache Zahl freier Elektronen pro Formeleinheit in Übereinstimmung mit den Bindungsvorstellungen vorliegen [8].

D. Anwendung: Die heute vielfach (z. B. als S1-Kathode in Nachtsichtgeräten) verwendeten IR-Bildwandler-Röhren enthalten partiell oxydierte Cs-Schichten auf Silbersubstraten. Nach den dargestellten chemischen Untersuchungen liegen in den Schichten Suboxide vor. Die spektrale Empfindlichkeit solcher Röhren (Maximum bei $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$ entsprechend 1,55 eV für die Energie des einfallenden Lichtes) findet eine Erklärung in den Photoelektronenspektren der Suboxide [8]: Zum einen ist qualitativ die Abnahme der Austrittsarbeit in der Richtung von Cs zum Cs₁₁O₃ erkennbar; sie äussert sich in der Verringerung der Energielücke zwischen anregender Strahlung (21,2 eV) und Beginn der Emission. Zum anderen ist bekannt, dass die Bestrahlung eines Metalles mit Licht der jeweils speziellen Energie $\hbar\omega_{op}$ zu einem Ausbeute-Maximum in der Photoemission führt.

Der für Cs₁₁O₃ beobachtete Wert (Abb. 2) $\hbar\omega_{op} = 1,55$ eV zeigt, dass dieses oder O-reichere Suboxide im Zusammenhang mit der spektralen Empfindlichkeit der S1-Kathode diskutiert werden müssen.

Autorreferat

Meinen an diesen Untersuchungen beteiligten Mitarbeitern W. Bauhofer, W. Brämer, H.-J. Deiseroth, G. Ebbinghaus und E. Westerbeck danke ich an dieser Stelle herzlich für ihren unermüdlichen Einsatz. Die Arbeiten wurden dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- 1 E. Rengade: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 184 (1909) 1199.
- 2 Ph. Touzain: Canad. J. Chem. 47 (1969) 2639.
- 3 A. Simon: Z. anorg. allg. Chem. 395 (1973) 301.
- 4 A. Simon: J. Appl. Cryst. 4 (1971) 138.
- 5 A. Simon, W. Brämer, B. Hillenkötter und H.-J. Kullmann: Z. anorg. allg. Chem. 419 (1976) 253.
- 6 A. Simon, H.-J. Deiseroth und E. Westerbeck: Z. anorg. allg. Chem. [im Druck], (1976).
- 7 A. Simon: in Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry; Eds. Rooyman und Rabenau, North Holland Publ. Co. (1975) S. 47.
- 8 G. Ebbinghaus, W. Braun und A. Simon: Z. Naturforschung [im Druck] (1976).

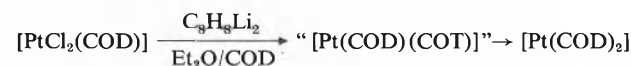
19. Mai 1976

Prof. Dr. F. G. A. Stone, The University of Bristol, Department of Inorganic Chemistry, Bristol BS8 1TS, England

The Chemical Consequences of Tris(ethylene)platinum and Related Olefin Complexes of Platinum and Palladium

Following the discovery of [Pt(PPh₃)₃] by Malatesta [1] in 1957, the chemistry of zero-valent platinum and palladium has been dominated by the presence on these metals of phosphine ligands which are relatively non-labile. This is in contrast with nickel, where, as a result of elegant syntheses carried out by Wilke and co-workers [2], a family of labile olefin complexes such as [Ni(COD)₂], [Ni(nb)₃], [Ni(cdt)] and [Ni(C₂H₄)₃] {COD = cyclo-octa-1,5-diene; nb = bicyclo[2.2.1]heptene, cdt = *t,t,t*-1,5,9-cyclododecatriene} is available for study. These so-called "naked nickel" compounds are highly reactive both in stoichiometric and catalytic reactions because of the ease of displacement of the olefin ligands by other molecules.

It has therefore been the object of our research to prepare binary olefin complexes of platinum and palladium in the expectation that the olefin ligands would be exceedingly easily replaced, thereby providing an entry into an extensive new area of organo-platinum and -palladium chemistry. Accordingly, we have developed a new synthesis of the previously reported [3] compound [Pt(COD)₂], viz [4].



The compound bis(cyclo-octa-1,5-diene)platinum reacts with bicycloheptene to give [Pt(nb)₃], with trans-cyclo-octene to give [Pt(C₈H₁₄)₃], and with ethylene to give [Pt(C₂H₄)₃]. Similar binary olefin complexes of palladium have also been prepared, although they are less stable than their platinum analogues.

The complex [Pt(COD)₂] is oxidatively and thermally stable, and the dry solid may be handled in air. Tris(ethylene)platinum is stable for several hours at 20°C under 1 atmos. of ethylene, and will keep for many weeks at -20°C. In the absence of ethylene, decomposition to metallic platinum occurs in minutes at room temperature. The complex is volatile, subliming at 20°C in ethylene onto a probe at 0°C. Following his discovery of the volatile Ni(CO)₄, Ludwig Mond is said to have stated that nickel had been provided with "wings". In view of the volatility and lability of [Pt(C₂H₄)₃], this is also now true for platinum.

The molecular structure in the solid state of the species [M(olefin)₃] is of considerable interest. Rösch and Hofmann [5] predicted, on the basis of the importance of π -bonding from the

metal to the olefin relative to the σ -bonding from the olefin to the metal, that the metal atom and the carbon atoms of the double bonds would be coplanar. We have confirmed this prediction with X-ray crystallographic studies on $[\text{Pt}(\text{nb})_3]$ and $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_2\text{F}_4)]$. In solution, in the ethylene-platinum compounds, rotation of the C_2H_4 groups occurs relative to the platinum-olefin bond, as is demonstrated by variable temperature ^{13}C n.m.r. studies on $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)]$. In the complex $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{PCy}_3)]$ (Cy = cyclohexyl) the platinum, phosphorus, and carbon atoms of the olefins are also co-planar.

The cyclo-octa-1,5-diene complexes $[\text{M}(\text{COD})_2]$ (M = Pt, Pd) have proved to be versatile reagents for the development of much new organometallic chemistry. Reaction of $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$ with tertiarybutylisocyanide affords the cluster compound $\text{Pt}_3(\text{Bu}^t\text{NC})_6$ which has an extensive chemistry of its own, for example, in undergoing novel carbon-carbon bond cleavage reactions with

$\text{C}_6(\text{CF}_3)_6$ and $\text{PhC} \equiv \text{C}(\text{Ph})\text{CO}$. Tricyclohexylphosphine reacts with $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$ to give $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$, a 14-electron platinum complex with an extensive ability to activate C—H, Si—H, N—H, O—H, and S—H bonds. Treatment of $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$ with ethylene and tertiary phosphines yields very reactive 16-electron complexes $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$.

Allene, butadiene, isoprene and 2,3-dimethylbutadiene all react with bis(cyclo-octa-1,4-diene)platinum to give new organoplatinum compounds. Several of these products are related to intermediates postulated in related organonickel chemistry [2] and add to our understanding of the mechanism of oligomerisation reactions.

The addition of one mole of triphenylphosphine to $[\text{Pd}(\text{COD})_2]$ provides a catalyst for the synthesis of C_8 -amines from butadiene and secondary amines. The mechanism of this reaction will be discussed, as will the corresponding reaction with $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$ which yields 1,3,6-octatriene and not an amine.

Researches in this area have been in collaboration with Drs. M. Green, and J.L.Spencer. We wish to thank our co-workers Drs. G.K.Barker, J.C.Fornies, A.Laguna, G.Scholes and C.A.Tsipis, Miss J.Proud, T.R.Martin and A.Roy. Special thanks are due to Dr. Judith A.K.Howard for several important X-ray diffraction studies.

Summarized by the Author

References

- 1 L. Malatesta and S. Cenini: Zerovalent Compounds of Metals, Academic Press, 1974.
- 2 P.W.Jolly and G.Wilke: The Organic Chemistry of Nickel, Volume 1 (1974) and Volume 2 (1975), Academic Press.
- 3 J.Müller and P.Göser: Angew. Chem. Internat. Edn. 6 (1967) 364.
- 4 J.L.Spencer: submitted to Inorganic Syntheses; M.Green, Judith A.K.Howard, J.L.Spencer and F.G.A.Stone: J. Chem. Soc. Dalton, in press.
- 5 N.Rösch and R.Hoffmann: Inorg. Chem. 13 (1974) 2656.

23. Juni 1976

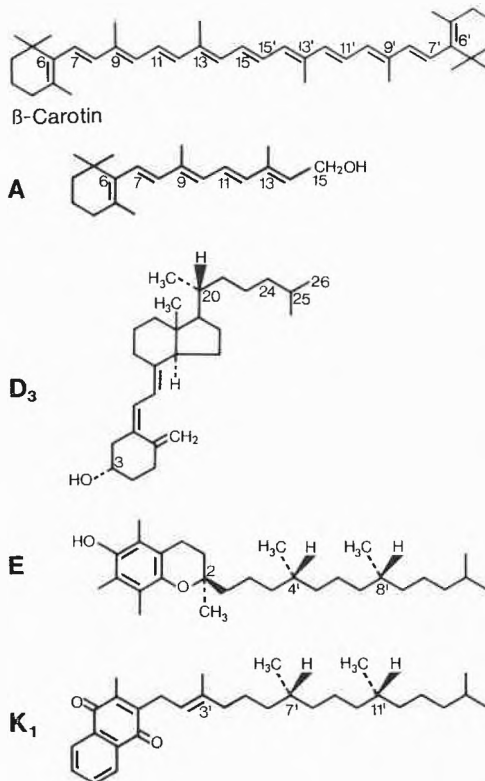
Paul-Karrer-Vorlesung

Otto Isler, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Grenzacherstrasse 124, 4002 Basel

Fettlösliche Vitamine und Carotinoide

Die Erforschung der fettlöslichen Vitamine begann vor 70 Jahren, während die Carotinoide schon vor 160 Jahren Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen waren. 1931 gelang Paul Karrer die Aufklärung der Konstitution von β -Carotin und von Vitamin A. Die Gegenüberstellung der Strukturformeln von β -Caro-

tin mit 40 und Vitamin A mit 20 Kohlenstoffatomen veranschaulicht die Verwandtschaft dieser beiden Verbindungen. Die Strukturaufklärung des ersten Vitamins und seines wichtigsten Provitamins war damals eine wissenschaftliche Sensation. Paul Karrer erkannte früh die Symmetriestruktur von Squalen, Crocetin, Lycopin, β -Carotin und Zeaxanthin, womit er die Dimerisierung im Verlauf der Biosynthese vorausahnte.



Im Vortrag, der in der Experientia publiziert wird, wurde über Biosynthese, Synthese, Stereochemie und Metabolismus in der Reihenfolge Vitamin A, Carotinoide, Vitamine D, E und K referiert.

Die Entwicklung der physikalischen Methoden gab dem Gebiet der fettlöslichen Vitamine und Carotinoide einen gewaltigen Impuls. Es wurde die geometrische und absolute Stereochemie vieler dieser Verbindungen aufgeklärt. Dies wiederum führte zur gezielten Synthese von geometrischen Isomeren und zu Totalsynthesen von asymmetrischen Xanthophyllen und Vitaminen.

In Untersuchungen über die Biosynthese zeigte sich, dass die Vitamine A, D sowie alle Carotinoide völlig und die Vitamine E und K überwiegend terpenoid strukturiert sind. Die aromatischen Ringe der Vitamine E und K stammen aus Shikimisäure und die Methylgruppen aus Adenosylmethionin. Im Gegensatz dazu basieren die technischen Synthesen der fettlöslichen Vitamine auf Aceton und führen über Methylheptenon und Dehydrolinalool einerseits via Geranylacetone, Isophytol und Phytol zu den Vitaminen E und K, und andererseits via β -Jonen und β -C₁₄-Aldehyd zum Vitamin A und β -Carotin.

Mit den Vitamin-D-Metaboliten und den aromatischen Vitamin-A-Säuren wurde Neuland betreten, das gegenwärtig von grossem Interesse ist. Die biologischen Funktionen von Carotinoiden und fettlöslichen Vitaminen sind noch weitgehend unbekannt. Ihre Erforschung wird in Zukunft dem Wissenschaftler viele Probleme stellen.

Autorreferat

Praxis, Technik

Durchstimbare Laser in der Chemie

Ihre Anwendung und instrumentelle Ausrüstung*

M.S. Lattmann, R. Jankow, P. Hafner**



1. Einleitung

Schon kurz nach der Erfindung und nach dem Bau der ersten Laser wurden dessen chemische Anwendungen erkannt: Die Kohärenz des Strahles ermöglicht das Anbringen hoher Energiedichten auf kleinstem geometrischen Raum, die hohe Leistung kann bereits als monochromatische Strahlung geliefert werden. Dennoch pflegte man für lange Zeit den Laser zwar scherzhaft, aber mit einer gewissen Berechtigung als «eine Lösung, die nach einem Problem sucht», zu bezeichnen.

Wie bei jeder jungen Technologie ist tatsächlich bis vor kurzem die Anwendbarkeit des Lasers, insbesondere in der Chemie, sehr beschränkt gewesen. Die aufwendige Technik und die meist kleinen Fabrikationsserien hielten die Preise auf recht hohem Niveau. Die Bedienung war alles andere als einfach, und für den Chemiker war das Vorhandensein nur einer oder einiger wenigen diskreten Spektrallinien für die weitverbreiteten Anwendungen, z. B. Absorptionsspektrophotometrie, ein negativer Faktor von entscheidender Bedeutung. Eine Ausnahme bildet die Ramanspektroskopie, wo der Laser relativ früh seinen Zugang fand.

In den allerletzten Jahren sind die Mehrzahl dieser negativen Aspekte beseitigt oder stark gemildert worden. Von entscheidender Bedeutung war vor allem die Entwicklung bedienungsfreundlicher Farbstoff-Laser.

Diese, über einen weiten UV-VIS-Bereich durchstimbare Laser, sind heute zu Preisen erhältlich, die sich nunmehr im Rahmen herkömmlicher Spektrophotometer bewegen, aber im Vergleich zur Kombination von konventioneller Lichtquelle und Monochromator, insbesondere hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Energie, erhebliche Vorteile bietet.

Tabelle 1: Vergleich eines kommerziellen durchstimbaren Farbstoff-Lasers (Molelectron Spectroscan) mit einer konventionellen Lichtquelle. Die Zahlen sind übersichtshalber auf- bzw. abgerundet worden.

	Spectroscan	Lichtquelle
Durchschnittliche Leistung (mW)	3.5	2.5×10^{-6}
Auflösung (nm)	.3	.3
Fokussierter Strahlendurchmesser (μm)	20	2×10^3
Fokussierte Strahlungsdichte (mW/mm^2)	10^4	10^{-5}

Dies erlaubt die Durchführung von Versuchen, die bisher undenkbar waren, beispielsweise spektrophotometrische Messungen an bedrucktem Papier im Transmissionsverfahren. Weitere Vorteile des durchstimbaren Farbstoff-Lasers sind ferner die Möglichkeit, den Strahl auf kleinstem Raum zu konzentrieren – z. B. für mikroskopische Anwendungen – sowie die unerreichte Auflösung von bis zu 0.001 nm. Einige Hersteller sind ferner dazu übergegangen, nicht nur den Laser, sondern auch den darauf abgestimmten photometrischen Teil als funktionsfähiges System anzubieten. Der Sprung zum integrierten Spektralphotometer mit Laserquelle beginnt sich abzuzeichnen.

* Die Firma Instrumatic Dr. R. Jankow & Cie, CH-1246 Corsier, ist gerne bereit an Interessenten Sonderdrucke dieser Arbeit abzugeben.

** Dr. Massimo Sgarlata Lattmann, Dr. Robert Jankow, Dr. Pedro Hafner, Instrumatic, Dr. R. Jankow & Cie, CH-1246 Corsier

2. Einige Lasertypen

Laser können nach verschiedenen Gesichtspunkten charakterisiert werden, z.B. nach der Art des Lasermediums, nach der emittierten Wellenlänge, nach der Betriebsart (gepulst oder Dauerstrich) sowie nach der emittierten Leistung bzw. Energie. Eine Übersicht über einige Laser, die für den Chemiker und Physikochemiker von Bedeutung sind, ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2: Übersicht über einige kommerziell erhältliche, für chemisch-physikalische Anwendungen wichtige Laser

Laser-Typ (Medium)	Betriebsart	Wellenlängen-Bereich
Argon	CW, (P)	351–514 nm *
Krypton	CW	351–676 nm *
Stickstoff-Laser	P	337 nm
He-Ne	CW	633 nm
CO	CW, P	5–6 μ , 9.4–10.9 μ *
CO ₂	CW, P	10.6 μ , 9.4–10.8 μ *
Rubin	P	694 nm
Rubin, frequenz-verdoppelt	P	347 nm
Nd: YAG	P	1.06 μ , 1.34 μ
Nd: YAG, frequenz-verdoppelt	P	530 nm
Nd: YAG, vervierfacht	P	265 nm
Farbstoff-Laser, AR-gepumpt	CW	400–800 nm **
Farbstoff-Laser, N ₂ -gepumpt	P	217–750 nm **

CW = Dauerstrich

P = Gepulst

* diskrete Linien

** kontinuierlich durchstimmbar

Anwendungen der Feststoff-Laser finden sich vor allem in der Holographie, Plasmaphysik und in der Photochemie. Beim Doppelpulsverfahren werden zwei, in kurzen Zeitabständen einander folgende Pulse aus Rubinlaser verwendet, um zeitlich sich ändernde Phänomene zu verfolgen. Durch Frequenzverdopplung, -verdreifung oder -vervierfachung können aus Feststoff-Lasern Energiepulse hoher Intensität und Kohärenz im UV-Bereich erhalten werden. Durch sogenanntes «Mode-Locking» ist es ferner möglich, die Pulsdauer sogar auf Picosekunden zu verkürzen, was sich vor allem für spektroskopische und kinetische Untersuchungen kurzlebiger Spezies sehr gut eignet (Flash-Photolyse, Fluoreszenz).

Gas-Laser, insbesondere Argon-Ionen-Laser, haben sich im Laufe der Zeit bereits bei einer grossen Reihe von Anwendungen, wenn auch bei nur einem kleinen Kreis von Chemikern, bewährt, z.B. als Anregungsquellen in der konventionellen Raman-Spektroskopie, als UV-Quellen in Photolyse- und Fluoreszenzuntersuchungen sowie als «Pump-Laser» für UV-VIS Farbstoff-Laser und Spin-Flip Raman-Laser.

In chemischen Anwendungen hat aber in letzter Zeit von allen Lasern der durchstimmbare Farbstoff-Laser

die grösste Bedeutung erlangt. Man erwartet, dass dieser Trend sich noch beschleunigt.

3. Durchstimmbare Farbstoff-Laser

Farbstoff-Laser basieren auf dem Prinzip der Fluoreszenz: eine geeignete Farbstofflösung wird durch von aussen zugeführte Energie angeregt und zum «Lasen» gebracht und die interessierende Wellenlänge durch ein Gitter aus der Fluoreszenzbande ausgewählt. Nach der klassischen Auslegung nach Hansch [1] bildet das Gitter einen integrierenden Bestandteil der Laser-Kavität. Als Anregungsquelle kann ein anderer Laser, der sogenannte «Pump-Laser», oder eine Xenon-Flashlampe dienen. Auch Farbstoff-Laser sind bis heute fast ausschliesslich von einem relativ kleinen Kreis von Chemikern in ausgesprochenen Forschungsapplikationen angewendet worden. Beispiele sind etwa Zwei-Photonen Absorptionsspektroskopie und Vakuum-UV Erzeugung durch Welleninterferenz. In allen diesen Fällen erwiesen sich die hohen Pik-Leistungen bei ausserordentlicher Wellenlängenauflösung (bis 0.001 nm) der Farbstoff-Laser als massgebende Vorteile, der Laser war aber eher als integrierendes Teil des physikalischen Experiments als ein einfaches analytisches Hilfsmittel anzusehen. Neuerdings scheint sich hingegen ein neuer Trend abzuzeichnen. Nach dem stürmischen Fortschritt der letzten Jahre hat sich die Technologie insofern stabilisiert, als dass Neuentwicklungen mehr auf die Verbesserung und Anwendung der bestehenden Technik hinielen, als neue Methoden auszuprobieren. Die Hersteller konzentrieren sich vor allem auf die Entwicklung einer bedienungsfreundlichen «Black Box», die in der Literatur erscheinenden Publikationen scheinen von der physikorientierten Forschung vermehrt in das Feld der chemischen und biochemischen Analytik sowie des chemisch-industriellen Laboratoriums abzuwandern. Abb.1 zeigt einen im Handel erhältlichen Farbstoff-Laser. Die Bedienung beschränkt sich bei diesem Modell auf wenige Druckknöpfe. Die Abstimmung der Wellenlänge erfolgt mittels eines Sinusantriebes wie bei einem gewöhnlichen Spektrophotometer, der momentane Wert der Wellenlänge wird digital angezeigt.

Weiter in diesem Artikel werden wir auf drei Applikationen näher eingehen, in denen in letzter Zeit der

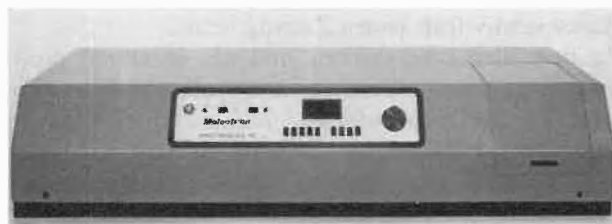


Abb. 1: Spectroscan Farbstoff-Laser (Molelectron Corp.). Die Wellenlänge ist zwischen 217–750 nm mit einem Sinusantrieb durchstimmbar. Die Bedienung beschränkt sich auf wenige Druckknöpfe und auf das Auswechseln der Farbstoffküvetten.

Farbstoff-Laser sich zunehmender Beliebtheit erfreut: Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Uran-Isotopentrennung und kohärente Anti-Stokes Raman-Spektroskopie (CARS).

3.1 Charakteristik von Farbstoff-Laser

Tab.3 gibt eine Übersicht über heute kommerziell erhältliche Farbstoff-Lasertypen. Obwohl zunächst – besonders für den Chemiker – erstaunlich, sind gepulste Modelle weitverbreiteter und weisen in den meisten Anwendungen gegenüber Dauerstrich-Farbstoff-Laser Vorteile auf, nämlich vor allem bezüglich des im UV brauchbaren Wellenlängenbereiches, wegen des hohen Verstärkungsfaktors, ferner wegen der hohen Pikleistungen und kurzen Pulslängen. Letztere Eigenschaften sind vor allem für Fluoreszenz und Kinetikuntersuchungen von Vorteil. Durch die Entwicklung neuartiger, auf «Boxcar»-Technik basierenden Zweikanal-Laser-Photometer ergibt sich aus dem gepulsten Betrieb auch bei normalen Zweistrahl-Absorptionsversuchen kein Nachteil, da sich moderne Farbstoff-Laser bei hohen Pulsraten (100/sec) betreiben lassen, die vom Photometerteil bei einstellbarer Zeitkonstante automatisch aufintegriert werden.

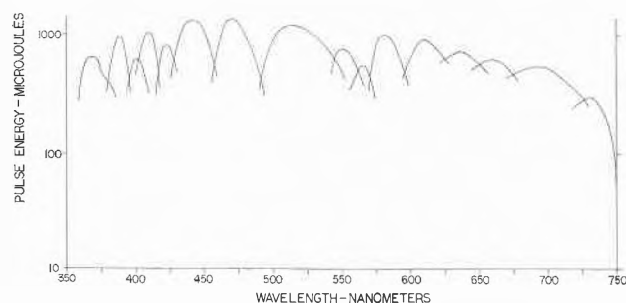


Abb.2: Typische Leistungs-Durchstimmcharakteristik eines Stickstoff-Laser-gepumpten Farbstoff-Lasers.

Abb.2 zeigt die Ausgangsleistung eines Stickstoff-Laser-gepumpten Farbstoff-Lasers als Funktion der Wellenlänge. Die gute Konstanz der Werte ist das Resultat der in letzter Zeit erzielten Fortschritte auf diesem Gebiet.

Abb.3 zeigt das optische Schema eines solchen Lasers nach der klassischen Auslegung nach Hansch [1]. Bemerkenswert ist, dass das Gitter ein integrierender Be-

standteil der Laseraktivität ist. In Tabelle 4 sind die Eigenschaften häufig verwendeter Farbstoffe zusammengestellt. Aus Abb.2 und Tabelle 4 geht hervor, dass mehrere Farbstoffe notwendig sind, um einen genügend grossen Wellenlängenbereich bestreichen zu können.

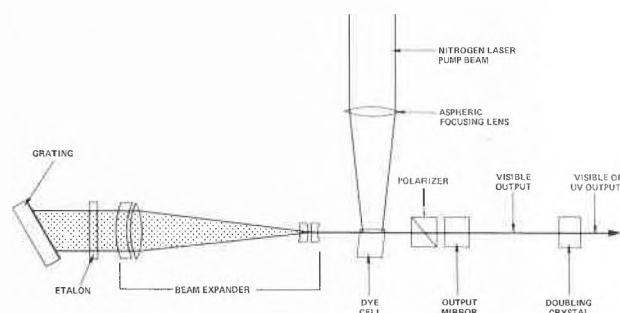


Abb.3: Optisches Schema eines Stickstoff-Laser-gepumpten Farbstoff-Lasers.

Bis vor kurzem war bei allen Farbstoff-Lasern das Auswechseln des Farbstoffes eine langwierige Angelegenheit, dies vor allem, weil die Farbstoffzelle Teil eines Zirkulationssystems mit Pumpe, Filter, Vorratsbehälter usw. war. Eine gute Umwälzung war andererseits unvermeidlich, um einen schnellen photolytischen Abbau des Farbstoffes zu vermeiden.

Auch in dieser Hinsicht sind erhebliche Fortschritte, besonders bei Stickstoff-Laser-gepumpten Farbstoff-Lasern gemacht worden. Wegen des hohen Verstärkungsfaktors und der kurzen Pulslänge kommen bei solchen Lasern nunmehr kleine (10×10 mm im Querschnitt) Farbstoffzellen zum Einsatz, die den gewöhnlichen Küvetten konventioneller Spektrophotometer gleichen, wobei auf ein Umwälzsystem verzichtet wird. Solche Küvetten können in Sekundenschnelle manuell oder aber auch vollautomatisch ausgewechselt werden. In diesem Falle sind die Küvetten in ein Karusell eingeordnet, das bei Bedarf mit der automatischen Wellenlängenabstimmung gedreht wird. Dem Benutzer bleibt lediglich die Aufgabe, durch Knopfdruck das gewünschte Wellenlängenprogramm auszuwählen.

3.2 Absorption- und Fluoreszenzspektroskopie

Die ausserordentlich hohe Energie bei ausgezeichneter Auflösung machen in folgenden Fällen den Farbstoff-

Tabelle 3: Übersicht über die wichtigsten, kommerziell erhältlichen, durchstimmbaren Farbstoff-Laser

Lasertyp: Anregungsmittel bzw. Pump-Laser	Durchstimmbarer Wellenlängenbereich (nm)	Pik-Leistung (kW)	Durchschnittsleistung (mW)	Pulslänge (ns)	Wiederholungsrate (pps)
CW Argon-Laser	420–700	–	2000	–	–
Koaxiale Flashlampe	340–950	1000	400	400	1
Lineare Flashlampe	265–350 und 445–700	7	200	1000	30
Stickstoff-Laser	217–750	150	30	6	100
Nd: YAG Laser	265–335 und 530–670	0.35	25	80	75

Tabelle 4: Übersicht über die wichtigsten Farbstoffe. Die Werte gelten beim Betrieb eines Stickstoff-Laser-gepumpten Farbstoff-Lasers mit einer Durchschnittsleistung von 100 mW

Name	Konzentration	Wellenlänge (nm) Pik	Bande (10%-Werte)	Output relativ zu R6G	Stabilitätsklasse *
2-(4-Biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole	5×10^{-3}	366, 378	360–386	.4	A
4,4'''-bis-butylactyloxy-quarterphenyl	2.5×10^{-3}	386	373–399	1.2	B
2-(4'-Biphenyl)-6-phenylbenzoxazole	5×10^{-4}	400	391–411	.6	A
4,4'-diphenylstilbene	gesättigt				
	unterhalb 1.2×10^{-3}	406	396–416	1.2	A
1,4-bis-(2-methylstyryl) benzene	1.2×10^{-3}	421	411–430	.8	B
Coumarin 120	5×10^{-3}	437	420–457	1.2	C
Coumarin 2	10^{-2}	446	428–465	1.3	C
7-diethylamino-4-methyl-coumarin	10^{-2}	457	440–478	1.4	C
Coumarin 102	10^{-2}	470	453–495	1.3	C
7-diethylamino-4-trifluoro-methylcoumarin	10^{-2}	483	460–517	1.7	B
Rhodamine 6G	5×10^{-3}	579	568–605	1.0	A
Rhodamine B	5×10^{-3}	609	594–643	.9	A
Cresyl Violet Perchlorate (+ RB)	2.5×10^{-3}	639	628–651	.5	B
	6×10^{-4}				
Cresyl Violet Perchlorate (+ R6G)	2.5×10^{-3}	660	641–687	.5	B
	3.3×10^{-3}				
Nile Blue A Perchlorate (+ RB)	3.8×10^{-3}	696	683–710	.4	B
	8×10^{-4}				
Oxazine 1 Perchlorate (+ RB)	5×10^{-3}	725	705–750	.3	B
	5×10^{-3}				

* A: Halbwerts-Lebensdauer > 40 Betriebsstunden

B: Halbwerts-Lebensdauer 20–40 Betriebsstunden

C: Halbwerts-Lebensdauer 4–20 Betriebsstunden

Laser zu einem idealen Ersatz für die konventionelle Kombination von Lampe und Monochromator:

a) Bei Proben, die sehr hohe optische Dichte aufweisen, sei es infolge hoher Absorption oder infolge von Lichtstreuung durch z. B. ungelöste Teilchen. Unterschiede von 0.01 optische Dichteeinheiten bei Hintergrundwerten der O.D. von 9 (neun) sind noch messbar. Als dramatisches Beispiel auf diesem Gebiet sei erwähnt, dass das Absorptionsspektrum von mit Farben bedrucktem Papier noch im Transmissionsverfahren aufgenommen werden kann!

b) Bei Proben, die sehr schwach absorbieren. Typische Beispiele sind Gase, wo lange Strahlengänge nötig sind. In einem solchen Falle erweist sich die Strahlenkohärenz von Lasern als besonders günstig. Abb. 4 zeigt das Gasphasen-Fluoreszenz-Anregungsspektrum von Joddampf.

c) Bei Proben kleiner Abmessungen kann der Laserstrahl auf eine Punktfläche in der Größenordnung von bis zu zehn Mikrometer fokussiert werden. Solche quantitativen spektrophotometrischen Messungen erweisen sich sonst als äusserst schwierig. Eine interessante Anwendung ist in diesem Zusammenhang der Einsatz als Detektorsystem für Flüssigchromatographie, wo entweder in Absorption oder Fluoreszenzkonfiguration noch kleinste Probenmengen als deutliche Piks aufgelöst werden können.

d) In der Fluoreszenzspektroskopie, insbesondere von biologischen Proben, kommen die bereits erwähnten

Vorteile gepulster Farbstoff-Laser am vorzüglichsten zur Geltung. In diesem Falle handelt es sich meistens

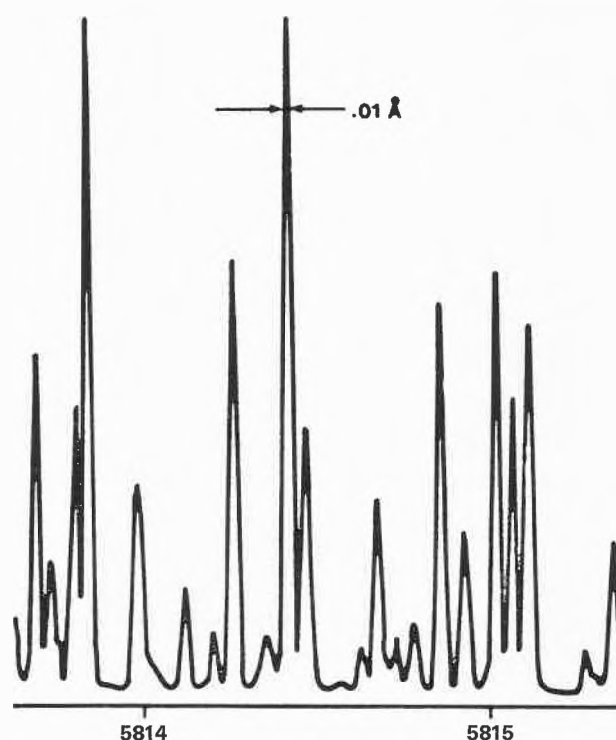


Abb. 4: Gasphasen-Fluoreszenz-Anregungsspektrum von Joddampf. Der mit einer Auflösung von 0.02 cm^{-1} (0.0007 nm) arbeitende Farbstoff-Laser wurde nur einmal durchgestimmt. Die Breite der Spektrallinien wird durch Dopplereffekte bestimmt.

um sehr schwach absorbierende Verbindungen oder solche mit niedriger Quantenausbeute. Da man mit modernen Farbstoff-Lasern nunmehr im UV-Bereich bis 217 nm anregen kann, genügt die natürliche Fluoreszenz von Proteinen, Enzymen und Antikörper für deren Bestimmung; man nutzt in diesem Falle die in der Molekel natürlich vorkommenden Fluorochrome (aromatische Aminosäure) aus, die bei kurzen Wellenlängen fluoreszieren, so dass die Notwendigkeit, mit einem fluoreszenzaktiven Hilfsstoff die interessierende Molekel zu markieren, entfällt.

Bei der Bestimmung von Fluoreszenzabklingzeiten erweist sich ferner die kurze Pulsdauer, im Falle von Fluoreszenzpolarisationsmessungen die natürliche Polarisierbarkeit von Lasern jeweils als weiterer Vorteil.

3.3 Raman-Spektroskopie

Bei dieser ältesten spektroskopischen Laseranwendung werden im allgemeinen Dauerstrich-Gasionen-Laser (Argon oder Krypton) eingesetzt, da wegen der tiefen Photonenausbeute hohe Durchschnittsleistungen erwünscht sind.

Die Einführung von Dauerstrich-Farbstoff-Laser ermöglichte es – anstatt mit der fixen Wellenlänge des Gas-Lasers arbeiten zu müssen – die Laserlinie auf eine Absorptionsbande der Probe zuzustimmen. Bei diesem Resonanz-Raman-Effekt ist die Photonenausbeute des Prozesses um einen Faktor 10^3 bis 10^5 besser. Dies ist von grossem Vorteil bei der Untersuchung von Proben mit einer geringen Dichte von Streuzentren, oder bei empfindlichen Substanzen, die unter allzu hohen Strahlungsdichten zersetzt werden können. Trotz seiner besseren Durchstimmpbarkeit in einem weiten Bereich ist bisher für diese Anwendung der gepulste Dauerstrich-Farbstoff-Laser unterlegen, da er trotz hohen Pikleistungen geringere Durchschnittsleistungen aufweist.

Ganz anders verhält es sich bei der kohärenten Anti-Stokes Raman-Spektroskopie (CARS). Obwohl diese Methode nicht neu ist, wurde sie erst in der allerletzten Zeit durch die Entwicklung gepulster Farbstoff-Laser hoher Pikleistung zu einer praktischen Möglichkeit, die vermehrtes Interesse auf sich zieht [2].

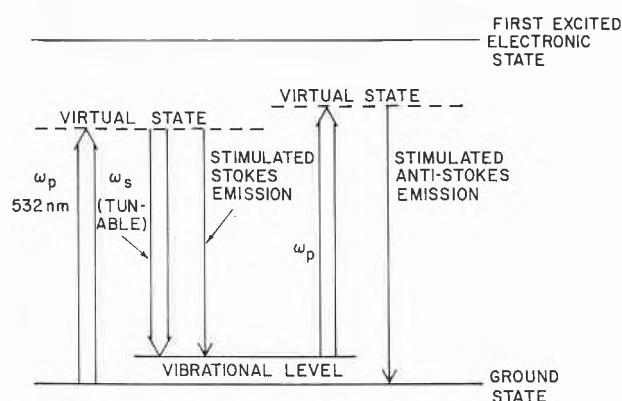


Abb. 5: Schematische Darstellung der Energieniveaus und der Übergänge beim kohärenten Anti-Stokes Raman-Effekt (CARS).

Abb. 5 zeigt schematisch die Energieniveaus des Vorgangs mit den entsprechenden Übergängen. Bei der normalen Raman-Streuung wird ein Teil der einfallenden Energie in Vibration umgewandelt, so dass anstatt der einfallenden Photonen ω_p solche bei der kleineren Frequenz ω_s (längeren Wellenlänge) emittiert werden. Wird die Anregungsintensität bei ω_p stark erhöht, so tritt analog wie bei Lasereffekten eine stimulierte Emission von Photonen der Frequenz ω_s ein. Durch die einfallenden ω_p wird ein weiteres Energieniveau bevölkert, was schliesslich zu einer stimulierten Emission von Anti-Stokes Photonen ω_{as} führt.

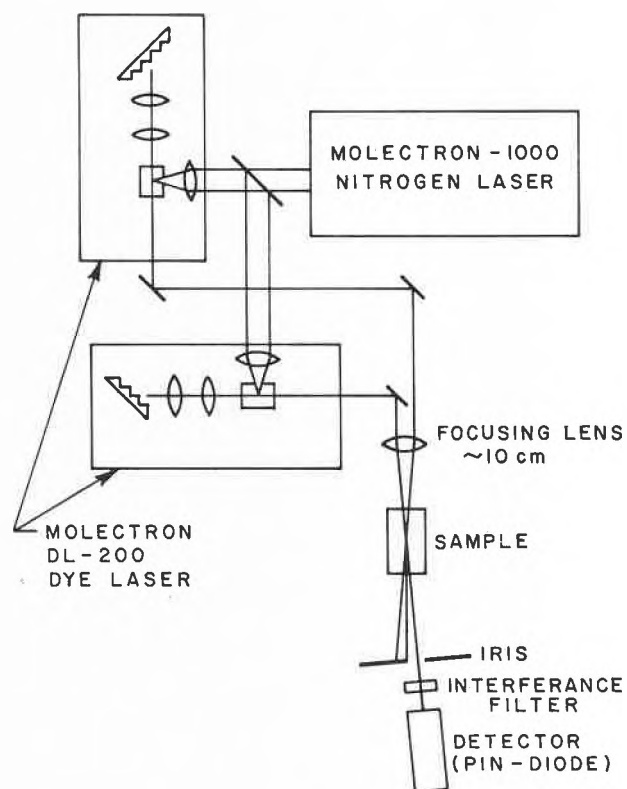


Abb. 6: Schematische Darstellung der Versuchsaufstellung bei CARS.

Abb. 6 zeigt die experimentelle Auslegung. Der Strahl eines Stickstoff-Lasers wird zweigeteilt und zum Pumpen von zwei Farbstoff-Lasern benutzt, von denen der eine bei ω_p , der andere bei ω_s betrieben wird. In der Probe kombinierten 2 Photonen ω_p und ein Photon ω_s zu $\omega_{as} = 2\omega_p - \omega_s$. Der zweite Laser bei ω_s wird eigentlich lediglich dazu gebraucht, um die Emission von ω_s zu stimulieren.

CARS hat eine Reihe von grossen Vorteilen gegenüber der konventionellen Raman-Spektroskopie. Der emittierte Strahl mit Frequenz ω_{as} hat Lasereigenschaften und steht in einem gut definierten Winkel zur Probe. Er kann somit im Vergleich zur normalen Ramanstreuung, die kugelförmig ist, viel besser aufgefangen werden. Die Quantenausbeute des Vorganges ist extrem

hoch und kann über 1 % liegen, im Vergleich mit ca. 10^{-5} bis 10^{-8} für konventionelles Raman. Bei einer Laser-Pikleistung von 50 kW bzw. 15 kW für ω_p und ω_s beträgt die ausgestrahlte Pikleistung bei Benzol ca. 150 Watt [3]. Die kreisförmige Emission (Terhune-Ringe) kann sogar von Auge in einem gut belichteten Raum beobachtet werden (Abb. 7, 8). Ein weiterer, entscheidender Vorteil ist die Tatsache, dass die Emission im Gegensatz zum konventionellen Raman-Effekt bei einer kürzeren Wellenlänge als die der Anregungsquelle erfolgt, womit die oft auftretenden Probleme einer Interferenz mit der Fluoreszenz der Probe eliminiert werden.

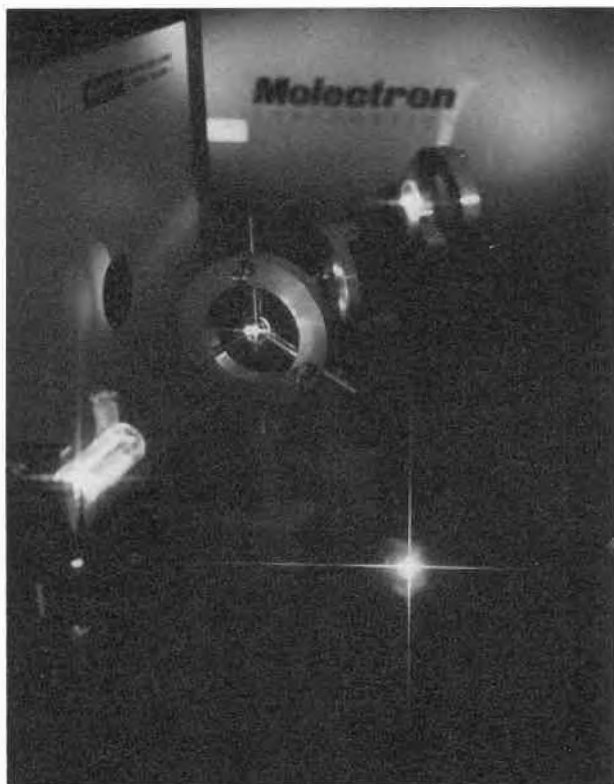


Abb. 7: Kohärenten Anti-Stokes Raman (CARS): Die Emission erfolgt mit hoher Intensität bei einer kürzeren Wellenlänge als die der Anregung. Der Effekt ist selbst in einem beleuchteten Raum gut sichtbar.

3.4 Isotopentrennung bzw. -anreicherung

Diese mehr den Verfahrens- als den analytischen Chemiker interessierende Anwendung basiert auf der Tatsache, dass die Spektrallinien bei Isotopen des gleichen Elementes nicht identisch sind, obwohl diese Unterschiede normalerweise jenseits der Auflösung normaler Spektrometer liegen.

Für Kernfissionsprozesse muss das natürliche Uran, dessen Gehalt an U^{235} etwa 0,7 % beträgt, auf mindestens einen Gehalt dieser aktiven Komponente von 3 % angereichert werden. Die heute angewandten Verfah-

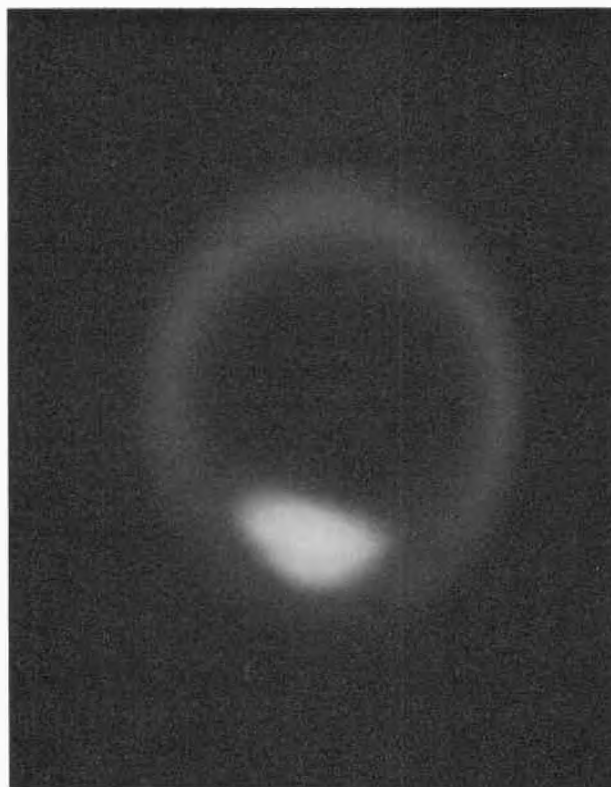


Abb. 8: Photographie der mit dem Auge sichtbaren Terhune-Ringe bei CARS.

ren basieren auf den verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten von UF_6 Molekeln, die verschiedene Isotopen von Uran enthalten. Da diese Unterschiede sehr gering sind, bedarf es einer sehr hohen Anzahl Trennstufen, was das Verfahren sehr kostspielig macht.

Die heutigen Entwicklungsanstrengungen gründen auf die ausserordentlich hohe Wellenlängenauflösung, die mit Lasern erreichbar ist, und welche eine selektive Anregung eines einzelnen Isotopes erlauben. Entsprechende Versuche haben sich bereits als vielversprechend erwiesen. So gelang es Forschern des Lawrence Livermore Laboratory die einstufige Trennung, allerdings noch mit geringer Ausbeute, von U^{235} mit Hilfe eines Farbstoff-Lasers und einer Quecksilberlampe. Mit Hilfe des Lasers wird das U^{235} bei ca. 590 nm selektiv angeregt; mit Hilfe der Strahlung der Lampe bei 300 nm wird der angeregte U^{235} , hingegen nicht das U^{238} photoionisiert; die geladenen Teilchen werden dann mit Hilfe eines elektrischen Feldes von den ungeladenen getrennt.

4. Ausblick

Der klassische technologische Kreisprozess, wonach preisgünstiger werdende Geräte neue Märkte erschliessen und diese steigende Nachfrage Neuentwicklungen in dieser Richtung bei den Herstellern auslöst, ist bei Lasern in vollem Gange bzw. hat sich teilweise bereits

vollzogen. Die nächste Zeit dürfte uns eine erhebliche Steigerung von Laserapplikationen in der Chemie beschaffen, insbesondere Laser-Instrumente wie Spectrophotometer, Spectrofluorophotometer und Flash-Photolysegeräte.

Verdankung

Die Autoren möchten Dr. G.K. Klauminzer für anregende Diskussionen sowie überlassenes Material ihren herzlichen Dank aussprechen.

Literatur

- 1 T.W. Hansch: *Applied Optics* 11 (1972) 895.
- 2 R.F. Begley, A.B. Harvey, R.L. Byer and B.S. Hudson: *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 2466;
R.F. Begley, A.B. Harvey and R.L. Byer: *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 387;
R.F. Begley, A.B. Harvey, R.L. Byer and B.S. Hudson: *American Laboratory* 6 (1974) 11;
I. Chabay, G.K. Klauminzer and B.S. Hudson: *Appl. Phys. Lett.* 28 (1976) 27.
- 3 G.K. Klauminzer: persönliche Mitteilungen.

Europäische Tagung für biochemische und instrumentelle Analyse Biochemische Analytik 76 in München

Fortsetzung* Schluss

Kurzfassungen der Plenarvorträge

Enzym-Immunoassays

von A. H. W. M. Schuurs *

Seit den ersten Berichten über Enzym-Immunoassays im Jahr 1971 von Engvall und Perlmann und einer Arbeitsgruppe ist eine Reihe von Publikationen auf diesem Gebiet erschienen. Die Zahl der Anwendungen nimmt sehr rasch zu, speziell für Routineuntersuchungen.

Ein Überblick über den augenblicklichen Stand wird gegeben unter Berücksichtigung folgender Aspekte:

1. Wahl geeigneter Enzyme; Darstellung und Charakterisierung von Enzym-Konjugaten.
2. Prinzipien und Methodik der Tests.
3. Generelle Charakteristiken von Enzym-Immunoassays im Vergleich mit anderen Testverfahren (Empfindlichkeit, Spezifität, Präzision, Durchführbarkeit, Kosten und Entwicklungsmöglichkeiten).
4. Anwendungsmöglichkeiten.

* Dr. Antonius H.W.M. Schuurs, Organon Scientific Development Group, Oss/Niederlande

Analytische Probleme bei der Aufklärung angeborener Stoffwechselstörungen des Kohlenhydrat-Stoffwechsels an menschlichem Gewebe, Blutzellen und Fibroblasten

von D. H. Brown *

Grundlagen des Vortrages sind analytische Ergebnisse, die bei Studien über Glykogen-Speicherkrankheiten im Laboratorium der Professoren Barbara Illingworth-

* Prof. Dr. David H. Brown, Washington University, School of Medicine, St. Louis, Miss., USA

* Erster Teil siehe *Chimia* 30 (1976) 430, Ausgabe September

Brown und David H. Brown in St. Louis/USA in einem Zeitraum von 24 Jahren gesammelt wurden. In dieser Zeit sind verschiedene Gewebe auf mehrere Enzymaktivitäten und ihren Glykogenspiegel analysiert worden. Das Untersuchungsmaterial stammte von 291 Patienten, die an verschiedenen Formen der Glykogen-Speicherkrankheiten litten. In vielen Fällen wurde die chemische Struktur des isolierten Glykogen mit Hilfe geeigneter enzymatischer Methoden aufgeklärt. Ausser von diesem Patientengut wurde von vielen Patienten, die von keiner der möglichen Formen der Glykogen-Speicherkrankheiten betroffen waren, Gewebeproben analysiert, um Kontrolldaten von allen Enzymen zu erhalten, die in der Ätiologie dieser Gruppe des kongenitalen erblichen Defekts des Kohlenhydratsstoffwechsels eine Rolle spielen.

Die Vorsichtsmassnahmen, die beachtet werden müssen, um exakte analytische Ergebnisse zu erhalten, werden besprochen. Um die Breite der analytischen Werte und die Standardabweichung grosser Serienuntersuchungen deutlich zu machen, wird die Bestimmung der Aktivität der spezifischen Glukose-6-phosphatase der Leber ausführlich besprochen. Dieses Enzym ist von besonderem historischem Interesse, da es das erste Enzym war, dessen Fehlen 1952 von den Corris als Ursache einer kongenitalen Stoffwechselstörung beim Menschen nachgewiesen wurde (Glykogen-Speicherkrankheit Typ I). Man hat kürzlich gefunden, dass Fibroblasten der Haut in Gewebekultur ein geeignetes Material für enzymatische Untersuchungen bei vielen anderen Stoffwechselstörungen darstellen; doch Glukose-6-phosphatase kommt in solchen Zellen nie vor, und man muss zur definitiven Diagnose dieser Erkrankung immer noch auf Leberbiopsiematerial zurückgreifen. Bei 25% aller Patienten, die an dieser

Krankheit leiden und in St. Louis untersucht wurden, fehlte die Glukose-6-phosphatase.

Schwierigkeiten, die bei Analysen der verschiedenen Gewebe auf die Glucosidase und die Transglykosylase auftreten, werden diskutiert im Hinblick auf vergleichende Ergebnisse von Untersuchungen an Leber, Muskel, Leukozyten und Hautfibroblasten. Bei 17% der Patienten von St. Louis wurde keine Glucosidase (Glykogen-Speicherkrankheit Typ III), weder in der Leber, noch in der Muskulatur, noch in beiden Geweben gefunden. Es wurde festgestellt, dass die beste Bestimmungsmethode für dieses Enzym die Messung der hydrolytischen Aktivität in diesen Geweben ist, besser als eine indirekte Isotopenbestimmungsmethode in Blutzellen oder Fibroblasten. 4% aller Patienten hatten keine Transglykosylase (Glykogen-Speicherkrankheit Typ IV), und es wurde festgestellt, dass die Bestimmung dieses Enzymdefektes am besten in Haut-Fibroblasten vorgenommen wird. Die Gründe hierfür werden diskutiert. Der Vorteil, Fibroblasten zu analysieren, um Heterozygote bei Eltern und Geschwistern, die an diesen beiden unterschiedlichen Typen der Krankheit leiden, zu finden, wird hervorgehoben. Die analytischen Erfahrungen, die wir bei der Entdeckung des Typs II der Glykogen-Speicherkrankheit gemacht haben, werden diskutiert; Hers konnte diesen Typ 1963 auf den Mangel an lysomaler Glucosylase zurückführen. Beispiele werden vorgestellt von Fibroblasten-Analysen zur Feststellung des Status der Heterozygoten, der tödlichen Form dieser Krankheit bei Kindern. Ebenso wurden analytische Ergebnisse bei Gewebeuntersuchungen an Patienten mit der besonderen, nicht tödlichen Variante dieser Krankheit erzielt. 16% des Patientengutes von St. Louis konnten dem Typ II, der «infantilen» Form, und 3% der «Erwachsenen-Form» zugeordnet werden.

Bei 27% der Patienten von St. Louis beschränkten sich die Symptome der Glykogen-Speicherkrankheit auf die Leber, offensichtlich verknüpft mit dem einen oder anderen Defekt der Kaskade der enzymatischen Reaktionen, die die Aktivität der Glykogen-Phosphorylase kontrollieren. Trotzdem wird diese Gruppe von Patienten nicht im Detail besprochen, da definitive neue Ergebnisse über den Enzymspiegel nicht vorliegen. Nur in wenigen Fällen wurden Fibroblastenkulturen solcher Patienten untersucht.

Eine in neuester Zeit aufgefundene interessante Gruppe von Patienten wird besprochen, bei welchen in Leber und Leukozyten keine Fruktose-1,6-diphosphatase gefunden wurde. Diese Personen (2% des entsprechenden Krankenguts von St. Louis) haben eher einen Defekt im glukoneogenetischen Stoffwechsel als im Glykogenabbau. Trotzdem haben sie in der Leber übermässige Glykogenspeicher. Mögliche Erklärungen für diesen unerwarteten Befund werden kurz diskutiert.

Anwendung der Aktivierungsanalyse in der Biomedizin von F. Lux *

In der Aktivierungsanalyse wird die zu analysierende Probe im Kernreaktor mit Neutronen bestrahlt, wobei radioaktive Isotope der zu bestimmenden Elemente entstehen. Die Messung dieser Radionuklide ist sehr empfindlich. Daher kann man mit dem Verfahren die geringen Konzentrationen der biologischen Spurenelemente noch genau bestimmen. Vor allem lassen sich die Analysen rein instrumentell, also ohne chemische Behandlung der Probe durchführen. Damit wird ein Einschleppen oder ein Verlust der Spurenelemente weitgehend vermieden, so dass die aktivierungsanalytischen Resultate zuverlässig den wahren Gehalten entsprechen. Ihre «Richtigkeit» (accuracy) ist sehr gut. Ein weiterer Vorteil ist, dass man in einer Probe viele Elemente gleichzeitig bestimmen, sogenannte Multi-Element-Analysen durchführen kann. Das ist zum Erkennen von Korrelationen der Spurenelementgehalte wichtig. Insgesamt ist daher die Aktivierungsanalyse zur Erforschung der biochemischen Funktionen der Spurenelemente ein sehr geeignetes Verfahren.

Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Methode werden an Hand ausgewählter Beispiele dargestellt, wobei u.a. auf folgende Probleme eingegangen wird:

Die Ermittlung von Normwerten, von denen aus eventuelle Veränderungen der Spurenelementgehalte im Falle von Krankheiten beurteilt werden können. Multi-Element-Bilanzen in den Metabolismus-Wechselbeziehungen zwischen schwangerem Tier und Fötus bzw. Muttertier und Jungtier. Spurenelement-Gehalte als Indikatoren für enzymatische Veränderungen, u.a. unter dem Einfluss genetischer Änderungen. Korrelationen zwischen Spurenelementgehalten und Enzymaktivitäten im Krebsgewebe. Korrosion von chirurgischen Metallimplantaten und die Beeinflussung von Enzymsystemen durch die Korrosionsprodukte. Bestimmung inaktiver Leitisotope in Stoffwechseluntersuchungen von Schwangeren und Kindern, bei denen keine radioaktiven Tracer verwendet werden können. Spurenelementbestimmungen als diagnostisches Hilfsmittel.

Als Besonderheit, die mit keiner anderen Methode realisiert werden kann, wird schliesslich noch auf die aktivierungsanalytische in vivo-Bestimmung verschiedener Elemente und die damit möglichen Stoffwechselbestimmungen eingegangen.

Die Anwendung der Aktivierungsanalyse in der Biomedizin ist ein Schulbeispiel für die Notwendigkeit interdisziplinären team-works. Die Erforschung der Rolle der biologischen Spurenelemente ist teilweise in einer Renaissance, teilweise noch am Anfang. Das Gebiet ist sehr komplex. Tragfähige Erfolge können

* Prof. Dr. Franz Lux, Institut für Radiochemie der Technischen Universität München

nur erzielt werden, wenn Mediziner, Biochemiker und die Experten moderner analytischer Methoden, zu denen die Aktivierungsanalyse gehört, intensiv zusammenarbeiten.

Wirkung von Arzneimitteln auf klinisch-chemische Parameter

von G. Siest *

Das Problem der arzneimittelbedingten Störungen von Untersuchungen im klinisch-chemischen Laboratorium ist in den letzten Jahren Gegenstand der Gemeinschaftsarbeit von Expertengruppen geworden. Das Zentrum für Präventivmedizin in Nancy hat dazu an einem grossen Patientengut statistische Untersuchungen durchgeführt.

Arzneimittel oder deren Metabolite können klinisch-chemische Analysen derart stören, dass die Abweichungen im Extremfall bei der Auswertung bis zu Fehldiagnosen führen können. Einfache Beispiele für analytische Interferenzen sind unter anderem:

- Beeinflussung physikalischer Messmethoden durch Eigenfärbung oder Eigenfluoreszenz des Arzneimittels,
- Strukturanalogie zwischen dem zu bestimmenden Parameter und dem applizierten Arzneimittel,
- Hemmung einer enzymatischen Reaktion,
- Störung immunologischer Bestimmungsmethoden durch Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit.

Diese und kompliziertere Störfaktoren werden besprochen. Statistiken liegen vor für die Beeinflussung von Parametern durch Kontrazeptiva und Antiepileptica.

Zu grundsätzlichen Untersuchungen musste eine Modellsubstanz gefunden werden, die in vielen Ländern als Reinsubstanz im Handel ist und in grossen Mengen und breiter Streuung angewendet wird: Ascorbinsäure. Das starke Reduktionsvermögen dieser Substanz beeinflusst eine grosse Zahl von Analysenmethoden.

Studien über arzneimittelbedingte Mechanismen, die direkt den Enzym- und Protein-Spiegel im Plasma modifizieren, wurden an Kulturen von Lymphozyten und Granulozyten bzw. im Tierexperiment vorgenommen. Da derartige Experimente mit einer gegenüber der

therapeutischen Applikation wesentlich überhöhten Arzneimitteldosierung durchgeführt wurden, sollten medikamentöse Stör-Einflüsse nicht überbewertet, aber bei klinisch-chemischen Untersuchungen von den Verantwortlichen bei der Interpretation immer beachtet werden. Internationale Gremien müssen zur Erarbeitung und Verbreitung möglichst lückenlose Information über dieses Thema zusammenstellen.

Die Beurteilung des diagnostischen Wertes klinisch-chemischer Untersuchungen

von J. Büttner *

Der diagnostischen Zuverlässigkeit klinisch-chemischer Befunde ist bislang erst wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden. Im Hinblick auf die immer noch zunehmende Zahl klinisch-chemischer Untersuchungen und wegen der kritischen Entwicklung der Kosten im Gesundheitswesen erscheint die Überprüfung des diagnostischen Nutzens bzw. der Effektivität klinisch-chemischer Untersuchungen dringend erforderlich. Es wird dargelegt, dass der diagnostische Wert klinisch-chemischer Untersuchungen unter Anwendung neuer methodischer Ansätze der Wahrscheinlichkeitstheorie, der Informationstheorie, der Entscheidungstheorie und der Theorie der Signalerkennung durchaus einer rationalen Beurteilung zugänglich ist und quantifiziert werden kann. Die für die Beurteilung entscheidenden Parameter werden im einzelnen besprochen. Ihre Anwendung ermöglicht

- optimale Testbedingungen für den jeweiligen Einsatzzweck (Krankenhaus, Intensivpflege, Praxis, Bevölkerungsreihenuntersuchung usw.) abzuleiten,
- den Einfluss analytisch-methodischer Veränderungen und Verbesserungen auf den diagnostischen Wert zu erfassen,
- geeignete Kombinationen von Tests zusammenzustellen,
- den möglichen Nutzen von Bevölkerungsreihenuntersuchungen realistisch abzuschätzen.

Für die Klinische Chemie bedeutet dies, den Schritt von der heute bereits gegebenen analytischen Zuverlässigkeit zur diagnostischen Zuverlässigkeit zu vollziehen.

* Prof. Dr. Gérard Siest, Recherche Biochimique et Pharmaceutique Lorraine, Nancy-Cedex, Frankreich

* Prof. Dr. Johannes Büttner, Institut für Klinische Chemie der Medizinischen Hochschule, Hannover

Notizen

Stellungnahme zur wirtschaftlichen Lage der Chemie

Die Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie lud letzthin zu einer Pressekonferenz ein. Zur Einleitung einer recht fruchtbaren Diskussion hielt *Max Hediger*, SGCI-Vorstandsmitglied und Mitglied des Direktionskomitees der SANDOZ AG, Basel, das nachfolgende Referat:

Die schweizerische Chemie befindet sich insgesamt nach wie vor in einer eher schwierigen Lage. Die Umsätze unseres Industriezweiges haben zwar wieder das Niveau vom Herbst 1974 erreicht, und der Produktionsindex lässt ebenfalls darauf schliessen, dass die Auslastung der Produktionskapazitäten annähernd den damaligen Stand wieder erreicht hat. Auch die Entwicklung der Chemieausfuhren in den ersten sieben Monaten 1976 verlief

optisch zufriedenstellend; mit einer Steigerung von 11,7% im Vergleich zur Vorjahresperiode lag sie über dem gesamtschweizerischen Mittel. Indessen hat sich leider die Ertragslage vieler Unternehmen nicht entsprechend verbessert; sie ist nach wie vor unbefriedigend. Auch ist ungewiss, ob, wie lange und mit welcher Intensität sich die konjunkturelle Normalisierung fortsetzen wird.

Um ihre Stellung auf dem Weltmarkt trotz wesentlich verschärfter Konkurrenz und anhaltender Überbewertung des Schweizer Frankens erfolgreich verteidigen zu können, muss die schweizerische Chemie wo immer möglich ihre Kosten senken. Trotz aller Bemühungen sind Ertragsschmälerungen im allgemeinen jedoch kaum zu vermeiden, und sie werden sich zum Teil sehr gravierend auf die für 1976 zu erwartenden Ergebnisse auswirken. In der jetzigen Lage kann weniger denn je von Umsätzen auf den Ertrag geschlossen werden, und nicht selten laufen heute Umsatzsteigerungen parallel mit sinkenden Erträgen oder sogar mit Verlusten. Aussenstehende erkennen oft, wie schwierig es für unsere währungspolitisch erheblich benachteiligten Unternehmen ist, ihre Marktstellung erfolgreich zu verteidigen und zu konsolidieren. Noch weiss niemand, ob gewisse Aktivitäten trotz aller Anstrengungen schliesslich nicht doch ins Ausland verlagert werden müssen, weil der Standort Schweiz für sie nicht mehr tragbar ist. Die geringe schweizerische Teuerungsrate, die weitaus tiefste im OECD-Raum, bedeutet für unseren Industriezweig eine gewisse Entlastung. Leider hat sie aber nicht zu einer realen Verbesserung der schweizerischen Wettbewerbsstellung geführt. Verschiedene Faktoren, z. B. der spekulative Druck auf unsere Währung, haben eine Höherbewertung des Schweizer Frankens verursacht, die unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Kosten- und Preisentwicklung im In- und Ausland über das Ziel hinausgeschossen ist.

Selbstverständlich ist die wechsellkursbedingte Verbilligung gewisser Rohstoffe willkommen, wenn ihr Ausmass auch nicht überschätzt werden darf, da der inländische Wertzuwachs bei Chemie-Spezialitäten zumeist gross und der Rohstoffanteil daher entsprechend klein ist und sich der Abbau der Importlager noch in vollem Gang befindet.

Strukturelle Veränderungen werden auch im Industriezweig Chemie unvermeidlich sein. Dieser Flurbereinigung sollten jedoch nicht Betriebe und Arbeitsplätze zum Opfer fallen, die strukturell gesund sind und nur durch die Überbewertung des Schweizer Frankens in Schwierigkeiten geraten. Ein gewisser Lichtblick ergibt sich aus der Erkenntnis, dass der derzeitige Überschuss der schweizerischen Ertragsbilanz atypischen Charakter hat und dass insbesondere die Warenimportseite durch den erwähnten Lagerabbau und die gegenwärtige, kaum dauerhafte Konsumzurückhaltung im privaten Sektor zurzeit ein verzerrtes Bild zeigt. Dies und der auch in anderen Bereichen zu erwartende Abbau der aussenwirtschaftlichen Überschüsse dürften den Aufwertungsdruck auf den Schweizer Franken etwas verringern. Unseren Behörden obliegt es insbesondere, sich dafür einzusetzen, dass der Überschuss der Kapitalverkehrsbilanz, d. h. der Saldo aus den Kapitalimporten und -exporten, den die Schweizerische Bankgesellschaft für 1975 auf 5 Milliarden Franken schätzt, abgebaut wird.

Eine besondere Bedeutung messen wir der psychologischen Seite dieses wichtigen Problems bei. Es geht darum, Klischeevorstellungen über die «glückliche Schweiz» (Titel eines Artikels der Frankfurter Allgemeinen Zeitung vom 12.8.76) im In- und Ausland zu korrigieren und im Devisenhandel nicht Erwartungen zu wecken, die zu den realwirtschaftlichen Gegebenheiten im Widerspruch stehen.

Wir appellieren an die Verantwortung aller Zweige unserer Volkswirtschaft, einen aktiven Beitrag an die Wiederherstellung eines realistischen Schweizer-Franken-Kurses zu leisten. Diese bildet eine unerlässliche Voraussetzung für eine gesunde Weiterentwicklung unserer gesamten Wirtschaft. Ein forschungsintensiver und grossen technischen und wirtschaftlichen Risiken ausgesetzter Industriezweig wie die Chemie ist in einer Zeit ohnehin

wachsender Auflagen auf ausreichende Erträge ganz besonders angewiesen. Trotz Rezession und währungsbedingter Schwierigkeiten vertrauen wir auch in Zukunft auf unsere eigene Innovations- und Leistungskraft. Man erwartet, dass die Chemie international eine Wachstumsbranche bleibt. Es wird aber der Mithilfe aller Beteiligten – Sozialpartner, Behörden, Banken und Öffentlichkeit – bedürfen, um die Stellung der schweizerischen Chemie im internationalen Wettbewerb zu erhalten.

Kernenergiewerke in der Schweiz 1975

Die folgenden Ausführungen sind dem Jahresbericht 1975 der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie entnommen.

Die drei Kernenergiewerke Beznau I und II sowie Mühleberg verzeichneten 1975 ein Rekordjahr bezüglich Produktion und Arbeitsausnutzung und deckten nahezu 20% des schweizerischen Strombedarfes.

Die Bauarbeiten für das Kernenergiewerk Gösgen sind im Berichtsjahr planmässig vorangeschritten. Die Druckwasserreaktor-Anlage von 920 MW elektrischer Leistung wird von der deutschen Kraftwerk Union (KWU) erstellt. Sie soll gegen Anfang 1978 erstmals Strom ans Netz abgeben.

Für das Kernenergiewerk Leibstadt haben die Behörden Ende 1975 die erste nukleare Teilbaubewilligung erteilt und gleichzeitig eventuellen Einsprachen die aufschiebende Wirkung entzogen. Das Energiewerk mit einem Siedewasserreaktor von 942 MW wird vom Konsortium Brown Boveri/General Electric schlüsselfertig errichtet. Die Inbetriebnahme ist für 1980 vorgesehen.

Die nukleare Baugenehmigung für das Kernenergiewerk Kaiseraugst steht auf den Herbst 1977 in Aussicht, womit die Inbetriebnahme der Anlage 1982 erfolgen könnte. Die Siedewasserreaktor-Einheit von 925 MW Leistung wird vom Lieferantenkonsortium Brown Boveri, General Electric und CEM geliefert.

Am 22. Dezember 1975 wurde die Kernenergiewerk Graben AG gegründet. Die Aktionäre sind: ATEL, BKW-Beteiligungsgesellschaft, CKW, Elektrizitäts-Gesellschaft Laufenburg AG und Kernkraftwerk-Beteiligungsgesellschaft AG (BKW, NOK, EOS). Mit der Geschäftsführung, der Projektleitung und dem Betrieb wurden die BKW betraut. Das Energiewerk soll mit einem Siedewasserreaktor von 1140 MW Leistung ausgerüstet werden. Als Lieferant ist das Konsortium Brown Boveri/General Electric vorgesehen. Die Standortbewilligung des Bundes und die generelle Baubewilligung nach kantonalem Recht sind erteilt, das Verfahren für die nukleare Baubewilligung ist im Gang.

Aus politischer Rücksichtnahme wurde das für die Weiterbehandlung der Standortfrage beim Kernenergiewerk Rüthi noch ausstehende abschliessende schweizerisch-österreichische Expertengespräch durch das Eidg. Politische Departement im Berichtsjahr nicht angesetzt. Gründe hierfür waren vorerst die inner-schweizerisch ungeklärten Fragen bezüglich Kaiseraugst und später die Rücksichtnahme auf die österreichischen und schweizerischen Parlamentswahlen.

Im Hinblick auf das Kernenergiewerk Verbois der S. A. l'Energie de l'Ouest-Suisse konnten nach den im Herbst 1974 durchgeführten Besprechungen mit den Herstellern des nuklearen und konventionell-thermischen Teils der Anlage im April 1975 die entsprechenden Offerten in Empfang genommen werden. Die Prüfung der Offerten läuft parallel zu den Studien für die übrigen Teile der Anlage. In bezug auf den Standort werden die Untersuchungen in meteorologischer, geologischer wie auch in gewässer-schutztechnischer Hinsicht weitergeführt.

Für das von den Centralschweizerischen Kraftwerken (CKW) geförderte Kernenergiewerk Inwil läuft das Verfahren im Hinblick auf die nukleare Standortbewilligung. SVA

Ein neuer Trockenlaufkompressor kompakt, wirtschaftlich, sicher

für 100%-ig ölfreie Druckluft. Auch für Ihre anderen Verdichterprobleme haben wir die passende Lösung, als Einzelmaschine oder komplette Anlage.
KSB anfragen heisst vom Fortschritt seit 1874 profitieren.



KSB

Projektierung, Verkauf und Service

Verkaufsbüro KSB Zürich AG,
Postfach 8035 Zürich, Tel. 01/60 20 20

Leserdienst 9

Heraeus

LABORGERÄTE AG ZÜRICH

Zum Thema Umweltsimulation

Temperatur, Feuchtigkeit, Vakuum, Überdruck, Vibration, Regen, Luftgeschwindigkeit, Fremdgasatmosphäre, Betauung, Reifbildung, Vereisung und Sonnen- und Höhenstrahlung:

Dies alles simulieren Sie am besten in Vötsch-Anlagen

Für alle denkbaren Probleme der Umweltsimulation haben wir das richtige Gerät.

Beratung und Service erhalten
Sie durch uns.

Heraeus Laborgeräte AG

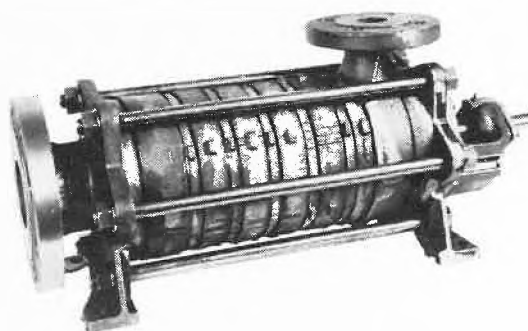
Räffelstrasse 32, 8045 Zürich, Telefon 01/66 20 55
1227 Carouge-Genève, Téléphone 022/43 21 67

Leserdienst 10

Flüssiggas- und Kondensatpumpe CEH

Zur Förderung siedender Flüssigkeiten mit Zulaufhöhen unter 50 cm geeignet, dank extrem günstigem NPSH-Wert!

- selbstansaugend
- gasmitfördernd
- leistungsstark
- robust
- Aufbau nach dem Baukastensystem aus Sihinormbauteilen
- vereinfachter Anlagebau
- kein Abreißen des Förderstromes bei Lufteinbrüchen oder Dampfbildung
- hohe Drücke bei niedrigen Drehzahlen
- lange Lebensdauer
- zahlreiche Variationsmöglichkeiten in Aufbau und Werkstoffausführung
- rationelle Ersatzteilhaltung



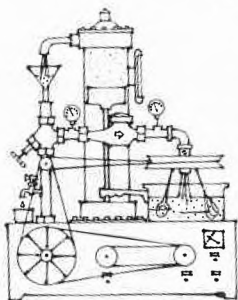
Pumpenbau Schaffhausen AG

8200 Schaffhausen Goldsteinstrasse 2
Telefon 053-4 30 21



Leserdienst 11

Chimia A 125



stelzer

Fristam

**Lutz
Pumpen**

Ein interessantes Rührwerk- und Pumpenprogramm

Betriebssicher, solide, wartungsarm. Seit Jahren bewährt.

Rührtechnik in der Chemie, Pharmazie, Nahrungsmittelindustrie und Abwassertechnik (um einige Bereiche zu nennen) bietet ein abgerundetes Programm an leistungsfähigen Rührwerken.

Pumpen aus Edelstahl, rostfrei

Kreiskolbenpumpen, schonend fördernd

Kreiselpumpen, normale und selbstansaugende Ausführungen

Freistrompumpen, normalsaugend

Abfüllanlagen und Abfülllinien

Elektrische Fass- und Behälterpumpen der neuen Generation in verschiedenen Leistungsstärken. Für jeden Einsatzfall.

Sprechen Sie unverbindlich mit uns oder verlangen Sie ausführliche Dokumentationen oder Referenzlisten.

ALFA

ALFA Ingenieurbureau AG
4310 Rheinfelden
Telefon 061-876525

Leserdienst 12

**GERTSCH
ZÜRICH**

Aufbereitungsanlagen für Prozessflüssigkeiten

Bandfilter

Zum Reinigen von mechanisch verschmutzten Flüssigkeiten aller Art mit hohem Rückstandsanfall.



- Korrosionsfest
- Funktionssicher
- Trägerband aus rostfreiem Stahl
- Stufenlos regulierbare Bandgeschwindigkeit
- Fahrbar oder fest mit Trockenstrecke

Aufbereitungsanlagen

Arbeitsprinzip:
Emulsionsspaltung, Adsorptionsreinigung mit Filtration über Schwerkraftfilter

- Kompakte Bauweise
- Anschlussbereit vormontiert
- Für manuelle oder automatische Betriebsweise



**Reaktions-
trennmittel Ausirt**

H. Gertsch + Co AG, Abt. Filtertechnik, Postfach, 8046 Zürich, Tel. 01 57 07 17

Leserdienst 13

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neues Mitglied

Könitzer Hans, Dipl. Chem. ETH, Doktorand, Riedhofstrasse 144, 8049 Zürich

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

Chronik

Ehrungen

Max-Kunz-Preis. Fräulein *Johanna Zürcher*, wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Abteilung Textil- und Farbstoffchemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, erhielt am 26. Juni 1976 den diesjährigen Max-Kunz-Preis für Textilchemie. Diese Ehrung wurde ihr vom Schweizerischen Verein der Chemiker und Coloristen in Würdigung ihrer fluoreszenz-mikroskopischen Arbeiten im Zusammenhang mit der Ausrüstung von Baumwollgeweben verliehen.

Preis für Ernährung. Der 9. Internationale Preis für Ernährung ist im Genfer Palais de l'Athénée dem an der Universität Manchester lehrenden Forscher Dr. *Hylton McFarland* verliehen worden. Die Ehrung erfolgte in Anerkennung seiner langjährigen Tätigkeit auf dem Gebiet der Ernährungs- und Immunologie-Forschung. Der Preis ist mit 15000 Franken dotiert und wird vom Zentralvorstand schweizerischer Milchproduzenten gestiftet und dient der ernährungswissenschaftlichen Forschung.

Ernennungen – Beförderungen

Universität Zürich. PD Dr. *Ralph Günter*, Anorganisch-chemisches Institut, erhält die *venia legendi* für das Gebiet der anorganischen Chemie.

Ciba-Geigy AG, Basel. Professor Dr. *G. Greber*, Leiter der Sektion Makromolekulare Chemie in den Zentralen Forschungslaboratorien, erhielt einen Ruf an die Technische Universität Wien. Er hat auf den 1. Oktober 1976 den Lehrstuhl für chemische Technologie organischer Stoffe übernommen.

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft. 3. November 1976: Prof. Dr. *R. Huisgen* (Institut für organische Chemie der Universität München), 2+2-Cycloadditionen über polare Zwischenstufen. – 17. November 1976: Prof. Dr. *Ch. Schlatter* (Institut für Toxikologie der ETH Zürich, Schwerzenbach), Aktuelle Probleme der Lebensmitteltoxikologie (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie der Universität Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 26. Oktober 1976: Prof. Dr. *M. Taube* (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen), Chemie im interstellaren Raum. – 9. November 1976: Prof. Dr. *E. W. Schlag* (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München), Experimente mit Lasern in spezifisch angeregten Zuständen (jeweils 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 3. November 1976: Prof. Dr. *W. Richarz* (Technisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich), Heterogene Chemische Reaktionstechnik. – 10. November 1976: Prof. Dr. *E. W. Schlag* (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München), Experimente mit Lasern in spezifisch angeregten Zuständen. – 17. November 1976: Prof. Dr. *P. Hemmerich* (Fachbereich Biologie der Universität Konstanz), Bio(an)organische Chemie, eine neue (In)disziplin (an Beispielen der Redoxenzymologie) (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal D 2 des Chemiegebäudes der ETH Zürich, Universitätstrasse 6, Zürich).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne. 17. November 1976: Prof. Dr. *Cz. Strumillo* (Institute of Chemical Engineering, Lodz, Polen), Heat and Mass Transfer: The effect of Free Turbulence on the Momentum, Heat and Mass Transfer during flow past sphere (17.30 Uhr an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Lausanne, Avenue de Cour 33).

100 Jahre Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern

Programm der Jubiläumsfeier, Freitag, den 8. Oktober, 9.30 Uhr, im Gemeinschaftshörsaal der Berner Vorklinik, Bühlstrasse 26/28.

Begrüssung

Ansprache von Regierungsrat *S. Kohler*, Erziehungsdirektor des Kantons Bern.

Daniel Bovet, Professeur, Academia Nazionale dei Lincei, Roma, «De la pharmacogénétique à la psychobiologie; approche expérimentale à l'étude des médicaments psychotropes».

Einführung des Referenten durch *M. H. Bickel*.

Bert Vallee, Professor of Biochemistry, Harvard University, Medical School, Boston, USA, «A century of zinc Biochemistry and metabolism».

Einführung des Referenten durch *J. P. von Wartburg*.

Schlusswort

Am Nachmittag stand das Institut den eingeladenen Gästen ab 14.15 Uhr zur freien Besichtigung offen.

Die Veranstaltung stand unter dem Patronat der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie und der Medizinischen Fakultät der Universität Bern.

EUCHEM-Konferenz über Stereochemie

In der Woche vom 1. bis 7. Mai 1977 wird auf dem Bürgenstock die 13. EUCHEM-Konferenz über Stereochemie stattfinden. Die Teilnehmerzahl ist begrenzt. Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldungen bis spätestens 15. Januar 1977 an den Präsidenten zu richten: Prof. P. Pino, Laboratorium für Technische Chemie, ETH, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich.

Ausland

Tagung «Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium»

Die Fachsektion für Korrosionsschutz des Wissenschaftlichen Vereins für Maschinenbau, das Forschungsinstitut für Metallindustrie, der Arbeitsausschuss für Elektrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und der Verein Ungarischer Chemiker veranstalten gemeinsam in Budapest in den Räumen der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 8. bis 12. November 1976 die Tagung

Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium

als die 88. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion. Das Ziel der Tagung besteht in der gegenseitigen Bekanntmachung der erreichten Ergebnisse auf dem Gebiet des Korrosionsschutzes von Aluminium sowie in der Erarbeitung der weiteren Entwicklungstendenzen.

Anschrift: IBUSZ Kongress-Abteilung, 1053 Budapest, Felszabadulás tér 1, Rcs. 501.017

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil 1: Zinntetraorganyle SnR_4 . Ergänzungswerk, Band 26: Zinn-Organische Verbindungen. Hauptredaktor: H. Bitterer. VI, IV + 182 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1975. Gebunden DM 301,-.

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil 2; Band 29: Zinn-Organische Verbindungen, Zinntetraorganyle $\text{R}_3\text{SnR}'$. Redaktor: H. Bitterer. XV + 480 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 788,-.

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Teil 3; Band 30: Zinn-Organische Verbindungen. Ergänzungswerk. Redaktor: H. Bitterer. XV + 164 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 327,-.

Die rapide Expansion der Zinn-Organischen Chemie – bis 1970 erschienen insgesamt etwa 5000 Veröffentlichungen, seither ist die jährliche Publikationsrate auf 1000 angeschwollen – hat das Gmelin-Institut bewogen, für diese Verbindungsklasse eine spezielle Serie herauszugeben. Wie bereits bei andern Bänden über metallorganische Verbindungen werden auch hier nur solche Substanzen aufgeführt, die mindestens eine Sn–C-Bindung enthalten. Der Aufbau der ganzen Serie soll in systematischer Weise auf der Anzahl der in einem Molekül vorkommenden Sn-Atome basieren. Die Gliederung innerhalb dieser Kapitel richtet sich nach der Zusammensetzung der zentralen Koordinationseinheit SnL_4 : 4 Sn–C-Bindungen, zusätzlich Sn–H, zusätzlich Sn–Halogen etc. In den erschienenen ersten drei Bänden dieser als recht umfangreich zu erwartenden Serie werden lediglich die einkernigen Verbindungen mit vier Sn–C-Bindungen behandelt. In allen drei Bänden wird für die einzelnen Verbindungen, bzw. Verbindungsgruppen die Information nach dem konventionellen Gmelin-Schema geordnet: Bildung und thermodynamische Daten der Bildung, Molekülstruktur, Spektroskopische Daten (Photo-

elektronen-, Kernresonanz-, Mössbauer-, Schwingungs- und Elektronenspektren), Physikalische Daten (Schmelz- und Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex, thermodynamische Funktionen), Chemisches Verhalten, Physiologische Wirkung, Technische Verwendung. Besonders ausführliche Angaben finden sich im allgemeinen in den Abschnitten «Bildung und Darstellung» und «Spektren».

Der ganze erste Band stellt eine Monographiensammlung über die SnR_4 -Moleküle dar. Die umfangreichsten Abschnitte (mit jeweils etwas über 20 Seiten) sind den drei Substanzen Tetramethylzinn, Tetraäthylzinn und Tetraphenylzinn gewidmet. Der zweite Band schliesst an mit der Behandlung der enorm zahlreichen Verbindungen $\text{R}_3\text{SnR}'$. Entsprechend der Vielzahl der Moleküle ist der Band eine Sammlung vieler kleiner Einzelabschnitte. Zur leichteren Orientierung wird ein grosser Teil des Informationsmaterials in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt. Im dritten Band schliesslich werden die Moleküle $\text{R}_2\text{SnR}_2'$, $\text{R}_3\text{SnR}'\text{R}''$ und $\text{RR}'\text{SnR}''\text{R}'''$ behandelt. Ein letztes Kapitel beschäftigt sich mit zyklischen Verbindungen mit Sn als Heteroatom. Auch in diesem Band wird sehr viel Datenmaterial tabellarisch zusammengefasst.

Jeder Band schliesst mit einem Formelregister ab. Die Literatur ist für alle drei Bände bis Ende 1973 verarbeitet worden.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Auflage; Band 31: Transurane, Teil B1. Redaktor: K.-C. Buschbeck. IV + 84 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 187,-.

Im vorliegenden Band werden Herstellung und Eigenschaften der reinen Metalle der Transurane behandelt. Die beiden ersten Kapitel über Neptunium und Plutonium sind in deutscher Sprache abgefasst und enthalten zu Beginn einen kurzen Überblick über die allgemeine Literatur. Die restlichen sechs Kapitel (Americium bis Fermium) sind in englischer Sprache geschrieben. Dass die heutigen Kenntnisse über die reinen Transuran-Metalle sehr unterschiedlich sind, wird deutlich dadurch demonstriert, dass das Kapitel «Plutonium» rund 700 Literaturzitate enthält, während im Kapitel «Fermium» nur zwei Arbeiten aus den Jahren 1971 und 1973 zitiert werden. Im dominierenden Kapitel über Plutonium-Metall ist ein deutliches Nachlassen der Zahl neuer Veröffentlichungen festzustellen, welches offenbar mit dem abnehmenden Interesse für den Einsatz des reinen Metalls bei der friedlichen Nutzung der Kernenergie zusammenhängt. Die Literatur ist bis Ende 1971 vollständig ausgewertet. In einigen Kapiteln wurden auch jüngere Arbeiten mitberücksichtigt.

H. U. Güdel

Römpfs Chemie-Lexikon

Von Dr. Otto-Albrecht Neumüller. Völlig neu bearbeitete und erweiterte siebente Auflage des von Prof. Dr. Hermann Römpf begründeten und in sechster Auflage von Dipl.-Chem. Dr. Erhard Uehlein fortgeführten Chemielexikons. Frankh'sche Verlagshandlung, Stuttgart.

Besprechung des 1. Bandes des sechsbändigen Werkes siehe CHIMIA 26 (1972) 403.

Band 2: D–G. Textseiten 747–1359, DM 125,-, Redaktion: Dr. Otto-Albrecht Neumüller, Dr. Klaus Esser, Kurt Siekmann.

Band 3: H–L. Textseiten 1374–2019, DM 125,-, Redaktion wie Band 2.

Band 4: M–Pk. Textseiten 2033–2709, DM 160,-, Redaktion: Dr. Otto-Albrecht Neumüller. Mitarbeiter: Dr. Bruno Bolle, Evamaria Brzitzwa, Dr. Klaus Esser, Kurt Siekmann.

Das Römpf'sche Chemie-Lexikon ist im Begriff, abgeschlossen zu werden. Damit erreicht es seinen vollen Wert, indem alle Stichwörter zur Verfügung stehen.

Wir können nur wiederholen, dass Römpps Chemie-Lexikon sich von bescheideneren Anfängen (einbändig 1947) in bester Form zu einem Standardwerk der chemischen Literatur entwickelt hat. Jedes aufgeführte Stichwort gibt mindestens eine erste Orientierung, wobei in vielen Fällen Literaturhinweise oder auch Bezugsquellen für Produkte weiterhelfen. Viele Behandlungen der Stichworte gehen aber weit über das hinaus. Sie bilden kurzgefasste Monographien, die vielbeschäftigten Dozenten oder Referenten wertvolle Dienste erweisen können. Wir denken dabei, als Beispiel, an den Abriss über die Geschichte der Chemie an sich, mit ungefähr einer Spalte im Kleindruck über einschlägige Literatur (Bd. 2, Seiten 1266–1270). Oder zur Auffrischung etwas verschwundener Kenntnisse, die klargestellten Ausführungen über Kristalle, Kristallgitter, Kristallstrukturanalyse und Kristallsysteme (Bd. 3, Seiten 1871–1883). Photochemie und Fotografie dürften eines der vielen Beispiele aus dem 4. Band sein (2657–2673). Die Chemie schafft – vielleicht noch mehr als andere Gebiete – neue Begriffe und operiert mit Abkürzungen. Auch hier ist das Lexikon willkommenes Hilfsmittel. Diese Hinweise müssen genügen, um zu belegen, dass der Römpp – übrigens weit über das engere Gebiet des Chemikers hinaus – ein wertvolles, ja für rationelles Arbeiten unentbehrliches Hilfsmittel ist. *M. Lüthi*

Electron Microscopy in Mineralogy

Editor: *H.-R. Wenk*. XIV + 564 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 96.–.

Das Elektronenmikroskop hat in den nichtbiologischen Wissenschaften seine ersten Schritte getan und wurde bald danach in der Biologie, inklusive Medizin, zu einem mächtigen Instrument. Seine grossen Erfolge in diesen Fächern haben in den letzten Jahren etwas in den Hintergrund treten lassen, was *H.-R. Wenk* in diesem Buche unter Bezug massgeblicher Persönlichkeiten ausbreitet: Die Nutzenanwendung der Elektronenmikroskopie in den nichtbiologischen Fächern hat noch längst nicht die Aufmerksamkeit gefunden, die möglich und nötig wäre. Insoweit ist der Titel danebengeraten; denn ausser der Mineralogie bieten auch Chemie und Physik der festen Stoffe sowie die Kolloidchemie noch ungehobene Schätze, von den praktischen Anwendungen in der Metallurgie, Metallographie, Keramik gar nicht zu reden. – Der Text unterteilt sich in 7 Hauptabschnitte, die je von einem oder mehreren Autoren bearbeitet werden. In der Einleitung umreist der Herausgeber in kurzen Zügen die heutigen Leistungsgrenzen. Im Abschnitt 2 kommen die Grundlagen des Instruments zur Darstellung, mit dem Hauptgewicht auf Bildkontrast, Bildentstehung und Beugung. Selbenorts wird auch auf die Folgen von Strukturdefekten bzw. deren Manifestation im Bild eingegangen (Van der Biest und Thomas). Danach führt *A. Gard* in die Kunst der Deutung von Beugungsdiagrammen ein, unter Berücksichtigung der Möglichkeiten, die eine Kippbühne bietet. *Ameelckx* und *Van Landuyt* behandeln nochmals und sehr ausführlich planare Defekte, wobei sie ebenso wie vorher *A. Gard* Umwandlungsreaktionen bzw. dabei auftretende Entmischung und ähnliche Phänomene berühren. Mit eindimensionalen Baufehlern (Versetzungen) in Quarz befasst sich anschliessend *McCormick*, insbesondere mit der rechnerischen Simulation von Versetzungs-Abbildungen. *Cowley* und *Iijima* geben dann einen Einblick in die Direktabbildung von Kristallgittern, und zum Abschluss des Teils 2 vergleichen *Pierce* und *Buseck* Hell- und Dunkelfeldbilder von Pyrrhotit-Strukturen. Nach diesem reichhaltigen Eröffnungsteil befasst sich Abschnitt 3 mit der Methodik, insbesondere mit der Probenpräparation, mit verschiedenartigen Objektbühnen für Kippen, Kühlen, Heizen, definierte Gasatmosphären, in-situ-Experimente und Stereobilder (Tighe). Entmischungsphänomene bilden den Hauptteil 4, in dem *Champness* und *Lorimer* über Silikatsysteme berichten, und *Park*, *Mitchell* und *Heuer* über spinodale Entmischung im System $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$. *Tighe* und *Swann* steuern einen Beitrag über Entmischungslamellen in Magnetit aus reduziertem Hämatit bei. Zahlreiche weitere Autoren erläutern an anderen Systemen die analytische Anwendung des Elektronenmikroskops bei Entmischungsvor-

gängen. Im Hauptteil 5 stehen polymorphe Phasenumwandlungen in Mineralen zur Diskussion, sowie die direkte Beobachtung von Eisen-Vakanzen in Pyrrhotit-Polytypen, planare Defekte in Rutil (Hyde), und Polytypie. Auch hier treten die Feldspäte auf, deren Kristallchemie in den letzten 10 Jahren gewaltige Fortschritte gemacht hat. In Abschnitt 6 werden Verformungen behandelt, inkl. Verfestigung und Versetzungen, wobei natürliche, verformte Quarzite aus dem Bergell besonders eingehend zur Sprache kommen. Dass dies alles zum Allgemeinen gehört, zeigt der Abschnitt 7, der sich den besonderen Techniken und Anwendungen widmet, so den «amorphen» Stoffen (Rudee) und den mannigfaltigen Anregungsphänomenen im Objekt (Blaschke). Dieser Unterabschnitt leitet zur analytischen Anwendung über, d.h. der Mikroröntgenspektroskopie im Durchstrahlungs-EM und im Durchstrahlungs-Raster-EM. Mikroanalyse im Auflicht-Raster-EM wird in einem besonderen Unterabschnitt behandelt. – Diese nicht einmal vollständige Aufzählung des Inhalts spiegelt die Vielfalt der Themen und der Methoden wider, die die Autoren in dankenswerter Weise hier vorlegen. Dass dabei Überschneidungen auftreten, muss in Kauf genommen werden. Das Werk erscheint in einem sehr gelegenen Zeitpunkt; wurde doch eben erst (*Chimia* 30 [1976], S. 340, Mitte linke Spalte, Ziffer 2) von höchster Stelle dekretiert, die Region Schweiz möge sich gefälligst bezüglich anorganischer Chemie auf Koordinations-Chemie der Metalle beschränken. Ein eingehendes Studium des hier besprochenen Werks würde solche Fehlleistungen vermeiden helfen und darlegen, dass in der synthetischen Chemie der kristallinen (Gitterverbände statt Moleküle bildenden) Verbindungen noch eine ungeheure Fundgrube unausgeschöpft ist, zu deren Bearbeitung in diesem Lande alle Voraussetzungen vorliegen. *R. Giovanoli*

Lehrbuch der Lebensmittelchemie

2. vollständig neubearbeitete Auflage. Von *J. Schormüller*. XVI + 832 Seiten. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1974. Gebunden DM 98.–.

Die erste Auflage von Schormüllers Lehrbuch der Lebensmittelchemie wurde 1963 nicht nur von der Fachwelt, sondern auch von den Studierenden der Lebensmittelchemie lebhaft begrüsst. Endlich gab es ein umfassendes Lehrbuch, das zudem behaupten konnte, den neuesten Stand des Wissens in dieser aufstrebenden Disziplin berücksichtigt zu haben. Eine revidierte Neuauflage nach 10 Jahren rechtfertigt sich, wie der Autor im Vorwort selbst bemerkt, schon deshalb, weil in der Zwischenzeit die Lebensmittelchemie eine stürmische Entwicklung durchgemacht hat, wie kaum je zuvor. Unter Beibehaltung der bisherigen Einteilung hat Schormüller eine Fülle von neuem Wissensstoff auf insgesamt rund 100 zusätzlichen Seiten untergebracht und führt den Leser im einzelnen bis an die Grenzen von Wissen und Forschung. Neben der Schilderung neuer technologischer Verfahren werden namentlich auch viele neue Kenntnisse über Lebensmittelinhaltsstoffe vermittelt, seien es reine Naturstoffe, verarbeitungsspezifische Substanzen oder aber eigentliche Schadstoffe aus der organischen oder anorganischen Umwelt. Auch der Toxikologie der natürlichen Lebensmittelkomponenten wurde gebührend Rechnung getragen. Das Lehrbuch ist damit wieder auf den aktuellen Wissensstand nachgeführt worden. Indessen hat nicht nur der Inhalt, sondern auch die typographische Gestaltung eine gefällige Aktualisierung erfahren. Die Formelbilder sind alle neu gestaltet worden und präsentieren sich als gefällige und übersichtliche Gebilde. Die Stoffeinteilung wurde weitgehend beibehalten: Komponenten, Ernährung, Verarbeitung und Zusatzstoffe, ferner (in der zweiten Hälfte) Beschreibung der einzelnen Lebensmittelkategorien. Eine etwas konsequente Darstellung der Zusatzstoffe wäre allerdings wünschbar (keine getrennte Behandlung der Konservierungsmittel und Farbstoffe).

Bei der Vielfalt und Weitläufigkeit eines Wissensgebietes wie demjenigen der Lebensmittelchemie kann ein derart gründliches Lehrbuch die Gefahr der Kompilation nicht immer ganz umgehen. Dies ist an sich kein Negativum, sofern geeignete Literaturzitate

den Weg in die funktionelle Behandlung der aufgezählten Themen erleichtern. Leider sind in der Neuauflage gerade die Hinweise auf die Primärliteratur bzw. Übersichtsberichte spürbar gekürzt worden. Dies ist indessen nur gering zu gewichten, wenn man die Bedeutung dieses Standardwerkes in Betracht zieht und zudem bedenkt, dass das Lehrbuch – auch im Vergleich mit der angelsächsischen Literatur – seinesgleichen sucht.

Der «Schormüller» gehört gerade wegen seiner Spitzenposition in die Hand eines jeden Studierenden der Lebensmittelchemie, aber auch in jede Bibliothek von Instituten und Laboratorien, die sich mit Lebensmittelchemie und -Technologie, aber auch mit Naturstoffchemie befassen.

E. Baumgartner

Lehrbuch der Elektrochemie

Von J. Koryta, J. Dvořák und V. Boháčeková. XV + 348 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1975. Gebunden DM 145,-. Der grosse Aufschwung der Elektrochemie und deren Anwendungen spiegelt sich in den zahlreichen Lehrbüchern und Monographien, die in den letzten Jahren auf diesem Gebiet erschienen sind. Das vorliegende Werk, das aus einer Vorlesung an der Karls-Universität in Prag hervorgegangen ist, gibt eine allgemeine Einführung in die Elektrochemie. Sie zeichnet sich durch eine umfassende und die aktuellen Themen hervorhebende Darstellung aus. Bei dem beschränkten Umfang war natürlich ein ausführliches Eingehen auf die einzelnen Teilgebiete nicht möglich; aber die Auswahl des Stoffes ist sehr sinnvoll, und das Werk vermittelt eine sehr gute, moderne Übersicht der gesamten Elektrochemie. Es ist in die folgenden Kapitel gegliedert: Gleichgewichte in Elektrolyten, Transportvorgänge in Elektrolytlösungen, Gleichgewichte in heterogenen elektrochemischen Systemen, Membranen- und Bioelektrochemie, Prozesse in heterogenen elektrochemischen Systemen. Es folgt ein Anhang mit mathematischen Ableitungen und einem historischen Abriss der Elektrochemie. Seit der 2. tschechischen Auflage (1975) und der englischen Ausgabe (1970) sind alle Teile wesentlich neu bearbeitet und aktuelle Abschnitte über Membranen- und Bioelektrochemie, Ionenaustauscher und ionenselektive Elektroden hinzugefügt worden. Die Anwendungen der Elektrochemie werden nicht behandelt. Die vermittelten allgemeinen Grundlagen sind jedoch auch für die Anwendungen massgebend. In diesem Zusammenhang ist es zu begrüssen, dass die Abschnitte über Transportvorgänge, die eine wichtige Grundlage für die elektrochemische Verfahrenstechnik und die Elektroanalytik bilden, im Vergleich zur ersten tschechischen Ausgabe (1966) stark ausgebaut wurden und ausführlicher als bei den meisten anderen Lehrbüchern gehalten sind. Die Übersetzung ist gut; an einigen wenigen Stellen treten kleine Unzulänglichkeiten auf, die jedoch das Verständnis nicht beeinträchtigen. Für das Verständnis des Textes im allgemeinen genügen Kenntnisse der physikalischen Chemie im üblichen propädeutischen Umfang. Das Buch kann u.a. als Ergänzung einer Vorlesung über physikalische Chemie oder als Basis für das Studium der elektrochemischen Fachliteratur (spezialisierte Monographien und Originalarbeiten) bestens empfohlen werden.

N. Ibl

Concise Etymological Dictionary of Chemistry

By S.C. Bevan, S.J. Gregg and A. Rosseinsky. IX + 140 pages. Applied Science Publishers Ltd., London 1976. Price SFr. 44.30.

Wer sich für die Geschichte der Chemie interessiert, wird über kurz oder lang nach der Herkunft der chemischen Fachwörter fragen. Da Enzyklopädien nicht jedermanns Sache sind – Lexika sind im allgemeinen nicht so detailliert – ist ein spezifisches Wörterbuch sehr willkommen. Die Autoren haben Wert darauf gelegt, ein kurzes, aber keineswegs vollständiges Nachschlagewerk zu schaffen, in dem ca. zweitausend gängige Begriffe und ihre Herkunft zu finden sind: erstaunlich, wie viele Wortprägungen

der chemischen Fachsprache eine arabische, griechische oder lateinische Wurzel haben. Begriffe wie *configuration*, *conformation*, *metathesis* oder *pericyclic* sind, da weniger Wert auf Definitionen und Erklärungen gelegt wurde, nicht aufgenommen worden. So wendet sich das Buch an die rein etymologisch interessierten Chemiker. In Anbetracht des Preises dürfte dieses Nachschlagewerk seinen Platz aber bevorzugt in Bibliotheken finden.

R. Keese

BAG Farben-Lexikon

Von H. Hadert. BAG Brunner Verlag AG, Zürich. 356 Seiten. Kunststoffledereinband. Preis SFr. 95.-.

Es ist kein leichtes Unterfangen, in einem Nachschlagewerk die fachspezifischen Begriffe der Lack- und Farbentechnik zusammenzustellen. Der Autor des vorliegenden Lexikons, H. Hadert, Redaktor der Zeitschrift «Coating» und des «Coating-Lexikons», brachte dazu jedoch günstige Voraussetzungen mit: umfangreiche Kenntnisse des Fachgebietes und Erfahrung als Verfasser. Zusammen mit der sorgfältigen und sauberen Aufmachung des Buches durch die Verlage Brunner AG und Verlag Chemie (Weinheim) entstand ein ansprechendes und handliches Lexikon.

Beim BAG-Farben-Lexikon handelt es sich – wie auch der Untertitel lautet – um ein «internationales Lexikon über Verfahren und Methoden zur Herstellung, Anwendung und Prüfung von Lacken, Farben sowie ähnlichen Schutz- und Dekorationsmitteln für alle gewerblichen und industriellen Zwecke». In alphabetischer Reihenfolge werden Fachausdrücke, Produktamen sowie Herstellungs- und Prüfverfahren definiert und in wenigen Zeilen erklärt. Am Schluss sind die Adressen von 921 Hersteller- und Lieferfirmen, vor allem aus Westeuropa und den USA, aufgeführt, auf die bei den einzelnen Stichworten im Lexikon Bezug genommen wird.

Das Buch richtet sich vor allem an den Berufsmann, der mit Farben und Lacken zu tun hat. Er kann sich rasch und in hinreichendem Umfang über ein Produkt, ein Verfahren oder eine Prüfmethode informieren und findet, wenn die Lexikonangaben nicht genügen, Angaben zur weiteren Information. Der Text ist einfach geschrieben, und der Leser braucht keine besonderen chemischen oder physikalischen Vorkenntnisse. Das Lexikon kann auch Architekten, Chemikern oder Lehrern von Gewerbe- und HTL-Schulen gute Dienste leisten.

Es wäre wünschenswert, wenn in einer neuen Auflage die Einheiten des internationalen Mass-Systems konsequent angewandt und die physikalischen Definitionen nicht nur in Worten, sondern durch eine Formel oder mindestens eine Dimensionsbetrachtung klarer dargestellt würden. Die Überarbeitung einiger Grunddefinitionen aus dem Bereich der Polymerchemie (z.B. die Definitionen «Polyaddition», «Polykondensation» oder «Polymerisation») würden zu grösserer Klarheit führen.

G. Marx

Neue Zeitschriften

Food Chemistry. The first issue of this new international journal has appeared. The journal is concerned mainly with the chemistry and biochemistry of foods and chemical and biochemical change occurring in foods. The following subjects are among those open for discussion: pure and applied food chemistry; structural changes in molecules during the processing and storage of foods; chemical aspects of nutrition, physiology and health; chemical quality control in food, chemical engineering and technology; direct effects on food of the use of agrochemicals; chemistry relating to sensory aspects; chemical additives; chemical toxins; chemical analysis of food; food biochemistry; and chemistry relating to microbiological aspects. Editors are Dr. G.G. Birch and Mr. L.F. Green, National College of Food Technology, St. George Avenue, Weybridge, Surrey, England. Subscription orders should be addressed to: Applied Science Publishers Ltd., Ripple Road, Barking, Essex, England. Price: Volume 1 (two issues) £ 8.00.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Eine neue Ionenaustauscher-Generation

Die neuen Wasservollentsalzer Sera-dest SD 1500, SD 2500 und SD 5000 aus Spezialedelstahl sind kompakt, robust, sicher und druckfest bis 8 bar. Sie verlieren nicht ihr Ansehen, können nicht umfallen und sind ohne Verpackung zu verschicken. Die kompakte Bauweise ermöglicht platzsparende Unterbringung (auch in Laborschränken) und mühelosen Transport. Das bereits bei anderen Modellen bewährte Lanzen-Durchfluss-System garantiert auch hier optimale Leistung. Eine Neuentwicklung, die alle über Jahre gewonnenen technischen Erkenntnisse in sich vereinigt.

Diese druckfesten Geräte eignen sich besonders zur direkten Einspeisung in Labor-Spülautomaten und zentrale Versorgungssysteme. Die leistungsfähigen Anlagen lassen sich auch in tiefer gelegenen Räumen unterbringen. Die Stundendurch-

werden rasch beim Seral-Service-Dienst regeneriert.

Leserdienst 25

Neues Leitfähigkeitsmessgerät mit Bereichswahlautomatik

Von der Firma Beckman Instruments wurde ein neues Leitfähigkeitsmessgerät «Auto-Ranging Solu Meter» zur Wasserqualitätskontrolle vorgestellt.



Dieses neue Gerät, Type SM-2, erlaubt über einen breiten Messbereich die Ermittlung des spezifischen Widerstandes von hochreinem Wasser mit Ein-Aus-Regelung in Abhängigkeit von einem vorgewählten Messwert. Es ist auch mit einem Ausgang zur Proportionalregelung bzw. Fernregistrierung ausgestattet. Der Type SM-2, mit zwei Skalen versehen, ist das erste vollautomatische Mehrbereich-Wasserüberwachungsgerät. Eine automatische Messbereichsumschaltung ermöglicht die Auswahl und Anzeige des geeigneten Widerstandsbereiches zur optimalen Messwertablesung. Ein

getrennter automatischer Thermo-kompensator ist auch für jeden Messbereich vorgesehen.

Leserdienst 26

SORDINA – neue Sterilisatoren auf dem Schweizer Markt

Es gibt wohl in ganz Italien kaum ein Spital von Bedeutung, das nicht SORDINA-Sterilisatoren in Betrieb hätte. Mit mehr als 65% Anteil am italienischen Markt weist denn auch die Giuseppe SORDINA Spa in Padua ein erstaunliches, fast monopolistisches Absatzresultat für Sterilisationsanlagen aus. Seit kurzem ist nun diese Marke auch auf dem Schweizer Markt vertreten. Ihr Partner in unserem Land ist die in dieser Branche erfahrene MADAG, Maschinen- und Apparatebau Dietikon AG.

Das Fabrikationsprogramm

Heute produziert das Unternehmen mit seinen 210 Mitarbeitern jährlich rund 400 Sterilisatoren und 380 OPTische. Bis 1970 wurde nur der italienische Markt bedient, seither sind aber stets weitere Exportkanäle eröffnet worden, und heute werden bereits 15% der Gesamtproduktion nicht mehr in Italien installiert, sondern in Spanien, wo ein Zweigwerk in Vorbereitung ist, in Jugoslawien, in den skandinavischen Ländern, jenen Nordafrikas und in der Schweiz. Das Angebot von Sterilisatoren umfasst sowohl Typen mit Eigen- und Typen mit Fremddampf als auch solche mit Gas (Sterogen) für Instrumente, Wäsche und Gummiwaren, mit manuellen oder automatischen Türen, von 25 Liter Inhalt bis 2000 Liter. Insgesamt werden über 40 verschiedene Modelle angeboten. SORDINA-Sterilisatoren zeichnen sich durch anspruchsvolle Qualität in



flussleistung beträgt 300 bis 1000 Liter, die Reinwasserkapazität 15000 bis 50000 Härte-liter und eine Reinwasserqualität bis zu $0,06 \mu\text{S}/\text{cm}$ wird erreicht. Verbrauchte Harze



Material und Verarbeitung, Elementbauweise, gutes Industrial Design und durch erstaunliche Preiswürdigkeit aus. Die prompte Lieferbereitschaft dürfte in der Branche nicht echter Attraktivität entbehren.

Die Schweizer Vertretung – MADAG in Dietikon/ZH – welche übrigens eigens für ihre Kunden ein Ingenieurbüro beschäftigt, gewährt auf den SORDINA-Sterilisatoren eine verlängerte Garantie von 2 Jahren gemäss den Bestimmungen des VSM. Diese Tatsache verschönert nicht nur das Angebot, sie ist auch Beweis für die Betriebssicherheit der Apparate. Die Giuseppe Sordina Spa – bereits 1880 gegründet – ist eine typische Vertreterin für jene Industrie Italiens, welche den Anschluss an die fortschrittlichsten Industrien Europas und Amerikas nie verloren hat. Dies kommt nicht nur in den modernen Gebäulichkeiten oder in den durchdachten Fabrikationsmethoden zum Ausdruck, ebenso beeindruckend ist das enorme Gewicht, das seit je der Entwicklung und der Forschung beigemessen wird. Grundsätzlich werden SORDINA-Fabrikate so modern als möglich konzipiert – technologische Risiken werden keine eingegangen. Man ist zudem der Ansicht, dass ein Sterilisator – bei seiner technologisch relativ langsamen Entwicklung – unbedingt 15 Jahre lang seinen Dienst tadellos erbringen muss.

Leserdienst 27

Reinigungsautomat für chirurgische Instrumente

HAMO LS-76 ist eine ausgereifte Weiterentwicklung der seit über 15 Jahren bewährten HAMO-Labor-Reinigungsautomaten. In dem neuen

Gerät werden Instrumente nicht nur gewaschen und gespült, sondern mit 85–90°C thermisch desinfiziert.

Die Standard-Ausrüstung ist ein freistehendes Gerät mit Anschlussstellen für Wasserzulauf- und -ablauf sowie elektrischer Zuleitung gemäss separatem Anschlussplan.

Die Steuerung erfolgt durch Lochkarten (unzerbrechliche Metallausführung), die Programme werden individuell nach Kundenwunsch in die Metallplatten eingestanz. Die serienmässig gelieferte Lochkarte (Standard-Karte) ist wie folgt programmiert:



1. Einlauf von Kaltwasser – Beigabe von Entschäumer – Vorwaschung (Umwälzung) ca. 1 ½ Min.
2. Ablass mittels Elektro-Ventil.
3. Einlauf von Kaltwasser, zweites Vorwaschen ca. 1 ½–2 Min.
4. Ablass mittels Elektro-Ventil.
5. Einlauf von Kalt- und Heisswasser gleichzeitig, kontinuierliches Nachheizen des Wassers im Waschraum, automatische Beigabe des Waschmittels bei Idealtemperatur – Waschen mit Waschmittel bei gleichzeitigem, kontinuierlichem Nachheizen bis ca. 55–58°C.
6. Ablass mittels Elektro-Ventil.
7. Erste Nachspülung mit Heisswasser, Dauer ca. 2 Min.
8. Ablass mittels Elektro-Ventil.

9. Desinfektion: Einlauf von Heisswasser, kontinuierliches Nachheizen auf 85–90°C, unter automatischer Beigabe von Entspannungsmittel. Konstanthaltung der Temperatur während 1 Minute.

10. Ablass, verbunden mit Kaltwasser-Nebel zur Kondensierung des eventuell auftretenden Dampfes.

Leserdienst 28

Chemikalienfeste Laborbecken und Tischplatten aus Epoxidharz

Durch Modifizierung der Ausgangsharze in der Gruppe der Epoxidkunststoffe hat Durco Becken und Tischplatten für Laborzwecke entwickelt, die praktisch gegen alle in der experimentellen Laborarbeit vorkommenden Chemikalien beständig sind.

Die Becken werden aus Durcon hergestellt, einem wärmehärtbaren Epoxidharz, das hinsichtlich Schlagfestigkeit sowie Beständigkeit gegen hohe Temperaturen, insbesondere aber gegen alle möglichen Säuren, Laugen, Salze, Lösungsmittel und andere organische wie anorganische Chemikalien erwiesenermassen besser ist als andere Harze der Epoxidgruppe.

Durcon-Becken sind nicht nur korrosionsbeständig; sie sind auch ungiftig und schmutz- und fleckabweisend. Abgerundete Ecken und richtige Neigung des Beckenbodens gewährleisten einwandfreien Ablauf und damit sauberes Arbeiten.

Die Becken und Tischplatten sind Gussteile mit glatter, gleichmässiger Oberfläche. Ihre Farbe ist schwarz. Sie sind in einer Vielzahl von Formen und Grössen erhältlich. Auf Wunsch werden für spezielle Erfordernisse Sonderausführungen gefertigt.

Leserdienst 29

Sortimentsübersicht 1976 von Siegfried AG (Katalog)

Chemikalien, Rohstoffe, Reagenzien und Präparate für Industrie, Gewerbe und Labor.

Das vielseitige Interesse unserer Kundschaft aus Industrie, Gewerbe

und Labor für eine repräsentative, zusammenfassende Sortimentsübersicht hat uns veranlasst, vorliegende Dokumentation auszuarbeiten.

Sie gliedert sich in die folgenden vier Hauptbereiche:

1. Chemikalien und Rohstoffe
2. Siegfried- und Merck-Reagenzien
3. Pharmazeutische Produkte und Präparate
4. Pharmazeutische Wirkstoffe aus eigener Gross-Produktion.

Damit Sie die in unserem Sortiment figurierenden Produkte schnell vorfinden, haben wir sie innerhalb dieser vier Hauptbereiche in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Bei zahlreichen Produkten führen wir verschiedene Qualitäten. Wir haben uns jeweils mit der Aufführung der repräsentativsten und gängigsten Qualitäten begnügt.

Sollten Sie ein gewünschtes Produkt nicht vorfinden, so sind wir gerne bereit, dasselbe für Sie zu beschaffen. Wir möchten ferner darauf hinweisen, dass verschiedene Produkte aus unserem Sortiment der Bewilligungspflicht (Alkoholgesetz, Giftgesetz etc.) unterliegen und nur an bezugs-



berechtigte Firmen gegen Einreichung entsprechender Dokumente abgegeben werden können.

Wir hoffen, mit dieser Dokumentation einen Beitrag zur besseren Transparenz unseres grossen Sortimentes leisten zu können.

Vertretungen:

Aromastoffe für die Nahrungsmittelindustrie der Firma Barnett & Foster

Ltd., Wellingborough/England. Dieses exportorientierte, bedeutende Unternehmen bietet rund 5000 bis 6000 Aromastoffe an.

Gelatine der Firma P. Leiner & Sons Ltd., Treforest/England. Leiner zählt zu den grössten Herstellern von Gelatine für die Nahrungsmittel- und Pharmaindustrie. Die Gruppe kontrolliert 10% des Weltmarktes.

Reagenzien und Analysenchemikalien von Merck.

Vertrieb eines neuartigen Oel- und Flüssigkeitsbindemittels unter der Bezeichnung Siegfried Ölbinder-extra. Für den Einsatz in Industrie und Gewerbe.

TEK Chemicals International, Hersteller eines abgerundeten, modernsten Chemikalienprogrammes für die Bereiche Schmierung, Schutz und Wartung von industriellen Anlagen und Maschinen. Teile der TEK-Gamme liegen auch in der applikationsfreundlichen Aerosolform vor.

Kleinkundengeschäft der Ciba-Geigy AG, Basel, für Farbstoffe und Chemikalien.

Leserdienst 30

Verfahrenstechnik

Superdruck-Dampferzeuger

In vielen komplizierten Verfahren bei der Verarbeitung geniessbarer Fette und Öle (Deodorieren), Veredelung und Laborarbeit sind Dampfdrücke bis 70 bar erforderlich. Bis vor kurzem wurde dem Bedarf an Dampfdrücken über 32 bar durch speziell gefertigte Schlangenrohrkessel entsprochen.

Nun hat eine britische Firma einen neuen Kessel entwickelt, der für Dauerdrücke innerhalb der Bereiches von 45 bis 74 bar konstruiert ist. Die neuen Geräte arbeiten geräuschlos, eignen sich zur Errichtung in Fabrikräumen und können oft nahe an den Anlagen, für die der Dampf erforderlich ist, installiert werden.

Durch Dampf bedingte Explosionen sind infolge ihres niedrigen Wasserfassungsvermögens von 227 l, wovon nur 5% jeweils Temperaturen über 100°C aufweisen, ausgeschlossen. Ein besonderer Vorteil besteht darin, dass diese leichten Kessel bei Raummangel auf Bühnen oberhalb des Fussbodens angeordnet werden können.

Wie alle anderen von dieser Firma gefertigten Kessel liefern die neuen Superdruckgeräte bei Kaltstart innerhalb von 2 min Dampf. Sie arbeiten sowohl in ein- als auch in mehrstufigen Anlagen vollautomatisch.

Leserdienst 37

Neue Dampfkühleinrichtung

Eur-Control entwickelte eine Dampfkühleinrichtung für max. NW 100 Leitungsanschluss, versehen aber mit allen Vorteilen weit grösserer Dampfkühleinrichtungen. Diese Dampfkühleinrichtung Typ «Spraycon DA4» erreicht eine genaue und preiswerte Dampftemperatur-Regelung durch Wassereinspritzung in den Dampfstrom über ein patentiertes Düsensystem. Mit Hilfe dieser Düse wird ein in sich drehender, konischer Wassernebel erzeugt, der bei der Einspritzung in den Dampfstrom sofort verdampft. Setzt man «Spraycon DA4» zur Dampfkühlung ein, benötigt man kein separates Kühlwasserregelventil.

Der Einbau in eine gerade Rohrleitung oder in einen Krümmer ist denkbar einfach; Sie können «Spraycon» beliebig einbauen und benötigen keinen Zerstäuber Dampf oder innere Schutzrohre.

Mit «Spraycon» regeln Sie die Dampftemperatur bis herab auf ca. 2–4°C über Sattdampftemperatur mit einer Regelgenauigkeit von $\pm 1\%$ vom Messbereich.

Typische Anwendungsfälle:

Kühlschlangen, Turbinenbypass und -Abdampf, Prozessdampfleitungen, Trockenpartien, Verdampfungseinrichtungen, Wärmetauscher, Kondensatsammler, Dampfkessel.

Leserdienst 38

Wirtschaftlicher Pumpen-Einsatz

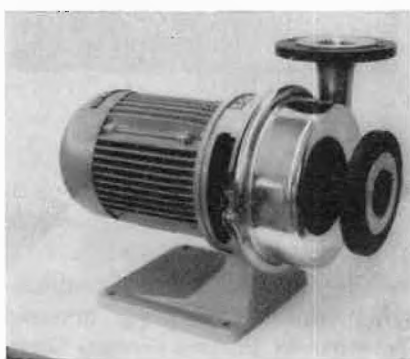
Durch den Zwang zu höherer Wirtschaftlichkeit müssen viele Betriebe dazu übergehen ihren Maschinenpark so aufzubauen, dass sich eine hohe Einsatzflexibilität ergibt und durch gleiche Ersatzteile Austauschmöglichkeiten innerhalb gleicher Aggregate bestehen. Dies gilt heutzutage auch für Kreiselpumpen. Hierbei ist jedoch besonders wichtig, dass die Pumpen in einem grossen Leistungsbereich über einen guten Wirkungsgrad verfügen, damit der Vorteil geringerer Investitionskosten nicht durch hohe Energiekosten wieder verspielt wird.

Die Möglichkeit, die Anzahl der Pumpengrößen sowie der Ersatzteile und Reservepumpen klein zu halten, bietet sich mit den HYGIA-Edelstahl-Kreiselpumpen, die nach einem Baukastensystem gefertigt werden.

Bei Verwendung dieser Aggregate, deren mediumberührte Teile aus austenitischem Chrom-Nickel-Stahl bestehen, benötigt man für Leistungen zwischen 10 m³/h und 250 m³/h nur zwei Baumassee mit jeweils gleichen Ersatzteilen bei freier Wahl der Nennweite, also in einem Bereich, in dem normalerweise 8 Pumpenbaugrößen notwendig sind. Zur Verfügung stehen darüberhinaus 3 Bauformen sowie die verschiedensten Laufradformen, die den jeweiligen

Fördermedien angepasst werden können.

Die HYGIA-Pumpen aus rostfreien Stählen (1.4301, 1.4571, 1.4577) sind durch Verwendung von porenfreiem Walzmaterial (statt VA-Guss) in allen Bereichen der chemischen und pharmazeutischen Verfahrenstechnik, der Oberflächen- und Reinigungstechnik, der Wasseraufbereitung und des Textilmaschinenbaues einsetzbar und zwar überall dort, wo aggressive Flüssigkeiten gefördert werden müssen.



Soll eine bereits vorhandene Pumpe an anderer Stelle eingesetzt werden, wobei andere Nennweiten und Leistungsdaten der Pumpe erforderlich sind, so kann das Gehäuse bzw. das Laufrad einfach ausgetauscht werden; natürlich nur im Bereich der Motorenleistung.

Interessant dürfte noch sein, dass alle Pumpen auch in fahrbarer Ausführung lieferbar sind. Sollten die Platzverhältnisse an anderer Stelle gering sein, so kann der Druckstutzen stufenlos in jede beliebige Position gedreht werden.

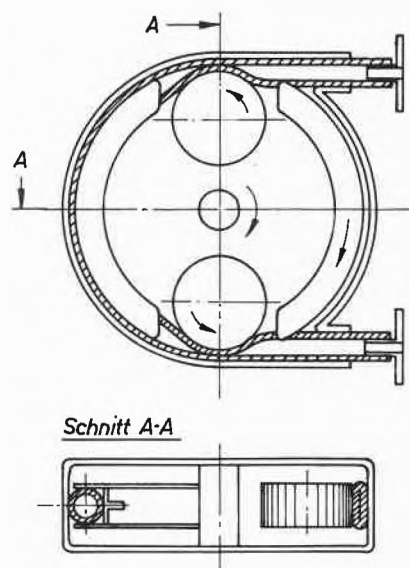
Leserdienst 39

Ein neues Pumpensystem mit besseren Leistungen

Die Schlauch-Verdrängerpumpe von Bredel b.v. mit patentiertem neuartigem Betriebssystem erschliesst weitere Anwendungsgebiete und verbessert bekannte Einsatzmöglichkeiten dieser Pumpenart.

Besondere Kennzeichen sind:

- hohe Ansaugleistung
- zerstörungsfreier Materialtransport



- als Dosierpumpe geeignet
- Pumprichtung umkehrbar
- ein Kühl- und Schmiersystem, das sowohl für Hochleistungsbetrieb wie auch für Leerlauf (Trockenlauf) einwandfreies Funktionieren gewährleistet
- problemlose Installation.

Die Baureihe umfasst 4 Typen mit Leistungsbereichen von 3,36 bis 54 m³/h, die Leistung der einzelnen Typen ist in weiten Bereichen einstellbar. Drücke bis 35 atü sind erreichbar ohne Gefahr für den Spezial-Pumpenschlauch.

Die Schläuche sind beständig für saure und alkalische Medien, ebenso für abrasives Fördergut. Die Temperaturbeständigkeit geht bis zu 120°C. Eine durchpumpbare Spezial-Bürste reinigt Zu-, Ableitungs- und Pumpenschlauch. Schlauchwechsel sind schnell und ohne Montagearbeit ausführbar.

Antriebs-, Getriebe- und Regelungsaggregate in angepasster Ausführung komplettieren das System.

Leserdienst 40

Flüssigkeitsring-Vakuumpumpe und -Kompressor mit Spaltrohrmotor

Flüssigkeitsring-Vakuumpumpen und -Kompressoren sind in der Vakuumtechnik weit verbreitet. In gewissen Fällen dürfen jedoch die abgesaugten Gase und die Betriebsflüssigkeit infolge ihrer Giftigkeit

BUSER **beschichtet** **mit HALAR** (porendicht)

universelle **chemische** **Beständigkeit**

Der neue thermoplastische Fluor-
kunststoff Halar E-CTFE ist
erstaunlich vielseitig. Seine

wird von keinem anderen
Beschichtungswerkstoff erreicht.
Die Halar-Beschichtung ist schlagfest,
lässt sich mechanisch bearbeiten
und erträgt Dauertemperaturen
bis 150° C.

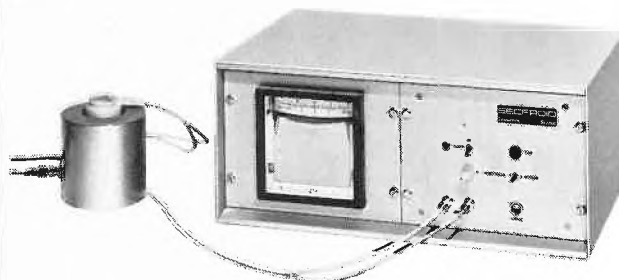
Sprechen Sie mit uns. Denn Halar
bringt höchstwahrscheinlich die
bessere Lösung.

FRITZ BUSER AG
3428 Wiler bei Utzenstorf
Telefon 065/46 11 41



Der Beschichtungsspezialist für
die qualitätsbewusste Schweizer
Industrie.

LOGOMEGAMETER



für die Messung oder Registrierung der Resistivität und
der Temperatur in gefrorenen Lösungen.

Anwendung:

- Thermische Analysen
- Steuerung der Heiztemperatur während der
Gefriertrocknung

Unser Labor steht zur Durchführung von thermischen
Analysen Ihrer Produkte zur Verfügung.

SECFROID

1024 ECUBLENS Tél. 021 34 98 91 Télec 24 536

Unser Programm: Gefriertrockner jeder Art und Größe, direkte und indirekte
Biokalorimeter, Mikrokolorimeter, Tiefkühltruhen und -schränke, Inkubatoren,
Klimakammern.

Leserdienst 43

NeoTecha

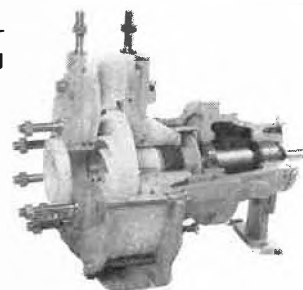
Korrosionsfeste Kreislumpen

Gebaut

für höchste korrosive,
mechanische und ther-
mische Beanspruchung

Im Einsatz

in Chemieanlagen,
Kläranlagen,
Thermalbädern usw.



Grosses Sortiment

in Polypropylen asbest-
verstärkt oder in Fluor-
kunststoffen

Verlangen Sie unsere Unterlagen

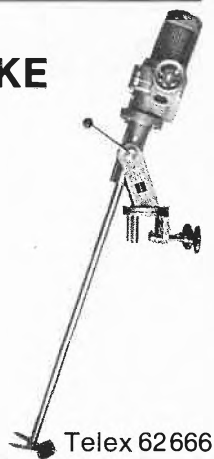
Neotecha AG

Fabrikation und Verkauf
von Dichtelementen und Apparaten
CH - 8634 Hombrechtikon

Telefon 055/42 29 92
ntech 75 462

WIRTH**RÜHRWERKE****EIN BEGRIFF
FÜR QUALITÄT****W. WIRTH AG CH-4021 BASEL
SCHWEIZ**

Telephon 061 26 43 43



Telex 62666

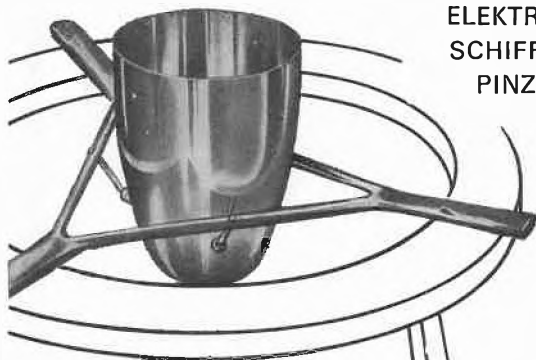
Leserdienst 45

**UV-Luftentkeimung und Desodorierung
für Waren- und Personenschutz
Service und Ersatz**

Fabrikation und Vertrieb:

FR. O. SCHNYDER, Lufthygienische Geräte
Gladbachstrasse 30, Postfach, 8033 Zürich
Telephon (01) 28 49 20

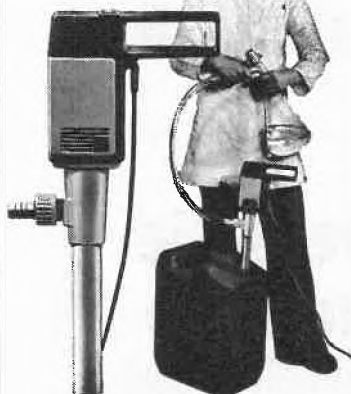
Leserdienst 46

UGDO**PLATINGERÄTE**TIEGEL
SCHALEN
TIEGELZANGEN
DREIECKE
ELEKTRODEN
SCHIFFCHEN
PINZETTEN**USINE GENEVOISE
DE DÉGROSSISSAGE D'OR
GENÈVE**

Yvi-Gw

Chimia A 134

Leserdienst 48

Beachten Sie bitte**die Stellen- und
Gelegenheitsanzeigen
auf der letzten Kartenseite
(gelber Karton)****Es geht darum, einen
Behälter zu leeren
oder seinen Inhalt
umzufüllen**Bitte nehmen Sie unsere
miniLutz, die elektrische
Pumpe ganz aus Kunststoff,
handlich, schnell und
vernünftig im Preis. Sie
pumpt einfach prima –
wenn es nur flüssig ist.**Lutz
Pumpen**Generalvertretung:
ALFA-Ingenieurbüro AG
4310 Rheinfelden
Telefon 061 / 87 65 25
Telex ALFA RHF 64157

Leserdienst 47

COMPTRONIX AG

**JETZT DAS NEUE
COMPTRONIX-
CHROMATOGRAPHIE-HANDBUCH
1976
VERLANGEN:****Allgemein:**Chromatographie-Schreiber
Chromatographie-Prozessoren/
Integratoren**Flüssig-Chromatographie,
HPLC:**Hochdrucksysteme, pulslos
CHEMINERT Fittings, Ventile
und Kolonnen
uv-Monitore
Spektrophotometer
refract-, fluoro-, conducto-
Monitore
SPHERISORB hocheffizientes
Füllmaterial für HPLC**Gas-Chromatographie:**SPED Sulfur-Phosphorus
Emission Detector
Biologische GC-Systeme und
Applikationen
TOXICHRON Drug Analyser**Dünnschicht-Chromato-
graphie:**Densitometer
TLC-Platten**Diverses für analyt. und
biolog. Laboratorien:**Laborkolonnen
Sweep Co-Destillation
NMR-Röhrchen
Tissue-Grinder, Cell Disruptors
Dispenser
Mikro-Probenfläschchen**HERSTELLER:****LDC Laboratory Data Control**
Phase Separations
Air Equipment (Lizenz BENDIX)
KONTES
INFOTRONICSEinfach Karte schreiben an:
COMPTRONIX AG, CH-8810 HORGEN 1
oder telefonieren: 01/725 04 10

Leserdienst 49

oder wegen Explosionsgefahr nicht mit der Atmosphäre in Kontakt kommen, z.B. beim Absaugen gefährlicher Gase in chemischen Laboratorien oder radioaktiver Gase in der Nuklearindustrie.

Die Kombination von Flüssigkeitsring-Vakuumpumpe oder Flüssigkeitsring-Kompressor Burckhardt mit einem Sulzer-Landert-Spaltrohrmotor, bietet die entsprechende Lösung: Eine kompakte, absolut dichte, stopfbüchsenlose Einheit (Dichtigkeitsgrad bis 10^{-6} m bar l/s). Die Kühlung der Lager und des Motors erfolgt durch eine Hilfspumpe, angebracht direkt auf der Motorwelle, innerhalb des hermetisch geschlossenen Raumes.

Vier solche Kompressoren sind für die Stahlhüllenabsaugung des Kernreaktors im Kraftwerk Gösgen-Däniken, Schweiz, bestimmt. Die Einheit entspricht den Vorschriften für Nuklearkomponenten, ASME III, Klasse 2.

Leserdienst 41

PTFE-Dichtschnur CORE-TEX

Durch die Faserstruktur ist die Kaltflusseigenschaft und das Kriechverhalten von herkömmlichem PTFE aufgehoben. Trotz hoher Reiss- und Zugfestigkeit ist sie weich und geschmeidig. Diese Dichtschnur passt sich jeder Unebenheit an und verformt sich unter Druck zu einem dünnen, breiten Band. Da sie aus 100% PTFE besteht, ist ihre Anwendung vielseitig. GORE-TEX findet vor allem auch dort Anwendung, wo herkömmliche Dichtungen durch korrosive Medien oder starke Temperaturschwankungen versagen.

Eine Druckfestigkeit dieser Dichtschnur von über 100 kp/cm² wurde in Langzeitversuchen ermittelt. Als Flanschdichtung bei glatten und geriffelten Oberflächen wurde eine Druckfestigkeit von 150 kp/cm² festgestellt.

Leserdienst 50

Schwerkraft-Bandfilter

Die Firma H. Gertsch + Co. AG, Zürich, bietet auf dem Schweizer Markt ein Programm von in der Praxis bewährten Schwerkraft-Band-

filtern an. Der Durchsatz-Bereich geht dabei von 80 bis 4000 l/h. Neu an diesen Filtern ist die raffinierte Ausbildung von Wanne und Kettenband, derart, dass für jedes Filtrat eine maximale Filtrationsleistung erzielt werden kann. Die Geräte können mit einem festen oder mit einem stufenlos einstellbaren Vorschub ausgerüstet werden und arbeiten vollautomatisch. Ein spezielles Augenmerk wurde auch auf die Korrosionsbeständigkeit gerichtet. Das Kettenband ist immer aus rostfreiem Stahl, die übrigen Bauteile können aus verzinktem Stahlblech, aus rostfreiem Stahl oder aus Kunststoff bezogen werden. Als Besonderheit schließlich, kann ein fahrbares Bandfilter aus einer Kombination von Kunststoff und rostfreiem Stahl gelten, welches innerhalb eines Betriebes den örtlich nicht gebundenen Einsatz erlaubt und dadurch die Einsparung von einem oder mehreren Filtergeräten ermöglicht.

Leserdienst 51

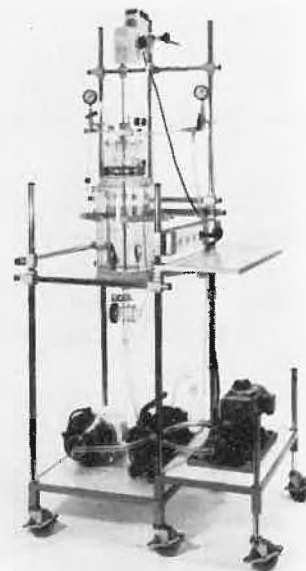
Homogenisator «HOMO-MAT» (nach Hofmann)

Der Universelle Durchlauf-Homogenisator «HOMO-MAT» kommt mit seiner schonenden Arbeitsweise und gleichwohl hohen Schnittleistung überall dort zum Einsatz, wo geknetet, dispergiert, temperiert oder analysiert wird. Eine Schnittleistung von ca. 50 Millionen Überschnitten pro Minute sowie eine verstellbare Schnittbreite von $\frac{1}{10}$ mm zu $\frac{1}{10}$ mm sorgen für eine schonende Behandlung des zu dispergierenden Mediums. Die Schnittbreite kann, ohne den Arbeitsprozess zu unterbrechen, individuell verstellt werden. Müssen dem Medium zudem zusätzliche Stoffe beigelegt werden, so kann dies durch eigens dafür vorgesehene Öffnungen erfolgen, welche direkt ins «Herz» des HOMO-MAT führen.

Dank der durchdachten Konstruktion ist es möglich, das Medium auch während des Arbeitsprozesses zu kühlen oder zu wärmen. Eine gekühlte und gegen Druck gesicherte

Dichtung sorgt für problemloses Arbeiten auch über Stunden.

Der Apparat eignet sich ausgezeichnet in der Forschung, Entwicklung sowie in der Fabrikation.



Die Firma SCHMIZO-Zofingen/Schweiz baut eigens für diesen Apparat auf Wunsch auch komplette Homogenisier-Anlagen inkl. Förder- und Vakuumpumpen, bestehend aus einem praktischen heiz- oder kühlbaren Doppelmantel-Reaktions-Kolben aus Glas mit Bodenauslauf sowie allem Zubehör fertig montiert auf fahrbarem Wagen.

Technische Daten:

Rotor/Stator: erodierter Stahl «Basler Norm 316 L, Festigkeit 60–70 kg/mm² oder auf Wunsch: Schnelldrehstahl (SS-Stahl) 65–67 Rockwell

Zahnung: 5 Zahnkränze ineinandergreifend
Zahnabstand: $\frac{1}{100}$ mm zwischen Rotor und Stator

Spaltbreite: verstellbar von $\frac{1}{10}$ mm zu $\frac{1}{10}$ mm

Dichtung: Flanschdichtung bis max. Betriebsdruck von 25 atü (Werksangabe)

Oberflächenbehandlung:
Rotor-Stator: erodiert: rau, SS-Stahl: glatt geschliffen

Ersatzteile: Rotor-Stator kann ausgewechselt werden, evtl. auch gegen andere Zahnung

Motor: 380 V/220 V, 2,7/4,6 A, 1,1 kW/2820 UpM, Is. Kl. B

Leserdienst 52

BBC-YORK-Turboverdichter für Industrie- und Klimakälte

Die Verdichter sind für die Kältemittel NH_3 , R12, R13, R13 B1 und R22 verwendbar und werden seit Jahren sowohl in Kälteanlagen von Grossbrauereien, Fleischwarenfabriken, Werken der chemischen und petrochemischen Industrie als auch in Klimazentralen grosser Leistung eingesetzt. Zur Förderung anderer Gase, z.B. Äthylen, Propan, Propylen, Methan oder Erdgas ist der Verdichter ebenfalls geeignet und kann bei Verwendung geeigneter Kältemittel, z.B. Äthylen und Methan Temperaturen weit unter -100°C erzeugen.

Den Turbomaster, Typ M, gibt es in 4 Baureihen, jeweils bis zu 8 Stufen in einem Gehäuse. Für jede Baureihe sind 2 Laufraddurchmesser mit verschiedenen Laufradbreiten vorhanden. Das Ansaugvolumen reicht von $1500\text{ m}^3/\text{h}$ bis $45000\text{ m}^3/\text{h}$. Auf Kälte bezogen, bedeutet dies einen Leistungsbereich von 0,2 bis 21 Gcal/h, je nach Kältemittel und Temperaturverhältnis.

Das Besondere und für den Betreiber Wichtige an diesen Maschinen ist die kompakte und servicefreundliche Bauart sowie eine integrierte Ölversorgung. Alle Teile der Ölversorgung, ausschliesslich Ölvorratsbehälter und Überwachungsgeräte, sind im und am Verdichter bereits im Fertigungswerk eingebaut, und die Maschine macht damit den Werksprobelauf. Danach werden alle Verschleissteile demontiert und kontrolliert, um eine betriebsbereite Einheit zu liefern. Ölfilter und Ölkühler können einfach oder doppelt und zum Umschalten vorgesehen werden. Die Hauptölpumpe ist eine auf der Welle installierte Zentrifugalpumpe. Die Hilfsölpumpe, aussen leicht zugänglich montiert, kann mit beliebigem Antrieb, E-Motor oder Dampfturbine ausgerüstet werden. Das Gehäuse ist horizontal geteilt. Nach Abheben des oberen Gehäuseteiles können Rotor und Diffusoren problemlos überprüft werden.

Die Verschleissteile, wie Lager und Wellenabdichtung, sind leicht zu-

gänglich und können ohne Öffnen des Kältekreislaufes ausgewechselt werden. Laufzeiten von weit über 20000 Betriebsstunden sind bei fachgerechter Wartung die Norm. Der Austausch einer Wellenabdichtung dauert weniger als 1 Stunde.

Der Antrieb erfolgt über eine wartungsfreie Spezialkupplung und eine Torsionswelle. Schwingungen vom Antrieb her werden so ferngehalten und kleine Montage-Toleranzen ausgeglichen.

Es ist üblich, den Verdichter einschliesslich Getriebe und Antriebsmaschine bereits im Werk auf einem Rahmen vorzumontieren, um die Montage auf der Baustelle zu vereinfachen und zu verkürzen. Die Gesamtkosten vormontierter BBC-YORK-Kompakteinheiten liegen im gleichen Preisniveau wie bislang in Einzelteilen gelieferte Anlagen.

Leserdienst 53

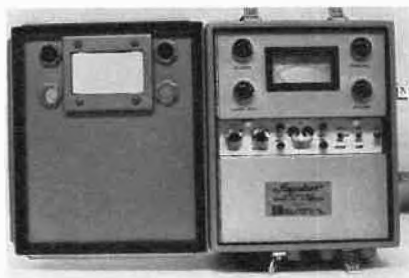
Öl-Spuren in Wasser

Kleinste Spuren von Öl machen Trinkwasser ungeniessbar. Es ist deshalb sehr wichtig, das Wasser auf Spuren von Öl zu überwachen. Eine solche Überwachung muss kontinuierlich und zuverlässig sein.

Aqualert 240 kann das und hat sich schon weltweit bewährt.

Entwickelt für die Hochseeschiffahrt, ist dieses Gerät im Einsatz bei grossen Handelsflotten und Marineeinheiten zum kontinuierlichen Öl-Spuren-Nachweis in Bilge-Wasser oder Waschwasser von Tankern, welches über Bord gepumpt wird.

Die Anwendungsmöglichkeiten auf dem Lande sind noch vielseitiger. Aqualert 240 wird eingesetzt in Raffinerien, Pipelineterminals, Ölumschlagplätzen, Tanklagern, thermischen Kraftwerken, Industriellen Abwasser-Neutralisations-Anlagen,



Kläranlagen, Wasserfassungsstellen für Trinkwasser-Aufbereitung, etc. Das optische Messprinzip basiert auf der Lichtabsorption im UV-Bereich. Die Anwendung eines Zweistrahl-systems mit zwei verschiedenen Lichtwellenlängen (sichtbar u. UV) durch die gleiche Probe ergibt eine äusserst gute Nullpunktstabilität und die Möglichkeit, Trübungseinflüsse selbsttätig zu kompensieren. Es ist somit möglich, mit einem Gerät Trübung und Ölgehalt gleichzeitig zu überwachen. Die Detektionsgrenze liegt bei 2–5 ppm je nach Öl-Qualität. Das Gerät besitzt ein eingebautes Anzeigeelement, einen Analogausgang, Alarmschaltkontakte und einen Netzanschluss 220 V, 50 Hz. Eine automatische Reinigung der Messzelle ist vorgesehen.

Leserdienst 54

Schmieren, Reinigen, Konservieren

Ob kleine Werkstatt oder Grossbetrieb: in allen Branchen stellen sich immer wieder Probleme der Schmierung, Reinigung und Konservierung. TEK Chemicals International ist ein bedeutendes, in ganz Europa schnell wachsendes Unternehmen, das die richtigen Produkte und Problemlösungen in diesen Bereichen anbietet. Besonders stark ist TEK in der Anwendungsberatung, denn zahlreiche verschiedene Speziallaboratorien stehen ihr dafür zur Verfügung. Anfangs 1976 hat Siegfried AG, Zofingen, im Zug des Ausbaus ihres vielschichtigen Leistungsangebots die Generalvertretung der TEK-Produkte für die Schweiz übernommen.

Das TEK-Sortiment umfasst rund fünfzig Produkte für die verschiedensten Wartungsbedürfnisse.

Wir von Siegfried sind sicher, dass wir unseren geschätzten Kunden in Industrie und Gewerbe mit diesem modernen Sortiment hochwertiger Industriechemikalien eine willkommene Dienstleistung anbieten.

Bitte verlangen Sie Dokumentationen mit den repräsentativsten Anwendungsbeschreibungen und Produktcharakteristiken sowie Datenblätter für TC- und TS-Produkte.

Leserdienst 55

Berichte, Informationen

Börse für gebrauchte Apparate zur Chemie-Fabrikation

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie hat soeben eine für ihre Mitglieder – und unter Umständen auch für diejenigen des Verbandes Schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten, sowie der Union der Seifen- und Waschmittelfabrikanten der Schweiz – reservierte «Börse für gebrauchte Apparate zur Chemie-Fabrikation» ins Leben gerufen.

In der Tat stehen bei zahlreichen Betrieben – infolge von Modernisierung, Erweiterung der Anlagen oder Umstellung in der Fabrikation – gebrauchte Apparate herum, für welche andere Firmen Bedarf haben könnten. Das Ziel der «Börse» ist die Vermittlung von Angebot und Nachfrage für Gegenstände wie Pumpen, Rührkessel, Wärmeaustauscher, Ventile, Zentrifugen, Filter, Vorlagen, Spezialgeräte, usw.

Die Anzeige dieser Neueinführung ist auf Antriebe auf grosses Interesse seitens der Chemie-Fachkreise gestossen, und es wurden bereits im letzten Bulletin der Gesellschaft 15 diesbezügliche Vorschläge publiziert.

IC

Neue Methode für die Trennung des Selen von Spurenverunreinigungen

Bei der analytischen Bestimmung von Verunreinigungen oder Dotierungen im Selen bereitet häufig die Trennung der Grundsubstanz von den zu analysierenden Stoffen einige

Schwierigkeiten. Die bekannten Trennmethode benötigen für den Trennvorgang grosse Mengen verschiedener Chemikalien, die sich ungünstig auf die Blindwerte auswirken können. Ausserdem sind bei einigen Methoden die Halogene und auch – wegen Mitfällung – viele Metalle nicht bestimmbar. Eine präparative Nutzung der herkömmlichen Trennmethode zum Zwecke der Gewinnung von reinem Selen ist praktisch ausgeschlossen. AEG-Telefunken entwickelte nunmehr ein Verfahren, das diese Nachteile nicht mehr hat. Eingehende Untersuchungen zeigten, dass durch Reaktion von Selen mit Wasser, wässrigem Ammoniumhydroxid oder Säuren bei 300°C in abgeschmolzenen Quarzampullen metallische oder nichtmetallische Verunreinigungen, beispielsweise Cu, Fe, Zn, Br, Cl, J, von Selen abgetrennt werden können. Nach der Reaktion befinden sich die nach bekannten und teilweise modifizierten Verfahren bestimmbaren Verunreinigungen quantitativ in der praktisch selenfreien wässrigen Phase. Ausserdem erhält man ein hochreines Selen, so dass das neue Trennverfahren bei entsprechender experimenteller Ausführung auch präparativ einsetzbar ist. Die Temperatur von 300°C wurde gewählt, weil in diesem Bereich die Selenschmelze eine ausreichend niedrige Viskosität hat und durch Bewegen der Reaktionsgefässe guter Kontakt zwischen wässriger Phase und Schmelze gewährleistet ist.

Ausserdem ist der dabei entstehende Wasserdampfdruck von etwa 83 bar experimentell ohne besonderen Aufwand zu beherrschen.

International Union of Pure and Applied Chemistry

New Appendices to the IUPAC Information Bulletin

Four new Appendices on Provisional Nomenclature, Symbols and Units and one Technical Report are now in the press for publication in September 1976. The titles of these Appendices are:

- No. 49 Expression of Results in Quantum Chemistry
- No. 50 Recommendations for the Presentation of Infrared Absorption Spectra in Data Collections
- No. 51 Symbolism and Nomenclature for Mass Spectroscopy
- No. 52 Reporting Experimental Data dealing with Critical Micellization Concentrations (c.m.c.'s)
- No. 14 Recommended Methods for Ochratoxins A and B in Barley

These Appendices are supplied, upon request, free of charge, by the Secretariat of the International Union of Pure and Applied Chemistry, Bank Court Chambers, 2–3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, England.

Chemie-Wirtschaft

Chemie: der Aufschwung stabilisiert sich

Die im Herbst 1975 einsetzende konjunkturelle Normalisierung in der chemischen Industrie, die im ersten Quartal 1976 verhältnismässig stark ausfiel, ist im 2. Quartal dieses Jahres durch eine gewisse Stabilisierung geprägt.

Produktion: + 0,4%: Das provisorische Ergebnis für die chemische

Produktion im 2. Quartal 1976 zeigt gegenüber dem 2. Quartal 1975, welches die Talsohle markierte, eine Erhöhung um ungefähr 20%, hingegen um nur 0,4% gegenüber dem 1. Quartal 1976. Somit scheint sich die chemische Produktion auf dem Niveau von 1973 einzupendeln, also unter der Rekordhöhe von 1974.

Umsatz: – 1,4%: Hinsichtlich der Umsatzzahlen ist bei den Chemieunternehmen die gleiche Stabilisierung zu

beobachten. Im 2. Quartal 1976 waren sie 13,7% höher als in der gleichen Periode 1975, doch zeigt der Index gegenüber dem Resultat vom 1. Quartal 1976 einen Rückgang von 1,4%.

Exporte: + 11,7%: Mit 4808 Millionen Franken ist der Exportwert der chemischen Industrie während der ersten 7 Monate dieses Jahres gegenüber dem Vorjahr um 11,7% gestiegen. Auch da zeigt die Analyse

der monatlichen Ergebnisse, dass nach den «Spitzen» von März und April in den letzten drei Monaten eine gewisse Stabilisierung eingetreten ist, indem die Exporte gegenüber den ersten vier Monaten 1976 zurückfielen.

Importe: + 4,4% : Erstmals seit langer Zeit hat sich der Halbjahresdurchschnitt der Einfuhren von chemischen Produkten gegenüber dem Vorjahr erhöht, wenn auch nur in bescheidenem Masse um + 4,4%. Für die ersten 7 Monate 1976 beläuft sich das Total der Schweizer Käufe von chemischen Produkten im Ausland auf 2622 Millionen. Infolgedessen weist die «chemische Handelsbilanz» für die ersten 7 Monate 1976 einen Aktivsaldo von 1508 Millionen Franken auf, was eine Erhöhung um 26% gegenüber dem Vorjahr bedeutet.

Man stellt wieder Mitarbeiter ein

Nach dem Personalstopp seit Ende 1974 ist bei gewissen Unternehmen als Folge von Pensionierungen und der normalen Personalabwanderung das «Existenzminimum» erreicht. In einigen Betrieben ist man bereits zu Neueinstellungen übergegangen. Die Stellensuchenden sind in deutlich grösserer Anzahl vorhanden als offene Stellen. Es ist zu erwarten, dass weiterhin Anstellungen in bescheidenem Umfang erfolgen.

Sorge Nr. 1: der Ertrag

In einer anhaltend unsicheren Währungssituation, die die schweizerische Exportwirtschaft hart trifft, bleibt die Hauptsorge der Industrielien in der chemischen Branche der niedere Ertrag. Für die Struktur dieses Industriezweiges dürfte dieser Sachverhalt auf die Dauer nachhaltige Veränderungen zur Folge haben.

IC

Die Schweizer Chemie: 3,6 Prozent des Chemie-Umsatzes der westlichen Staaten

Die englische Fachzeitschrift *Chemical Age* hat soeben ihre jährlich er-

stellte «Rangliste» der 200 grössten Chemieunternehmen der Welt veröffentlicht; deren Gesamtumsatz 1975 wurde in Dollars umgerechnet und erreichte 211,2 Milliarden \$ (ca. 528 Milliarden Schweizer Franken). Vier Schweizer Firmen figurieren in dieser Rangliste, nämlich Ciba-Geigy an 13. Stelle mit einem Umsatz von 3,5 Mia. US-Dollar, Hoffmann-La Roche an 26. Stelle (1,8 Mia.), Sandoz an 32. Stelle (1,5 Mia.) und Lonza im 152. Rang (0,3 Mia.).

Insgesamt erreichten die vier Schweizer Firmen einen Umsatz von total 7208,6 Mio. Dollar; damit würden sie zusammen in der Aufstellung den fünften Rang einnehmen, hinter Hoechst (BRD, 8,5 Mia.), BASF (BRD, 8,2 Mia.), Bayer (BRD, 7,2 Mia.) und Du Pont (USA, 7,2 Mia.). Für die Schweizer Unternehmen ergibt sich ein Anteil von 3,6% am Weltmarkt, wo die amerikanischen Firmen mit 44,2% den ersten Rang einnehmen, gefolgt von der Bundesrepublik Deutschland (17,1%) und Japan (11,1%).

IC

Chemie: neuer Aufschwung – ja, aber ...

Gegenüber dem 4. Quartal 1975 hat die Produktion der chemischen Industrie in den ersten drei Monaten 1976 um 12% und gegenüber dem 1. Quartal 1975 gar um 16,4% zugenommen, womit sie wieder ihren Stand per Ende 1973 erreichte.

Der Umsatz der Chemieunternehmen hatte im 1. Quartal 1976 einen erfreulichen Zuwachs zu verzeichnen, der sich gegenüber dem Durchschnitt 1975 auf 16,4% und gegenüber dem letzten Quartal 1975 auf 5,1% belief. Der Chemieexport erreichte in den ersten vier Monaten 1976 2754 Mio. Schweizer Franken, was einer Zunahme um 8,3% gegenüber der Vergleichsperiode des Vorjahres entspricht; dieser Aufschwung wurde ganz besonders in den Sektoren Farbstoffe (+ 30,4%) und Kunststoffe (+ 30,6%) verspürt.

Die Exportwerte liegen über den Verkaufspreisen im Ausland

Wenngleich dieser Aufschwung der Wirklichkeit entspricht, so ist er doch mit einiger Zurückhaltung aufzunehmen; diese Tatsache wird durch nachstehende, dem Jahresbericht 1975 der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie entnommenen Betrachtungen bestätigt, die wegen der andauernden Kurschwankungen an Aktualität nichts eingebüsst haben:

«Die schweizerische Aussenhandelsstatistik weist definitionsgemäss den ‚Grenzwert‘ der Exportgüter in Schweizer Franken aus. Diese Exportwerte sind aber sehr oft nicht identisch mit dem Verkaufserlös auf den ausländischen Märkten, weil nicht das Äquivalent in der entsprechenden lokalen Währung als Verkaufspreis festgesetzt werden kann. Zum Teil sind es – vor allem bei den Pharmazeutika – staatliche Preiseingriffe, die den schweizerischen Lieferanten daran hindern, den Verkaufspreis im Ausland im Umfang der eingetretenen Paritätsverschiebungen anzuheben. Zum Teil sind die Exporteure chemischer Erzeugnisse aber auch zu Preisnachlässen, Rabatten oder gar Rückvergütungen an ihre ausländischen Abnehmer gezwungen, weil sie wegen der isolierten Höherbewertung des Schweizer Frankens ohne solche Entgegenkommen ganz einfach nicht mehr konkurrenzfähig wären.

Da aus den gleichen Gründen auch die Zinsen und vor allem Dividenden aus Investitionen im Ausland sowie die Royalties für ‚know how‘ oder Serviceleistungen geschrumpft sind, hat sich die Ertragslage der schweizerischen chemischen Industrie im Jahre 1975 ganz erheblich verschlechtert. Natürlich hat daran die ungünstige konjunkturelle Entwicklung auch ihren Anteil, doch scheint es etwas leichtfertig, allein aufgrund der schweizerischen Ausfuhrwerte darauf zu schliessen, die schweizerische Exportwirtschaft habe die Höherbewertung des Schweizer Frankens bewältigt.»

IC

Forschung, Wissenschaft

Niobium Pentamethoxide: a Multi-facet Study of an Early Transition Metal Alkoxide *

Jean G. Riess ** and Liliane G. Hubert-Pfalzgraf

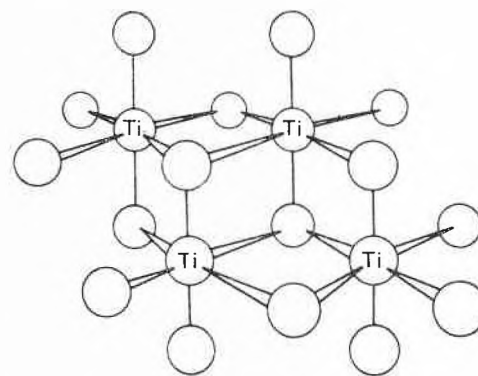
Equipe de Recherche Associée au CNRS, Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire, Université de Nice

Summary

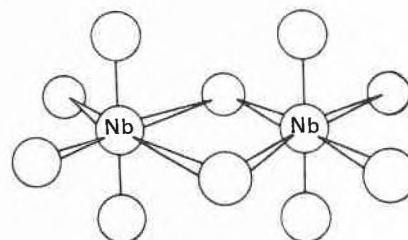
Niobium pentamethoxide, $\text{Nb}_2(\text{OCH}_3)_{10}$, was chosen as a typical early transition metal alkoxide on which to undertake a multi-facet study, including such aspects as crystal and molecular structure, exchange of methoxo groups among coordination sites, exchange mechanisms, solvation and coordination properties, for the purpose of gaining some deeper insight into the structure and behaviour of such alkoxides. The X-ray structure determination showed the presence of two different conformers in the unit cell, a moderately strained bridge, evidence for π -bonding in the Nb-O bonds, and no detectable *trans* effect. The exchange of methoxo groups among the three non-equivalent sites of structure II is rapid in solution on the NMR time scale; the terminal-bridge and terminal-terminal exchanges occur via independent processes. It is shown that, contrary to earlier conclusions, the mechanism of exchange of the bridging groups is very likely to be intermolecular. The exchange of the terminal substituents is also discussed. A mixed transition metal alkoxide, $\text{NbTa}(\text{OCH}_3)_{10}$ (V), was isolated. Evidence for the formation of a solvation cage by polar solvents is presented. The coordination chemistry of the alkoxide has also been investigated, and the ability of the most common ligands to compete with auto-association of $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$ into a dimer is discussed. The exchange of methoxo groups between the non-equivalent sites of adduct VI, and between dimer and adduct, are also dynamic on the NMR time-scale.

Numerous metal alkoxides have been synthesized and their chemistry has been thoroughly reviewed by Bradley [1], Fairbrother [2], Keppert [3] and Mehrotra [4]. Structurally speaking they are primarily characterized by their strong tendency to form alkoxo bridges in order to achieve hexacoordination of the metal. Thus group IV elements will form trimeric or tetrameric structures (e.g. structure I: $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_4$; only Ti and O atoms are shown) while dimerisation suffices for group V elements to reach this goal (structure II: $[\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5]_2$; only Nb and O atoms are shown).

We were interested in having a closer look at one or other of these metal alkoxides in order to gain some deeper insight into some of their characteristic features such as their crystal and molecular structure, their structural dynamics, the mechanisms of exchange of the alkoxo groups between coordination sites, and



I



II

their solvation and bridge opening reactions to form coordination complexes.

Niobium pentamethoxide was chosen for this purpose because of its simple dimeric structure (II) which offers the interesting feature that, for a high symmetry (D_{2h} if one considers only the niobium atoms and their surrounding oxygen atoms), it nevertheless exhibits three types of non-equivalent methoxo sites, namely, bridges (B), equatorial terminal groups (T_e) and axial terminal groups (T_a). These environments are differentiable by ^1H NMR, hence this technique represents an excellent tool for studying dynamic stereochemistry.

Crystal and molecular structure

In contrast to the many publications and reviews which have been devoted to the preparation and solution properties of numerous transition metal alkoxides, there are very few data concerning structures in the solid state. To our knowledge, the only X-ray structure determinations reported to date are those of the

* Received June 24, 1976

** Dr. Jean G. Riess, Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, France

polymeric vanadium oxyalkoxide $(VO(OCH_3)_3)_n$ [5] and the tetrameric titanium alkoxides $Ti_4(OCH_3)_{16}$ [6], $Ti_4(OC_2H_5)_{16}$ [7] and $Ti_4(OCH_3)_4(OC_2H_5)_{12}$ [8]. In the case of the vanadium and the methoxo titanium compounds, the precision of the structures, which were determined from film data ($R = 0.17$ and 0.14 respectively), does not allow one to discuss the bonding parameters with any certainty; in the latter molecule two of the methoxo groups were presumed to be largely hydrolyzed in the sample which was analyzed. In the other two titanium alkoxides, only the metal and oxygen coordinates were reported.

Both niobium and tantalum pentamethoxides were prepared initially by Bradley et al. [9]. These compounds are dimeric in non-complexing solvents [10], and this degree of aggregation persists in the vapour phase according to mass spectrometry [11]. We expected that a precise knowledge of their molecular structure would shed some light on the question of a *trans* effect, i.e. non-equivalence in the axial and equatorial methyl-oxygen bond distances.

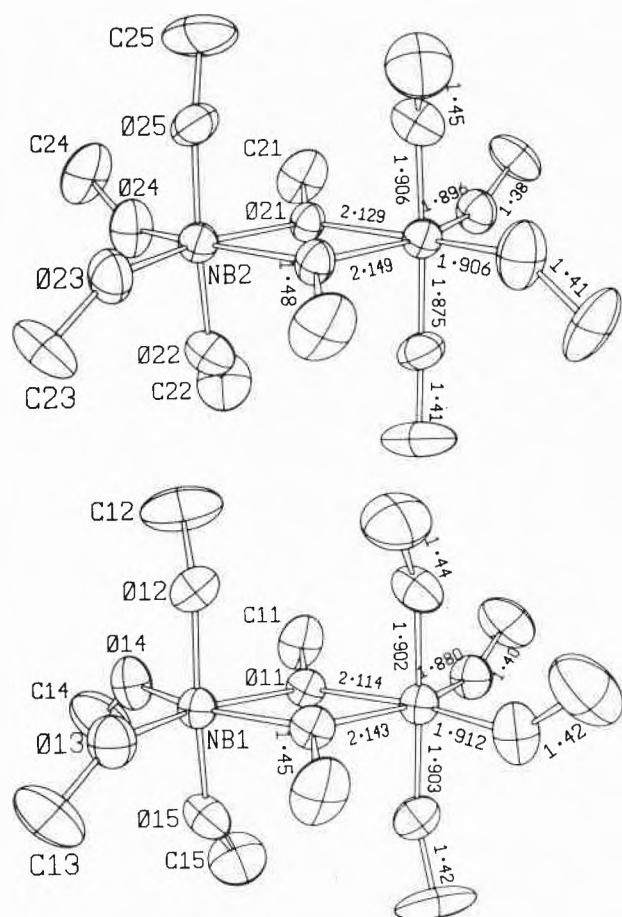


Fig. 1: A view of the two conformers of $[Nb(OCH_3)_5]_2$

$Nb_2(OCH_3)_{10}$ crystallizes in the triclinic system ($P\bar{1}$ space group) and exhibits the interesting feature of the existence of two conformers of the same molecule with-

in the same unit cell [12] (Fig. 1). Both conformers are centrosymmetric and consist of two approximately octahedral units with a shared edge which is differentiated by a *cis* or *trans* arrangement of the equatorial methyl groups with respect to the equatorial plane. The bridging oxygens have an essentially planar configuration. Strain in the bridge is evident from the reduction of the bridge angle at niobium (70.4°) from the ideal octahedral angle of 90° and the relatively long Nb-O bridge bonds ($2.13 \text{ \AA}$ vs $2.07 \text{ \AA}$ from the sum of the covalent radii).

The large bond angles on the terminal oxygen atoms (145.3° av.) together with the short terminal Nb-O bonds ($1.90 \text{ \AA}$ vs $2.07 \text{ \AA}$ for the sum of the covalent radii) may be taken to indicate a significant π contribution to the bonding. The character of the terminal oxygen atoms may be described as between sp^2 and sp , which leaves two pairs of electrons in orbitals with a significant amount of p character, which may in turn interact with the vacant t_{2g} orbitals on the metal. On the other hand, contrary to some early predictions, we have found no significant difference between the axial and equatorial terminal Nb-O bond lengths for either conformer, which would mean that there is no significant *trans* effect or that such a *trans* effect is counterbalanced by some other effect.

Structural dynamics in solution

The structures of $Nb(OCH_3)_5$ and $Ta(OCH_3)_5$ in non-complexing solvents were elucidated independently in 1968 by Bradley et al. [13] and in our Laboratory [14] by means of 1H NMR spectroscopy. It was then found that the methoxo groups exchanged rapidly among the three non-equivalent ligand sites of structure II, as evidenced by the coalescence of the three NMR signals in the variable temperature experiment shown in Fig. 2a. Both groups were able to establish the interesting fact that there were two distinct exchange rates, the faster concerning the exchange of the methoxo ligands among the terminal positions, the other relating to exchange between terminal positions and bridges. This was accomplished primarily by comparing the observed spectra (Fig. 2a) with those calculated (Fig. 2b), on the assumption that there was only one exchange process that permuted the three different sites. It is quite obvious from Fig. 2 that such a hypothesis is invalid, because there is no perceptible broadening of the bridging group signal b during the coalescence of signals t_1 and t_2 , which would be the case (Fig. 2b) if the same process were responsible for the exchange among all the three types of sites. The difference in activation energy between the two processes was established by standard methods at $ca. 8 \pm 4 \text{ kJ. mole}^{-1}$. The kinetic data collected for various niobium and tantalum alkoxides are shown in Table 1.

No evidence for depolymerisation—i.e., no change in chemical shifts with temperatures for example—was found for the methoxides up to 160° . This observation contrasts with those made on higher alkoxides, since a

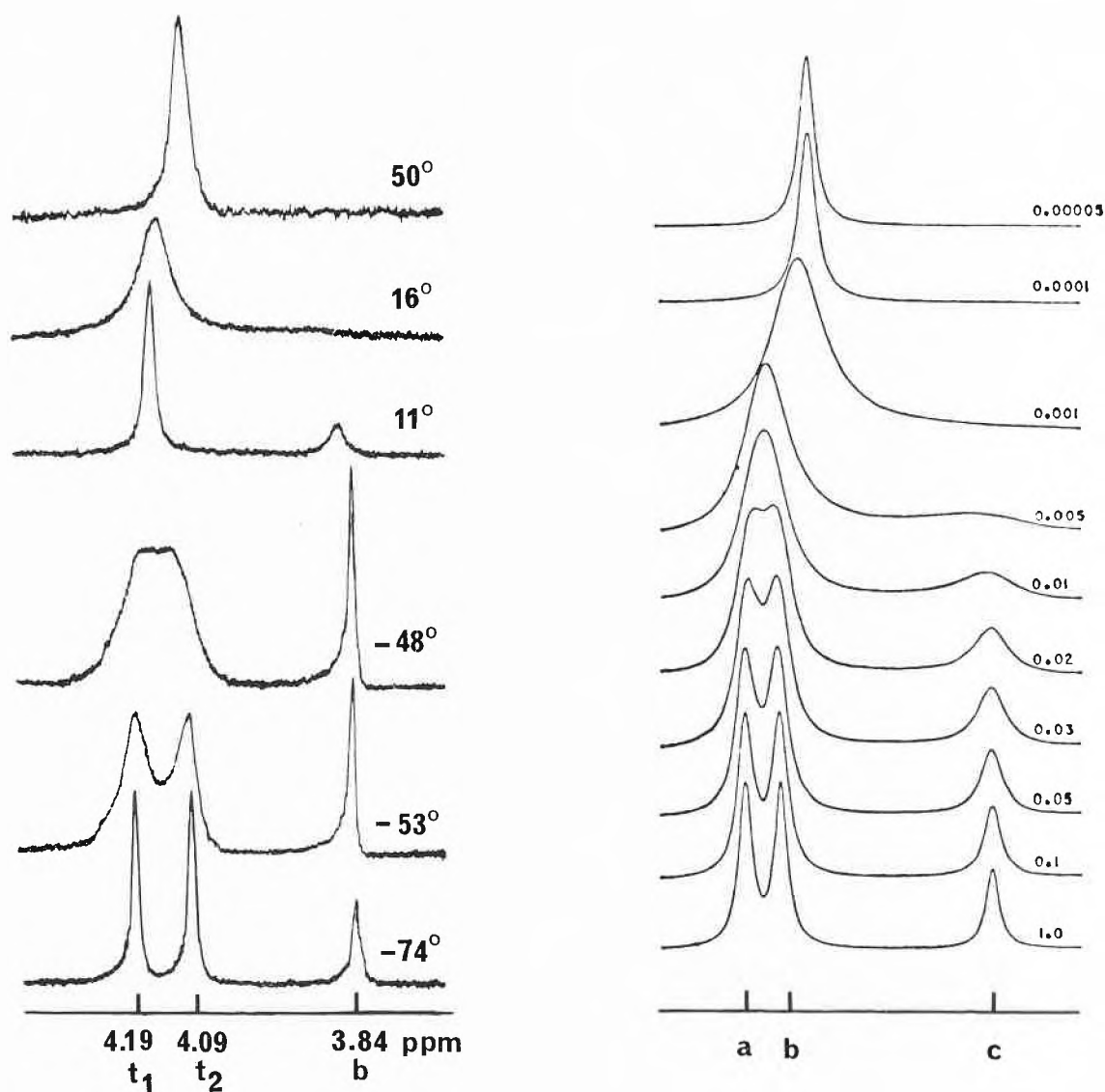


Fig. 2: a) Variable temperature proton NMR spectra measured on a 0.085 molar solution of $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$ in CS_2 .

b) Spectra calculated in the hypothesis of a random exchange between three sites of population ratio 2/2/1.

Table 1: Kinetic data, from NMR measurements, for various niobium and tantalum alkoxides and various solvent and dilution conditions

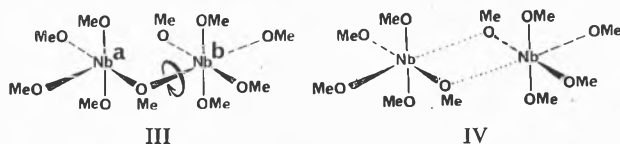
Solvent	Dilution m.l^{-1}	Terminal - Terminal Exchange				Terminal - Bridge Exchange			
		$T_c(T-T)$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta G^{\ddagger}$ (kJ. mole^{-1})	E_a (kJ. mole^{-1})	$\Delta S^{\ddagger}$ (J. d^{-1} mole^{-1})	T_c ($T-B$) $^{\circ}\text{C}$	$\Delta G^{\ddagger}$ (kJ. mole^{-1})	E_a (kJ. mole^{-1})	$\Delta S^{\ddagger}$ (J. d^{-1} mole^{-1})
$\text{Nb}(\text{OMe})_5$	C_8H_{18} [13]	-46	51.0 ± 4			11 to 19	64 ± 0.4	39.7 ± 4	-75.2 ± 13
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ [13]	-54 ± 1	50.1 ± 1.3	31.3 ± 4	-96 ± 12	9 ± 5	60.2 ± 2.1	37.6 ± 4	-87.8 ± 16.7
	CS_2 [14]	-48 ± 1	52.1 ± 1.3	34.7 ± 4	-88 ± 12	21 ± 3	61.9 ± 2.1		
	MeCN [16]	-32 ± 1	55.2 ± 1.3			25 ± 2	65.2 ± 2.1		
$\text{Nb}(\text{OEt})_5$	C_8H_{18} [13]	-60	48.1 ± 1.3			48 to 58	68.5 ± 0.4	43.9 ± 4	-77.3 ± 1.3
$\text{Nb}(\text{OBu}^i)_5$	C_8H_{18} [13]	5 to 15	64.8 ± 1.3			70 to 80	70.6 ± 0.4	48.1 ± 8	-71.0 ± 25
$\text{Ta}(\text{OMe})_5$	C_8H_{18} [13]	-28	54.0 ± 0.4	36 ± 2	-84 ± 8	35 to 40	64.5 ± 0.4	43.5 ± 2	-71.0 ± 6.3
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ [14]	-29 ± 1	56.0 ± 1.3	37 ± 4	-75 ± 12	30 ± 3	66.0 ± 2	46.0 ± 4	-58.5 ± 16.7
	MeCN [16]	-15 ± 1	57.7 ± 1.3			44 ± 3	69.8 ± 2		
$\text{Ta}(\text{OEt})_5$	C_8H_{18} [13]	-30 to -20	54.0 ± 1.3			35 to 48	65.8 ± 0.4	49.8 ± 4	-60.6 ± 1.3
$\text{Ta}(\text{OBu}^i)_5$	C_8H_{18} [13]	25 to 35	69.0 ± 1.3			75 to 85	74.4 ± 0.4	41.8 ± 4	-100.3 ± 1.3

monomer-dimer equilibrium was clearly demonstrated for the isopropoxides (enthalpy of dissociation *ca.* 71 kJ.mole⁻¹), and tantalum pentatertibutoxide has been found to be monomeric [13]. On the other hand, the activation energy for the terminal-bridge exchange is higher for the tantalum isopropoxide than for its methoxide. This suggests that the steric effect of the bulky alkoxide groups is two-fold: on one hand it weakens the bridge in the dimer and thus lowers the dissociation energies, or even opposes its formation, whilst on the other hand it slows down the motion of these groups, and thus increases the activation energies for terminal-bridge exchange.

Addition of the parent alcohols gave sharp alcohol signals in the NMR, showing that the exchange between the dimeric alkoxides and the parent alcohol is much slower than the exchange of the alkoxo groups among the sites on the metal [13,15]. This is in contrast to the behaviour of the trimeric titanium alkoxides, which showed rapid interchange with free alcohol. On the other hand, rapid exchanges with the parent alcohol were observed with the *monomeric* isopropoxides and tertibutoxides [13].

Terminal-Bridge exchange mechanism: intra or inter-molecular?

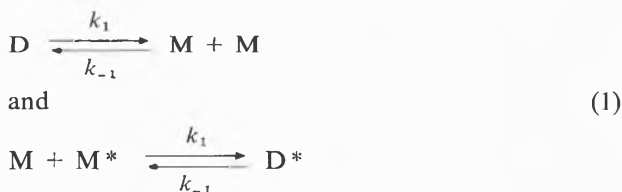
The terminal-bridge exchange process in $[\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5]_2$ necessarily involves the rupture of one bond; however, such a process can be intra or inter-molecular: one of the *intramolecular* processes would involve the breaking of one of the branches of the bridge only, followed by a 90° rotation of one side of the molecule around the remaining bridge bond, as depicted in III, which causes one of the terminal methoxo groups to come into the appropriate position to form a new bridge.



On the other hand, an *intermolecular* process would result from a simultaneous breaking of the two bridges into identical fragments as indicated in IV.

Although earlier conclusions favoured an intramolecular exchange mechanism [13–15], the main experimental fact on which this was based was the independence of the coalescence temperature to dilution (between 2.25 and 0.025 M in toluene [14]; 2.7 and 0.03 M in acetonitrile [16] for $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$, and, for $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$, between 0.5 and 0.05 M in *n*-octane [15]). However, NMR experiments as a function of concentration *cannot* be conclusive here. A formal kinetic analysis of the problem shows that, in the case of a symmetrical dissociation into identical fragments, the lifetime of the methoxo groups in any one site of the dimer can be expressed as a function of rate constants and equilibrium constants [17].

Consider the dissociation of the dimer (D) into two identical monomeric fragments (M) followed by a recombination of two such fragments M and M*, according to (1):



The reciprocal mean exchange lifetime τ_D of the dimer is

$$\frac{1}{\tau_D} = f k_1 \quad (\text{if the dissociation is rate-determining})$$

while

$$\frac{1}{\tau_D} = f k_{-1} K \quad (\text{if recombination is the rate-determining step}),$$

where $K = k_{-1}/k_1$ stands for the formation constant of the dimer, while f reflects the probability of exchange between the sites (if $\tau = \tau_T$, $f = 1/5$ and if $\tau = \tau_B$, $f = 4/5$).

Consequently, whatever the rate-determining step is, dilution experiments are not sufficient in this case to distinguish an *intramolecular* from an *intermolecular* mechanism.

The fact that the activation entropy is negative ($\Delta S^\ddagger = -75.5 \pm 13 \text{ J.d}^{-1}.\text{mole}^{-1}$ for $\text{Nb}[\text{OCH}_3]_5$ in octane) [15] cannot be considered as conclusive if one considers the values obtained for the well-established dissociative exchange mechanism of $\text{TaCl}_5.\text{SMe}_2$ ($\Delta S^\ddagger = -380 \pm 12 \text{ J.d}^{-1}.\text{mole}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 75.5 \pm 25 \text{ J.d}^{-1}.\text{mole}^{-1}$ in the case of the non-dissociative exchange in $\text{TaCl}_5.\text{OMe}_2$) [18].

A mixed transition metal alkoxide

In order to solve the problem, one has to be able to distinguish the two fragments. Labelling the methoxo groups cannot be effective, since they exchange sites rapidly and would immediately distribute equally between the two niobium atoms. One has to label the metal atoms. The way we solved the problem was to replace one of the niobium atoms by a tantalum atom. It is well-known, indeed, that niobium and tantalum are “cousins” in the Periodic Table; they have comparable radii (r_i 0.70 and 0.73 Å) and polarisabilities (10.9–10.9 Å³) [19], while still inducing different chemical shifts to the methoxo groups that are linked to them.

Fig. 3 shows the low-temperature proton NMR spectra of a mixture of niobium pentamethoxide and tantalum pentamethoxide in acetonitrile. One now observes in the region assigned to the bridging methoxo groups, next to the signals b_{Nb} and b_{Ta} caused by the bridges in the two symmetric dimers, a new signal, $b_{\text{Nb-Ta}}$,

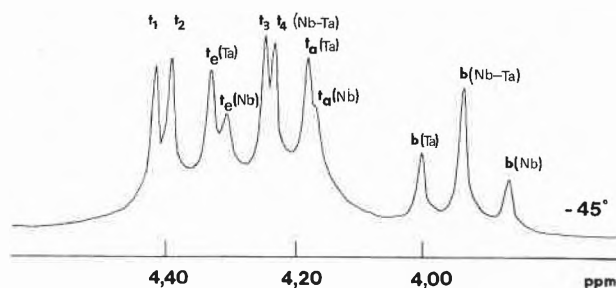
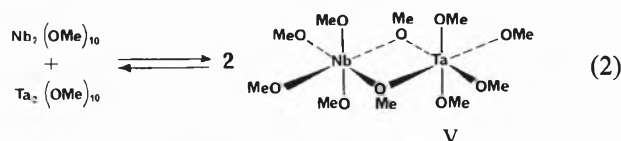


Fig. 3: Proton NMR spectrum at -45° of a mixture of niobium and tantalum pentamethoxides (0.91/1) in acetonitrile (0.03 M). Labeling of the signals: examples: t_a (Nb) = terminal equatorial methoxy group in the symmetric niobium dimer: t_{1-4} (NbTa) = terminal methoxy groups in the mixed Nb-Ta species: b = bridging methoxy protons.

which we attribute to the bridging OCH_3 groups in a mixed niobium-tantalum dimer. In the same way, in the terminal OCH_3 region one finds the four new signals which are expected for the mixed dimer V. That these



4 + 1 signals originate from the same single molecular species was further evidenced by the fact that their relative area is independent of the ratio of the starting ingredients.

The mixed-transition metal alkoxide $\text{NbTa}(\text{OCH}_3)_{10}$, which seems to be the first of its kind to be reported, was isolated as a crystalline species. That the isolated solid does *not* consist of mixed crystals of both symmetric dimers is further borne out by their mass spectra, which exhibit the expected molecular ion ($M/e = 584$) and several fragments containing both niobium and tantalum atoms, while none of the mass fragments containing both niobium and tantalum atoms, while none of the mass fragments containing two niobium or two tantalum atoms, which were found in the spectra of the symmetric alkoxides, were detected [20].

The formation of the mixed dimer, according to eq. (2), ranges from 3 to 6 at -30° , depending on the solvent. This value is close to the random value 4, which affords one more argument for considering that the replacement of one niobium atom by a tantalum atom does not perturb the system drastically.

Equilibrium (2) is dynamic on the NMR time-scale and a most significant observation is that the exchange rate of the *bridging* methoxy groups among the three distinct species is of the same order as that between terminal and bridging positions in the symmetric niobium and tantalum dimers ($\Delta G^\ddagger = 66 \pm 4$, 64 ± 4 and 63 ± 4 kJ.mole $^{-1}$ respectively). Since the former is necessarily *intermolecular* this provides strong evidence in support of a similar intermolecular exchange mechanism in the case of the latter [31].

Exchange of the terminal methoxy groups: dissociative or non-dissociative?

The exchange between the axial and equatorial terminal sites appears to be intramolecular, since the coalescence temperature is significantly independent of the dilution. Furthermore, in this case there is no possibility of a symmetric dissociation of type IV occurring without the simultaneous exchange of the bridging alkoxo groups, which has been shown *not* to be the case.

The question of the exchange mechanism deserves some discussion, especially since stereochemical non-rigidity is very seldom observed in octahedral complexes. On the contrary it is well established that the exchange of *monodentate* ligands on octahedrally substituted metals generally proceeds by a dissociative mechanism. In fact, the prominent examples of non-dissociative processes which have been clearly established for the exchange of monodentate ligands seem to be those of the distorted hydrophosphito complexes such as $\text{H}_2\text{Fe}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ by Meakin et al [21] and of the compounds of series $\text{M}(\text{CO})_4(\text{EMe}_3)_2$ (where $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$; $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) by Graham et al. [22].

However, none of the mechanisms proposed in these cases seem to apply here: the tunnelling mechanism proposed by Meakin et al. supposes a highly distorted structure, and the exchange mechanism of Graham et al. involving cis-trans isomerisation is not possible here because of the bridge.

Nevertheless, we feel that an intramolecular non-dissociative mechanism may be plausible in the case of the early transition metal derivatives, since these metals readily accept being hepta or octa-coordinated, unlike most of the metals on which the previous studies have been made, and which lie further to the right of the transition periods. Thus one is entitled to think that the coordination sphere of niobium, tantalum and other early transition metals, where they are hexa-coordinated, is less tightly packed, less rigid, and thus would more easily allow for stereolability. For example, an *associative* mechanism has been established for the substitution of hexacoordinated niobium (V) and tantalum (V) halides by dialkylchalcogenides [18].

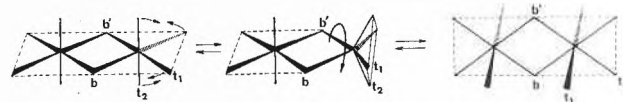


Fig. 4: A possible non-dissociative mechanism for the exchange of methoxy groups among terminal sites.

In the case of the $[\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5]_2$ dimer, the small (70°) O-Nb-O bridge angle leaves even more room for the remaining ligands to move. In fact, one can crudely consider niobium to be pseudo-penta-coordinated by fusing the bridging ligands into one "substituent". In this way one can imagine a two-step intramolecular non-dissociative mechanism such as the one depicted

in Fig. 4: first a Berry-like pseudorotation taking the bridge as the pivot, then a 90° rotation—or turnstile—about the bridge in order to recover the initial structure. Of course the two steps would be coupled. The activation energy for such an intramolecular mechanism should not be too high, due to its fourfold character.

An alternative would consist of an intramolecular but dissociative mechanism involving the breaking of one of the less stable *bridging bonds* to give intermediate III followed by pseudo-rotation of the bonds about niobium a, which would be expected to be rapid. This mechanism would simply require that activation energies both for breaking the bridging bond and for pseudorotation be lower than that for rotation of niobium b around the remaining bridging bond. This alternative also seems to be reasonable if one considers that it needs only 8–12 more kJ. to dissociate both bridging bonds.

Still another possibility would consist of a *dissociative* mechanism which would take place inside a solvent or solvation cage, as has been invoked in the case of aluminium alkyls [23]. Let's assume that one terminal bond is dissociated but that the methoxo group is somehow maintained in the neighborhood of the molecule by such a cage. The niobium atom, then becoming pentacoordinated, would be expected to undergo a rapid non-dissociative exchange of the three remaining terminal methoxo groups. Then after a couple of such exchanges this MeO group would, with a high probability, come back onto the same niobium atom. From the standpoint of NMR, such a mechanism would appear intramolecular within this sort of "supermolecule" constituted by the complex and its solvent or solvation cage. By "solvent cage" [24] one generally implies a situation where the surrounding solvent by its viscosity slows the diffusion rates and opposes the migration of dissociation fragments, thus favoring a recombination of the same fragments. However, in the case of n-octane for example ($\eta = 0.546$ cP), the effect of such a solvent cage appears to be significant only on processes having rate constants of the order of 10^{-8} or higher. In our case the rate of exchange is much too low to allow assignment of the independence of coalescence temperature on dilution to such a solvent cage effect. On the other hand, in polar solvents such as acetonitrile, the interactions between solvent and solute are mainly dependent on the dielectric constant of the solvent, and one speaks of a "solvation cage" [24]. In this case it would be expected that, if there is a dissociation of one of the methoxo groups, this group would itself be immediately solvated and dragged out of the solvation cage.

Besides that it would seem less likely that the stronger terminal Nb–O bonds would more easily break than the weaker (longer) bridging Nb–O bonds, our best evidence so far against such a dissociative but cage-confined mechanism is that the coalescence temperature for the terminal group signals remains reasonably

independent of dilution in solvents as different as octane, toluene, carbon disulfide and acetonitrile. It seems highly improbable indeed that all these various solvents, each in its own way, are able to constitute a leak-proof cage around the niobium pentamethoxide dimer.

Evidence for a solvation cage

Having three distinct probes with which to explore the surroundings of the molecule, we felt that we were in a good position to undertake a study of the solvation of niobium pentamethoxide by polar but non-complexing solvents. It should be noted that there are almost no data available on the solvation of such metal compounds.

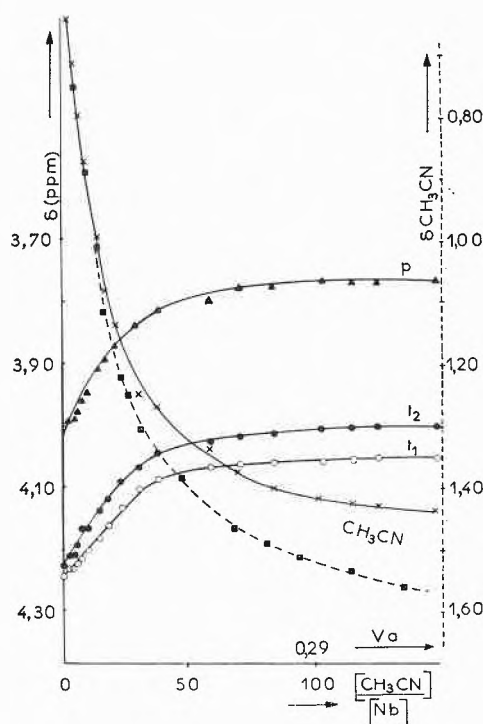


Fig. 5: Chemical shift variation at -56° , during the addition of increasing amounts of acetonitrile to a 0.09 molar solution of $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$ in toluene.

The results of these investigations [25] are summarized in Figs. 5–9. Fig. 5 is a plot of the chemical shift variations at -56° of our three probes if one adds increasing amounts of acetonitrile to a solution of niobium pentamethoxide in toluene. It shows that a plateau is reached in these variations when about 80 to 100 molecules of acetonitrile are added, which still represents a low % volume of the polar solvent with respect to toluene. Another important point is that this levelling is practically independent of the initial dilution of the alkoxide in toluene, i.e. independent of the Nb/toluene and MeCN/toluene ratios. On the other hand, it greatly depends on the bulkiness of the polar solvent, as can be seen, for example, by comparing Figs. 5 and 6. It takes only 30 to 50 molecules of

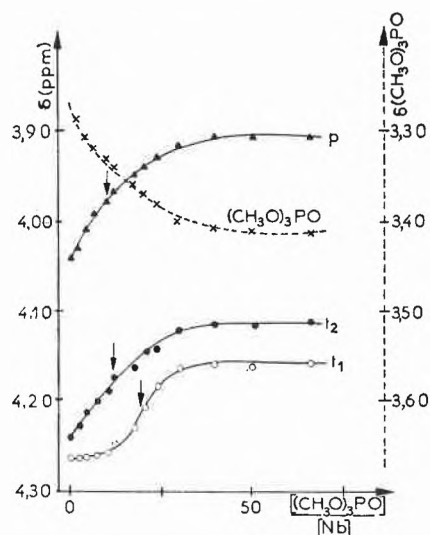


Fig. 6: Chemical shift variation at -56° , during the addition of increasing amounts of trimethyl phosphate to a 0.1 molar solution of $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$ in toluene.

trimethylphosphate per molecule of niobium pentamethoxide to reach the plateau, while 25 to 30 molecules suffice in the case of pivalonitrile. Thus we think that these figures are an indication of the number of solvent molecules which constitute the first solvation shell of the alkoxide. Still another interesting feature of these variations is the delay which is found in the variation of the chemical shift of one of the terminal sites when the solvent becomes bulky (see Fig. 6). It is tempting to assign this to a preferential solvation of one of the terminal sites.

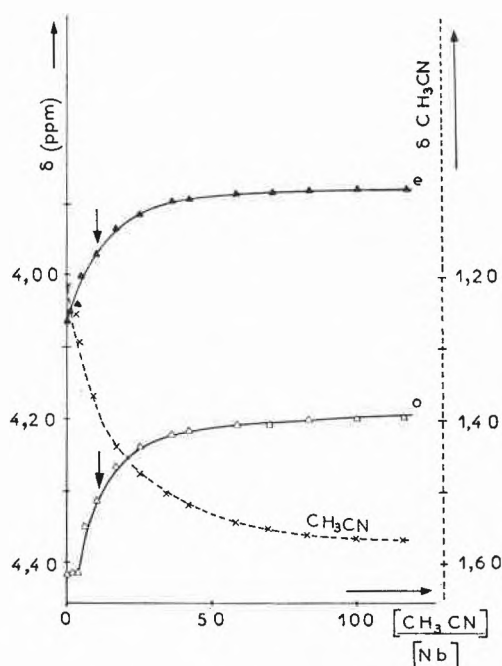
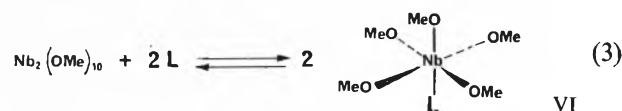


Fig. 7: Chemical shift variation at -56° , during the addition of acetonitrile to a solution defined by the molar ratios: $\text{Nb}/\text{toluene} = 0.04$ and $\text{NC}_5\text{H}_5/\text{Nb} = 22$.

Similar observations were made for the octahedral complexes of type $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5 \text{L}$, which form according to (3) in the presence of complexing polar solvents,



and are illustrated in Fig. 7 for $\text{L} = \text{pyridine}$, and Fig. 8 for the much bulkier ligand hmpa. Again a plateau is reached for a reproducible, limited, dilution-independent number of solvent molecules. When hmpa is the solvent, about 15 molecules of solvent per niobium suffice to reach the plateau, and the delay observed in the variation of the chemical shift assigned to the methoxo site *trans* to the ligand indicates that it is solvated last. Note that equilibrium (3) is displaced to the right by addition of polar solvents, which supposes a preferential solvation of the adduct.

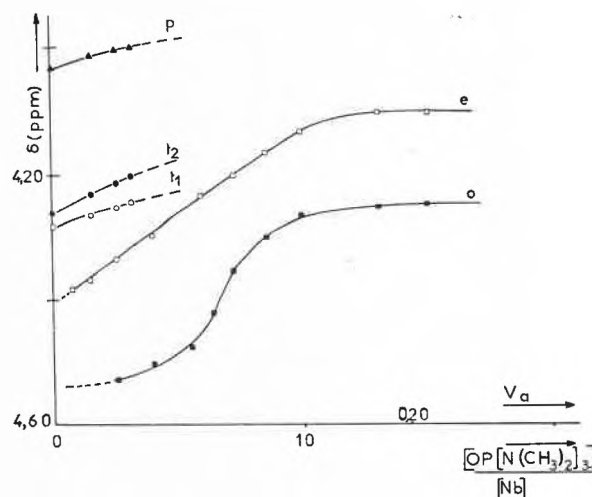


Fig. 8: Chemical shift variation at -56° , during the addition of increasing amounts of HMPA to a 0.9 molar solution of $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$.

Our major concern in this study was to establish whether or not the observed chemical shift variations can, at least predominantly, be attributed to a reaction field between the solvent molecules and the dissolved species, in other words to solvation, and not to some magnetic anisotropy effect of the solvents. Our best arguments for this are: 1) that the plateaux are reached for still low volumic fractions of the polar solvents, and are independent of the proportion of toluene; 2) that the differences in chemical shifts between the various sites of the dimer, when measured in pure solvents of widely different anisotropy, are usually still comparable to those observed in the presence of large amounts of toluene, and vary linearly with the $\epsilon - 1/\epsilon + 1$ ratio, as expected in the case of a field reaction [26]; 3) another striking argument was obtained through a comparison of the variations in chemical shifts with the variations of formation constants of complexes when polar solvents are added. Fig. 9 shows, indeed, that very similar

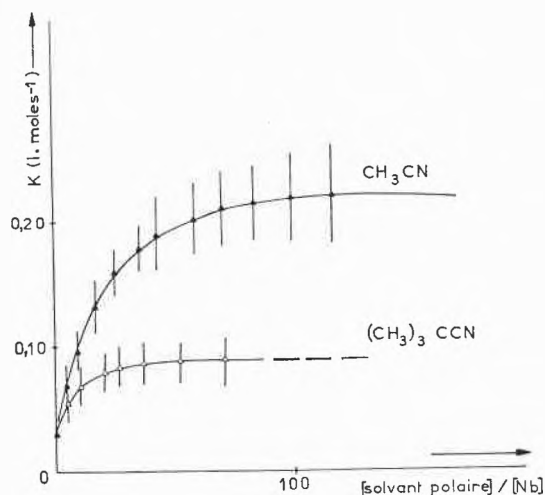


Fig. 9: Variation of the formation constant of complex $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ in toluene during the addition of increasing amounts of acetonitrile or pivalonitrile.

variations with levelling for comparable numbers of added polar solvent molecules and comparable dependence on solvent bulkiness (ca. 100 for acetonitrile and ca. 30–40 for pivalonitrile) are observed. These parallel variations of chemical shifts and equilibrium constants can hardly both arise from the magnetic anisotropy of the solvent.

Limited coordination abilities

The early transition metal alkoxides do not readily form coordination complexes but prefer to auto-associate into dimers, trimers, etc. [1–4]. Methoxo bridges (2.13 Å vs 2.07 Å from the sum of covalent radii) are stronger than chloro bridges (2.55 Å [27] vs 2.33 Å from the sum of covalent radii), presumably because the former are better π -donors. In the case of tantalum (V) methoxide, the formation of a pyridine (py) complex was however postulated as early as 1956 by Bradley et al. [10] to account for ebullioscopic weight measurements, but attempts to isolate the complex by evaporation of the solution failed.

In the case of niobium pentamethoxide, the first $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5\text{L}$ complexes were only recently isolated (L = pyridine, α -picoline, morpholine, hydrazine, ONMe_3 , $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$) [28]. Their formation according to eq. (3) can easily be detected by ^1H NMR because of the development of two new signals, in 4:1 ratio in the spectra, as expected for the octahedral structure VI. This allowed us to observe the formation of a few other 1:1 complexes, in addition to those above, but only with some other amines (NH_3 , NH_2Me , NHMe_2 , piperidine) or oxo-type ligands (OPMe_3 and OAsMe_3); but they were not isolated [29].

On the other hand, more than twenty other potential monodentate ligands were tested, including ethers (OMe_2 , OEt_2 , tetrahydrofuran, furan, dioxane, thioxane, acetone); amines (NMe_3 , pyrrole); nitriles (MeCN , Me_3CCN , benzonitrile); sulfides (SMe_2 , S_2Me_2 , thiophene); phosphines (PMe_3 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$);

phosphites ($\text{P}(\text{OMe})_3$); phosphine sulfides (SPMe_3); phosphates ($\text{OP}(\text{OMe})_3$); sulfoxides (OSMe_2); sulfites ($\text{OS}(\text{OMe})_2$) and arsines (AsMe_3), but afforded no NMR-detectable amounts of complexes.

A range of bidentate ligands was also tested. It was shown that ethylene diamine and hydrazine probably behave as monodentate ligands, while salicylaldehyde gives monomeric $\text{NbO}(\text{OCH}_3)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ [32].

In some cases (L = OPClMe_2 , $\text{OPMe}(\text{SCN})_2$, OPMeF_2 , for example), extensive redistribution of ligands between the phosphorus atom and the metal was observed to occur [32], but with monodentate ligands, at least, we never observed such other reactions as reduction, even in drastic conditions (heating for 4 months at 100° with pyridine), formation of oxoniobium derivatives [30], or further coordination, which are commonly observed in the case of niobium pentahalides [2]. To summarize, coordination complexes of $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$ can form, although only a few ligands are able to compete with the bridge formation; moreover, equilibrium (3) generally lies to the right, and therefore the question of predicting which ligands are able to give complexes of type C was raised.

Which ligands will coordinate niobium pentamethoxide?

The coordination chemistry of niobium and tantalum pentamethoxides can obviously not be rationalized on the basis of the qualitative hard and soft model [31]; for example, the borderline base pyridine complexes these alkoxides, which would *a priori* be expected to behave as hard acids, while no coordination was noted with harder donors such as ethers, acetone, or methoxybisdimethylaminophosphine oxide. Nor is there any obvious relationship between the coordinative properties of the ligand and the existence of a delocalized π -system on it: pyridine and piperidine both form complexes with pentamethoxide. Steric hindrance can explain why α -picoline, unlike the other picolines, does not complex the pentamethoxide, but certainly does not account for the non-complexing character of trimethylphosphate, quinuclidine or 1-methyl 4-phospha 3,5,8 trioxa bicyclo (2,2,2)

octane oxide ($\text{OP}(\text{O})_3$) compared to hexamethylphosphortriamide, or trimethylamine oxide.

More attractive is Holleb's approach, which considers the symmetry and energy of the donor's frontier orbitals. Accordingly, ammonia, whose highest occupied molecular orbital (HOMO) is localized on the donor atom and has a most favorable symmetry ($2a_1$) is expected to be a better base than trimethylamine, whose HOMO ($4p_z$) is stabilized by ca. 40 kcal. A similar situation is found for dimethylether. Unfortunately our knowledge of the energy gap between the frontier orbitals is too limited to allow general predictions.

A more empirical approach was made in the case of a series of phosphoryl donors, to correlate formation

constants and charge distributions on the ligand donor atom (as evaluated from Faraday effect measurements). The charge distribution on the oxygen is related to the phosphoryl's π -bond order [29], and in turn to the $\nu(\text{P}=\text{O})$ frequency in the infrared spectra. Thus the observation that substitution of *one* methyl or dimethylamino group in OPMe_3 and $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ by a methoxo group suffices to completely inhibit their coordination ability, is consistent with the increase of the phosphoryl's π -bond character and with the related shift of the $\nu(\text{P}=\text{O})$ vibration toward higher frequencies. As a practical rule it is predicted that complexation will occur, in the absence of steric or other specific constraints, for phosphoryl ligands having $\nu(\text{P}=\text{O})$ frequencies lower than 1210 cm^{-1} .

Similar considerations explain why no sulfoxides, and only arsine oxides having $\nu(\text{As}=\text{O})$ higher than 910 cm^{-1} gave adducts with niobium pentamethoxide.

Dynamics of the solution equilibria

Another aspect of our investigations concerns the dynamic character of the exchange processes which occur in solutions of the $\text{M}(\text{OCH}_3)_5\text{L}$ adducts. This point is illustrated in Fig. 10, where variable temperature NMR spectra are shown. Successive coalescence

of all the methoxo signals (Fig. 10a) shows that not only the exchange of the methoxo groups among sites in the dimer, but also their exchange between the non-equivalent *cis* and *trans* positions in adduct VI, and finally their exchange between the dimer and the adduct, are rapid on the NMR time-scale. At the same time the exchange of the ligand between its free and its coordinated site is shown in Fig. 10b. A detailed analysis was attempted on a few chosen samples in order to decide which, among a range of 13 possible mono and bimolecular exchange processes, would be primarily responsible for the line-shape dependence in the vicinity of the five observed coalescence temperatures [16]. It was shown, for example, that, for given experimental conditions, the exchange of both the methoxo groups among sites in the complex C, and of the ligand L, according to process:



is significantly faster than the exchange of the alkoxo groups between dimer and complex according to:



Thus the first process can be held as primarily responsible for the observed ligand's curve shape variations, which in turn allowed us to derive for this process a complete set of kinetic parameters from the analysis of the coalescence of the ligand signals ($E_a = 31.4 \pm 1.3\text{ kJ.mole}^{-1}$; $\log A_o = 7.2 \pm 0.2$; $\Delta G^\ddagger = 59.0 \pm 2.1\text{ kJ.mole}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -117 \pm 21\text{ J.d}^{-1}.\text{mole}^{-1}$).

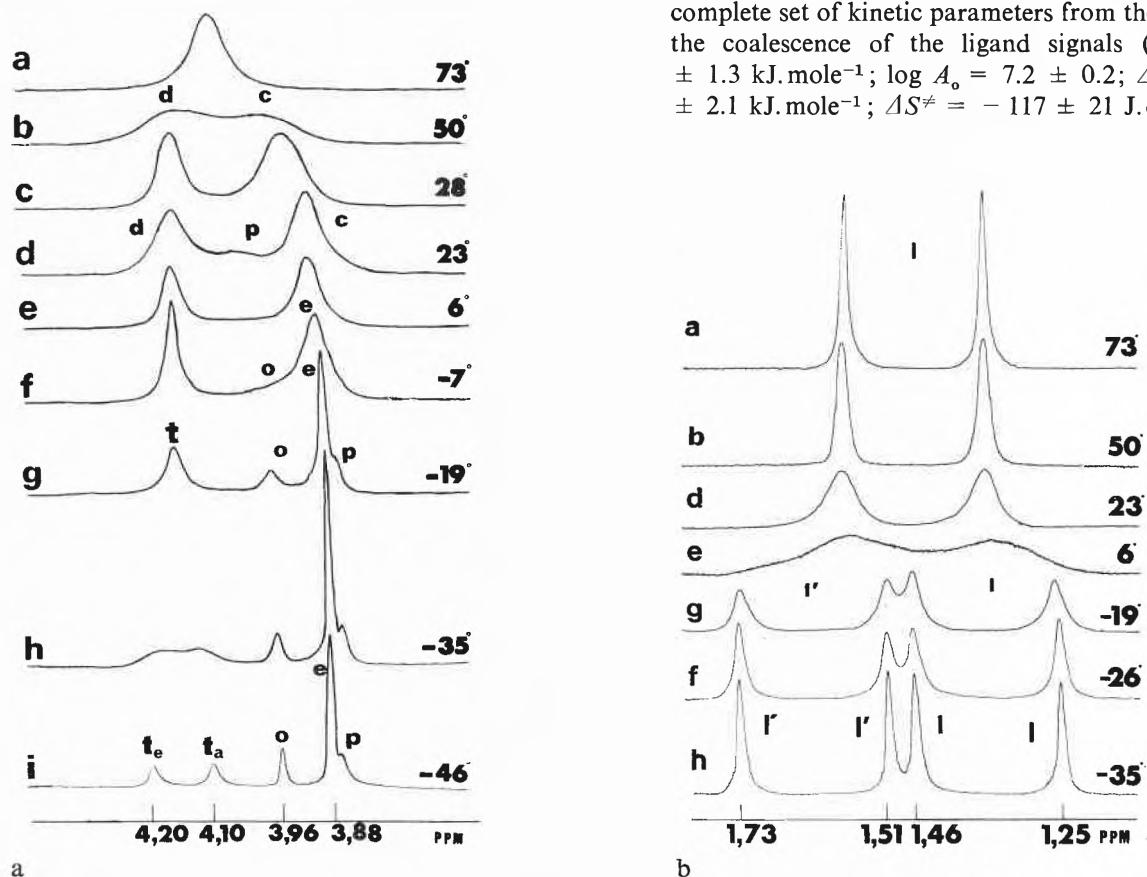


Fig. 10: Variable temperature proton NMR spectra measured on a 0.75 molar solution of $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$ in acetonitrile in the presence of $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ (molar ratio $\text{L}/\text{Nb} = 2$).

a) the methoxo groups region

b) the ligand resonances

References

- 1 D. C. Bradley: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Ed. H. J. Emeleus & A. G. Sharpe, vol. 15 (1972) 259.
- 2 F. Fairbrother: The Chemistry of Niobium and Tantalum, Elsevier, London (1967).
- 3 D. L. Kepert: The Early Transition Metals, Academic Press, London (1972).
- 4 R. C. Mehrotra: Inorg. Chim. Acta Rev. 1 (1967), 99.
- 5 C. N. Caughlan, H. M. Smith and K. Watenpugh: Inorg. Chem. 5 (1966) 2136.
- 6 D. A. Wright and D. A. Williams: Acta Cryst. B24 (1968) 1107.
- 7 J. A. Ibers: Nature (London) 197 (1963) 686.
- 8 R. D. Witters and C. N. Caughlan: Nature (London), 205 (1965) 1313.
- 9 D. C. Bradley, B. N. Chakravarti and W. Wardlaw: J. Chem. Soc. (1956) 2381;
D. C. Bradley, B. N. Chakravarti, W. Wardlaw and A. Whitley: J. Chem. Soc. (1958) 99.
- 10 D. C. Bradley, W. Wardlaw and A. Whitley: J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 5.
- 11 L. G. Pfalzgraf: Thesis (1970) Nice; H. Preiss: Z. Anorg. Allgem. Chem. 389 (1970) 293.
- 12 A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, L. G. Hubert-Pfalzgraf and J. G. Riess: Inorg. Chem. 15 (1976), 1196.
- 13 D. C. Bradley and C. E. Holloway: J. Chem. Soc. (A) (1968) 219.
- 14 L. G. Pfalzgraf and J. G. Riess: Bull. Soc. Chim. (1968) 2401, 4348.
- 15 C. E. Holloway: J. Coord. Chem. 1 (1971) 253.
- 16 L. G. Hubert-Pfalzgraf and J. G. Riess: Bull. Soc. Chim. (1973) 1201.
- 17 K. Vrieze, H. C. Volger and P. W. N. M. Leeuwen: Inorg. Chim. Acta Rev. 3 (1969) 109.
- 18 R. Good and A. E. Merbach: Chem. Commun. (1974) 163;
R. Good and A. E. Merbach: Inorg. Chem. 14 (1975) 1030.
- 19 R. T. Sanderson: Inorganic Chemistry, Reinhold Publishing Corporation, N.Y. (1967).
- 20 L. G. Hubert-Pfalzgraf and J. G. Riess: Inorg. Chem. 14 (1975) 2854.
- 21 J. P. Jesson and P. Meakin: Account. Chem. Res. 6 (1973) 269.
- 22 R. K. Pomeroy and W. A. G. Graham: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 174;
L. Vancea, R. K. Pomeroy and W. A. G. Graham: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 1407.
- 23 K. C. Williams and T. L. Brown: J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 5460.
- 24 See for example J. P. Lorand in "Inorganic Reaction Mechanisms", Ed. J. O. Edwards, Part II (1972) 207.
- 25 J. G. Riess and L. G. Hubert-Pfalzgraf: J. Chim. Phys. (1973) 646.
- 26 A. D. Buckingham: Can. J. Chem. 38 (1960) 300.
- 27 A. Zalkin and D. E. Sands: Acta Cryst. 11 (1958) 615.
- 28 L. G. Hubert-Pfalzgraf and J. G. Riess: J. chem. Soc. (Dalton) (1974) 586.
- 29 L. G. Hubert-Pfalzgraf: Inorg. Chim. Acta 12 (1975) 229.
- 30 D. B. Copley, F. Fairbrother and A. Thompson: J. Less-Common Metals 8 (1965) 258;
C. Santini-Scampucci and J. G. Riess: J. Chem. Soc. (A) (1974) 1433.
- 31 R. G. Pearson: Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson and Ross, Inc. (1973).
- 32 L. G. Hubert-Pfalzgraf and J. G. Riess: unpublished results.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Sixty Years of Kossel Isoelectronic Series—Arguments Derived from Photo-electron and Atomic Spectra *

Christian K. Jørgensen **

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève

Summary

In spite of chemical shifts (in photo-electron spectra) and interatomic relaxation by condensation of gaseous samples, the difference ΔI between the ionization energies of the monatomic entities and the compounds in the oxidation state z tends to be proportional to z . The new parameter $(\Delta I/z)$ seems to indicate a superposition of electrostatic interatomic effects and the screening of the inner shell by external electrons. It is suggested to call the number of electrons in a Kossel isoelectronic series K .

Both chemical bonding and atomic spectral lines were profoundly foreign to classical mechanical and electromagnetic theories, but there was no obvious relation

between these two enigmatic areas. At the end of the last century, Rydberg pointed out the similarity between the line spectra of gaseous atoms of the alkaline metals and monatomic ions M^+ of the alkaline-earth metals later recognized to have a single electron outside a core (Atomrumpf) of closed shells, whereas the slightly more complicated spectra of helium and neutral atoms of the alkaline-earths (including Zn, Cd, Yb and Hg) can be described by triplet and singlet energy levels formed by two external electrons. When it was realized that the persistence of a given element resides in the fact that the very small nucleus carries a positive charge (Z times that of a proton), one of the best indicators of the atomic number Z was found by Moseley in 1913 from the X-ray line spectra. To a remarkably good approximation, the X-ray spectra of

* Received September 16, 1976

** Prof. Dr. Ch. K. Jørgensen, Section Chimie de l'Université, 30, quai E. Ansermet, CH-1211 Geneva 4

all the elements (heavier than lithium) are alkaline-like corresponding to the absence of exactly one electron in one of the inner shells. Whereas the light emission of a sodium or a rubidium atom is due to the jump of an electron from a less strongly bound orbital to a stronger bound (but outside the core) the emission of X-rays (at much higher photon energy $h\nu$) corresponds to the displacement of the vacant position from a stronger bound, inner shell to a less strongly bound orbital, or more realistically speaking, the jump of an electron in the opposite direction. Going from one element to the next ($Z+1$), there is a regular increase of binding energy of each inner shell, but what is much more important for the chemist, *all* the elements use the same manifold of nl -values (1s, 2s, 2p, 3s, ...) either as inner shells or for external electrons. Further on, the *Aufbau principle* is valid that each shell is able to contain at most $(4l+2)$ electrons, that is two s, six p, ten d or fourteen f electrons with a given n (larger than the non-negative integer l). It was recognized in X-ray spectra that positive l values correspond to two slightly different binding energies of the quantum number $j = (l + \frac{1}{2})$ and $(l - \frac{1}{2})$, the latter strongest bound. In a way, there is also an Aufbau principle allowing $(2j+1)$ electrons of each j -value. This effect of spin-orbit coupling (separating the energy of the two j -values) was also known in atomic spectra, but is usually not prominent. Thus, the difference 0.1 percent in wave-numbers of the two yellow sodium lines is due to this effect on Na3p, and it is rarely beyond a few percent of the binding energies, with exception of 6p of the radon atom, where the first ionization energy 10.75 eV corresponds to $j = \frac{3}{2}$ whereas removal of a 6p electron with $j = \frac{1}{2}$ costs 14.58 eV. It may be noted that X-ray spectra can be observed of solid or gaseous compounds or of metallic elements, whereas the atomic line spectra are only observed of highly separated, monatomic entities.

Kossel worked with X-ray spectra [1] and got in 1916 the idea [2] that chemically stable species have electron configurations with closed shells containing a definite number $K = 2, 10, 18, 28, 36, 46, 48, 54, 68, 78, 80$ or 86 electrons. Though this suggestion is a generalization of the observation that noble gases have higher ionization energies I than alkaline-metal atoms, it would hardly occur to an atomic spectroscopist to compare condensed matter with the Aufbau principle, whereas it is attractive to a X-ray spectroscopist recognizing the same inner shells of a given element in different surroundings. Strictly speaking, the idea of electron configurations of nl -shells is related to spherical symmetry [3, 4] and there was a strong tendency before 1930 to emphasize electrostatic attractions between spherically symmetric, non-overlapping cations and anions (these two conditions permit calculations assuming point-charges) as done by Van Arkel [5] and described by Rabinowitch and Thilo [6] whereas covalent bonding was disregarded. The opposite trend prevailed between 1930 and

1950, culminating in the electroneutrality principle (the assumption that the fractional atomic charges always occur in the interval between -1 and $+1$).

There is no doubt what an *isoelectronic series* of monatomic entities is. It may be noted that no gaseous anions with more than one negative charge are stable; they always dissociate spontaneously to M^- and free electrons. Hence, their I is zero in Table 1 (see page 492). Negative I values (say for oxide) obtained from Born-Fajans-Haber expressions for heats of formation of crystalline salts from gaseous ions, or from Hartree-Fock calculations (constrained by the condition of a definite closed-shell configuration) are somewhat artificial compared with observed I values. Though many elements form stable M^- they are not included in the tables by Charlotte Moore [7] because they do not generally present sharp excited states, but their I have attracted recent attention [8, 9]. In a few isoelectronic series of monatomic entities, the configuration of the ground-state may change as a function of the ionic charge $+z$. Thus, for $K = 68$, the neutral erbium atom has a groundstate belonging to $[Xe] 4f^{12}6s^2$, Tm^+ belonging to $[Xe] 4f^{13}6s$ whereas Yb^{+2} , Lu^{+3} , ... have the unique closed-shell state $[Xe] 4f^{14}$. A more subtle case [10, 11] is the series $K = 67$ where the groundstate of the neutral holmium atom belongs to $[Xe] 4f^{11}6s^2$, of Er^+ $[Xe] 4f^{12}6s$ and of Tm^{+2} , Yb^{+3} , Lu^{+4} , Hf^{+5} , Ta^{+6} and W^{+7} the lowest of the two levels of $[Xe] 4f^{13}$. However, just before Re^{+8} a crossing of the 4f and 5p energies takes place, with the result that the groundstate of the latter ion belongs to $5p^5 4f^{14}$ disregarding the other (filled) shells.

The *oxidation state* of a chemical species [3] is connected with a preponderant electron configuration and is frequently, but not always, defined. The isoelectronic series introduced by Kossel in 1916 are based on K being the difference between Z and the oxidation state (in the following written z) and do not demand full electrovalent bonding with fractional atomic charges as high as z . The transition groups present many isoelectronic series, where K does not correspond to closed shells. Thus, all the K between 19 and 27 represent ($K - 18$) electrons in the partly filled 3d shell, K between 37 and 45 a partly filled 4d shell, K between 55 and 67 the 4f shell of the lanthanides, K from 69 to 76 the 5d shell, and it is now known that K between 87 and 99 correspond to a partly filled 5f shell. Nevertheless, it is striking how far longer are the chemical isoelectronic series with K representing closed shells. It has been discussed [12, 13] that $K = 10$ has twelve members from C(IV) to Cl(VII), $K = 28$ eleven members from Mn(III) to Br(VII), $K = 46$ eleven members from Ru(II) to Xe(VIII) and $K = 68$ seven members from Yb(II) to Os(VIII). It must be added in all fairness that in many cases, the closed-shell K do not correspond to the most stable nor the most frequent oxidation state of a given element. Thus, neither Mn(III) nor Mn(VII) is the most stable z of

manganese, neither Ru(–II) nor Ru(VIII) of ruthenium; or Yb(II) of ytterbium, however much the overwhelming majority of lutetium, hafnium and tantalum non-metallic compounds belong to the Kossel series $K = 68$ together with W(VI), Re(VII) and Os(VIII).

The one-shot ionization energies I of inner shells determined from X-ray spectra [14, 15] are not particularly precise for penultimate orbitals, and often not known at all. This is a specific point where the study [11, 13] of *photo-electron spectra* can be of great help. It was shown by Coster [16] in 1923 that the change (dI/dZ) of I of a given shell from one element to the next can vary quite a lot. This is particularly true in the d transition groups [17] where (dI/dZ) does not increase monotonically with Z , but sharply decreases

in the beginning, and even more so [18] in the lanthanides. Recently, a revised table [19] of ionization energies I_{z+1} of gaseous M^{+z} has been compiled. Table 1 compares this value in several Kossel isoelectronic series with the range of one-shot $I(nl)$ (the lowest of the two values if spin-orbit coupling is perceptible) of solid and gaseous compounds. Most of the non-metallic solids were measured [20] on a Varian IEE-15 photo-electron spectrometer, and the I values corrected for charging effects, as previously discussed [21]. The gaseous compounds do not present this problem, but not all oxidation states present suitable volatile species. A large number of such molecules were discussed by Jolly and Perry [22]. In the case of other solid or gaseous compounds, Table 1 gives the literature references. On the whole, the gaseous mole-

Table 1: The ionization energies (in eV) of the nl -shell in gaseous monatomic entities [19], solid non-metallic compounds [20] and gaseous molecules [22] in isoelectronic series with K electrons, and the difference ($\Delta I/z$) which has been divided with the oxidation state. Other literature references (not already compiled [28]) are given as right-hand superscripts

K	nl	I_{z+1}	non-metallic solids	gaseous molecules	$(\Delta I/z)$	K	nl	I_{z+1}	non-metallic solids	gaseous molecules	$(\Delta I/z)$
2	Li(I)	1s 75.64	60.7–60	–	15.3 ± 0.4	36	Zr(IV)	4p 81.5	39–36	–	11.0 ± 0.4
2	Be(II)	1s 153.89	121–118.5	–	17.0 ± 0.6	36	Nb(V)	4p 102.6	43–41	–	12.1 ± 0.2
2	B(III)	1s 259.37	201–192	202.8–193	20.8 ± 1.7	36	Mo(VI)	4p 126.8	47–45	–	13.5 ± 0.2
2	C(IV)	1s 392.08	298–288	301.8–289.7	24 ± 1.5	44	Rh(I)	4d 18.08	–	9.7	8.4
10	F(–I)	2p 3.40	14–11.5	16.5–15	10 ± 2	44	Pd(II)	4d 32.93	10.2–9.7	–	11.0 ± 0.3
10	Ne	2p 21.57	–	–	–	46	Pd	4d 8.34	–	–	–
10	Na(I)	2p 47.29	36–35	–	11.8 ± 0.5	46	Ag(I)	4d 21.49	10.5–10	–	11.2 ± 0.3
10	Mg(II)	2p 80.14	56–54	–	12.6 ± 0.5	46	Cd(II)	4d 37.48	17.4–16.8	19.6–17.3	9.9 ± 0.7
10	Al(III)	2p 119.99	82–79	–	13.1 ± 0.5	46	In(III)	4d 54	24.3–23	–	10.0 ± 0.2
10	Si(IV)	2p 166.77	109.5–107.5	111.8–105.9	14.8 ± 0.7	46	Sn(IV)	4d 72.28	33–31	34.5–30 ³⁷	10.0 ± 1
10	P(V)	2p 220.43	143.6–138.5	145.7–140	15.9 ± 0.7	46	Sb(V)	4d 108	42.2–40	–	13.4 ± 0.3
10	S(VI)	2p 280.93	175–174	180.4–176.5	17.0 ± 0.5	46	Te(VI)	4d 137	52–48	–	14.5 ± 0.3
10	Cl(VII)	2p 348.28	215–212.5	216.1	19.2 ± 0.3	48	In(I)	5s 18.87	–	9.8–8.8 ⁴³	10.5
18	Cl(–I)	3p 3.61	10–9	12.7–11	7 ± 2	48	Sn(II)	5s 30.50	–	10.3–9.8 ⁴⁴	10.2
18	Ar	3p 15.76	–	–	–	54	Sb(–III)	5p 0	5	–	–
18	K(I)	3p 31.62	23–21.4	–	9.6 ± 0.8	54	Te(–II)	5p 0	6	–	–
18	Ca(II)	3p 50.91	30.6–30	–	10.2 ± 0.2	54	I(–I)	5p 3.06	8.5–8	10.4–8	5.8 ± 1
18	Sc(III)	3p 73.47	39–38	–	11.7 ± 0.2	54	Xe	5p 12.13	–	–	–
18	Ti(IV)	3p 99.22	44–42	–	14.0 ± 0.5	54	Cs(I)	5p 23.17 ³⁸	16–15	(18.3) ⁴⁵	8.3 ± 0.5
18	V(V)	3p 128.12	47–44	–	16.5 ± 0.3	54	Ba(II)	5p 35.79 ³⁸	19.5–19	–	8.2 ± 0.2
18	Cr(VI)	3p 161.1	54–52	–	18.0 ± 0.3	54	La(III)	5p 45.95 ³⁸	25–24	–	7.1 ± 0.2
18	Mn(VII)	3p 196.46	61–60	–	19.4	61	Eu(II)	4f 24.70 ³⁹	7–5	–	9.3 ± 0.5
19	Ti(III)	3d 43.27	–	7.9	11.8	61	Gd(III)	4f 44.01 ³⁹	15.5–12	–	10.1 ± 0.6
19	V(IV)	3d 65.28	–	9.4	14.0	61	Tb(IV)	4f 66.46 ⁴⁰	24.7	–	10.4
24	Mn(I)	3d (13.8)	–	10.5–9	4	62	Tb(III)	4f 39.37 ⁴¹	9.0–6	–	10.6 ± 0.5
24	Fe(II)	3d 30.65	8–7	(6.9)	11.7	63	Dy(III)	4f 41.47 ³⁹	11–8	–	10.7 ± 0.5
24	Co(III)	3d 51.3	10–8	10–8	14.1	65	Er(III)	4f 42.65 ³⁹	12–9	–	10.7 ± 0.5
26	Ni(II)	3d 35.17	9.3–7.7	(6.5)	13.6	66	Tm(III)	4f 42.69 ³⁹	12–8.5	–	10.8 ± 0.6
27	Cu(II)	3d 36.83	11–10	–	13.2 ± 0.3	67	Tm(II)	4f 23.68 ³⁹	4	–	10
28	Ni(0)	3d (5.8)	–	9.6–8.9	–	67	Yb(III)	4f 43.74 ³⁹	14.2–12	–	10.3 ± 0.4
28	Cu(I)	3d 20.29	8.9	–	11.4	68	Yb(II)	4f 25.03 ³⁹	6	–	9.5
28	Zn(II)	3d 39.72	17–15	19.1–17.0	11.5 ± 1	68	Lu(III)	4f 45.19 ³⁹	15.3–12	–	10.5 ± 0.5
28	Ga(III)	3d 64	26.8–25.6	–	12.5 ± 0.5	68	Hf(IV)	4f 68.36 ⁴⁰	23.7–22	–	11.3 ± 0.4
28	Ge(IV)	3d 93.5	39–37.5	–	13.8 ± 0.2	68	Ta(V)	4f 97.34 ⁴²	34–31	–	13.0 ± 0.3
28	As(V)	3d 127.6	51–50.5	–	15.5 ± 0.1	68	W(VI)	4f 122.02 ¹⁰	42–40.7	46.7	13.1 ± 0.5
28	Se(VI)	3d 155.4	66–65	–	16.5	78	Au(I)	5d 20.5	10.6	–	10
36	Se(–II)	4p 0	7	–	–	78	Hg(II)	5d 34.2	14.3–14	16.7–15.0	9.5 ± 1
36	Br(–I)	4p 3.36	9–8.5	11.7–10	6.5 ± 1.5	78	Pb(IV)	5d 68.8	25–24.4	–	11.0
36	Kr	4p 14.00	–	–	–	80	Hg	6s 10.44	–	–	–
36	Rb(I)	4p 27.28	19–18.5	–	8.5 ± 0.3	80	Tl(I)	6s 20.43	–	10.8–9.9	10.0 ± 0.5
36	Sr(II)	4p 41.64 ³⁶	25–24.5	–	8.5 ± 0.3	80	Pb(II)	6s 31.94	16–15 ⁴⁶	10.1	10
36	Y(III)	4p 61.8	32–31	–	10.1 ± 0.2						

cules tend to show higher I than non-metallic solids. This is mainly due to interatomic relaxation effects [23] as also known from the condensation of atoms to metallic mercury [24] and the implantation of xenon atoms [25] in metallic copper, silver and gold, and from the chemical shifts [26] of Auger signals compared with I values. The halides isoelectronic with the noble gases present the special problem that the gaseous compounds [27] usually produce several distinct signals due to different M.O. [11,28] and the lowest (vertical) I has been selected. Hence, the average $I(\text{F}2\text{p})$ or $I(\text{Cl}3\text{p})$ is slightly higher (1 to 2 eV) than given in Table 1. With exception of indium (I) and thallium (I) halides, typical gaseous ion-pairs have not been included.

It has not previously been emphasized that the huge difference ΔI between I_{z+1} of the gaseous ion and I measured by photo-electron spectra of compounds having the same oxidation state z actually, to the first approximation, is proportional to z . Hence, the last column of Table 1 gives the quantity $(\Delta I/z)$. Though the chemical variation of I frequently has the same order of magnitude 5 eV [20] as the dissociation energies of the strongest single bonds (though it is well-known [29] that the variation of the sum of one-shot I -values hardly makes any contribution to the total energy of the system) it is completely swamped by the much larger ΔI . At this point, the lowest series ($K = 2$) is somewhat atypical, and it would have no meaning to consider nitrogen (V). The variation of $I = 417.0$ eV for gaseous NOF_3 and 404.7 eV for $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ [22] is too small to give significance to $(\Delta I/5) = 28$ eV one would obtain by comparing $I_6 = 552.1$ eV of N^{+5} with $I = 412.5$ to 412 eV for solid nitrates [20]. Table 1 gives the impression that there is a strong difference between beryllium (II) and boron (III) compounds, but this may be due to the fact that photo-electron spectra of organo-beryllium compounds have not been reported, whereas BF_3 and BF_4^- have considerably higher I than $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$. There is an obvious tendency for $(\Delta I/z)$ to increase for decreasing atomic radii. For six of the closed-shell isoelectronic series, it is a fairly good approximation to write the linear expressions for this quantity (in eV):

$$\begin{aligned} K = 2: & 11.0 + 3.3z \\ K = 10: & 10.7 + 1.0z \\ K = 18: & 7.5 + 1.5z \\ K = 28: & 10.0 + 1.0z \\ K = 36: & 7.8 + 0.8z \\ K = 68: & 7.5 + 1.0z \end{aligned} \quad (1)$$

whereas the series $K = 46$ shows a shallow minimum between cadmium (II) and tin (IV). Though it might be argued that I_{z+1} of the corresponding gaseous ions are not known with great precision in this series, there is little doubt that the high $(\Delta I/z) = 11.2$ eV for silver (I) is an example of a more general tendency for polarizable ions to show high values, as seen also from the equal

value for rubidium (I) and strontium (II), or the frankly decreasing value from barium (II) to lanthanum (III), or the roughly invariant 10 eV in the many-electron series $K = 78$ and 80.

Transition-group compounds tend to have $(\Delta I/z)$ slightly higher than obtained by linear interpolation between pre- and post-transitional elements with the same oxidation state. The values 13.6 eV for nickel (II) compared with 11.5 eV for zinc (II), or 14.1 eV for cobalt (III) compared with 12.5 eV for gallium (III) are typical in this aspect, also discussed previously [17] in connection with certain difficulties for the concept of "ligand field stabilization". It may be noted that terbium (III) to thulium (III) have marginally higher $(\Delta I/3)$ than obtained by interpolation between $4f^7$ gadolinium (III) and $4f^{14}$ lutetium (III). There is a long tradition in inorganic chemistry to compare the variation, say of I_2 from 15.64 eV for Mn^+ to 20.29 eV for Cu^+ with the tendency toward covalent bonding in complexes (with the same ligands) from manganese (II) to copper (II) and in particular the regular variation of formation constants first pointed out by Irving and Williams. There has, obviously, been less work on correlation between I_3 and the $\text{M}(\text{II})$ chemistry.

The $I_2 = 13.8$ eV for Mn^+ and $I_1 = 5.8$ eV for Ni^0 given in parentheses in Table 1 refer to the ionization of the electron configurations $3d^6$ and $3d^{10}$ though they do not contain the groundstate of such gaseous species. The organometallic compounds having $\text{M}-\text{C}$ bonds have I values, unusually high for $z = 0$ but rather low for $z = +2$. This is the reason why I for volatile iron (II) and nickel (II) cyclopentadienides are atypical and given in parentheses in Table 1.

It should be emphasized that the regularities illustrated here cannot be construed to mean a full electrovalent situation, since neutral atoms would provide roughly the same ΔI on a percentage scale. On the other hand, it is worthwhile to note that ΔI is a difference between two quantities *derived from measurements* of atomic and photo-electron spectra, respectively. Though there is a certain analogy between the hydration energy of a given gaseous ion [30] and the quantity κz^2 (where the parameter κ is 5.3 eV in the 3d group and 4.3 eV in the 4f group [31]) and the Madelung potential [3,6] varying in the alkaline halides from 12.5 eV in LiF to 6.4 eV in CsI, there is no obvious way to predict ΔI from theory. Whereas the (adiabatic) chemical ionization energy of a moderately to strongly reducing species (defined as the sum of 4.5 eV and the standard oxidation potential E^0) can be compared with the vertical (invariant internuclear distances) I of the loosest bound orbitals [11,28] there is no higher limit to I of a closed shell not loosing electronic density under any chemical conditions. Thus, it can be safely concluded from the photo-electron spectra that E^0 for caesium (I) aqua ions is around +9 V, for calcium (II) aqua ions +23 V but for lithium (I) higher than +50 V. This variation illustrates how exceedingly narrow,

some 6V, the E^0 scale is between metallic sodium and fluoride. An alternative to the electrostatic picture of the quantity ($\Delta I/z$) is that z is the number of loosely bound valence electrons in the *neutral* atom, rather than the oxidation state. Since the influence of external electrons on an inner shell is well-represented [32] by an electrostatic potential proportional (14.4 eV/Å) to the average reciprocal radius of the external electron, it can be argued that the $I(\text{Cl}2\text{p}) = 348$ eV of gaseous Cl^{+7} would be decreased some eight times 18.2 eV (0.67 hartree) to 201 eV in a gaseous chloride anion, actually very close to the photo-electron results for chlorides, whereas 219 eV would seem rather high for the neutral chlorine atom (the Cl_2 molecule [22] shows $I = 207.64$ eV).

Certain properties of inner shells are modified strongly by the presence of external electrons, such as ΔI indicates. On the other hand, the spin-orbit coupling (expressed by the Landé parameter) is surprisingly invariant. The $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ photo-electron signals of elemental sulphur are separated by 1.15 eV [33] and a large number of gaseous compounds measured in Uppsala by 1.2 eV to be compared with 1.255 eV in S^{+7} [7]. Hence, the spin-orbit coupling does not change significantly before the 2p shell contains less than five electrons. The separation [7] 0.901 eV in P^{+6} and 1.20 eV in P^{+10} shows a certain influence in the latter case, but the Sommerfeld formula for the one-electron system S^{+15} gives 2.97 eV. The series limits of Fe^{+16} 12.66 eV, Co^{+17} 15.03 eV, Zn^{+20} [34] 24.40 eV and Ge^{+22} [34] 32.66 eV are not as precise as a direct determination of the energy difference in the $2p^5$ systems Fe^{+17} , ... would be, but they are remarkably close to the values [20] derived from 2p signals, 12.9 eV for diamagnetic iron (II), 15.0 eV for cobalt (III), 23.15 eV for zinc (II) and 31.2 eV for germanium (IV) compounds. Two opposite effects may operate on the ($K = 24$) d^6 isoelectronic series, where the distance between the two signals may be increased by the same contributions of differing interelectronic repulsion which increase the separation in nickel (II) compounds from 17.2 eV in diamagnetic to about 17.8 eV in paramagnetic cases. It must be remembered that Zn^{+20} lacks eighteen (3p and 3d) electrons, compared with Zn^{+2} . Already the 2p spin-orbit separation 2.91 eV in K^{+10} [7] is perceptibly larger than 2.65 eV [20] in potassium salts, like 3.72 eV in Ca^{+11} compared with 3.5 eV found for calcium (II). These examples of inner-shell behaviour represent an extreme extrapolation of the invariance of Landé parameters for changing occupation of outer orbitals noted by Dunn [35].

The data presented here illustrate several unexpected relations between photo-electron spectra and chemical stability of isoelectronic series. The inner shells are by no means indifferent to influences of neighbour atoms (as far goes ionization energies I) though it cannot be concluded that they contribute specifically to the chemical bonding when I is above a limit [11] which

seems to vary from 50 to 15 eV according to the localized character of the shell to be ionized. The arguments of Kossel, originally derived from distinctly inner shells, have gained much support from the photo-electron spectra due to penultimate orbitals.

Acknowledgements

The writer is grateful to Dr. Hervé Berthou for six years of intensive experimental effort. The Swiss National Science Foundation provided the grant (2323-70) allowing the purchase of the photo-electron spectrometer.

References

- 1 W. Kossel: Valenzkräfte und Röntgenspektren, Julius Springer, Berlin 1921.
- 2 W. Kossel: Ann. Physik 49 (1916) 229.
- 3 C. K. Jørgensen: Oxidation Numbers and Oxidation States, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- 4 C. K. Jørgensen: Modern Aspects of Ligand Field Theory, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1971.
- 5 C. J. M. Rooymans and A. Rabenau (editors): Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1975.
- 6 E. Rabinowitch and E. Thilo: Periodisches System, Geschichte und Theorie, Ferdinand Enke, Stuttgart 1930.
- 7 C. E. Moore: Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circ. 467, Vol. 1, 2 and 3. Washington D. C. 1949, 1952 and 1958.
- 8 R. S. Berry: Chem. Rev. 69 (1969) 533.
- 9 H. S. W. Massey: Endeavour 35 (1976) 58.
- 10 J. Sugar and V. Kaufman: Phys. Rev. A 12 (1975) 994.
- 11 C. K. Jørgensen: Structure and Bonding 30 (1976).
- 12 C. K. Jørgensen: Chimia 28 (1974) 605.
- 13 C. K. Jørgensen: Structure and Bonding 22 (1975) 49.
- 14 Y. Cauchois: J. Physique 13 (1952) 113 and 16 (1956) 253.
- 15 J. A. Bearden and A. F. Burr: Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 125.
- 16 D. Coster: Naturwiss. 11 (1923) 567.
- 17 C. K. Jørgensen: Chimia 28 (1974) 6.
- 18 C. K. Jørgensen: Structure and Bonding 13 (1973) 199.
- 19 C. E. Moore: Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra. NSRDS-NBS 34, Washington D. C. 1970.
- 20 C. K. Jørgensen and H. Berthou: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab 38 (1972) No. 15.
- 21 C. K. Jørgensen: Chimia 27 (1973) 203.
- 22 W. L. Jolly and W. B. Perry: Inorg. Chem. 13 (1974) 2686.
- 23 C. K. Jørgensen: Adv. Quantum Chem. 8 (1974) 137.
- 24 S. Svensson, N. Mårtensson, E. Basilier, P. Å. Malmqvist, U. Gelius and K. Siegbahn: J. Electron Spectr. 9 (1976) 51.
- 25 H. Citrin and D. R. Hamann: Phys. Rev. B 10 (1974) 4948.
- 26 C. D. Wagner: Discuss. Faraday Soc. 60 (1976) 291.
- 27 D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker and C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy, Interscience, London 1970.
- 28 C. K. Jørgensen: Structure and Bonding 24 (1975) 1.
- 29 C. K. Jørgensen: Orbitals in Atoms and Molecules, Academic Press, London, 1962.
- 30 C. K. Jørgensen: Topics in Current Chemistry 56 (1975) 1.
- 31 C. K. Jørgensen: Chimia 23 (1969) 292.
- 32 P. Politzer and K. C. Daiker: Chem. Phys. Letters 20 (1973) 309.
- 33 R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, A. Bornstein and H. Berthou: Chimia 30 (1976) 451.
- 34 W. E. Behrling, L. Cohen, G. A. Doschek and U. Feldman: J. Opt. Soc. Amer. 66 (1976) 376.
- 35 T. M. Dunn: Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 1441.
- 36 W. Persson and S. Valind: Physica Scripta (Stockholm) 5 (1972) 187.

- 37 S. C. Avanzino and W. L. Jolly: J. Electron Spectr. 8 (1976) 15.
 38 J. Reader and G. L. Epstein: J. Opt. Soc. Amer. 65 (1975) 638.
 39 J. Sugar and J. Reader: J. Chem. Phys. 59 (1973) 2083.
 40 J. Sugar: J. Opt. Soc. Amer. 65 (1975) 1366.
 41 N. Spector and J. Sugar: J. Opt. Soc. Amer. 66 (1976) 436.
 42 V. Kaufman and J. Sugar: J. Opt. Soc. Amer. 65 (1975) 302.
 43 J. Berkowitz and J. L. Dehmer: J. Chem. Phys. 57 (1972) 3194.
 44 S. Evans and A. F. Orchard: J. Electron Spectr. 6 (1975) 207.
 45 J. Berkowitz, J. L. Dehmer and T. E. H. Walker: J. Chem. Phys. 59 (1973) 3645.
 46 M. G. Mason and L. J. Gerensen: Chem. Phys. Letters 40 (1976) 476.

Vortragsreferate

Berner Chemische Gesellschaft

30. Juni 1976

E. F. Meyer (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich und Department of Biochemistry + Biophysics, Texas A + M University, College Station, Texas, USA)

Structural Studies with the Aid of Interactive Computer Graphics

Various aspects of structural chemistry are amenable to the techniques of interactive computing and interactive graphics modelling. One aspect is the establishment or referencing of computer readable data bases. Common computer representation of molecular structures includes the Wiswiser Line Notation (WLN), the FROM list employed by Chemical Abstracts, and the connectivity list employed by the Cambridge Crystal Data Bank. To this may be added work in collaboration with Brookhaven National Laboratory on the Protein Data Bank, a depository of macromolecular structural information in computer readable form.

Several information retrieval systems are currently available and include Feldmann's "XRAY" system, Motherwell's series of programs, and our program, CRYSRC; all referencing the Crystal Data Bank.

In addition, programs SEARCH and FIND have been written to access the Protein Data Bank and extract information based upon amino acid sequences and close contacts thereto.

Although bibliographic output is frequently sufficient, the chemist occasionally prefers to work with molecular models. Programs have been written on a variety of computers using a variety of display devices in order to create three-dimensional (3-d) stick or ball-and-stick models of molecules. Individual geometric properties of these molecules may be obtained using a "pointer"

and the interactive computing facility, in our case a PDP 11/40 computer with a Vector General display with 3-d line drawing capability.

These techniques and devices are frequently of greatest benefit to the chemist in the laboratory environment and may add a new perspective to the study of chemistry.

The self-contained computer graphics system just mentioned has also been used to develop a set of programs (the work of Dr. Carl Morimoto and Dr. Stanley Swanson) for the modelling of macromolecules into their electron density maps. After checking the method on the protein Rubredoxin, a graduate student has fit the enzyme, Staph. nuclease, to a 1.5 Å resolution map phased by the method of Collins. Most recently a visiting graduate student from the University of Wisconsin has fit the individual amino acid back-bone and side chains of the monoclinic form of hen egg white lysozyme (two molecules) to a 2.4 Å map.

Contouring is typically done at three optional levels and along the three orthogonal directions. We consider the fitting of a tripeptide that advances along the chain one peptide unit at a time. Typical fitting times are one to several amino acids per hour, depending upon the resolution of the electron density map and the starting model.

Such fitting procedures benefit from the computer "memory" of previous fits as well as the quantitative nature of the molecular model, in distinction to the previously more popular models composed of brass rods.

The programs are written in a general form, assuming only that bonded atoms be within the approximate limits set by covalent radii. Thus, the prosthetic groups associated with conjugated proteins are accepted with ease, rather than requiring that they become "honorary amino acids".

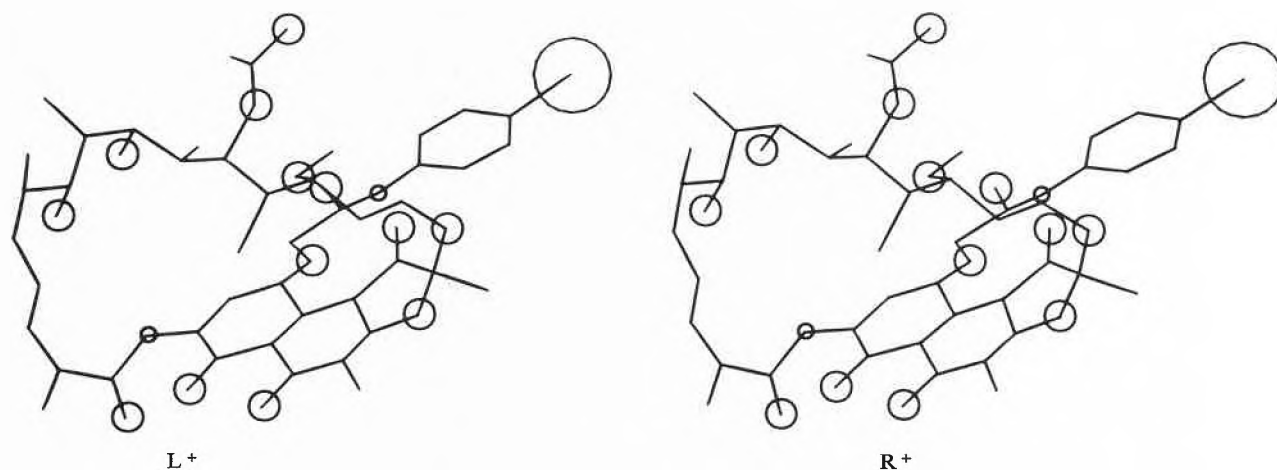


Fig. 1: Stereo view of Rifamycin b (Brufani, Fedeli, Giacomello, and Vaciago; *Experientia* (1964) 20, 339). Photographed directly from the interactive graphics display, this model shows the iodine atom as a large circle. The small circles represent nitrogen atoms and the medium circles represent oxygen atoms. This model illustrates the output obtained from program CRYSRC.

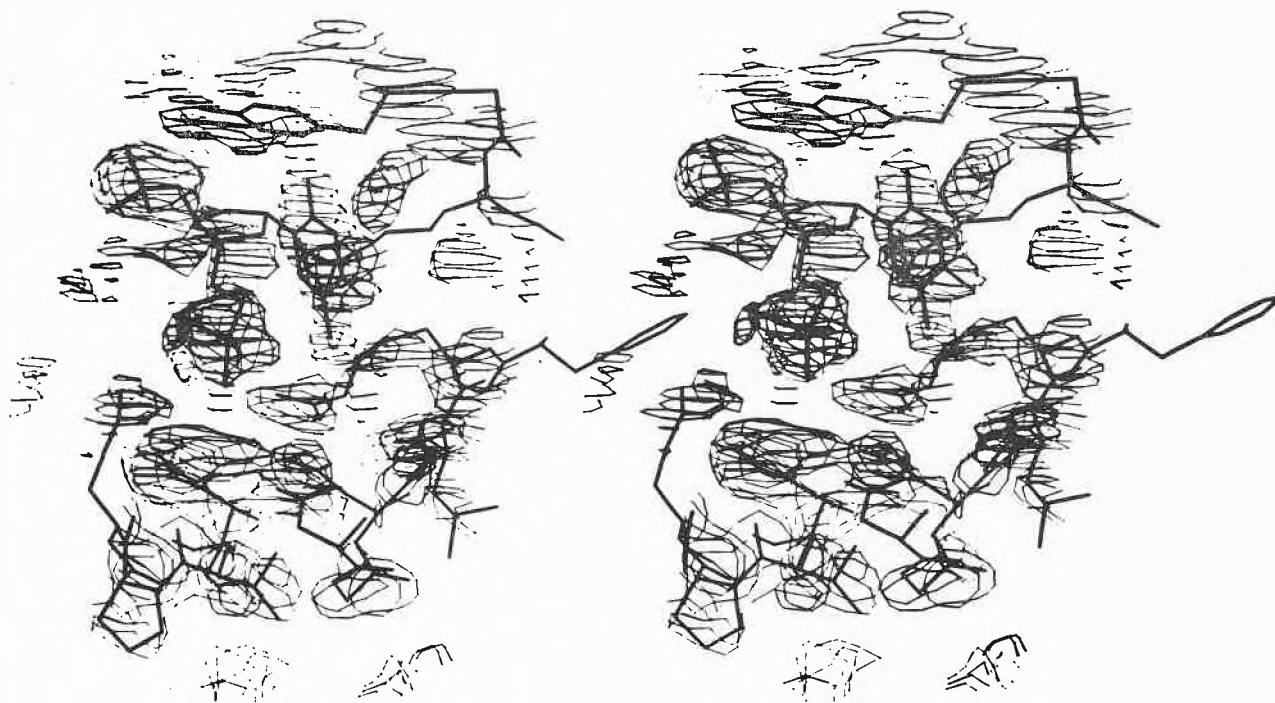


Fig. 2: A stereo view of the active site of Staph. nuclease (M. Legg, et al., manuscript in preparation) at 1.5 Å resolution, including the inhibitor molecule, diphosphothymidine (in the upper left hand part of the view). The large, flat cavity (lower left of center) immediately below the 5' phosphate group contains a Ca^{+2} ion. Four sets of tripeptides are associated either with the calcium ion or the inhibitor molecule and make up the active site region of this enzyme. Interactive graphics permits combinations of chemical and spatial modifications of such a complex to be followed both visually as well as quantitatively.

Because the 3-d aspects of molecular structures are difficult to present to an audience, a brief motion picture film was shown to illustrate methods of comparing similar molecules, modelling proteins (haemoglobin) and nucleic acids (t-RNA), and illustrating the possibilities of using interactive graphics to model the fitting of a substrate to the active site of an enzyme (diphosphothymidine into Staph. nuclease). Here we shall present side-by-side stereo-

views to illustrate the 3-d output of programs CRYSRC and FIND.

The programs are in FORTRAN, are exportable to other sites, and are currently being used at the Biozentrum at Basel. Likewise, the programs have been adapted to run on the Eclipse computer and are being made available to other laboratories.

Summarized by the author

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

88. Jahresversammlung vom 10./11. September 1976 in Sursee

Hauptvorträge

R. W. Frei (Analytische Forschung und Entwicklung, Pharmazeutische Abteilung, Sandoz AG, 4002 Basel)

Allgemeine Aspekte der Hochdrucksäulenchromatographie

Hochdruckflüssigchromatographie verzeichnet zur Zeit den grössten Zuwachs aller analytischen Methoden. Ein Überblick über diese interessante Trenntechnik wird hier gegeben mit einer Einleitung zur Theorie und einer Diskussion der apparativen Bestandteile und der technischen Anforderungen, die gestellt werden. Zum Schluss sind noch folgende spezielle Anwendungsgebiete erörtert: Kombinierte UV-Fluoreszenzdetektion, Gradientenelution und chemische Derivatisierungstechniken.

Die Literaturzitate beschränken sich auf die wichtigsten Quellen, die es dem Nichtexperten ermöglichen, in das Gebiet einzusteigen.

Autoreferat

K. Schröder, G. Terplan und L. Kotter (Institut für Hygiene und Technologie der Lebensmittel tierischen Ursprungs der Universität München, Fachbereich Tiermedizin, München)

Fremdstoffproblem im Lebensmittel tierischer Herkunft unter spezieller Berücksichtigung der Antibiotika und Chemotherapeutika

Der Verbraucher erwartet, dass die vom Tier stammenden Lebensmittel nicht geeignet und auch nicht möglicherweise geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu schädigen. Der Staat ist verpflichtet, entsprechende Schutzmassnahmen vorzusehen und einzuleiten. Dennoch wird ein Restrisiko bleiben. Um dieses Restrisiko möglichst niedrig zu halten, ist erforderlich, auch interdisziplinär und international stärker zu kooperieren. Lebensmitteltoxine, Mikroorganismen und Parasiten sowie deren Stoffwechselprodukte, pharmakologisch wirksame Substanzen, Lebensmittelzusatzstoffe und Umweltchemikalien werden hinsichtlich ihrer möglichen Gesundheitsgefährdung des Verbrauchers beim Verzehr von Lebensmitteln tierischen Ursprungs dargestellt und notwendige Schutzmassnahmen diskutiert.

Autoreferat

Kurzvorträge

U. Leuenberger (Kantonales Laboratorium, Muesmattstrasse 19, 3012 Bern)

Analytik der Carotinoide mittels TLC und HPLC – ein Vergleich

Die Carotinoide bieten ihrer chemischen Labilität wegen besondere Probleme bei der Extraktion, Trennung und quantitativen Bestimmung. Am Beispiel von Orangensaft- und Orangenschalenextrakt wurde gezeigt, dass zur quantitativen Erfassung des

Carotinoid-fingerprints die Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) der Dünnschichtchromatographie überlegen ist (1, 2). Mit Zinkcarbonatadsorbentien und später mit reverse-phase-Säulen und Gradientengemisch konnte mit einer Wiederfindungsrate von über 90% und einer relativen Standardabweichung von ca. 1% gearbeitet werden.

Das Erkennen einer Nachfärbung von Orangensäften mit Hilfe der HPLC wird diskutiert (2). Autoreferat

Literatur

- 1 *Ivan Stewart and T.A. Wheaton*: Continuous flow separation of carotenoids by liquid chromatography, *J. Chromatog.* 55 (1971) 325–336.
- 2 *Ivan Stewart and U. Leuenberger*: Citrus color, *Alimenta* 15 (1976), 33–36.

R. Battaglia (Kantonales Laboratorium, Fehrenstrasse 15, Zürich)

Anwendung der HPLC in der Lebensmittelanalytik

Die vielseitigen Möglichkeiten der HPLC erlauben es, viele Probleme in der Lebensmittelanalytik einfacher und schneller zu lösen, als dies bisher der Fall war. Insbesondere kann die üblicherweise arbeitsaufwendige Probenvorbereitung oft stark vereinfacht werden, und in gewissen Fällen fällt sie sogar ganz weg. Zudem erweist sich, dass Bodenzahlen von einigen Hundert sehr oft ausreichend sind, um bestimmte analytische Fragestellungen zu beantworten. Lediglich bei der Analyse von Spurenbestandteilen scheint die Verwendung von Hochleistungssäulen unumgänglich.

Folgende HPLC-Analysen wurden erläutert: Bestimmung von Sorbinsäure, Benzoessäure und *p*-Hydroxybenzoessäure-äthylester nebeneinander in diversen Lebensmitteln; Bestimmung von Sorbinsäure in Wein; Bestimmung von Coffein in Kaffee; Bestimmung von Kreatinin in Fleischextrakten, Bratensaucen etc.; Bestimmung von Patulin in Apfelsaft. Ferner wurde die Trennung von *cis*- und *trans*-ungesättigten Fettsäuremethylestern an einer mit Silbernitrat belegten Partisil-20-Säule besprochen.

Autoreferat

B. Zimmerli (Eidgenössisches Gesundheitsamt, Abteilung Lebensmittelkontrolle, Haslerstrasse 16, 3008 Bern)

Beitrag zur Bestimmung von Aflatoxinen mittels Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Aflatoxine M₁, B₁, G₁, B₂ und G₂ können im Trennsystem (A) μ -Porasil® (Waters)-Chloroform (H₂O ges.)/Cyclohexan/Acetonitril (25 + 7,5 + 1 v/v) mit Zusatz von 1 Vol.% Äthanol zu dieser Mischung sowie im System (B) μ -Bondapak-C₁₈® (Waters)-Wasser/Acetonitril/Methanol (1 + 1 + 3 v/v) einwandfrei getrennt werden.

Die Nachweisgrenzen der erwähnten Aflatoxine in diesen Trennsystemen liegen bei Verwendung eines UV-Detektors (360 nm) bei 1–5 ng. Mit kommerziellen filterfluorometrischen HPLC-Detektoren (z.B. Labotron FFM 32) ergibt sich im Trennsystem (A) für die Aflatoxine B₁, G₁, B₂, G₂ ein Signalverhältnis von rund 1:100:1:100. Wird die Fluoreszenzzelle mit Kieselgel gefüllt, resultiert ein Signalverhältnis von 1:1,7:2,1:4,2, und die Nachweisgrenzen betragen, je nach Aflatoxin, 50–200 pg. Am Beispiel eines Mandel- und eines Milchextraktes wird die Anwendung der HPLC zur Aflatoxinbestimmung in Lebensmitteln gezeigt.

Autoreferat

H. Brüscheiler (EMPA, 9001 St. Gallen)

Trennung von nichtionogenen grenzflächenaktiven Verbindungen (Emulgatoren) mittels Hochdrucksäulenchromatographie

Es wurden nichtionogene grenzflächenaktive Verbindungen (Emulgatoren) auf Polyglykoläther-Basis wie Alkylphenol-, Fettalkohol-, Fettsäure-, Fettamin-, Fettamid- und Polypropylen-Polyglykoläther, ferner Mono-, Di- und Triglyzeride und Ver-

esterungsprodukte von Mono-, Diglyzeriden mit Essig-, Zitronen-, Milch-, Diacetylweinsäure sowie Sorbitan- und Zuckerfett säureester hochdrucksäulenchromatographisch an Kieselgel getrennt. Zur Elution wurden Gradienten, basierend auf Isooctan, Isopropanol, Äthanol, Wasser, angewandt. Der Nachweis erfolgte mit UV-Detektor bei Alkylphenolpolyglykoläthern bei 276 nm, bei Polyglykoläthern ohne UV-Chromophor nach Derivatisierung mit Dinitrobenzoylchlorid bei 254 nm und bei den Fettsäureestern aufgrund der Karboxyl-Absorption bei 220 nm. Die Auftrennung der einzelnen Emulgatoren erfolgt gemäss ihrer Hydrophilität; stärker hydrophile Emulgatoren-Bestandteile wurden später und mit stärker polaren Lösungsmittel-Gemischen eluiert.

Autoreferat

R. Schwarzenbach (Givaudan Forschungsgesellschaft AG, Überlandstrasse 138, 8600 Dübendorf)

Flüssigchromatographische Zuckertrennungen

Die Hochleistungs-Flüssigchromatographie bietet sich als neues analytisches Werkzeug für Zuckertrennungen an. Sie kann als Ionentauschchromatographie zur Trennung von Zucker-Borsäure-Komplexen oder in verschiedenen Arten der Verteilungschromatographie eingesetzt werden.

Anhand von Beispielen aus der Glucose-Industrie und der Nahrungsmittelanalytik werden zwei verteilungschromatographische Trennsysteme vorgestellt. Eine Stärke dieser Methode liegt darin, dass das zu untersuchende Produkt sehr oft direkt oder als Lösung auf die Trennkolonne gebracht werden kann. Klare Fruchtsäfte können direkt analysiert werden. Säfte von Citrusfrüchten mit Anteilen von Zellmaterial werden vor der Analyse lediglich filtriert. Honig wird in Wasser gelöst und direkt eingespritzt; usw.

Die Kürze der Analysenzeit (10 bis 15 min) und die minimalen Anforderungen an die Probe erlauben den routinemässigen Einsatz dieser Methode.

Autoreferat

S. Heyland und H. Moll (Beratungsgesellschaft für Nestlé Produkte AG, Postfach 88, 1814 La Tour-de-Peilz)

Erfassung geschmacksaktiver Nukleotide mit Hilfe der Hochdruckchromatographie an Ionenaustauschern

Nukleotide sind die Bausteine der Ribonukleinsäuren und kommen in vielen Lebensmitteln vor. Als Geschmacksverstärker beeinflussen das Inosin-5'-monophosphat, das Guanosin-5'-monophosphat und, in geringerer Masse, das Adenosin-5'-monophosphat die gustative Qualität vieler Lebensmittel.

Im Hinblick auf ihre quantitative Erfassung werden Versuche zur raschen Abtrennung dieser 5'-Isomeren von anderen Nukleotiden beschrieben. Als stationäre Phase wurde ein mechanisch stabiler "solid-core" Ionenaustauscher eingesetzt; die Elution erfolgte mit einem Phosphatpuffer, dessen pH gezielt auf Werte zwischen 2,5 und 4,0 eingestellt worden war. Für 14 Nukleotide werden die Korrelationskurven zwischen Retentionszeit und pH-Wert der mobilen Phase bei konstanter Ionenstärke aufgezeigt.

Autoreferat

S. Baudner (Behring-Werke, 355 Marburg), *A. Schweiger* (Max-Planck-Institut für Biochemie, D-8033 München-Martinsried) und *H. O. Günther* (Landesuntersuchungsamt für das Gesundheitswesen, Fritz-Hintermayr-Strasse 3, 8900 Augsburg)

Nachweis von Sojaweiess aus auf 120°C erhitzten Fleischkonserven

Nachdem es gelungen war, Sojaweiess in Form von Isolaten mit Hilfe von immunologischen Methoden nachzuweisen [1, 2], war mit dem Auftreten physikalisch oder chemisch veränderter Proteine zu rechnen. Eine Identifizierung von Sojaweiess mit der SDS-Gelelektrophorese alleine ist aufgrund der Überlappung der Banden durch Fragmente von teilweise abgebauten Soja, aber auch durch Conglycinbruchstücke oder Komponenten anderer Pflanzeneiweisse in vielen Fällen nicht möglich [3]. Als zusätz-

liche Schwierigkeit kommt die Nachbarschaft der zumeist gut erhaltenen Actinbande aus der Fleischware mit ca. 41000 bis 43000 Dalton bei der Beurteilung hinzu.

Daher wurde Sojaeiweiss zu einer stabilen Untereinheit reduziert (38500 D.), auf der trägerfreien Elektrophorese nach Hannig [4] von störenden Eiweissstoffen abgetrennt, schonend konzentriert und nach Kopplung mit einem Träger (Humanalbumin) ein Antiserum im Kaninchen gegen das so entstandene Konjugat-Protein hergestellt. Damit konnte auch Sojaeiweiss aus Fleischkonserven, die 50 Min. auf 120°C erhitzt worden waren, einwandfrei mit Hilfe der doppelten Geldiffusion nach Ouchterlony und der Immunelektrophorese nach Grabar-Williams entdeckt und identifiziert werden.

An diese Nachweismöglichkeit sollte auch bei anderen Pflanzeiweissen, wie Sonnenblume, Raps, Senf, Erbsen, Kokosnuss, tote Hefe, Mais, Weizen, Gerste, Reis und weisse Bohnen gedacht werden. Antisera gegen diese Proteine sind in der Produktion.

Autoreferat

Literatur

- 1 Günther H. O.: Archiv Lebensmittelhygiene 20 (1969) 97 und 128.
- 2 Günther H. O.: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 65 (1974) 242.
- 3 Wolf W.: Bakers Digest 43 (1969) 30 und 34.
- 4 Hannig K.: Die Ablenkungselektrophorese, Jahrbuch der Max-Planck-Gesellschaft, S.116, München (1968).

R. Knutti (Institut für Toxikologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule und der Universität Zürich, Schorenstrasse 15, 8603 Schwerzenbach)

Probleme der Metall-Spurenanalyse im ppb-Bereich in biologischem Material am Beispiel der Bestimmung von Blei in Blut mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie

Die Bestimmung kleiner Änderungen der Konzentrationen von Schwermetallen in biologischem Material im ppb-Bereich ist vielfältigen Fehlermöglichkeiten ausgesetzt. Ringversuche zwischen spezialisierten Laboratorien liefern oft Resultate für die gleiche Probe, die Konzentrationsbereiche von weit unter den Normalwerten bis zu hochtoxischen Konzentrationen umfassen. Die wichtigsten Fehlerquellen sind Kontamination und Verluste des zu bestimmenden Elementes, Inhomogenität der Probe sowie durch Matrixeffekte verursachte Eichfehler.

Am Beispiel der Bestimmung von Blei in Vollblut mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie wird gezeigt, wie durch eine äusserst einfache und kurze Probenvorbereitung Kontamination mit Blei vermieden werden kann, auch ohne aufwendige Vorsichtsmassnahmen wie suprareine Reagenzien und Reinraumboxen. Die ganze Probenvorbereitung besteht im Verdünnen von je 25 bis 50 µl Vollblut in wässrigen Reagenzienlösungen, die u. a. für die Standardadditionseichung Blei in aufsteigenden Konzentrationen enthalten. Die Atomabsorptionsspektrometrie ist eine sehr elementspezifische Bestimmungsmethode. Unangenehmerweise treten nun aber bei Messungen von biologischem Material im Graphitrohr grosse Störsignale auf, herrührend von molekularen Absorptionsbanden. Diese unspezifischen Absorptionssignale setzen sich aus zwei Komponenten zusammen. Die Absorption durch organische Verbindungen kann bei einigermaßen frischem Blut durch genügend langes Veraschen im Graphitrohr vollständig unterdrückt werden. Die Absorption durch schwerflüchtige anorganische Salze wird hingegen auch bei Zugabe von Ammoniumnitrat nur teilweise reduziert. Die verbleibende unspezifische Absorption kann aber mit dem Deuteriumkompensator unterdrückt werden. Durch die Verwendung der Standardadditionsmethode für die Eichung werden einerseits Matrixeffekte bezüglich der Empfindlichkeit berücksichtigt, andererseits geben Steigung und Streuung der Regressionsgeraden Auskunft über die Genauigkeit der Bestimmung und allfällige Ausreisser bei einzelnen Messungen.

Die Methode erlaubt die Durchführung von bis zu 10 vollständigen Blutanalysen mit Standardadditionseichung pro Stunde mit einer Genauigkeit von 10 bis 20 ppb im Normalwertbereich von 100 bis 200 ppb. Die Richtigkeit wird durch Vergleich mit einer zweiten Methode auf 20 bis 30 % geschätzt. Autoreferat

Anne Nabholz (Société d'assistance technique pour produits Nestlé S. A., Case Postale 88, 1814 La Tour-de-Peilz)

Chemical Determination of Vitamin D in Dietetic Products

Eine chemische Methode zur Bestimmung von Vitamin D in diätetischen Produkten, besonders in Kindernahrung mit Tier- und Pflanzenfett, wird beschrieben. Nach Verseifung wird das Vitamin D durch Verteilungs-Chromatographie und durch Dünnschicht-Chromatographie isoliert und dann kolorimetrisch bestimmt. Vitamin-D-Gehalte, selbst unter 100 I.E. (2.5 mcg) pro 100 g Produkt, werden mit einem durchschnittlichen Unterschied von 5 % zwischen Doppelwerten bestimmt. Zurückgewinnung: 95 %. Die Resultate wurden durch die biologische Methode bestätigt. Die vorgeschlagene Methode wird als Routinemethode verwendet. Autoreferat

S. Leutwyler, A. Herrmann, L. Wöste und E. Schumacher (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern)

Verbesserter Farbstofflaser für Molekularstrahl-Spektroskopie

Das Prinzip des Jetstream-Farbstofflasers bedingt die Verwendung von Lösungsmitteln mit einer Mindestviskosität von ca. 10 cp (übliches Lösungsmittel ist Äthylenglykol). Es wird gezeigt, dass durch Zusatz von löslichen Polymeren («Verdickern») viele Lösungsmittel auf die optimale Viskosität eingestellt werden können und damit im Freistrahllaser verwendbar werden.

Aufgrund der guten thermooptischen Konstanten eignet sich in vielen Fällen Wasser als Lösungsmittel; im Vergleich zu verdicktem Äthanol und Äthylenglykol erhält man mit verdicktem Wasser geringere Bandbreite und bessere Frequenzstabilität im single-mode-Betrieb (s. S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, Opt. Comm., in press). Die hohe Ausgangsleistung bei gleichzeitig äusserst geringer Bandbreite erweist sich als vorteilhaft für die Absorptionsspektroskopie in Molekularstrahlen, da die Konzentration der absorbierenden Teilchen im Strahl klein ist (Drucke $\leq 10^{-6}$ Torr) und die Absorptionslinien sehr schmal sind (keine Dopplerverbreiterung). Es werden zwei Methoden für die teilchenspezifische Absorptionsspektroskopie diskutiert (Zwei-Schritt-Ionisation mit nachfolgendem massenspektrometrischem Nachweis, Photonenimpulsmethode).

Kolloquium zu Ehren des 80. Geburtstages von Herrn Professor Dr. H. Hopff

22. Oktober 1976
im Chemischen Institut
der ETH Zürich



Aus Anlass seines 80. Geburtstages wurde für Prof. H. Hopff an der ETH Zürich in sehr feierlichem Rahmen ein Kolloquium durchgeführt. Die Referenten waren alle ehemalige Schüler, die

heute in den verschiedensten Positionen in der Industrie tätig sind. Im folgenden Text sind Reden und Kurzreferate zusammengefasst.

Eröffnungsworte von H. R. Schweizer, Ciba-Geigy AG, Basel

Am 19. Oktober feiert Herr Professor Dr. *Heinrich Hopff* in ungebrochener geistiger und körperlicher Frische seinen 80. Geburtstag. Freunde und Schüler in der ganzen Welt gratulieren ihm zu diesem Jubiläum und wünschen ihm noch viele Jahre des Interesses und der aktiven Teilnahme an der technischen Chemie, die er in entscheidenden Jahren mitgestalten half.

Professor Hopff wurde in der Industrie gross, wo er zusammen mit anderen das damalige Neuland vollsynthetischer Polymerer technisch erschloss. Als Forschungsleiter erfolgreich und anerkannt, vermochte ihn eine weitere industrielle Karriere in seinen späteren Jahren nicht mehr auszufüllen. Es drängte ihn, seine Erfahrungen in Forschung und Entwicklung einer neuen Generation weiterzugeben. Nach einer nebenamtlichen Professur an der Universität Mainz folgte er dem Ruf an die ETH Zürich.

Unzähligen Hörern und Schülern vermittelte er hier als Lehrer seine Begeisterung für die Vielgestaltigkeit der technischen Chemie, ihre kreativen Möglichkeiten, ihre zahlreichen Anwendungen und ihre industriellen Prozesse. Diese Vielfalt einzuschränken und zu vereinfachen um der Einfachheit und Ordnung willen, lag ihm nicht; denn er akzeptierte die Vielfalt und sie faszinierte ihn. Auch seine Schüler mussten dies annehmen und sich damit auseinandersetzen; für die Prüfungen jeweils recht unbequem. Aber gerade diese fast spielerische Vielfalt kennzeichnet das Kreative, das schöpferische Neue, das in einer allzu starr vorgezeichneten Ordnung keinen Platz mehr fände.

Gegenstück dazu war sein Sinn für die einfachen Zusammenhänge, das Bestreben und die Gabe, Kompliziertes einfach darzustellen, und sich auf dem Boden praktischer Erfahrung zu bewegen.

Probleme packte er direkt und unkompliziert an, optimistisch aus sich selbst heraus, auf vermeidbaren Aufwand und Ballast verzichtend. Seine Schüler und Mitarbeiter suchte er in dieser Fähigkeit zu schulen, wobei er jedem die grösstmögliche, schöpferische Freiheit liess. Nahezu 130 Doktoranden hat er so als «Doktorvater» betreut. «Doktorvater» ist das richtige Wort dafür, wie er sich um uns gekümmert hat, uns den Start ins Berufsleben vermittelte und auch später immer wieder persönlichen Anteil an unserer weiteren Entwicklung nahm.

Heute sind wir, seine ehemaligen Schüler und Mitarbeiter in den verschiedensten Bereichen tätig: in Forschung, Entwicklung und Fabrikation, in der Applikation und im Verkauf, in der Unternehmensberatung und im Management, und nicht zuletzt im Unterricht. Und wir versuchen, in dieser für die Chemie schwieriger gewordenen Zeit, unsere Probleme mit jener einfachen Selbstverständlichkeit und jenem Optimismus anzupacken, die er uns mit seiner Persönlichkeit vorgelebt hat.

Leider mischen sich in die Jubiläumsfreude auch Tropfen der Trauer. Frau Professor Hopff war es nicht mehr vergönnt, diesen Tag mitzuerleben. Sie starb vor wenigen Monaten an einer schweren Krankheit. Auch unsere ehemaligen Kollegen, Frau *Maria Lippay-Faller* und Herr *Walter Rüttimann*, und der frühere Verwalter der technischen Laboratorien, Herr *Rudolf Fleischmann*, weilen nicht mehr unter uns.

In unsere Gratulation schliessen wir unseren Dank an Herrn Professor Hopff ein. Das heutige festliche Kolloquium soll Ausdruck dieses Dankes sein und einen kleinen Ausschnitt aus der Vielfalt der Tätigkeit seiner ehemaligen Schüler und Mitarbeiter vermitteln.

Begrüssungsworte von H. Zollinger, Rektor der ETH Zürich

Die Einladung, am Symposium, das heute anlässlich Ihres 80. Geburtstages von Ihren Schülern und Freunden durchgeführt wird, die Begrüssungsansprache zu übernehmen, habe ich sehr gerne angenommen.

Der Rektor der ETH hat zwar viele Gelegenheiten, repräsentative Aufgaben an unserer Hochschule zu übernehmen – im Falle dieses Symposiums ist dies jedoch mehr als eine reine Amtspflicht des Rektors: Heute schätze ich mich glücklich, dass gerade meine Amtszeit als Rektor auf Ihren 80. Geburtstag fällt, weil ich während 7 Jahren in dem von Ihnen von 1952 bis 1967 geleiteten Technisch-Chemischen Laboratorium tätig war und nach Ihrer Emeritierung zusammen mit Herrn Kollege *Pino* Ihre Nachfolge übernehmen durfte. Wir sind uns während jenen Jahren menschlich und fachlich sehr nahe gekommen; ich denke sehr gerne an jene Zeit zurück. Dass dies keine leeren Worte sind, geht daraus hervor, dass wir – zumindest im Rahmen der Abteilung für Chemie der ETH – die ersten waren, die unsere Vorlesungen gemeinsam gaben und auch die dazu gehörenden Prüfungen zusammen abnahmen. Das ist heute an der ETH keine Besonderheit mehr; anfangs der sechziger Jahre war es jedoch noch ungewöhnlich. Ihr frohmütiges und wohlwollendes Wesen zeigte sich gerade bei jenen Vordiplom-, Diplom- und Doktorprüfungen, bei denen Sie nie die Ruhe verloren und dadurch manchem aufgeregten Kandidaten zu einem guten Abschluss verhalfen. Ihre Schüler erinnern sich aber ebenso wie ich auch an viele fröhliche Feste, Exkursionen und Skitouren, die ebenso wie Ihre Vorlesungen zeigten, dass Sie alles andere als ein trockener, weltfremder Hochschullehrer und -forscher sind.

Im Namen der Schulleitung der ETH, Ihrer Kollegen, Freunde und Schüler wünsche ich Ihnen deshalb viel Freude am wissenschaftlichen und am geselligen Teil des heutigen Symposiums. Ich hoffe, dass Ihnen noch manche Jahre in Gesundheit und Wohlergehen – nicht zuletzt bei manch einem guten Glase Wein – beschieden sein mögen.

Zusammenfassung der einzelnen Referate

H. von Werra, Polymetron AG, Hombrechtikon

Messtechnische Probleme bei der kontinuierlichen Küpenfärbung

Bei der Küpenfärbung ist es von Bedeutung, die Konzentration der Chemikalien im Oxidations- und Reduktionsbad konstant zu halten. Da diese Produkte relativ teuer sind, ist es angebracht, dafür zu sorgen, dass die Konzentrationsschwankungen gering sind. Die Regelung eines solchen Bades ist nicht ganz einfach und gelingt nur durch kontinuierliche Titration der Reagenzien.

Das Prinzip einer solchen kontinuierlichen Messwerterfassung mit dem dazugehörigen Regelkreis wurde erklärt und die technischen und wirtschaftlichen Vorteile wurden herausgestrichen.

G. Hegar, Ciba-Geigy AG, Basel

Sulfogruppenhaltige Heterocyclen aus Chloracetessigester

Die Verwendung von Acetessigester als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Farbstoffzwischenprodukten ist seit langem bekannt. Die aus Acetessigester herstellbaren Pyrazolone, Acetessigarylide und Pyridone sind aus der Farbenchemie nicht mehr wegzudenken.

Ausgehend vom Chloracetessigester, der durch Entwicklungsarbeiten der Lonza zu einem technisch leicht zugänglichen Zwischenprodukt geworden ist, wurden neue, im heterocyclischen Ring eine Sulfonsäuregruppe enthaltende Pyrazolon- und Pyridinderivate hergestellt und diese zur Herstellung wasserlöslicher Farbstoffe eingesetzt.

A. Wick, Ciba-Geigy AG, Basel

Über einige Pigmente der Anthrapyrimidinreihe

Pigmentfarbstoffe müssen zwei Haupteigenschaften aufweisen. Erstens müssen sie wetterfest, d.h. schwer wasserlöslich und meistens lichtecht sein. Im Referat wurde über die Synthese einiger Bis-2,2'-anthrapyrimidyl- bzw. Bis-(2,2'-anthrapyrimidyl)-arylen-Pigmente und deren Eigenschaften berichtet.

B. Manukian, Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG, Dottikon

Umsetzungen in der Acridon-Reihe

Es wurde über die Synthese und coloristischen Eigenschaften einer Anzahl in Stellung-1 substituierter 4-Nitro-acridone und linearer Dinitrodiacridone berichtet.

M. Capaul, Emser-Werke AG, Domat/Ems

Schwefelsäure-Reinigung

Zum Zwecke der Säure-Reinigung oder der Isolierung teurer Substanzen wird techn. Schwefelsäure nach Zusatz kleinster Mengen an Oxidationsmittel und Halogenid von Eisen und anderen Ingredienzien mittels eines Anionenaustauschers befreit. Dieser lässt sich durch vorübergehende Absenkung der Säure-Konzentration regenerieren.

R. Schmid, Ciba-Geigy AG, Basel

Einfluss von chemischer Struktur und Ordnung auf das physikalische Verhalten von vernetzten Polymeren

Es wurde eine Übersicht über die verschiedenen Arten von Überstrukturen bei vernetzten Polymeren (Heterogenität oder Globularstruktur, Nebenrelaxation, Mehrphasensysteme, Ordnungsphänomene) gegeben. Hierbei wurde auf den Aufbau und die Eigenschaften von teilkristallinen Epoxidharzen etwas näher eingegangen.

H. H. Kuhn, Deering Milliken Corp., Spartanburg, S. C./USA

Wasserlösliche polymere Farbstoffe

Die Synthese polymerer Farbstoffe basierend auf hochäthoxylierten, aromatischen Aminen wurde beschrieben. Diese Spezialfarbstoffe besitzen infolge ihres hohen Molekulargewichtes keinerlei Affinität für natürliche und synthetische Textilfasern. Sie werden heute in der ganzen Welt als Markierungsfarbstoffe in der Textilindustrie verwendet.

W. Meyer, Dow Chemical Europe S. A., Horgen

Dicyclopentadien in Polyestern

Bei der Röhrenspaltung von Naphta fällt neben Äthylen, Propylen usw. ein C₅-Schnitt an, der neben C₅-Mono- und Diolefinen auch das sehr reaktionsfreudige Cyclopentadien enthält. Dieses dimerisiert bei leicht erhöhter Temperatur schnell zu Dicyclopentadien, welches infolge seines wesentlich höheren Siedepunktes durch Destillation von den tiefsiedenden C₅-Verbindungen getrennt werden kann.

Es wurde über den Einsatz dieses potentiell in grossen Mengen zur Verfügung stehenden, preisgünstigen Rohstoffs zur Modifizierung von ungesättigten Polyesterharzen berichtet.

A. Said, Lonza AG, Visp

Herstellung von Aminoacetamid-Hydrochlorid

Die direkte Herstellung des Aminoacetamids aus Chloracetamid und Ammoniak ist sehr schwierig. Das Hauptproblem liegt bei der Isolierung des Produktes aus dem Reaktionsgemisch. Wird die Reaktion dagegen in Gegenwart von Ammoniumcarbonat durchgeführt, so erhält man ein reines Produkt mit hoher Ausbeute (A. Said, CH-Patent 570366 [1975]).

A. Krieger, Viscosuisse AG, Emmenbrücke

Faserbildende Polyamide

Vieles ist heute realisiert, was vor 15 Jahren in Ansätzen erkennbar war: Farbstoffaufnahmevermögen, Feuchtigkeitsaufnahme, Brennbarkeit sind modifizierbar. Textile Fäden werden mit 3000 m/min gesponnen und mit 500 m/min strecktexturiert. Aromatische Polyamide bleiben noch auf längere Zeit Spezialfasern.

J. P. Bonjour, F. Hoffmann-La Roche + Co. AG, Basel

Insulin, biochemische und chemische Aspekte der Synthese und Wirkung

Insulin besteht aus zwei Ketten von Aminosäuren, die erste mit 20 Aminosäuren, die zweite mit 30 Aminosäuren, beide verknüpft durch Schwefel-Brücken. In der Natur bildet Insulin mit Zn-Ionen ein hexameres Gebilde. Es wurde gezeigt, wie Insulin analysiert werden kann. Ebenso wurde berichtet, wie Insulin in jüngster Zeit in vitro hergestellt wurde und welche Probleme und Hindernisse auftauchten. Insulin ist für die Regelung des Blutzuckerspiegels verantwortlich.

M. Osman, Brown Boveri + Cie AG, Baden

Flüssigkristalle und ihre Anwendungen

Flüssigkristalle sind Verbindungen, deren Moleküle Ordnungszustände zwischen dem der isotropen Flüssigkeit und demjenigen der Kristalle aufweisen. Bei den thermotropen Flüssigkristallen unterscheidet man zwischen nematischen, cholesterinischen und smektischen Strukturen. Die Flüssigkristalle haben auf zahlreichen Gebieten Anwendung gefunden, z. B. Digitalanzeiger, Fernsehschirme, Thermometrie, Kernresonanzspektroskopie, Gaschromatographie, synthetische Chemie.

R. Schuhmacher, Ciba-Geigy AG, Basel

Singlet-Sauerstoff-Quenchversuche

Im Zusammenhang mit der Photodegradation von Polyolefinen wurde gezeigt, dass gewisse Lichtschutzmittel Singlet-Sauerstoff zu quenchern vermögen.

H. R. Hug, Ciba-Geigy (UK) Ltd., Manchester

Erfahrungen in Marketing und Management

Professor Hopffs Vorlesungen und die praktische Anwendung des Gelernten in verschiedenen Zweigen der chemischen Industrie wurden betrachtet, sowie zusätzliche Erfordernisse für eine Führungsposition.

Schlussworte von Professor H. Hopff

Professor Hopff zeigte sich sehr erfreut über das Zustandekommen dieses Kolloquiums zu Ehren seines 80. Geburtstages. Dabei dankte er sich bei allen seinen Schülern und ehemaligen Mitarbeitern. «Gerne denke er zurück in seinem Leben», und er erzählte dabei in einer unterhaltsamen und mit Anekdoten reich bespickten Rede seinen Werdegang vom Kriegsgefangenen in Flandern (1914) bis zur Berufung zum Professor an die ETH Zürich (1952) mit allen Höhen und Tiefen, die sich immer wieder abwechselten. Leistungswille und Optimismus kennzeichneten Professor Hopff, und diese beiden Eigenschaften versuchte er auch immer wieder in seinen Studenten und Mitarbeitern zu fördern.

Wir verweisen auf das Professor Hopff anlässlich seines 70. Geburtstages gewidmete Chimia-Heft vom Februar 1967.

Praxis, Technik

Reaktionstechnik heterogener Reaktionen an Feststoffen

Die Chemische Reaktionstechnik ist ein immer wichtiger werdendes Teilgebiet der Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik: Weil heterogene Reaktionen oft selektiver geführt werden können, d.h. weniger Nebenprodukte und Abfall liefern, sind sie meist umweltfreundlicher und auch energiesparender. Heutzutage zwei wichtige Eigenschaften!

Die Reaktionstechnik heterogener Umsetzungen ist aber noch weniger gut bekannt als diejenige der homogenen Reaktionen. Auch sind die Anlagen und Reaktoren meist teurer. Dennoch oder gerade deshalb finden Untersuchungen über heterogene Vorgänge

immer mehr Interesse in der Industrie und an den Hochschulen.

Am 30. September und 1. Oktober 1976 fand deshalb in Zürich ein Symposium über die Reaktionstechnik heterogener Reaktionen an Feststoffen statt.

Das Symposium war organisiert von der Gruppe «Chemische Reaktionstechnik» im Technisch-Chemischen Laboratorium der ETHZ und von der analogen Arbeitsgruppe in der Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik im SIA. Vor ca. 80 Gästen und Teilnehmern wurden die folgenden Vorträge gehalten:

H. T. Spath:

«Probleme der kinetischen Modellbildung in der heterogenen Reaktionstechnik»

H. Meier:

«Kinetik der selektiven Reduktion von NO_x mit Ammoniak an einem Pt-Katalysator»

J. Prenosil:

«Über die Desaktivierung der trägergebundenen Enzyme Glucose-Oxidase/Katalase»

A. Baiker:

«Instationäre Betriebsführung in der heterogenen Katalyse»

J. J. Zwicky:

«Anwendung von Regressionsprogrammen zur Ermittlung der Modellparameter bei der katalytischen Hydrierung von o-Kresol in der Flüssigphase»

V. Krasnobajew:

«PAG-Copolymer immobilisierte Lactase: Anwendung zur Hydrolyse von Lactose in Molke»

X. B. Reed:

«Verbesserte Kriterien für eindeutige Felder in einem Katalysator-Teilchen»

K. Buchholz:

«Stofftransportphänomene in einem Enzymreaktor»

W. Halwachs:

«Einfluss der Porendiffusionshemmung an trägerfixierten Biokatalysatoren»

K. Hummel:

«Radikalische Vernetzung von ungesättigten Polymeren als Reaktion im Feststoff»

J. Konecny:

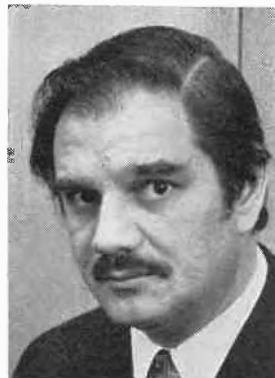
«Immobilisierte Enzyme»

A. Moser:

«Multi-Gas Substrat-Fermentation und Planung von kinetischen Experimenten zur Bestimmung der Modellparameter»

Wir beabsichtigen, ausser dem nachstehenden Vortrag einige weitere dieser Referate in gekürzter Fassung in nächster Zeit in der *Chimia* zu veröffentlichen. *W. Richarz*

Instationäre Betriebsart in der heterogenen Katalyse *



Alfons Baiker, Werner Richarz **

Technisch-Chemisches Laboratorium ETH Zürich

Summary

The behaviour of continuously operated catalytic fixed-bed reactors can be influenced by enforced periodic variation of process parameters e.g. feed concentration, flow rates of reactants, temperature and pressure.

In some cases this mode of operation can lead to an improvement in the performance of a catalytic reactor, e.g. by influencing the stability, the effective reaction rate or the selectivity of the catalyst. A survey is given of the present knowledge in this field.

Einleitung

Die instationäre Betriebsart hat in den letzten zehn Jahren in vielen Gebieten der chemischen Technik vermehrt Fuss gefasst, so zum Beispiel in der Destillation, Extraktion und Kristallisation, wo sie in verschiedenen Fällen wirtschaftliche Vorteile gegenüber der herkömmlichen stationären Betriebsart brachte [1].

Demgegenüber wird in der chemischen Reaktionstechnik noch ausschliesslich an der stationären Betriebsart festgehalten, obwohl die instationäre Prozessführung in manchen Fällen wirtschaftliche Vorteile bringen könnte. Der Grund dafür ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass noch zuwenig theoretische und experimentelle Grundlagen vorhanden sind, welche dieser nichtkonventionellen Betriebsart zu vermehrter Anwendung verhelfen würden.

Im folgenden soll die instationäre Betriebsart von katalytischen Festbettreaktoren näher untersucht werden.

Betriebsarten von Festbettreaktoren

Die übliche Betriebsart kontinuierlicher Festbettreaktoren ist die stationäre. Das Wort «stationär» be-

zieht sich dabei auf den zeitlichen Verlauf der Prozessparameter (Durchsatz, Zulaufkonzentration, Temperatur, Druck usw.) und besagt, dass diese im Betriebszustand möglichst konstant bzw. «stationär» gehalten werden. Demzufolge ist nur der Anfahr- bzw. Abstellvorgang instationär.

Als instationär soll jede Betriebsart gelten, bei welcher eine oder mehrere Prozessparameter periodischen Schwankungen unterworfen werden.

Dynamik und Stabilität von Festbettreaktoren

Durch das Zusammenwirken eines linearen Transportprozesses mit einer Reaktion von nichtlinearer Charakteristik können in heterogenen katalytischen Systemen sprunghafte Instabilitäten relativ leicht entstehen. Im allgemeinen unterscheidet man zwischen thermisch und kinetisch bedingten Instabilitäten, je nach Ursache für das nichtlineare Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Über das Stabilitätsverhalten von einzelnen Katalysatorkörnern wurden schon eine Reihe von Untersuchungen [2] durchgeführt. Hingegen ist nur wenig über das Verhalten von ganzen Schütttschichten bekannt. In erster Näherung kann angenommen werden, dass das Gesamtverhalten des Festbettreaktors durch die Summe der Zustände der Einzelkörner bestimmt wird. So ergeben sich für die Katalysatorschicht qualitativ ähnliche Verhältnisse wie für das Einzelkorn.

Die Abb. 1 zeigt den Fall einer thermischen Instabilität bei einer exothermen Reaktion an einem einzelnen Katalysatorkorn. Die S-förmige Kurve stellt die durch die chemische Reaktion erzeugte Wärmeleistung dar. Die Geraden mit den Fusspunkten T_1 bis T_5 entsprechen der Wärmeabfuhrleistung für verschiedene Temperaturen des das Korn umströmenden Gases in Funktion der Korntemperatur. Der Betriebszustand

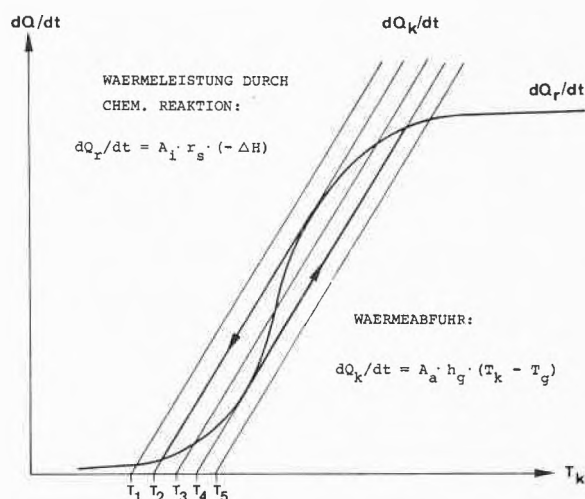


Abb. 1: Schematische Darstellung der thermisch bedingten Instabilität des Einzelkornes.

* Gekürzte Fassung des Vortrages anlässlich des Seminars «Reaktionstechnik heterogener Reaktionen an Feststoffen» vom 30.9.1976

** Dr. A. Baiker und Prof. Dr. W. Richarz, Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

des Korns hängt sowohl von den äusseren Bedingungen als auch von der Vorgeschichte ab. Das System durchläuft somit bei Variation der Gastemperatur eine Hysterese der Betriebszustände. Der analoge Vorgang tritt auch auf, wenn anstatt der Gastemperatur des anströmenden Reaktionsgemisches seine Strömungsgeschwindigkeit oder Zusammensetzung verändert wird. Sowohl der obere wie der untere Betriebszustand eines Systems, in welchem eine Hysterese auftritt, sind meist unwirtschaftlich. Im oberen Betriebszustand (Zünden) wird der Katalysator meist nach kurzer Zeit «sintern» und seine Aktivität verlieren, im unteren (Löschen) ist der Umsatz zu gering. Ideal wäre ein Betriebspunkt im Hystereseintervall. Dieser kann, wie sich aus Versuchen ergeben hat, in gewissen Fällen durch instationäre Betriebsart erreicht werden.

Auf die enge Analogie zwischen thermisch und kinetisch bedingter Instabilität haben zuerst Matsuura und Kato [3] hingewiesen. Kinetische Gründe für das stark nichtlineare Verhalten einer Reaktionsgeschwindigkeit können sein:

- Autokatalyse durch ein Reaktionsprodukt
- Inhibierung durch einen Reaktionspartner (Selbstvergiftung).

Experimentelle Untersuchungen des Verhaltens instationär betriebener Festbettreaktoren

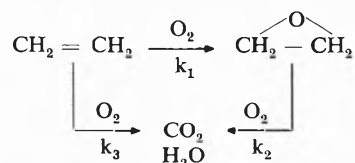
Es existieren bis heute nur relativ wenige Arbeiten, in welchen die instationäre Betriebsart von Festbettreaktoren experimentell untersucht wurde. Die meisten Arbeiten sind theoretischer Natur. Anhand einer Übersicht der durchgeführten Arbeiten soll das Verhalten instationär betriebener Reaktoren näher betrachtet werden.

A. Periodische Schwankungen der Eduktkonzentration im Zulauf

Beispiel Äthylenoxydation [4]

In einem katalytischen Festbettreaktor wurde der Einfluss der sprungförmig pulsierenden Zulaufkonzentration auf den Umsatz und die Selektivität sowie auf das thermische Verhalten des Reaktors untersucht. Als Testreaktion diente die katalytische Oxydation von Äthylen an einem Silberoxidkatalysator.

Wie die kinetischen Messungen im Differentialreaktor zeigten, setzt sich das Reaktionsschema aus zwei Parallel- und einer Folgereaktion zusammen.



Sowohl die stationären wie auch die instationären Versuche wurden in einem Rohrreaktor durchgeführt, welcher für adiabatische Verhältnisse konzipiert

wurde. Für die Versuche wurden je 40 g Katalysator verwendet, was eine Schichthöhe von rund 13 cm ergab. Zur Messung des Temperaturprofils dienten 11 Thermoelemente, welche in die Katalysatorschicht eingebaut wurden. Die Temperatur des einströmenden Gases betrug bei allen nachstehenden Versuchen 215 °C. Bei instationärer Betriebsart wurden für die Gasströme mit und ohne Äthylen eine Pulslänge von je 30 Sekunden eingehalten, so dass sich das in Abb. 2 dargestellte Bild für den zeitlichen Verlauf der Eduktkonzentrationschwankungen im Zulauf ergab.

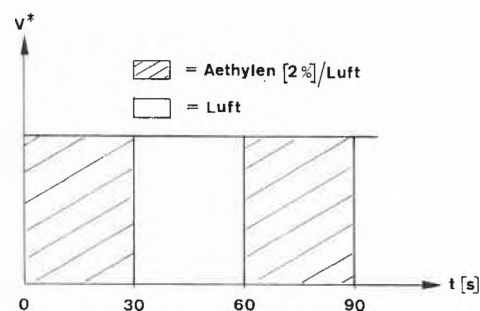


Abb. 2: Zeitlicher Verlauf der Eduktkonzentrationschwankungen.

In den Abb. 3 und 4 sind der gemessene Umsatz bzw. die Selektivität in Funktion der Reaktionsdauer bei stationärer bzw. instationärer Betriebsart angegeben.

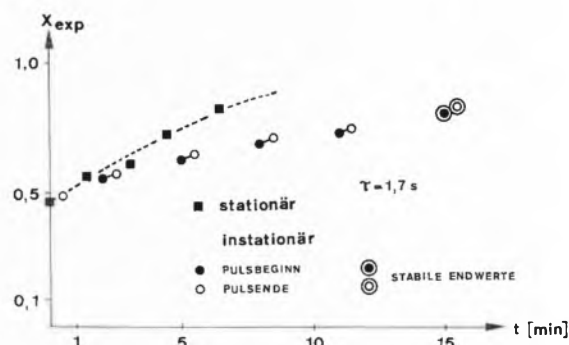


Abb. 3: Umsatz bei stationärer bzw. instationärer Betriebsart in Funktion der Reaktionszeit.

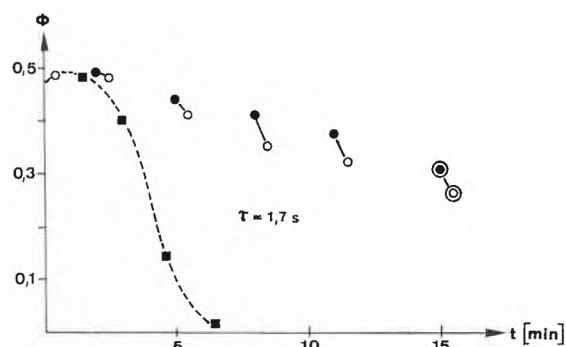


Abb. 4: Selektivität bezüglich Äthylenoxid bei stationärer bzw. instationärer Betriebsart in Funktion der Reaktionszeit (Symbole analog Abb. 3).

Die gemessenen Temperaturprofile (Abb. 5) zeigen deutlich das Auftreten einer Brennzzone im stationär betriebenen Reaktor, während sich bei instationärer Betriebsart das Profil stabilisiert und das Maximum nach rund 15 Minuten Reaktionsdauer nicht mehr weiter anwächst. Der Abfall der Temperaturprofile nach dem Maximum beruht einerseits darauf, dass sich das System im Moment des Reaktionsabbruches noch nicht in einem adiabatisch stabilen Endzustand befand und andererseits infolge nicht idealer adiabatischer Verhältnisse Wärmeverluste auftraten.

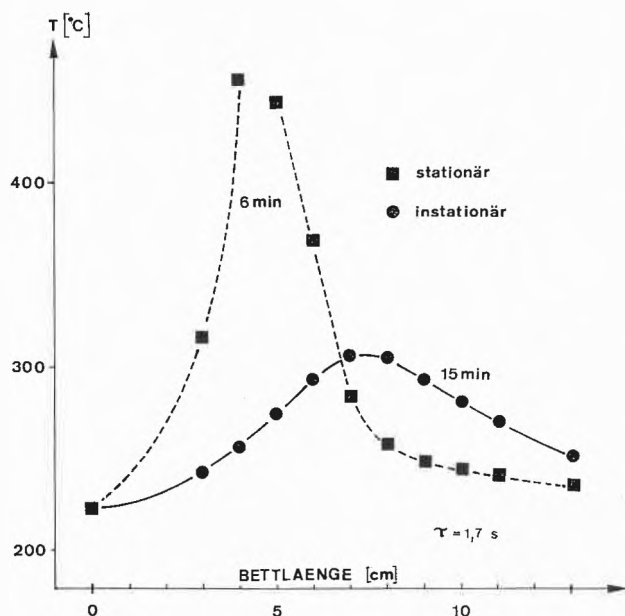


Abb. 5: In der Katalysatorschicht gemessene Temperaturprofile bei stationärer bzw. instationärer Betriebsart.

In Abb. 6 ist die Selektivität in Funktion des Umsatzes für den stationär bzw. instationär betriebenen Reaktor dargestellt. Bemerkenswert ist die Feststellung, dass bei instationärer Betriebsführung für den gleichen Um-

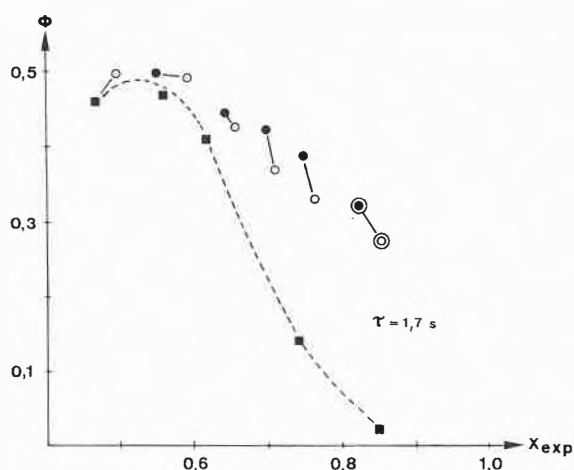


Abb. 6: Selektivität bezüglich Äthylenoxid bei stationärer bzw. instationärer Betriebsart in Funktion des Umsatzes (Symbole analog Abb. 3).

satz wie im stationären Fall eine höhere Selektivität erreicht werden kann. Mit der Annäherung an den totalen Umsatz wird die Selektivität sehr klein, was durch die Folgereaktion bedingt ist.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die instationäre Betriebsführung für die zeitlichen Änderungen von Selektivität, Umsatz und Temperatur eine Verlangsamung zur Folge hatte. Dies ist auf die Entfernung von Wärmeenergie aus der Schicht während des Luftpulses zurückzuführen. Wird die Zulaufkonzentration entsprechend verkleinert, kann bei instationärer Betriebsart ein quasistabiler Zustand erreicht werden, auch wenn das System bei stationärer Betriebsart noch zündet.

Der Effekt, dass bei gleichem Umsatz bei instationärer Betriebsart eine höhere Selektivität erreicht werden kann, ist auf eine Beeinflussung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten des Äthylens zurückzuführen. Untersuchungen von Marcinkowsky [5], Trapnell [6] und Gerei [7] zeigten, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit von Äthylen an frisch oxidierten Silberkatalysatoren grösser ist als an gebrauchten. Die Möglichkeit der Reoxidation des Katalysators und damit der Heraussetzung seiner Aktivität durch den Luftpuls liegt daher nahe. Weiter wird durch den Luftpuls auch die reversible Vergiftung des Katalysators durch die Reaktionsprodukte teilweise wieder aufgehoben.

Im folgenden wird eine kurze Übersicht weiterer experimenteller Untersuchungen, welche sich mit dem Einfluss periodischer Schwankungen der Eduktkonzentration im Zulauf befassten, gegeben.

- Sinai et al. [8] untersuchten das Wandern sinusförmiger Konzentrations-, Temperatur- und Durchflussschwankungen durch einen mit Füllkörpern gefüllten Festbettreaktor. Als Testreaktion wählten sie die homogene, exotherme Flüssigphasenoxidation von wässriger Thiosulfatlösung mit Wasserstoffperoxyd. Sie konnten das dynamische Verhalten des Festbettreaktors mit einem eindimensionalen Modell beschreiben.
- Leder et al. [9] führten in einem isotherm betriebenen Festbettreaktor die katalytische Oxydation von Wasserstoff durch. Die Wasserstoffkonzentration wurde mittels eines Sinusgenerators moduliert. Die Autoren entwickelten eine Methode, um die durch die chemische Reaktion bedingten Effekte von jenen der Hydrodynamik zu unterscheiden. Sie zeigten damit, dass die Péclet-Zahlen im reagierenden und im nichtreagierenden System identisch waren.
- Wandrey et al. [10] untersuchten den Einfluss erzwungener Konzentrationsschwankungen auf das Reaktionsverhalten bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen am Platin-Netzkatalysator. An den gewählten Reaktionsbeispielen konnten sie zeigen, dass durch erzwungene periodische Konzentrationsschwankungen bei konstanten Zulaufbedingungen eine Steigerung des Umsatzes unter Vermeidung der bei stationärer Arbeitsweise auftretenden Temperaturprobleme möglich ist und dass bei geeigneter Anströmtemperatur ein Reaktor permanent im Temperaturbereich der Zünd/Lösch-Hysterese gehalten werden kann.
- Helmrich et al. [11] untersuchten den Einfluss erzwungener, periodischer Konzentrationsschwankungen auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit am Beispiel der Äthylenhydrierung. Sie konnten zeigen, dass durch Anwendung der erwähnten instationären Betriebsart eine erhebliche Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute möglich war. Sie führten die Verbesserung im

Vergleich zum stationären Betrieb auf eine Erhöhung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sowie auf die Kinetik zurück.

- Casanova [12] untersuchte am Beispiel der katalytischen Kohlenmonoxid-Oxidation, ob ein adiabatischer Festbettreaktor durch periodische Führung der Eduktkonzentration in einem unter stationären Bedingungen instabilen Zustand betrieben werden kann. Die Untersuchungen zeigten, dass die instationäre Betriebsart nur dann zu einem stabilen Betriebszustand im Hystereseeintervall führt, wenn die Periode mit hoher Eduktkonzentration doppelt so lang gewählt wurde wie jene mit niedriger. Bei anderen Verhältnissen der Periodenlängen stellten sich Betriebszustände ein, die von denjenigen bei stationärer Betriebsart kaum zu unterscheiden waren.

B. Periodische Schwankungen im Durchsatz bzw. der Strömungsgeschwindigkeit

Beispiel Äthylenhydrierung [13]:

In einem katalytischen Festbettreaktor wurde der Einfluss periodischer Gasdurchsatzschwankungen untersucht. Dabei wurde der instationär und der stationär betriebene Festbettreaktor bezüglich Leistung und Ökonomie miteinander verglichen. Als Testreaktion diente die Äthylenhydrierung an einem porösen Nickelkatalysator. Die Versuchsmethodik wurde so gewählt, dass bei instationärer und stationärer Betriebsart pro Zeiteinheit die gleiche Eduktgasmenge durch den Reaktor strömte. Als Mass für die Reaktorleistung wurde die Raum-Zeit-Ausbeute zugrunde gelegt. Die für die Untersuchung der instationären Betriebsart benötigten periodischen Gasdurchsatzschwankungen wurden durch alternierendes Öffnen und Schliessen eines mit einem Zeitrelais gesteuerten Magnetventils erzeugt. Abb. 7 zeigt die charakteristische Form des gemessenen zeitlichen Verlaufs der periodischen Gasdurchsatzschwankungen. In der Phase S befand sich das Magnetventil jeweils im geöffneten Zustand, während die Phase K dem geschlossenen Zustand entspricht. Durch Variation der Zeiten L und S konnte die Amplitude bzw. die Frequenz der Gasdurchsatzschwankungen variiert werden. Um das Parameterfeld zu finden, in welchem bei instationärer Betriebsart eine Erhöhung

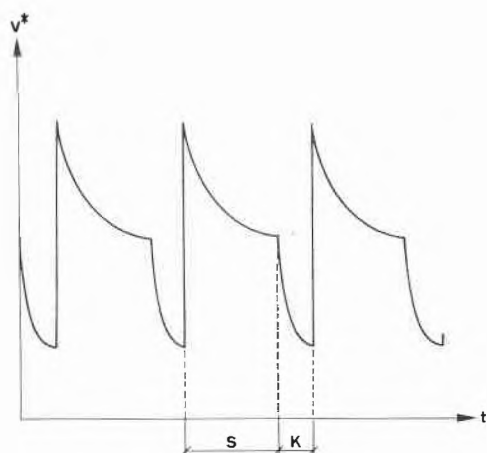


Abb. 7: Charakteristische Form des gemessenen zeitlichen Verlaufs der periodischen Gasdurchsatzschwankungen.

der Reaktorleistung zu erwarten war, wurde ein mathematisches Modell entwickelt, welches die Berechnung der aufgrund der periodischen Gasdurchsatzschwankungen zu erwartenden Reaktorleistung ermöglichte. In Abb. 8 sind die experimentellen Resultate einer instationären Versuchsreihe dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist, wird die Leistung bei instationärer Betriebsart um so geringer, je grösser die K-Werte, d.h. die Amplitude der Gasdurchsatzschwankungen ist. Zum Vergleich ist die Leistung des stationär betriebenen Festbettreaktors als gestrichelte Linie angegeben.

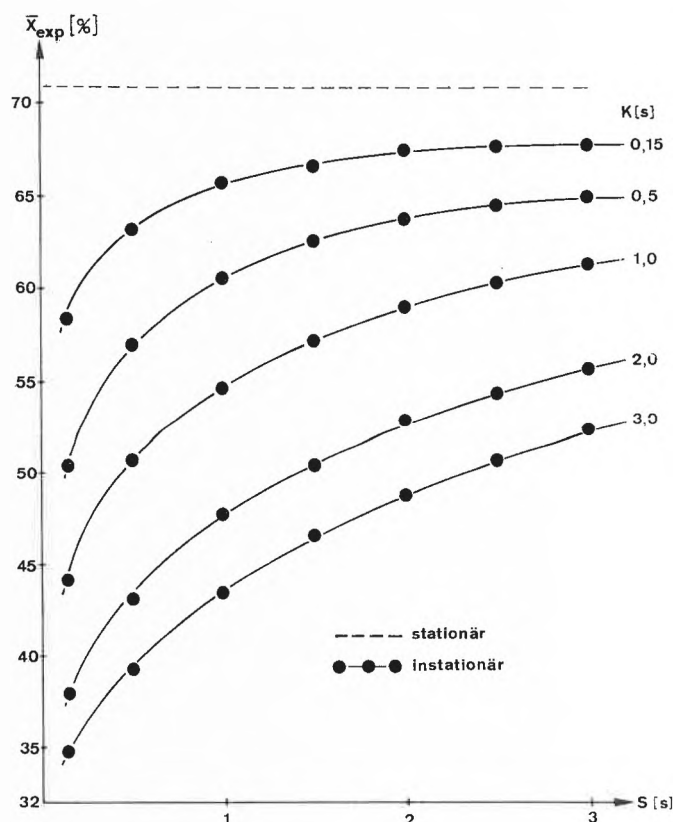


Abb. 8: Experimentell bestimmter mittlerer Umsatz in Funktion der Strömungszeit S bzw. Kompressionszeit K.

In Abb. 9 sind die Resultate einer instationären Versuchsreihe, in welcher bei konstanter Gasgeschwindigkeitsamplitude und konstantem mittleren Totaldruck der mittlere Eduktgasdurchsatz und die Strömungszeit variiert wurde, zusammengestellt.

Die experimentellen Versuche zeigten, dass die Leistung des instationär betriebenen Festbettreaktors stets kleiner war als jene des bei sonst gleichen Bedingungen stationär betriebenen. Dies, obwohl aus dem mit dem mathematischen Modell durchgeführten Berechnungen hervorging, dass aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit des Umsatzes von den periodisch variierten Parametern eine gegenüber dem stationären Betrieb erhöhte Leistung zu erwarten war. Der Grund für dieses

Phänomen liegt in den bei instationärer Strömung in einem Festbettreaktor zusätzlich auftretenden Strömungs- bzw. Stofftransporteffekten.

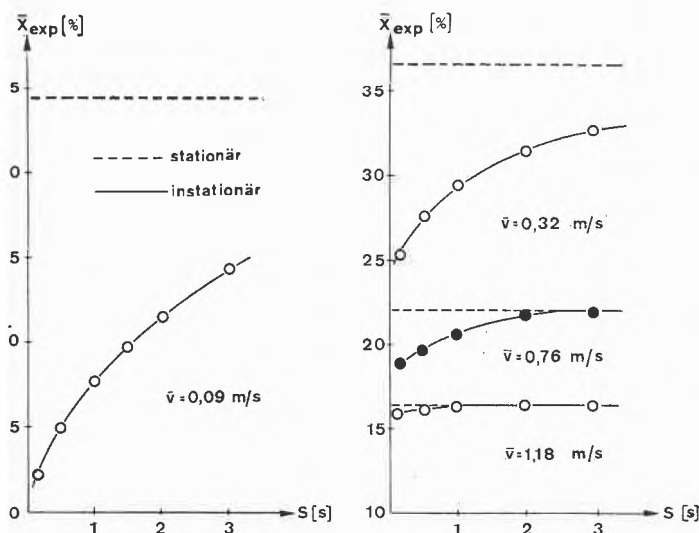


Abb. 9: Experimentell bestimmter Umsatz in Funktion der Strömungszeit S für verschiedene mittlere Gasgeschwindigkeiten bei konstanter Gasgeschwindigkeitsamplitude.

Es zeigte sich, dass das instationäre Verhalten der Phasengrenze Gas/Korn einen wesentlichen Einfluss auf den Stofftransport bzw. die erzielte Reaktorleistung hat. So traten bei instationärer Betriebsart Gasdiffusionseinflüsse auf, welche eine bis zu 50%ige Reduktion der Reaktorleistung verursachten. Bei grossen mittleren Gasgeschwindigkeiten, bzw. hohen Reaktordurchsätzen, verschwanden diese Einflüsse, und die experimentell bestimmte Reaktorleistung entsprach der mit dem Modell berechneten. Als weiterer Sekundäreffekt war der bei den periodischen Durchsatzschwankungen auftretende Rückmischeffekt zu betrachten. Verweilzeitmessungen zeigten, dass die Bodensteinzahl im Bereich 41,5–9,0 variierte. Der globale Einfluss dieser Sekundäreffekte auf die Leistung des instationär betriebenen Festbettreaktors konnte mit Hilfe des Simulationsmodells und anhand der experimentellen Resultate quantitativ abgeschätzt werden.

Übersicht weiterer experimenteller Untersuchungen:

- Lehr et al. [14] studierten experimentell und theoretisch das dynamische Verhalten eines Reaktors bei stufenförmiger Erhöhung des Eduktumsatzes. Als Testreaktion verwendeten sie die katalytische Dehydratisierung von Äthanol in der Gasphase.
- Denis et al. [15] untersuchten den Einfluss periodischer Durchsatzschwankungen. Als Testreaktion verwendeten sie ebenfalls die katalytische Dehydratisierung von Äthanol in der Gasphase. Sie stellten fest, dass bei instationärer Betriebsart eine Verminderung der Reaktorleistung eintrat.
- Biskis et al. [16] untersuchten den Einfluss pulsierender Eduktumsatzschwankungen auf die Reaktorleistung. Als Testreaktion verwendeten sie die katalytische Flüssigphasenhydrierung von Methylstyrol. Im Vergleich zu den stationären Versuchen konnte bei instationärer Betriebsart der limitierende Stofftransport bis zu 80% erhöht werden.

- Renken et al. [17] untersuchten den Einfluss von durch Schallwellen erzeugten Geschwindigkeitsschwankungen auf den Stoffübergang zwischen Rohrwand und Gas bei ausgebildeter laminarer Strömung am Beispiel einer stofftransportbestimmten, heterogenen, katalytischen Reaktion. Als Testreaktion verwendeten sie die katalytische Äthylenhydrierung an einem Palladiumkatalysator, welcher elektrolytisch auf die Innenwand des Reaktionsrohres aufgebracht war. Bei Einwirkung der Schallwellen zeigte sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Erhöhung des Stoffüberganges zunahm.

C. Einfluss periodischer Schwankungen der Reaktionstemperatur

Diese Art der instationären Betriebsart ist bis heute noch am wenigsten untersucht worden, so dass man sich im wesentlichen nur auf eine Arbeit berufen kann. Denis et al. [18] studierten das Verhalten eines heterogenen katalytischen Rohrreaktors auf Temperaturänderungen experimentell sowie auch theoretisch mit Hilfe eines mathematischen Modells. Als Testreaktion verwendeten sie die katalytische Dehydratisierung von Äthanol in der Gasphase. Sie stellten fest, dass die Vorhersagen des Modells sowohl bei einem sprunghaften Temperaturanstieg als auch bei einem sprunghaften Temperaturabfall gut mit den Versuchen übereinstimmten. Den Einfluss periodischer Temperaturschwankungen studierten sie leider nur theoretisch. Sie deuten darauf hin, dass bei obiger instationärer Betriebsart eine höhere Reaktorleistung erhalten werden könnte als im stationären Betrieb bei Durchschnittstemperaturen. Die Voraussetzung ist allerdings, dass die Reaktion dem Arrhenius-Gesetz gehorcht, bzw. nichtlinear von der Temperatur abhängt.

Untersuchung der instationären Betriebsart mit Hilfe von Simulationsmodellen

Die Untersuchungen mit Hilfe von Simulationsmodellen sind äusserst aufwendig, da genaue Kenntnisse der Reaktionskinetik, der Adsorptions-Desorptionsphänomene, des Stabilitätsverhaltens des Reaktors, der Stoff- und Wärmetransportprozesse sowie der Strömungsverhältnisse vorhanden sein müssen, um eine signifikante Aussage mit dem Modell machen zu können. Schwierigkeiten ergeben sich durch die starke Rückkoppelung zwischen chemischer Reaktion, Wärme- und Stofftransport im Festbettreaktor.

Ein weiteres Problem stellt die Beschaffung der im Modell gebrauchten Daten dar. Vielfach ist man auf grobe Schätzwerte angewiesen. Wenn man auch geneigt ist, der experimentellen Untersuchungsmethode den Vorrang zu geben, so darf die Bedeutung der Simulationsstudien nicht übersehen werden, denn die Modelle führen zu einem tieferen Verständnis des dynamischen Verhaltens des Reaktors und sind somit später ein notwendiges Hilfsmittel zur Optimierung und Regelung des instationären Prozesses. Auf die einzelnen bisher durchgeführten theoretischen Arbeiten soll hier nicht näher eingegangen werden. Einige sind im Literaturverzeichnis [19–23] angegeben.

Zusammenfassung des heutigen Wissensstandes

Wie die bis heute durchgeführten experimentellen und theoretischen Arbeiten zeigen, kann die instationäre Betriebsart in einem Festbettreaktor, je nach Art des periodisch variierten Parameters, folgende Einflüsse haben:

- Änderung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit, wenn diese nicht linear abhängig ist von den periodisch variierten Parametern
- Änderung des Stofftransportes durch instationäres Verhalten der Phasengrenzschicht Gas/Korn [13] bzw. Flüssigkeit/Korn [16]
- Änderung der Strömungsart (Rückmischeffekte) [13]
- Betrieb im Hysteresintervall des instabilen Reaktors [4, 10, 12]
- Veränderung der Katalysatoraktivität [4, 11]
- Störung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtes an der Katalysatoroberfläche [4, 10, 11, 12].

Durch diese Effekte kann sowohl die Reaktorleistung, die Reaktorstabilität wie auch die Selektivität einer gegebenen Reaktion bei instationärer Betriebsart verändert werden.

Eine erste, aber nicht hinreichende Voraussetzung dafür, dass die Reaktorleistung bei instationärer Betriebsart vergrößert werden kann, liegt darin, dass eine nicht-lineare Abhängigkeit des Umsatzes von den periodisch variierten Parametern besteht. Ist diese Abhängigkeit bekannt, so kann mit Hilfe eines Simulationsmodelles die optimale Art und Weise der periodischen Parametervariation gefunden werden. Es wird jedoch in den meisten Fällen nicht möglich sein, mit einem vernünftigen Aufwand ein Modell zu entwickeln, welches alle bei instationärer Betriebsart vorliegenden Effekte berücksichtigt und somit eine sichere Voraussage der zu erwartenden Reaktorleistung macht.

Ein heute noch beinahe unbekanntes Feld bezüglich theoretischer Grundlagen stellt das Gebiet der instationären hydrodynamischen Strömung in der Katalysatorschicht dar. Die Effekte, welche bei instationärer Strömung im Festbett entstehen können, sind wohl phänomenologisch [13], aber nicht mechanistisch bekannt.

Es scheint, dass bei Gasphasenreaktionen die periodische Variation der Strömungsgeschwindigkeit für die meisten Reaktionssysteme zu einer Verminderung der Reaktorleistung führt [13, 15].

Bei Flüssigphasenreaktionen können periodische Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Erhöhung der Reaktorleistung führen, da der Stofftransport beschleunigt werden kann [16]. Der Grund für das verschiedene Verhalten von Gasphasen- und Flüssigphasenreaktionen bei erzwungenen periodischen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit ist auf das unterschiedliche hydrodynamische Verhalten der beiden Phasen zurückzuführen. Infolge des dämpfenden Einflusses der Kompressibilität ist es bei Gasphasen-

reaktionen kaum möglich, durch erzwungene periodische Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit die stofftransportlimitierende hydrodynamische Grenzschicht zu verkleinern. Wie die bis heute durchgeführten Untersuchungen zeigen, wird der gegenteilige Effekt erreicht [13, 15]. Eine Ausnahme stellen die Versuche dar, bei welchen im Reaktor die Strömungsgeschwindigkeitsschwankungen durch Schallwellen erzeugt wurden [17]. Hierbei wurden die Geschwindigkeitsschwankungen jedoch nicht in axialer, sondern in radialer Richtung erzeugt (stehende Welle im Rohr), so dass nicht noch eine zusätzliche Beeinflussung der Verweilzeit auftrat, wie dies bei den hydrodynamisch erzeugten Geschwindigkeitsschwankungen der Fall ist.

Am meisten Erfolg verspricht die instationäre Betriebsart, bei welcher im Festbettreaktor erzwungene Konzentrationsschwankungen erzeugt werden. Hier können, wie die Untersuchungen zeigten, sowohl die Selektivität [14] wie auch die Reaktorleistung [11] in bestimmten Fällen gegenüber dem stationären Betrieb stark verbessert werden.

Über das Fahren eines Festbettreaktors mit periodischen Temperaturschwankungen lassen sich noch keine fundierten Schlüsse ziehen. In der ausgeführten theoretischen Arbeit [18] wird allerdings darauf hingewiesen, dass die Reaktorleistung erhöht werden kann. Dennoch sollten hier noch experimentelle Arbeiten durchgeführt werden, welche die theoretische Voraussage bestätigen.

Wie die bis heute durchgeführten Untersuchungen zeigen, kann die gezielte Anwendung der instationären Betriebsart in der Reaktionstechnik in bestimmten Fällen technische wie auch wirtschaftliche Vorteile bringen.

Nomenklatur

A_a	= äussere Katalysatoroberfläche [cm^2]
A_i	= innere Katalysatoroberfläche [cm^2]
h_g	= Wärmeübergangskoeffizient [$\text{J/K} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}$]
ΔH	= Reaktionsenthalpie [J/mol]
K	= Kompressionszeit [s]
Q	= Wärmemenge [J]
Q_k	= vom Katalysatorkorn abgeführte Wärmemenge [J]
Q_r	= durch die chemische Reaktion in einem Katalysatorkorn erzeugte Wärmemenge [J]
r_s	= Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf die Katalysatoroberfläche [mol/s cm^2]
S	= Strömungszeit [s]
t	= Zeit [min], [s]
T_g	= Gastemperatur [K]
T_k	= Korntemperatur [K]
X_{exp}	= Experimentell bestimmter Umsatz [-]
$\bar{X}_{\text{exp}}$	= Experimentell bestimmter mittlerer Umsatz [%]
V^*	= Volumendurchsatz [cm^3/s]
$\bar{v}$	= mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
τ	= mittlere Verweilzeit [s]
Φ	= Selektivität [-]

Literatur

- 1 V. N. Schrod: Ind. Eng. Chem. 59 (1967) 58.
- 2 E. Wicke: Chem. Ing. Tech. 46 (1974) 365.
- 3 T. Matsuura and M. Kato: Chem. Eng. Sci. 22 (1967) 171.

- 4 H. R. Dettwiler: Dissertation ETH Nr. 5568 (1975).
- 5 A. E. Marcinkowski et al.: J. Catal. 29 (1973) 494.
- 6 B. M. Trapnell: Proc. Roy. Soc. 218 (1963) 566.
- 7 S. V. Gerei et al.: Ukr. Khim. 31 (1965) 166.
- 8 J. Sina et al.: AIChE J. 16 (1970) 658.
- 9 F. Leder et al.: AIChE J. 12 (1966) 1057.
- 10 Ch. Wandrey et al.: Chem. Ing. Tech. 45 (1973) 854.
- 11 H. Helmrich et al.: Chem. Ing. Tech. 46 (1974) Heft 15.
- 12 R. Casanova: Dissertation ETH Nr. 5436 (1975).
- 13 A. Baiker: Dissertation ETH Nr. 5418 (1974).
- 14 C. Lehr et al.: AIChE J. 14 (1968) 627.
- 15 G. H. Denis et al.: AIChE J. 16 (1970) 972.
- 16 E. Biskis et al.: AIChE J. 9 (1963) 677.
- 17 A. Renken et al.: Chem. Ing. Techn. 21 (1969) 1147.
- 18 G. H. Denis et al.: Chem. Eng. Sci. 25 (1970) 1057.
- 19 J. M. Douglas and D. W. T. Rippin: Chem. Eng. Sci. 21 (1966) 305.
- 20 J. M. Douglas: Ind. Eng. Chem. 6 (1967) 43.
- 21 J. E. Bailey and F. J. M. Horn: Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 109.
- 22 J. E. Bailey and F. J. M. Horn: AIChE J. 17 (1971) 550.
- 23 J. E. Bailey and F. J. M. Horn: Journal of Optimization Theory and Applications 7 (1971) 378.

Elektrochemische Verfahrenstechnik

Bericht der 27. ISE-Tagung, welche vom 6.–11. September in Zürich stattfand

Die technischen Anwendungen der Elektrochemie haben einen grossen Umfang angenommen. Zur Zeit werden beispielsweise in der Welt pro Jahr ca. 22 Mio. t Chlor und 14 Mio. t Aluminium elektrolytisch erzeugt sowie 6 Mio. t Kupfer durch Elektrolyse raffiniert. Die Bedeutung der elektrochemischen Oberflächenbehandlung, die sich weniger gut quantifizieren lässt, kann etwa dadurch illustriert werden, dass die Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft 270 Firmenmitglieder aufweist. Der elektrochemischen Energieumwandlung (Batterien und Elemente), die schon seit vielen Jahren zahlreiche Anwendungen hat, wird heute als Folge der Energiekrise vermehrte Aufmerksamkeit gewidmet. Schliesslich sei noch auf die gegenwärtige beträchtliche Forschungstätigkeit hingewiesen, welche die industrielle Realisierung von organischen Elektrosynthesen zum Ziele hat. Die zunehmende Bedeutung der technischen Elektrochemie hat im letzten Jahrzehnt zur Entstehung eines neuen Zweiges des Chemie-Ingenieur-Wesens, der elektrochemischen Verfahrenstechnik, geführt. Ihr Ziel ist die Erarbeitung der allgemeinen Grundlagen und Methoden für die quantitative Analyse technisch-elektrochemischer Prozesse, um diese rationeller zu gestalten oder um neue Verfahren gezielt zu entwickeln.

Die elektrochemische Verfahrenstechnik war eines der Hauptthemen der 27. Tagung der Internationalen Gesellschaft für Elektrochemie (ISE), die vom 6.–11. September in Zürich stattfand und über die noch an anderer Stelle in dieser Zeitschrift berichtet wird. Das Programm umfasste die folgenden Subthemen der elektrochemischen Verfahrenstechnik, die in 80 Vorträgen behandelt wurden: Elektrolytischer Stofftransport, «Cell design», elektrolytische Gasentwicklung, Umweltprobleme. In seinem Plenarvortrag brachte Newman (Berkeley, Kalifornien) eine Übersicht der Fortschritte in unseren Kenntnissen des Stofftransports bei der Elektrolyse, die eine wichtige Grundlage u. a. für die Optimierung und die Berechnung der maximalen Ausnützung elektrochemischer Reaktoren darstellen. Eine Anzahl weiterer Beiträge befasste sich mit Stoff-

transportmessungen bei verschiedenen Elektrodenanordnungen und Zellentypen. Elektrochemische Systeme können auch als messtechnisch vorteilhafte Modelle für die Untersuchung des Stoffübergangs im allgemeinen und des Wärmeübergangs verwendet werden. Diese schon vor längerer Zeit von Grassmann und Ibl an der ETHZ eingeführte Methode eignet sich besonders zur Messung von örtlichen Stoffübergangszahlen im laminaren und turbulenten Bereich. In einem Übersichtsreferat berichteten ferner Epelboin und Deslouis (Paris) über die Verwendung von rotierenden Scheiben- und Ringelektroden zur Untersuchung verschiedener für das Chemie-Ingenieurwesen wichtigen Vorgänge. Interessant ist u. a. die Möglichkeit einer Erfassung der Turbulenzerscheinungen in unmittelbarer Wandnähe ohne Eingriff in das Strömungsfeld. Erwähnt seien schliesslich auch die Referate über Stofftransportmessungen mit nicht-Newtonschen Flüssigkeiten sowie über eine Untersuchung der Turbulenz in Zellen mit planparallelen Elektroden mit dem Laser-Doppler-Anemometer.

Der Plenarvortrag von Gallone (Mailand) vermittelte einen Überblick über die neueren Entwicklungen bei den Elektrolyseprozessen und beim «cell design». Beispiele sind die in der Entwicklung befindlichen Verfahren zur Aluminiumgewinnung oder die Fortschritte bei der Chlorelektrolyse durch den Einsatz von dimensionsstabilen, beschichteten Metallanoden. Interessante Perspektiven eröffnet bei der Chlorelektrolyse die Ersetzung der herkömmlichen Diaphragmen durch Membranen, welche die Herstellung von chloridfreier Natronlauge ohne Quecksilberkathoden erlauben würde.

Ein allgemeiner Vorteil der elektrochemischen Herstellungsverfahren ist die Selektivität der Prozesse, die sich aus der durch die einstellbare Zellenspannung dosierten Zufuhr von Energie ergibt. Die Elektrizität ist auch eine relativ saubere Form von Energie. Diesen Vorteilen steht der Nachteil gegenüber, dass die Langsamkeit des Stofftransports zu oder von den Elektroden grosse Elektrodenflächen und damit verhältnismässig

hohe Investitionskosten erforderlich macht. Diesen Schwierigkeiten sucht man neuerdings durch die Verwendung von dreidimensionalen Elektroden (poröse Systeme, Festbett- und Schwebebettelektroden, Swiss Roll Zelle) abzuwenden. Diese Systeme weisen infolge ihrer beträchtlichen inneren Oberfläche ein grosses Verhältnis von aktiver Fläche zu Zellenvolumen auf und erlauben einen kompakten Zellenbau. Über den gegenwärtigen Stand der Entwicklung berichtete zusammenfassend *Goodridge* (Newcastle, England). Die lebhafteste Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet spiegelt sich ferner in den zahlreichen Einzelreferaten über die verfahrenstechnische Analyse und die Wirkungsweise der dreidimensionalen Elektroden und verwandten Zellentypen.

Drei Sitzungen waren der Metallabscheidung und Auflösung sowie der elektrolytischen Gasentwicklung gewidmet. *Tobias* (Berkeley, California), zeigte in seinem Einführungsreferat einen computererzeugten Film über die bei der elektrolytischen Abscheidung bzw. Auflösung eintretende Veränderung eines Elektroden-Oberflächenprofils unter dem Einfluss der kontrollierenden elektrischen und Stofftransportfaktoren. Der gegenwärtige Stand der Technik bei der Wasserelektrolyse (der neuerdings in Zusammenhang mit energie-wirtschaftlichen Überlegungen wieder grössere Beachtung geschenkt wird) war Gegenstand von zwei zusammenfassenden Referaten, in denen auch auf die derzeitige Forschung zur Entwicklung verbesserter Elektrodensysteme und Zellen eingegangen wurde. Zukunftsweisend waren drei Vorträge über die Verwendung von Festelektrolyten für die Erzeugung von Wasserstoff und die Reduktion von Sauerstoff. Vier weitere Referate mit 2 Filmen behandelten den Stofftransport an gasentwickelnden Elektroden, sowie die komplexen Vorgänge bei dem Wachstum und der Koeleszenz der Gasblasen.

Das Teilprogramm «Umweltprobleme» wurde durch ein Referat von *Nürnberg* (Jülich, Deutschland) über den Einsatz von elektroanalytischen Methoden in der Umweltforschung und der Überwachung von toxischen Metallen eingeführt. In Einzelvorträgen kamen die Spurenanalyse von Metallen durch differentielle Puls-polarographie und inverse Polarographie sowie die coulometrische und potentiometrische Bestimmung von anderen Stoffen zur Sprache, die für die Umweltkontrolle von Bedeutung sind. Die Verknüpfung zwischen Elektrochemie und Umweltproblemen ist indessen nicht auf die Anwendungen der Elektroanalytik beschränkt. An verschiedenen Stellen wird heute über die Entwicklung von Methoden zur elektrolytischen Abwasserreinigung gearbeitet. An der ISE-Tagung wurde u. a. die Elektroflotation, die elektrochemische Oxidation von cyanidhaltigen Abwässern, sowie die elektrolytische Rückgewinnung von Metallen aus verdünnten Lösungen diskutiert. Ferner wurden einige Möglichkeiten der Verminderung der Abwasser- und Immissionsprobleme bei gewissen elektrochemischen Verfahren erörtert. Dabei wurde namentlich über die Entwicklung neuer umweltfreundlicheren Elektrolyten für die Galvanotechnik, sowie über die durch geeignete Massnahmen bei der Chlorelektrolyse mit Quecksilberkathoden neuerdings erreichte Verminderung der Hg-Emissionen berichtet.

Die Fülle des gebotenen Stoffes konnte hier naturgemäss nur im Auszug andeutungsweise wiedergegeben werden. Die «Extended Abstracts» der Tagung können solange vorrätig, von Dr. *O. Dossenbach* (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETHZ, Zürich) bezogen werden (Preis Fr. 30.-). Die Plenarvorträge und einführenden Referate werden gesammelt in einem oder zwei Heften der *Electrochimica Acta* erscheinen. (Siehe nachfolgende Berichterstattung). *N.Ibl*

Brite gewinnt westdeutschen Preis für Wissenschaft



John Gurdon

Der britische Wissenschaftler Dr. *John Gurdon* hat den Ersten Preis für Wissenschaft der Bundesrepublik Deutschland gewonnen. Er spezialisiert sich auf die Technik der Kerntransplantation. Das wichtigste Ergebnis dieser Technik war bisher die Demonstration des Umstandes, dass alle Zellen im Körper die gleichen Gene besitzen. Weitere Forschung hat neue Informationen darüber geliefert, wie Gene gesteuert werden können.

Dr. Gurdon, ein Fellow des Churchill College, wird den Paul-Ehrlich-Preis im Werte von £ 11000 mit dem schwedischen Professor Torbjörn Caspersson teilen, der ebenfalls Zellenforschung betreibt.

Dr. Gurdon, der seit fünf Jahren ein Fellow der Britischen Royal Society ist, ist ein Absolvent des Christ College, Oxford. 1968 erhielt er den Albert-Brachet-Preis der Belgischen Königlichen Akademie und die Wissenschaftsmedaille der Britischen Zoological Society. Vergangenes Jahr gewann er den Feldberg Foundation Award. *B. B.*

International Workshop on Modern Synthetic Methods 1976



Dieter Seebach, geb. 31.10.1937, studierte Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) und doktorierte dort 1964 bei Prof. *R. Criegee*. Es folgte ein anderthalbjähriger Aufenthalt an der Harvard Universität in Cambridge, Massachusetts, wo er zuerst als postdoktoraler Mitarbeiter von Prof. *E.J. Corey* und anschliessend als Assistant Professor wirkte (Arbeiten über metallierte 1,3-Dithiane). Zurückgekehrt nach Karlsruhe habilitierte er dort 1969 und begab sich darauf für ein halbes Jahr als Gastprofessor an die University of Wisconsin in Madison, Wisc. (organische Grundvorlesung). 1971 folgte er dem Ruf an die Universität Giessen, wo er seither dem Institut für Organische Chemie als Geschäftsführender Direktor vorsteht. 1974 war er Gastprofessor am California Institute of Technology in Pasadena, California.



Abraham Patchornik, geb. 21. Juni 1926, stammt aus einer schon 1882 aus Russland nach dem heutigen Israel übersiedelten Familie. Er studierte Chemie an der Hebrew University in Jerusalem, wo er 1952 den Master und 1956 den Ph.D. erwarb. Die folgende Assistenzzeit unterbrach er durch 1–2-jährige Aufenthalte im National Institute of Health in Bethesda, Maryland (Arbeiten über selektiven Abbau von Proteinen und Peptiden bei Prof. *B. Witkop*), an der Brandeis University in Waltham, Massachusetts (Prof. *Kaplan*) und an der Harvard University in Cambridge, Mass. (Entwicklung von photosensitiven Schutzgruppen bei Prof. *R.B. Woodward*). Seit 1965 Associate Professor, wurde er 1968 Professor am Department of Biophysics des Weizmann Instituts und 1972 Leiter von dessen Department of Organic Chemistry. Von 1970 bis 1972 war er daneben Chief Scientist im israelischen Ministry of Development.



Mieczyslaw Makosza, geb. 16. 11. 1934, verbrachte die Jugend in seinem Heimatland Polen und begab sich 1951 nach erfolgter Matur zum Chemiestudium an die Universität Rostov und später an die Universität Leningrad, wo er 1956 das Diplom erwarb. Nach Polen zurückgekehrt befasste er sich als Assistent am Polytechnikum in Warschau nach diversen anderen Arbeiten mit der Alkylierung von Phenylacetonitrilen und doktorierte 1963. Er habilitierte 1967 zum Dozenten für organische Chemie. 1971 verbrachte er ein Jahr an der Iowa State University in Ames, Iowa (Arbeiten über Elektronentransfer-Reaktionen zwischen Carbanionen und Nitroverbindungen bei Prof. *G. A. Russell*). Von 1973 bis 1975 war er turnusmässig Direktor des Instituts für Organische Chemie und Technologie des Polytechnikums in Warschau.

Am 23. und 24. September 1976 führte der Schweizerische Chemiker-Verband in Interlaken ein Seminar mit dem Titel «International Workshop on Modern Synthetic Methods 1976» durch. Die Organisation lag in den Händen eines Wissenschaftlichen Komitees, dem neben dem Vorsitzenden Prof. Dr. *R. Scheffold* (Universität Bern) die Herren Dr. *J. Druey* (Schweizerischer Chemiker-Verband), Dr. *J. Gosteli* (Woodward Research Institute Basel), Prof. Dr. *C. A. Grob* (Universität Basel), Prof. Dr. *M. Schlosser* (Universität Lausanne) und Prof. Dr. *E. Schumacher* (Universität Bern) angehörten. Das Seminar war drei Themen gewidmet, die von den Dozenten in je dreiteiligen Referaten vorge tragen wurden:

Prof. Dr. *D. Seebach* vom Institut für organische Chemie der Justus-Liebig-Universität in Giessen sprach über «Neue Schwefel-Organische Chemie». Wohl kein anderes «Heteroelement» kann so vielseitig wie der Schwefel für synthetische Operationen eingesetzt werden, die der Herstellung «normaler», d.h. in der Regel nur Sauerstoff und Stickstoff als Heteroelemente ent-

haltender organischer Verbindungen dienen. Es wird dabei u.a. die Tatsache genutzt, dass sich die S- und (meist nur graduell unterschiedlich) die Se-Verbindungen von den analogen O-Verbindungen teils wesentlich unterscheiden. Dies gilt z.B. für sterische Effekte (Atomgrösse), Basizität, Nukleophilie bzw. Nukleofugie (Polarisierbarkeit), Affinität zu Übergangsmetallen, die Redoxeigenschaften und viele weitere charakteristische Effekte und Reaktionen. Das bei den hier betrachteten Operationen benutzte Prinzip beruht dabei auf der Einführung von S- (oder Se-) Substituenten, deren Ausnützung als schützende, aktivierende oder dirigierende Gruppen und anschliessende Abspaltung. Als wichtigste Methode der Einführung von S- (oder Se-) Substituenten gemäss dem genannten Prinzip sind etwa die nukleophile oder elektrophile Substitution oder Addition, die Carbonyl- oder radikalische Addition, sigmatrope Verschiebungen und cheletrope Reaktionen, als hauptsächlichste Methoden der Abspaltung die Reduktion, die nukleophile Substitution, die oxidative oder alkylierende Solvolyse, die basische oder thermische Elimination und die Ausnützung be-

stimmter Affinitäts- und Redoxeigenschaften zu nennen. Prof. Seebach erläuterte anschliessend die Verwendung von S- und Se-Verbindungen zur Synthese anhand von 9 wesentlichen Reaktionstypen: Schutz funktioneller Gruppen, Abspaltung von Schutzgruppen, Reaktivitätsmodifizierung – Oxidationen/Reduktionen – Olefinsynthesen unter Eliminierung der S- und Se-haltigen Gruppen – «Einfache» C–C-Verknüpfungen – Synthesen von und mit Carbonylderivaten – Umpolung der Carbonylreaktivität – Schwefelsubstituierte Cyclopropane als Synthesebausteine – Ausnützung von sigmatropen Verschiebungen – Asymmetrische Synthese mit Hilfe von S-chiralen Verbindungen. Innerhalb dieses systematisch-klaaren Rahmens illustrierte er zahlreiche Reaktionen anhand einer ausserordentlichen Fülle von instruktiven Beispielen, die er, zusammen mit seinen Mitarbeitern Karl-Heinz Geiss, Michael Kolb und Albert K. Beck, unter umfassender Verwertung der einschlägigen Publikationen vorwiegend der letzten 10–15 Jahre zusammengetragen hat.

Prof. Dr. A. Patchornik von der Abteilung Organische Chemie des Weizmann Instituts für Wissenschaft in Rehovot sprach zum Thema «Application of Polymer Supported Reagents in Organic Synthesis». Synthetische Polymere sind früher nahezu ausschliesslich im Hinblick auf ihre technische Verwendbarkeit geprüft worden, und erst in neuerer Zeit wird ihr Einsatz als chemische Reagenzien und insbesondere als Träger für relativ niedrigmolekulare Verbindungen systematisch untersucht. Letztere nehmen dabei die Löslicheigenschaften des Polymers an (d.h. sie werden z.B. im Falle vernetzter Polymere unlöslich), behalten aber andererseits, falls das Polymer porös ist, ihre Reaktionsfähigkeit praktisch vollständig bei. Dadurch werden einmal günstige Reaktionsbedingungen (z.B. Mengenverhältnisse) und Trennverfahren ermöglicht. Vor allem aber erlaubt die Verwendung von «polymer supported reagents» eine selektive Lenkung der chemischen Reaktion, da polymerspezifische chemische und physikalische, insbesondere auch sterische Einflüsse das Verhalten des Reagens als Reaktionskomponente oder als Katalysator ändern können. Von Bedeutung ist auch die Konzentration der niedrigmolekularen Verbindung auf dem Träger: ist sie gross, werden intermolekulare Reaktionen gefördert, ist sie klein, sind – besonders auf starren Polymeren – intramolekulare Reaktionen (z.B. Cyclisierungen) oder solche mit andern Verbindungen bevorzugt. Des weitern können sich z.B. zwei in freiem Zustand miteinander hochreaktive Verbindungen gegenseitig unbehelligt auf ein und demselben oder auf verschiedenen Trägern befinden und im gleichen Gefäss mit weiteren Verbindungen selektiv umgesetzt werden.

Auch Prof. Patchornik illustrierte diese moderne Synthesemethode an zahlreichen Reaktionstypen, die sowohl für den Organo- und Biochemiker als auch für den Polymerchemiker von Interesse sind. So können

etwa Polymere als Träger von Katalysatoren, z.B. von Enzymen oder Austauscherharzen, dienen. Ferner ist es möglich, sie zur Abtrennung von Komponenten aus Mischungen zu benutzen, wie bei der Affinitätschromatographie oder der Trennung von Metallionen. Umgekehrt können an das Polymer gebundene Komponenten zur Synthese verwendet, d.h. mit andern Komponenten zu gewünschten Verbindungen umgesetzt werden. Bei komplizierteren Verbindungen erfolgen solche Schritte mehrmals, wie z.B. beim stufenweisen Aufbau von Polypeptiden, Polynukleotiden oder Polysacchariden. Gerade bei der Peptidsynthese liesse sich eine ausbeute- und reinheitsmässig interessante technische Realisierung denken. Wo dies z.B. aus Kostengründen empfehlenswert ist, kann das Polymer zurückgewonnen werden.

Prof. Dr. M. Makosza vom Institut für Organische Chemie und Technologie der Technischen Universität in Warschau referierte über «Organic Synthesis with Naked Anions». Reaktionen von anorganischen und organischen Anionen mit organischen Verbindungen sind von grosser praktischer Wichtigkeit und kommen wohl in mehr als der Hälfte der in der organischen Synthese verwendeten Verfahren in irgendeinem Reaktionsschritt vor. Man denke etwa an nukleophile Substitutions-, Additions-, aber auch Reduktions- und Oxidationsreaktionen. Da in solchen Systemen oft das Salz fest oder in wässriger Phase vorliegt, stellt sich das Problem, das Anion in die organische Verbindung bzw. das sie enthaltende organische Medium «hinüberzuziehen» und dort in einer reaktionsfähigen, d.h. möglichst rein ionischen Form zu halten (deshalb der Ausdruck «naked anion»). Um dies zu erreichen, setzt man beim Kation an, das man entweder mit einem dieses gut lösenden, dipolaren aprotischen Lösungsmittel in die organische Phase zieht, oder aber – falls man ein unpolares organisches Medium verwendet – in ein darin gut lösliches lipophiles Kation umwandelt bzw. durch ein solches ersetzt.

Prof. Makosza behandelte hier einzig diese zweite Methode mit ihren beiden Varianten. Die Umwandlung geschieht vorzugsweise mit das Kation umhüllenden Kronenäthern (cyclische Polyäther) oder Kryptanden (bicyclische Aminopolyäther), wobei vor allem Fest-Flüssig-Systeme beschrieben werden. Beim Ersatz dagegen verwendet man der organischen Phase zugegebene Onium-, insbesondere Tetraalkylammonium-Verbindungen, und man arbeitet meist mit einem Flüssig-Flüssig-System: das Salz befindet sich dann gelöst in einer wässrigen Phase, über deren Grenze sein Kation (z.B. Na^+ oder K^+) durch das Onium (z.B. NR_4^+) ersetzt wird, das nun das Anion in das unpolare Medium hinüberzieht. Dort ist es wegen der Grösse des Kations nahezu rein ionisch gebunden und deshalb besonders reaktionsfähig. Gleiches gilt für die Variante der Kationen-Umhüllung, die insbesondere wegen des hohen Preises der crown ethers und cryptants Nachteile hat,

dagegen wasserfreies Arbeiten erlaubt (Fest-Flüssig-System). Der geschilderte Mechanismus ist bei den besonders wichtigen Reaktionen mit Carbanionen und den aus diesen entstehenden Carbenen insofern verschieden, als diese durch konzentriertes Alkali laufend gebildet werden müssen und weder in die wässrige noch in die organische Phase eindringen können: es findet somit kein Phasentransfer, sondern eine Reaktion in der Grenzflächenzone statt, wobei auch hier die zugegebene Oniumverbindung wesentlich ist. In jedem Fall genügen dabei substöchiometrische Mengen (meist 1–10 Molprozent) an Äther bzw. Oniumverbindung, und eine Rückgewinnung ist möglich.

Es darf festgestellt werden, dass das Seminar den angestrebten Zweck erfüllt hat, einem breiteren Kreis von Wissenschaftlern aus erster Hand einen Überblick über den neuesten Stand auf dem Gebiete von drei modernen Syntheseprozessen zu geben, deren Anwendung bisher in der Literatur nirgends so zusammengefasst dargestellt wurde. An die 300 Teilnehmer aus Industrie und Hochschule folgten der Einladung, darunter erfreulicherweise über 80 Studenten, Doktoranden und Assistenten. Der internationale Charakter der Veranstaltung wurde durch die Anwesenheit von Vertretern aus nicht weniger als 14 Ländern bestätigt. Die von Dr. J. Gosteli (Basel) und Prof. Dr. M. Schlosser (Lausanne) geleiteten Diskussionen bewiesen ein reges Interesse für die behandelten, noch jungen und an den Hochschulen nicht systematisch gelehrteten Wissensgebiete, wenn auch angesichts der kurzen Diskussionszeit, der grossen Teilnehmerzahl und der Fülle des von den Referenten ausgezeichnet dargebotenen Materials, dessen geistige Durchdringung im eigentlichen Sinne des Wortes «workshop» nicht möglich war. Hier wird sich jedoch die den Teilnehmern zu Beginn des Symposiums abgegebene, mit ihren 300 Seiten recht stattliche Bro-

schüre* als nützlich erweisen. Sie enthält in einfacher aber praktischer Aufmachung nicht nur die drei Referate mit ihren umfangreichen Literaturhinweisen, sondern auch Produktelisten der Firmen Aldrich-Europe (Belgien), BDH Chemicals Ltd. (England), Borregaard (Norwegen) und Fluka (Schweiz), in denen die für die geschilderten Reaktionen benutzten Reagenzien mit Preisangabe angeführt werden.

Ein Begrüssungs-Apéritif und ein gemeinsames Nachtessen liessen den Anlass über seine wissenschaftliche Zielsetzung hinaus auch zu einer Gelegenheit für wertvolle persönliche Kontakte werden. Dr. M. Rutishauser, Präsident des SChV, betonte den Wert solcher Symposien gerade auch für die älteren Chemiker-Jahrgänge, die bei der raschen Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse den Anschluss nicht verlieren dürfen. Prof. Dr. P. Schindler (Universität Bern) wandte sich als Präsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, der zwar älteren, aber – wie er meinte – etwas weniger im Rampenlicht stehenden Partnerin des SChV, an die Teilnehmer.

Der Gemeindepräsident von Interlaken, K. Bortler, überbrachte den Willkommensgruss seiner Gemeinde und gab seiner Freude darüber Ausdruck, dass der SChV immer wieder Interlaken als Kongressort wählt. Den goldenen Schlüssel übergab er diesmal Prof. Scheffold als Ehrengast. Herrn Dr. M. Rutishauser und seinen Mitarbeitern im SChV sei an dieser Stelle für die umfangreichen administrativen Vorbereitungen, Herrn Prof. Scheffold und seinen Kollegen und Helfern für die mustergültige Gestaltung des wissenschaftlichen Teils der einmal mehr erfolgreichen Herbsttagung der wohlverdiente Dank ausgesprochen.

P. Ochsenbein

* Erhältlich solange Vorrat beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Höchgasse 53, CH-8008 Zürich. Preis Fr. 25.–.

75 Jahre Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft Liebefeld-Bern

Das bekannte Institut stützte sich 1901 auf das acht Jahre zuvor erlassene Bundesgesetz zur Förderung der Landwirtschaft. Die Anfänge der milchwirtschaftlichen Forschung reichen freilich weiter in die Geschichte zurück. «Schon 1817 wurden im Fellenberg'schen Institut Hofwil Milchuntersuchungen vorgenommen. Man versuchte die Ausbeute von Käse, Butter und Ziger zu ermitteln und prüfte die Labfähigkeit der Milch. In den fünfziger Jahren brachte Rudolf Schatzmann die milchwirtschaftlichen Probleme neu ins Gespräch. Dem ehemaligen Pfarrer aus dem Berner Oberland gelang es, 1872 die Unterstützung für ein umfassendes Programm zur Förderung des milchwirtschaftlichen Versuchs- und Forschungswesens zu finden. Im Herbst des gleichen Jahres eröffnete er in Thun die erste Milchversuchsstation der Schweiz.» Der Erfolg war allerdings begrenzt, und bald wurde das Institut von der «Station fédérale d'industrie laitière» in Lausanne abgelöst. Der 1887 gegründete Schweizerische Milchwirtschaftliche Verein gab danach dem Lehr- und Versuchswesen

neue Impulse und förderte die bundesgesetzliche Verankerung eines neuen Forschungszentrums.

Bei der Anstalt Liebefeld-Bern sind heute zahlreiche Beratungs-, Koordinations- und Kontrollaufgaben konzentriert. Zu den Forschungszwecken gehören auch Biochemie, Biophysik, Physiologie und Bakteriologie. Versuchskäsereien sind der Anstalt angeschlossen. Zu den 142 Arbeitnehmern (einschliesslich Praktikanten und Lehrlinge) in Liebefeld gehören 37 Wissenschaftler, 22 Techniker und 31 Laboranten.

An einer aus Anlass des Jubiläums abgehaltenen Vortragstagung stellte der Direktor der Abteilung für Landwirtschaft des EVD, Jean-Claude Piot, die milchwirtschaftliche Forschungsanstalt in den Gesamtrahmen des landwirtschaftlichen Forschungswesens. Der Direktor der Anstalt, Prof. Dr. B. Blanc, illustrierte die Bedeutung der wissenschaftlichen Tätigkeit vor allem im Dienste der Käsefabrikation. Deutsche Erfahrungen trug zum gleichen Thema Dr. F. Kiermeier, Professor an der Universität München, bei. Der Lausanner Ökonom Prof. Dr. F. Schaller hob den Investitionscharakter, das heisst die ertragbringende Wirkung der milchwirtschaftlichen Forschungstätigkeit, hervor, während der

Direktor des Zentralverbandes schweizerischer Milchproduzenten, Nationalrat Dr. *F. Hofmann*, den Weiterausbau der Liebefelder Anstalt als absolute Notwendigkeit bezeichnete. Das Geschäft liegt zur Zeit noch bei den eidgenössischen Räten. Z.Z.

27. Tagung der Internationalen Gesellschaft für Elektrochemie, ISE

Vom 6. bis 11. September 1976 fand in Zürich die 27. Tagung der Internationalen Gesellschaft für Elektrochemie (ISE) statt. Die gegenwärtig lebhafteste Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der theoretischen und angewandten Elektrochemie kam in der grossen Zahl der Vorträge (289) zum Ausdruck. Auch die Zahl der Teilnehmer (520) war höher als an irgendeiner der früheren ISE-Tagungen. Die Hauptthemen der Veranstaltung in Zürich waren die elektrochemische Verfahrenstechnik, die anodischen Filme und passivierenden Deckschichten sowie die experimentellen Methoden der Elektrochemie. Über das erste Thema wurde unter «Elektrochemische Verfahrenstechnik» Seite 508 dieses Heftes berichtet.

Bei dem Hauptthema betreffend anodische Filme (deren Kenntnis u. a. für den Korrosionsschutz von grundlegender Bedeutung ist), lag der Schwerpunkt beim Elektronenübergang und dem elektrischen Durchschlag ("breakdown"). Bei oxidischen Deckschichten kann ein direkter Elektronenaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt mittels «Tunneling» durch die Schicht stattfinden, oder ein Austausch zwischen den Elektronen einer halbleitenden Schicht und denjenigen des Elektrolyten erfolgen. Der Elektronenübergang an der Phasengrenze ist komplizierter als bei metallischen Oberflächen, weil Elektronen der Deckschicht mit verschiedenen energetischen Niveaus daran beteiligt sein können. Der Plenarvortrag von *Dogonadze* (Moskau) brachte eine Übersicht der Mechanismen des Elektronenübergangs an metallischen Elektroden, die mit mehr oder weniger dicken, isolierenden oder halbleitenden Schichten bedeckt sind. Der Plenarvortrag von *Tajima* (Tokyo) behandelte die Elektrolumineszenz von anodischen Oxidschichten auf Aluminium. Insgesamt vermittelten die 72 Vorträge des Themas Anodische Filme eine ausgezeichneten Einblick in die komplexen Eigenschaften der Deckschichten sowie in die verwickelten Vorgänge, die für den Auf- und Abbau dieser Schichten sowie für die Kinetik der an ihnen ablaufenden elektrochemischen Reaktionen massgebend sind.

Das Hauptthema «experimentelle Methoden» wurde mit dem Plenarvortrag von *R. Müller* (Berkeley, California) eingeleitet, durch den zugleich eine Brücke zwischen den beiden anderen Hauptthemen geschlagen wurde. Er gab eine Übersicht, namentlich der heutigen leistungsfähigen optischen Methoden (Interferometrie, Ellipsometrie, Reflexionsspektroskopie, Auger-Elektronen-Spektroskopie), die zur Charakterisierung von Elektrodenoberflächen und deren Deckschichten oder zur Untersuchung der für die elektrochemische Verfahrenstechnik wichtigen Diffusionsschichten vor stromdurchflossenen Elektroden eingesetzt werden können. Die übrigen Vorträge zeigten eindrucksvoll den hohen Stand der Entwicklung, den auch die eigentlichen elektrochemischen Methoden zur Erforschung von Elektrodenreaktionen erreicht haben. Die letzte Erweiterung des vielseitigen experimentellen Arsenal des Elektrochemikers ist die Messung und Auswertung des Elektrodenrauschens, die von einer neuen Seite her einen Einblick in den Mechanismus von Elektrodenvorgängen erlaubt. Als Verbindung zu dem Thema «Umweltprobleme in der elektrochemischen Verfahrenstechnik» kamen auch die mit der Polarographie verwandten Methoden für die Spurenanalyse zur Sprache, die den Gehalt von wässrigen Lösungen an gewissen toxischen Metallen im ppb-Bereich gestatten.

Die Tagung umfasste ebenfalls Sitzungen der nicht an den erwähnten Hauptthemen beteiligten Divisionen der ISE. Dabei wurden die folgenden Gebiete behandelt: elektrochemische Thermodynamik, Elektrochemie der hohen Temperaturen, elek-

trochemische Kinetik (an Elektroden ohne Deckschichten), organische Elektrochemie. Die elektrochemische Energieumwandlung wurde nur am Rande diskutiert, da dieses Gebiet Gegenstand des eine Woche später in Brighton abgehaltenen Symposiums war. Schliesslich fand im Rahmen der ISE-Tagung auch ein von der IUPAC veranstaltetes Symposium über die Elektrochemie nicht-isothermer Systeme statt.

Vorsitzender des Organisationskomitees der ISE-Tagung war Prof. *Ibl*. Das Sekretariat wurde von Dr. Dossenbach betreut. Die «Extended Abstracts» der Tagung (ca. 800 Seiten) können soweit vorrätig von Dr. *Dossenbach* (Techn. Chem. Lab. der ETHZ) zum Preise von Fr. 30.– bezogen werden. Die Plenar- und Einführungsvorträge werden gesammelt in einem oder zwei Heften der «Electrochimica Acta» erscheinen. *N. Ibl*

Der Deutsche Lebensmittelchemiker-Tag 1976 in Münster

Der Präsident der GDCh, Prof. Dr. *Oskar Glemser*, würdigte in der Festsitzung die Arbeit des Preisträgers der Joseph-König-Gedenkmünze, Prof. Dr. *Rudi Frank*, Erster Direktor beim Bundesgesundheitsamt in Berlin, «an der Nahtstelle von Wissenschaft, Politik, Wirtschaft, Gesetzgebung und Verbraucherschutz».

Besonders des letzten Themas nahm sich die zur Eröffnung der Veranstaltung anwesende Bundesgesundheitsministerin *Katharina Focke* an, die dem Schutz der Verbraucher vor Täuschung und dem vorbeugenden Gesundheitsschutz Vorrang vor wirtschaftlichen Interessen gibt, ohne dass Wirtschaft und technischer Fortschritt zu behindert werden brauchen. Der GDCh-Präsident wies auf die wichtige Schlüsselposition hin, die die Chemie bei den Aufgaben der Rohstoffsicherung, der Entwicklung neuer Energiequellen und Werkstoffe, aber auch in der Vorsorgemedizin, Ökologie und Verbesserung der Arbeitswelt einnimmt. Die stürmische Entwicklung der instrumentellen Analytik habe nicht zuletzt der Lebensmittelchemie Auftrieb gegeben. Die Fachgruppe «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker stellt unter den 17000 Mitgliedern mit 1200 die zahlenmässig stärkste Gruppe, die in Forschung, Überwachung und Industrie bzw. als freiberufliche Handelschemiker tätig sind. Vermehrt sieht die Gruppe ihre Aufgabe darin, das Erfahrungspotential bei der Vorbereitung von Massnahmen des Gesetzgebers und der Ministerien zum Schutz des Verbrauchers einzusetzen. Hierbei sei vermerkt, dass die BRD die strengste Lebensmittelgesetzgebung der westlichen Welt vorzuweisen hat.

Das Programm der drei Tage stand unter dem Generalthema «Fortschritte in der Technologie und Analytik der Lebensmittel». Prof. Dr. *W. Seibel*, Direktor der Bundesforschungsanstalt für Getreide- und Kartoffelverarbeitung in Detmold, ging auf den Fortschritt in der Getreidetechnologie ein; Prof. Dr. *Reiner Hamm* von der Bundesanstalt für Fleischforschung in Kulmbach, Direktor des Instituts für Chemie und Physik, legte die Entwicklung auf dem Gebiet der Fleischverarbeitung unter kolloidchemischen und biochemischen Aspekten dar. Die Zusammenhänge zwischen Biotechnologie und Lebensmittelchemie behandelte Prof. Dr. *H.-J. Rehm*, Direktor des Instituts für Mikrobiologie an der Universität Münster, und für die Gefriertrocknung zeigte Dr. *K.-H. Deicke* aus industrieller Sicht Anwendungsbeispiele auf.

In der Analytik der Lebensmittel stehen Automatisierung und Datenverarbeitung im Vordergrund, über die anhand praktischer Erfahrungen Prof. Dr. *W. Groebel*, Direktor des Chemischen Landesuntersuchungsamtes in Münster, referierte. Dr. *Uwe Harms* vom Hamburger Isotopenlabor an der Bundesanstalt für Fischerei lieferte «Beiträge zur Beurteilung von Aufschlussverfahren mit Säuren im Hinblick auf die Gesamt-Quecksilberbestimmung in Fischen»: Das im Muskelgewebe von Fischen

gespeicherte Quecksilber liegt zu einem hohen Prozentsatz als (Mono)Methyl-Derivat vor. Von allen quecksilberorganischen Verbindungen sind die (Mono)Alkyl-Derivate die stabilsten; ihre Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung wird weder von Wasser noch von verdünnten Säuren oder Basen in nennenswerter Weise angegriffen. Die quantitative Bestimmung von Gesamt-Quecksilber in biologischem Material wird vorrangig durch flammenlose Atom-Absorptions-Spektroskopie (Kaldampfmethode) vorgenommen. Der Messung geht ein Aufschluss (mittels Säuren) der Untersuchungsprobe voraus. Aus der Probenlösung wird dann das Quecksilber durch Reduktion mit SnCl_2 in die elementare Form überführt und mit Hilfe eines Inertgasstromes in die Durchflussküvette des Messgerätes geleitet.

Da SnCl_2 in saurer Lösung aus dem Methyl-Hg-Radikal elementares Quecksilber nicht in Freiheit zu setzen vermag, muss das verwendete Aufschlussverfahren einen Abbau von Organo-Quecksilberverbindungen sicherstellen, um systematische Fehler bei der Gesamt-Hg-Bestimmung zu vermeiden. Der Referent ging ausschliesslich auf nass-chemische Aufschlussverfahren mit Säuren unter Rückfluss (offenes System) und mit Säure im Druckgefäss (geschlossenes System) näher ein und behandelte den zeitlichen Verlauf der Freisetzung von Hg^{2+} aus (Mono)Methyl-Quecksilber in Abhängigkeit von verschiedenen Aufschlussbedingungen. Alle Versuche wurden unter Zusatz von $\text{CH}_3\text{-}^{203}\text{Hg-Cl}$ radiochemisch überprüft. An den ermittelten Ergebnissen lässt sich ablesen, dass die Spaltung der Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung des C-Hg-Radikals nach einem Zeitgesetz höherer Ordnung verläuft, d. h. es ergeben sich nicht, wie bei Reaktionen erster Ordnung, konstante Halbwertszeiten, da sich der Umsatz des Organo-Quecksilbers unter konstanten Aufschlussbedingungen mit abnehmender Organo-Hg-Konzentration verlangsamt.

Mit einem Vortrag von Prof. Dr. Hermann Heddergott vom Pflanzenschutzamt Münster über ökologische Probleme beim Einsatz von Herbiziden und Wachstumsreglern in Kulturpflanzenbeständen wurde innerhalb der Vielzahl der Referate übergeleitet zu Fragen des Umweltschutzes und des Einflusses von Umweltfaktoren auf Lebensmittel. Zu erwähnen sind noch die statistischen Poster von Dr. Schulte Institut für Lebensmittelchemie der ortsansässigen Universität, über die Kontamination des Menschen durch chlorierte Kohlenwasserstoffe und die Beziehungen der angeführten Daten zu Lebensalter, Übergewicht, regionaler Herkunft u. ä., womit gleichzeitig ein guter Überblick

über den Gang der Kontamination in den letzten Jahren gegeben wurde.

Die Jahresversammlung 1977 dieser GDCh-Fachgruppe wird ab 12. September 1977 in München stattfinden. R. S.

Generalversammlung des Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern

7. Oktober 1976 in Biel

In seiner Eröffnungsansprache betonte der Präsident, Herr Ernst Renz, Direktor des Gas- und Wasserwerkes der Stadt Biel, dass auch der SVGW sich voll mit den Zielen der Gasindustrie identifiziert, die bis 1985 einen Anteil an der Gesamtenergieversorgung von 10 % anstrebt. Eines der Probleme der Gasversorgungsunternehmen, die Gasverluste, sind im Mittelland praktisch gelöst; in der Ostschweiz, wo die Gasnetz-Sanierungen infolge der späteren Einführung des Erdgases noch intensiv im Gange sind, dürften die Verluste sich bald auf ein normales Mass zurückgegangen sein.

Auf dem Gebiete des Wassers ist die Sanierung und Reinhaltung der Gewässer für den SVGW nach wie vor die wichtigste Aufgabe. Der Investitionsbedarf der Wasserwerke hat sich entsprechend erhöht. Nur leistungsfähige Wasserwerke werden die zukünftigen Aufgaben bezüglich Beschaffung, Aufbereitung und Verteilung von Trinkwasser bewältigen können. Nachdem in den letzten Jahren viele kleine Wasserversorgungen ausgebaut wurden, wird es künftig eine vordringliche Aufgabe der kantonalen und eidgenössischen Behörden sein, den Verbundgedanken zu fördern und damit die Versorgungssicherheit weiter zu erhöhen.

Anschliessend an die Generalversammlung hörten die Anwesenden am 7. und 8. Oktober eine Reihe von Fachvorträgen, nämlich: «Der heutige Belastungsgrad des Bielersees» von Herrn Prof. P. Tschumi, Direktor des Institutes für Umweltbiologie der Universität Bern; «Strömungsmessungen und Modellversuche im Bielersee» von Herrn Prof. F. Gyax und Herrn Prof. P. Nydegger des Geographischen Institutes der Universität Bern; «De l'utilisation du gaz en été» von Herrn R. Mages, Direktor der Compagnie Industrielle et Commerciale du Gaz S. A. Vevey, Präsident der Usogas; «Tarifprobleme beim Wasser» von Herrn Prof. E. U. Trüeb, Ordinarius für Siedlungswasserwirtschaft der ETHZ. SVGW

Notiz

Kernkraftwerke kein lohnendes Ziel für Terroristen

Was nützen in einem Kernkraftwerk die besten Sicherungen gegen technisches Versagen, wenn einmal Terroristen sich eines solchen Kraftwerks als Mittel zu einer Erpressung bedienen? So heisst es immer wieder in der Diskussion um die Kernenergie. Nun hat man zwar schon vielfach von organisatorischen Massnahmen gehört, die Saboteuren das Eindringen in ein Kernkraftwerk unmöglich machen oder zumindest erschweren sollen, aber so ganz von der Hand zu weisen ist die Möglichkeit wohl doch nicht, dass sich Erpresser einmal dort festsetzen. Was könnten sie dann anstellen? Auf diese berechnete Frage hat kürzlich in einem

Interview durch den bekannten deutschen Reporter Peter v. Zahn der Physiker L. F. Franzen, seit 1965 stellvertretender Leiter des unabhängigen deutschen Instituts für Reaktorsicherheit, Mitglied internationaler Fachgremien für die Sicherheit kerntechnischer Anlagen und Autor zahlreicher einschlägiger Veröffentlichungen, so geantwortet: «Die Terroristen könnten mit ihrem vermeintlichen Druckmittel kaum etwas anfangen, weil durch jeden unzulässigen Eingriff irgendwelche Betriebsparameter so verändert werden, dass eine Schnellabschaltung des Reaktors erfolgt. Terroristen könnten also den Stillstand der Maschinen erzwingen. Es würde kein Strom mehr erzeugt. Die Situation ist hier anders als bei einer Flugzeugentführung, wo bei Stillstand der Maschine die Katastrophe droht.» SVA

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neues Mitglied

Scheffold Rolf, Prof. Dr. ing. chem., Multenstrasse 31, 3074 Muri, BE

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

Modern Synthetic Methods 1976 – Tagungsbroschüre

Von der Tagungsbroschüre, welche an die Teilnehmer unseres Workshop vom 23./24. September 1976 in Interlaken abgegeben wurde (Umfang 299 Seiten) und welche die Vorträge der drei Tagungs-Dozenten (*M. Makosza* "Naked Anions-Phase Transfer"; *A. Patschornik* "Polymer Supported Reagents" und *D. Seebach* "S- und Se-organische Chemie") enthält, sind aus einem Restbestand noch eine Anzahl Exemplare zum Preise von Fr. 25.– zuzüglich Versandspesen, erhältlich. Bestellungen nimmt das Sekretariat des Schweiz. Chemiker-Verbandes, Höschgasse 53, CH-8008 Zürich, entgegen.

Chronik

Ehrungen

Gewässerschutz-Preis 1977. Professor Dr. *Werner Stumm*, Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, erhielt von der American Chemical Society den Gewässerschutz-Preis für 1977 zugesprochen. Dieser Preis wurde ihm in Anerkennung seiner Arbeiten über die Anwendung der Oberflächentheorie und der Kolloid-Chemie für die praktischen Probleme der Gewässer-Reinhaltung zugesprochen.

Gestorben



Professor Leopold Ruzicka †

Am 26. September 1976 verstarb Professor *Leopold Ruzicka* im Alter von 89 Jahren.

Professor Ruzicka wirkte ab 1918 als Privatdozent, von 1923 bis 1926 als Titularprofessor an der ETH (heute ETHZ) und war

von 1924 bis 1926 in der Forschungsabteilung der Firma Firmenich in Genf tätig. Von 1926 bis 1929 lehrte er als ord. Professor an der Universität Utrecht und war von 1929 bis 1957 ord. Professor an der ETH und Vorsteher des Laboratoriums für Organische Chemie.

Der Verstorbene war ein Pionier in der Erforschung der Struktur organischer Naturstoffe, insbesondere der Terpene, Polymethylene und Steroidhormone; im Jahre 1939 wurde er mit dem Marcel-Benoist-Preis und dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Seine Erfolge in der Forschung verdankte Prof. Ruzicka nicht zuletzt einem ungewöhnlichen Gespür für wesentliche Neuentwicklungen, einer raschen Entschlussfreude und der Fähigkeit, Beschlüsse mit grösster Energie ans Ziel zu führen.

Wie in der Forschung war Prof. Ruzicka auch in der Lehre erfolgreich und bewies eine glückliche Hand in der Förderung von Nachwuchswissenschaftlern. Er war stets der Auffassung, dass die Jugend das Recht hätte, besser als ihre Lehrer zu sein, und dass die Kunst des Lehrens darin bestehe, unter Wahrung von Leistung und Disziplin Eigenentwicklungen der Jugend nicht zu behindern. So war für ihn die Auffassung typisch: «ein Professor sei soviel wert wie die Summe seiner Mitarbeiter». Es erstaunt daher nicht, dass an den meisten Hochschulen der Schweiz wie auch an führenden Instituten des Auslandes zahlreiche wissenschaftliche «Söhne und Enkel» zu finden sind. Prof. Ruzicka hat nicht nur für sein Laboratorium gesorgt. Dank seiner Initiative und mit Hilfe der Basler chemischen Industrie wurden schon anfangs der fünfziger Jahre an der ETH die Möglichkeiten zur Gründung des Laboratoriums für Biochemie geschaffen; er hat auch der damaligen jungen Generation von physikalischen Chemikern der ETH entscheidende Starthilfe gegeben.

In seiner Haltung zur Chemie sah sich Prof. Ruzicka in der Tradition verwurzelt und betrachtete sich selbst über Daniel Vorländer und Justus von Liebig als Nachkomme von Berthelot und Lavoisier. Er betonte stets, dass ihm das Glück gegeben war, 60 Jahre der Strukturlehre mitzuerleben und mitzuformen.

Der Naturwissenschaftler Ruzicka war ein barocker Mensch. Während seiner Tätigkeit in Utrecht hat er Land und Leute schätzelgelernt und seine Leidenschaft für die holländische Malerei des 17. Jahrhunderts entdeckt. Als Kenner und Sammler war er auch hier eine anerkannte Autorität. Nach dem Zweiten Weltkrieg legte Prof. Ruzicka aus Beträgen seiner Patenteinkünfte die Grundlage zu einer repräsentativen Sammlung der holländischen Malerei des 17. Jahrhunderts und stellte diese im Zürcher Kunsthau der Öffentlichkeit als Stiftung zur Verfügung. Mit dem ihm eigenen Humor benannte Prof. Ruzicka sich in seiner Funktion als Chemiker mit Leopold, als Kunstkenner und Sammler mit Ludwig, und schliesslich als Lorenz, wenn er von seiner dritten Leidenschaft sprach: mit grosser Liebe und Einsatz pflegte er bis in sein hohes Alter die alpine Flora in seinem schönen Garten am Zürichberg.

Alle, die das Glück hatten, dem Verstorbenen in der schweren Zeit vor und während des Zweiten Weltkrieges nahezustehen, wissen, dass Prof. Ruzicka damals unmissverständlich Stellung bezog. Seinem Einsatz verdanken viele Verfolgte dieser Zeit Schutz und die Möglichkeit, neue Wurzeln zu fassen.

Um den ausserordentlichen, menschlich manchmal nicht einfachen Chef, der einer der bedeutendsten und fruchtbarsten Chemiker seiner Zeit war, trauern seine Schüler und Mitarbeiter, die mit ihm einen Lehrer, Förderer und väterlichen Freund verloren.

Eine ausführliche Würdigung des Wirkens von Leopold Ruzicka als Chemiker erschien anlässlich seines 70. Geburtstages in *Chimia* 11 (1957) 278.

Oskar Jeger

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 25. November 1976: Professor Dr. C. Chargaff (College of Physicians and Surgeons of Columbia University), Über die Grenzen der Naturwissenschaften. – 9. Dezember 1976: Professor Dr. Jack Dunitz (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Von Kristallstrukturdaten zu chemischen Reaktionswegen (jeweils Donnerstag, 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannis-Ring 19).

Berner Chemische Gesellschaft. 1. Dezember 1976: Dr. P. Schudel (Forschungsgesellschaft Givaudan AG, Dübendorf), Seveso – eine Information für Chemiker. – 15. Dezember 1976: Professor Dr. A. Weiss (Institut für anorganische Chemie der Universität München), Struktur- und Phasenumwandlungen in Tensidschichten und Membranmodellen (jeweils um 17.15 Uhr im mittleren Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie, Freiestrasse 3).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 23. November 1976: Professor Dr. C. Wenthup (Institut für Organische Chemie der Universität Marburg), Flash Pyrolysis—Synthetic and Mechanistic Aspects. – 14. Dezember 1976: Dr. H. E. Hintermann (Forschungsleiter des Laboratoire Suisse de Recherche horlogères, Neuchâtel), Chemische Abscheidung aus der Gasphase und Ionenplattieren: Verfahren und Anwendung (jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute, Pérolles).

Chemische Gesellschaft Zürich. 24. November 1976: Dr. P. de la Bretèque (Département Gallium et Recherches, Alusuisse France S.A., Marseille), Recherche théorique et pratiques sur le gallium et son extraction industrielle. – 1. Dezember 1976: Professor Dr. E. Winterfeldt (Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Hannover), Stereoselektive Synthesen in der Indolreihe. – 15. Dezember 1976: Professor Dr. A. W. Johnson (School of Molecular Sciences, University of Sussex), Porphyrine and Related Ring Systems (jeweils Mittwoch, 17.15 Uhr im Hörsaal des Chemiegebäudes [Altbau] der ETH).

Société Vaudoises des Sciences Naturelles Lausanne. 1. Dezember 1976: Professor Dr. A. Pelter (University College of Swansea, England), New Research on Polyphenol Derivatives. – 15. Dezember 1976: Professor Dr. J. Normant (Laboratoire de Chimie des organoéléments, Université Paris VI), Synthèse de composés éthyliques à l'aide de dérivés organo-cuivreux (jeweils Mittwoch, 17.30 Uhr an der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Avenue de Cour 33).

Ausland

5. Galvanotechnisches Symposium in Budapest

Der Fachausschuss für Galvanotechnik der Fachsektion für Korrosionsschutz des wissenschaftlichen Vereins für Maschinenbau veranstaltet in der Zeit vom 31. Mai bis 3. Juni 1977 sein 5. Galvanotechnisches Symposium. Korrespondenzadresse: Wissenschaftlicher Verein für Maschinenbau, H-1372 Budapest, Pf. 451, Telex 22-5792.

Envitec 77

Vom 7. bis 12. Februar 1977 findet in Düsseldorf die 2. Internationale Fachmesse der Technik im Umweltschutz, sowie der Kongress Energie und Umwelt statt.

Detailliertes Veranstaltungsprogramm kann bei folgender Adresse angefordert werden: Düsseldorf Messegesellschaft mbH, -NOWEA-, Zentralbereich Inland 1, Postfach 320203, D-4000 Düsseldorf 30.

3. Internationaler Kongress für statische Elektrizität in Grenoble

Die Arbeitsgruppe Statische Elektrizität in der Industrie der europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen veranstaltet vom 20. bis 22. April 1977 den 3. Internationalen Kongress für statische Elektrizität.

Programm, sowie Anmeldeformulare können bei folgender Adresse angefordert werden: Société de chimie industrielle, 28, Rue Saint Dominique, F-75007 Paris, Telefon: 555-69-46.

Buchbesprechungen

Angewandte Biochemie

Von E.-E. Bruchmann. Lebensmittelchemie, Gärungschemie, Agrarchemie. 240 Seiten. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart 1976. Gebunden DM 58,-.

In letzter Zeit erlangt die Biochemie in den technischen Wissenschaften eine grosse Bedeutung. Es fehlt jedoch ein Lehrbuch, das dieses Sachgebiet entsprechend behandelt. Das vorliegende Werk soll diese Lücke ausfüllen. Es fasst das biochemische Grundwissen für den Technologen zusammen und bringt technologische Information für den Biochemiker und Chemiker. Die übliche Behandlung des Stoffes, wie sie sich in den meisten Lehrbüchern findet, und die wohl historischen Gründen folgt, wurde verlassen. Das gesamte Stoffgebiet wurde neu ausgewählt und findet sich in drei Kapiteln gegliedert, nämlich «Vitamine, Provitamine und Coenzyme», «Enzyme» und «Fermentationen». Dies ist für den Leser etwas ungewohnt. So findet man etwa einzelne Zucker im Enzymkapitel, die Lipide im Kapitel über Fermentationen behandelt. Auch die technologische Information findet sich über alle Kapitel verteilt. Doch kann die Auswahl des Stoffes als originell bezeichnet werden. Sie reicht vom Agavensaft, der das Gärungsgetränk Pulqué liefert, bis zum Zwischenfermenter in der Fermentationstechnologie, ohne indessen die wichtigsten Stoffwechselcyclen auszulassen. Für die Anordnung des Stoffes waren offensichtlich didaktische Gesichtspunkte massgebend. Tatsächlich ergibt sich ein lebendiges Bild der zahlreichen Anwendungen der Biochemie in der Gegenwart, und das Buch bezieht seinen Wert aus den vielen praktischen Beispielen und aus der multidisziplinären Darstellung des Stoffes.

Die Art und Weise der Darstellung folgt übrigens der klassischen Präsentation. Eine kurze Literaturzusammenfassung und ein ausführliches Sachregister schliessen das Buch ab. Das kleine Werk ist sehr geeignet, Verständnis für die Bedeutung der angewandten Biochemie zu wecken.

J. Solms

The Hydrolysis of Cations

By Charles F. Baes, Jr., Robert E. Mesmer. XXI+489 pages. John Wiley & Sons, New York/London/Sidney/Toronto 1976. Bound £ 18.60.

Metallionen bilden in wässriger Lösung – je nach pH-Wert und Konzentration – kationische und anionische, einkernige und mehrkernige Hydroxokomplexe sowie feste Oxide, Hydroxide und Oxidhydroxide. Die entsprechenden Vorgänge werden pauschal als «Hydrolyse» bezeichnet. Die systematische Untersuchung dieser Prozesse wurde vorab durch Lars Gunnar Sillén und seine Schüler eingeleitet, mit dem Ziel, vorab die Bruttoformeln der entstehenden Spezies und ihre Stabilitätskonstanten zu bestimmen. In den letzten 20 Jahren sind über 1000 Arbeiten publiziert worden, in denen dieses Ziel – mit recht unterschiedlichem Geschick! – verfolgt wurde. Die vorliegende Monographie bietet eine systematische und kritische Sichtung des Materials. Die Kompetenz der Autoren ist auf Grund ihrer bisherigen Arbeiten unbestritten.

Im September 1976 erschien

Handbook of Chemistry and Physics 1976/77

57th Edition ca. Fr. 95.–

Bestellungen an

Wepf & Co. Buchhandlung
Eisengasse 5, 4001 Basel
Tel. 061 2563 77, Telex 62027

Leserdienst 18



DIGITANA

Für jeden Bedarf das richtige Instrument führender Hersteller der Welt

- Bausch & Lomb**
der Weltleader für Stereomikroskopie und Spektralphotometrie
- Corning Medical**
Flammenphotometer, Elektrophorese, Chlormeter, Kalzium- und Blutgas-Analyser der modernsten Konzeption
- Corning Sovirel**
Disposables aus Pyrex, Glas und Kunststoff
- Dessaga**
Weltmarke der Dünnschichtchromatographie und Elektrophorese
- Du Pont Instruments**
Vollendete LC-, TA-, GC/MS-Technik, Prozess- und Emissionskontrolle
- Du Pont Sorvall**
Zentrifugen und Mikrotome für besondere Ansprüche
- Haake**
Thermostate und Viskosimeter in Spitzenqualität
- Harris**
Kälteanlagen und Mikrotome mit einem aussergewöhnlichen Preis-/Leistungsverhältnis
- Köttermann**
der Laboreinrichter mit dem 332seitigen Katalog auch für den kleinsten Bedarf
- Shimadzu**
Spektralphotometer, DC-Densitometer, Spektrofluorimeter der Forschungs-kategorie
- Vickers Instruments**
Mikroskope und Mikrodensitometer für Routine und Forschung

Optimale Problemlösungen durch Ihren Vertrauenspartner

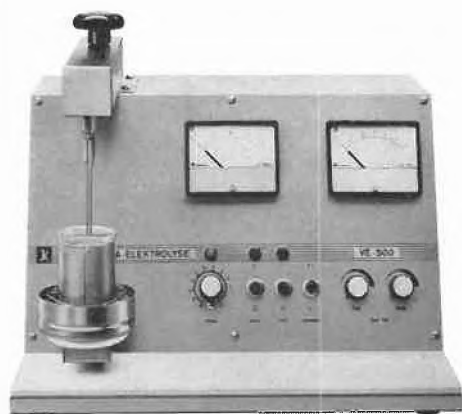
Generalvertretung, Beratung, Service
Digitana AG, Postfach, 8810 Horgen 1, Telefon 01 725 61 91
2000 Neuchâtel, Telefon 038 24 71 71

Leserdienst 19

Elektrogravimetrie mit vibrierenden Elektroden

Eine moderne Analysen-Methode für die Galvanotechnik

Von Prof. Dr. Georg Facsko



Elektrolyse-Apparatur VE 500

- viel Zeitersparnis
- einstellbare konstante Elektrolyse-spannung
- zur Bestimmung von Kupfer, Wismut, Antimon, Blei usw.
- regulierbare Badtemperatur
- Anzeigeinstrumente für Badspannung und Badstrom

Beratung und Lieferung für:
die Zentral-, Ost-, West- und Südschweiz

KINEMATICA GmbH

Steinhofhalde 22, 6005 Luzern, Telefon (041) 41 37 27

Wir sind Dauer-Aussteller bei der E.G.Z., Seestrasse 301, 8038 Zürich

die Nordschweiz

M. L. BLUNSCHI

Luzernerring 140, 4056 Basel, Telefon (061) 43 37 46

Leserdienst 20

Chimia A 145



Gerhardt Laborheizer
ausbaufähigstes Heizsystem
in Elementbauweise.....

Gerhardt Standardheizer 425°C
Einzel- oder in Reihen vielseitig verwendbare
Laborheizer, bewährt für Extraktion und
Aufschluss, SEV-geprüft



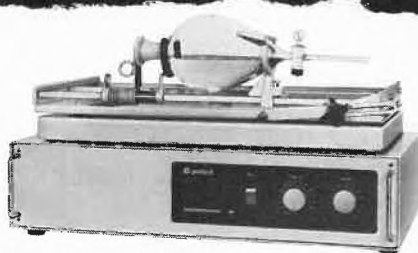
Gerhardt Intensivheizer 750°C
der ideale Hochleistungsheizer für Kjeldahl-
Bestimmungen, SEV-geprüft



.....schütteln mit Gerhardt

Neue leistungsstarke Schüttelmaschinen
mit auswechselbaren Aufsätzen
Robust, für höchste Ansprüche

Dokumentation durch die Generalvertretung:



ABS → Auer Bittmann Soulié AG

8031 Zürich Tel. 01 42 62 55
4003 Basel Tel. 061 25 29 88
1205 Genève Tél. 022 29 01 49

Hochempfindliches, registrierendes

Spectrofluoro- meter

für quantitative Analysen und
LC-Studien.



- Holographische Konkavgitter-Monochromatoren (Streulicht < 0.1%)
- Empfindlichkeit 0,0001 microgramm/milliliter (Chininsulfat)
- Hohe Stabilität dank Referenzstrahl und magnetische Lampenbogenstabilisation
- Karussell mit 5 Kuvetten oder Durchflusszelle
- Vom führenden Hersteller von Gittern und Monochromatoren

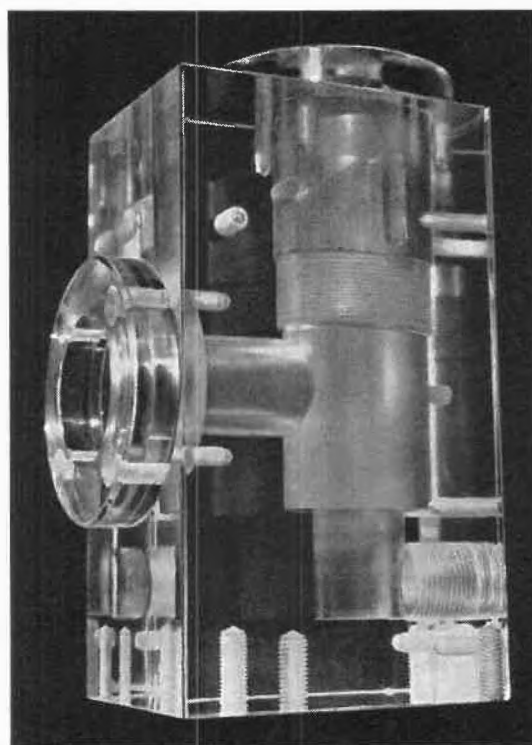
JOBIN YVON



Instrumatic

Dr. R. Jankow + Cie
Case postale 14
1246 Corsier/Genève
Tél. 022 51 23 52

Leserdienst 22



® **plexiglas** in jeder Bearbeitung

GLAS & SPIEGEL AG 4002 BASEL 2

Telephon (061) 22 60 55

® eingetragenes Warenzeichen der Röhm GmbH

Das Buch ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die experimentellen Methoden diskutiert. Im zweiten Teil wird der Reihe nach die Hydrolyse der einzelnen Metallionen besprochen. Dabei werden die oft widersprüchlichen Ergebnisse der einzelnen Autoren kritisch gewürdigt: Jede Arbeit wird sorgfältig kontrolliert, Rechenfehler werden aufgedeckt, an für sich genaue Messungen werden im Licht späterer Einsichten neu interpretiert. Das Schlussergebnis findet sich in Form von Tabellen, wo die Stabilitätskonstanten und ihre Abhängigkeit von Ionenstärke, Temperatur etc. zusammengefasst sind. Im dritten Teil wird eine Synopsis angestrebt, indem die Stabilität der Hydroxokomplexe mit Parametern wie Ladung und M-O-Abstand korreliert wird. Wenn dieser Teil nicht voll befriedigt, dann liegt es in der Natur der Sache und nicht in mangelnder Kompetenz der Autoren. Man kann das Buch am besten mit Latimers «Oxidation Potentials» vergleichen. Es ist leicht vorzusehen, dass Baes' und Mesmer's Werk zum «Klassiker» wird, der jedem Chemiker, der auf dem Gebiet der wässrigen Chemie arbeitet, kompetente Information liefert.

Schliesslich: Auf internationaler Ebene (IUPAC) werden heute zahlreiche Versuche unternommen, kritische Datensammlungen herauszugeben. Wer diese bisherigen Bemühungen studiert, stösst auf Schritt und Tritt auf Oberflächlichkeit und Leichtfertigkeit. Das Buch von Baes und Mesmer könnte hier wegweisend sein.

P. W. Schindler

Structure and Bonding

Herausgegeben von J. D. Dunitz, P. Hemmerich, R. H. Holm, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen, R. J. P. Williams. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Band 25: Rare Earths. IV + 154 pages. Leinen DM 74,-.

Der Band 25 der Serie Structure and Bonding enthält drei Beiträge über physikalisch-chemische Aspekte von Verbindungen mit seltenen Erdmetallen. In einem kurzen Aufsatz behandelt C. K. Jørgensen die Thermolumineszenz von seltenen Erdmetallen in Auer-Mänteln. Von E. C. Baker, G. W. Halstead and K. N. Raymond ist eine Übersicht über organometallische Verbindungen der 4f- und 5f-Elemente. Das Hauptgewicht dieser Arbeit wurde darauf gelegt, zu zeigen, wie auf der Grundlage der röntgenographisch ermittelten Molekülstrukturen von Lanthaniden- und Aktinidenkomplexen mit Cyclopentadienen, Alkyl- und Arylliganden verschiedene spektroskopische Methoden zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen eingesetzt wurden. S. P. Sinka behandelt in seinem Aufsatz über Lanthanidenkomplexe in erster Linie die strukturellen Aspekte und die Bindungsverhältnisse. Dabei werden in systematischer Weise die Komplexe mit Koordinationszahlen von 3, 4, 6, 7 bis 10 und 12 beschrieben, wobei die Röntgendaten und weitere Informationen über Bindungslängen übersichtlich in Tabellen zusammengestellt sind. Der Text ist sorgfältig illustriert, was besonders dazu beitragen dürfte, dass dieser Band auch dem Nichtspezialisten einen guten Einblick in das behandelte moderne Forschungsgebiet geben kann.

K. Wüthrich

Liquid Column Chromatography

Journal of Chromatography Library. Vol. 3. Herausgegeben von Z. Deyl, K. Macek und J. Janak. XXII + 1176 Seiten. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1975. Gebunden US\$ 120.95.

Das Werk umfasst sämtliche klassischen und modernen Methoden der Flüssigkeitschromatographie in Säulen, welche in den letzten 10 Jahren entweder neu entwickelt wurden oder grössere Verbreitung erlangten. Die einzelnen Kapitel wurden, mit sehr wenigen Ausnahmen, von tschechischen Autoren bearbeitet. 16 Kapitel (ca. 400 Seiten) sind den Grundlagen und Methoden gewidmet, 36 Kapitel (ca. 700 Seiten) den Anwendungen nach Stoffklassen geordnet. Ein allgemeines Inhaltsverzeichnis und ein Verzeichnis der chromatographierten Verbindungen, beide

sehr sorgfältig redigiert, machen das Buch zu einem sehr detaillierten Nachschlagewerk. Am Schluss jedes Kapitels befindet sich ein umfangreiches Verzeichnis der Primärliteratur. Das Buch ist klar und leicht verständlich geschrieben, Theorie und Methodik sind gut gegeneinander abgewogen. Es kann dem Anfänger auf diesem Gebiet als moderne und fundierte Einführung, dem Praktiker als umfassendes Nachschlagewerk und dem Spezialisten als zusammenfassender Überblick sehr empfohlen werden.

H. Arm

Chromatography – A Laboratory Handbook of Chromatographic and Electrophoretic Methods

3. Auflage. E. Heftmann (Herausgeber). XXX + 969 Seiten. Van Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne 1975. Preis £ 23.50.

Sieben Jahre nach dem Erscheinen der 2. Auflage liegt das wohl-bekannte Werk nun in seiner 3. Auflage vor. Am Aufbau wurde relativ wenig geändert, der Inhalt jedoch auf den neuesten Stand gebracht. Es zerfällt in zwei Hauptteile: Im ersten Teil werden die theoretischen und technischen Grundlagen der chromatographischen und elektrophoretischen Methoden behandelt, während der zweite Teil eine Übersicht der Anwendung dieser Methoden auf bestimmte Stoffklassen, wie Aminosäuren und Oligopeptide, Lipide, Terpenoide, Steroide, Kohlenhydrate, Drogen, Nukleinsäuren, Phenole, Pestizide, Antibiotika, anorganische Verbindungen, Kohlenwasserstoffe usw., gibt. Jedes einzelne Kapitel wurde von einem Spezialisten bearbeitet. Die Hinweise auf die Primärliteratur sind sehr zahlreich und berücksichtigen auch neueste Arbeiten. Das Buch ist leicht verständlich und klar abgefasst und als Nachschlagewerk für den praktisch auf diesem Gebiet tätigen Chemiker hervorragend geeignet. Man könnte ihm höchstens den Vorwurf machen, dass die modernen Methoden der Flüssigkeitschromatographie vor allem im Text, etwas weniger in der zitierten Literatur, nicht ihrer heutigen Bedeutung entsprechend berücksichtigt werden.

H. Arm

Nitrogen Oxides Removal

Chemical Technology Review No. 55, Pollution Technology Review No. 25. By W. H. Lewis. Noyes Data Corporation, Mill Road at Grand Ave., Park Ridge, N.J./USA. Bound US\$ 36.-. Im vorliegenden Buch wird die Technik der Emissionsverminderung von Stickoxiden in Abgasen verschiedener Provenienz behandelt. Der Inhalt stützt sich fast vollständig auf die einschlägige Patentliteratur der USA seit 1960 ab und erfasst insgesamt 195 Patente. Behandelt werden insbesondere Abgasreinigungssysteme bei Automobilen, Salpetersäureanlagen, Kokereien und einer Reihe weiterer industrieller Prozesse. Im Vordergrund steht umfangmässig die Verminderung des Stickoxid-ausstosses bei Automobilen, wobei insbesondere Katalysatoren, Reaktortypen sowie motoren- und verbrennungstechnische Vorkehrungen behandelt werden. Im Bereich der industriellen Abgasreinigung betreffen die Patente katalytische Verfahren, Sorptions- und Wäschersysteme sowie chemische Umwandlungsverfahren in der homogenen Gasphase. Letztlich werden Möglichkeiten zur Rückgewinnung von Stickoxiden sowie zur Luftreinigung dargestellt.

Inhaltlich bietet der behandelte Stoff den Fachleuten in Forschung, Entwicklung und Betrieb eine Fülle von Informationen und Anregungen. Der Aufbau ist derart konzipiert, dass das Inhaltsverzeichnis zugleich als Sachregister dient. Ein Firmen-, Autoren- und Patentregister erleichtern die detaillierte Unterlagenbeschaffung. Dem Autor ist es ausgezeichnet gelungen, den Patentinhalt in eine kondensierte Form zu bringen, die einerseits vielfältige technische Informationen vermittelt, andererseits eine sauber gegliederte Übersicht der einschlägigen Patentliteratur gibt.

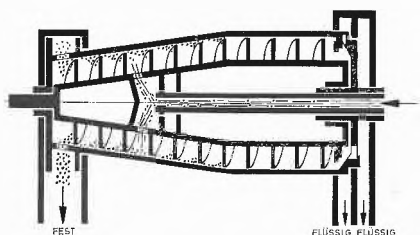
B. Böhlen

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Verfahrenstechnik

Flottweg-Dreiphasendekanter zur Trennung von entsprechenden Suspensionen in fest-flüssig-flüssig

Mit Dekantern im herkömmlichen Sinne lassen sich Suspensionen trennen in eine feste und eine flüssige Phase. Suspensionen mit zwei Flüssigkeiten verschiedener Dichte lassen sich nur durch Dekantieren und anschliessendem Separieren in die drei Phasen trennen. Eine Weiterentwicklung der bewährten Flottweg-Schnelldekanter, bezeichnet als Flottweg-Dreiphasendekanter, ermöglicht es, die Dreiphasentrennung mit einer Maschine und in einem Arbeitsgang durchzuführen. Der Dreiphasen-Dekanter hat sich auf mehreren Einsatzgebieten bereits bestens bewährt und seine meiste Anwendung bisher in der Speiseölgewinnung und in Raffinerien zur Aufbereitung von wasserhaltigen Ölschlamm aus der Reinigung von Produktionsanlagen und Tanks gefunden.



In der Gewinnung von Olivenöl wird nach dem Zermahlen der Früchte der Paste Wasser zugegeben und die gut fließfähige Suspension einem Dreiphasen-Dekanter aufgegeben. Die Trennung des Dekanters ist so gut wie auf den bisher eingesetzten Pressen. Von besonderem Vorteil ist die kontinuierliche und bedienungslose Arbeitsweise des Dreiphasendekanters im Vergleich zu den diskontinuierlich arbeitenden und einige Personen erfordernden Pressen. Einige Probleme bereitete es bisher, in Raffinerien und einschlägigen Be-

trieben mit Wasser versetzte Ölschlämme zu beseitigen. Problemlos ist es, mit einem Dreiphasen-Dekanter die Ölschlämme so zu trennen, dass das Wasser zu Waschzwecken wiederverwendet, das Öl je nach Qualität wiederverwendet oder verbrannt und der Feststoff auf Wanderrosten und dergleichen verbrannt werden kann.

Weitere Möglichkeiten zum Einsatz von Dreiphasen-Dekantern gibt es bei der Gewinnung von reinem Butterschmalz, in der Gewinnung von Schweinefett und Rindertalg, sowie in allen Bereichen, wo es gilt, in fest-flüssig-flüssig zu trennen.

Leserdienst 24

Emaillierter Behälter mit Halbrohrschlange

Auf der Achema 73 erstmals vorgestellt, sind Apparate dieser Bauart inzwischen zur Selbstverständlichkeit geworden. Mit Halbrohrschlange lässt sich der emaillierte Apparat mit hochgespanntem Satteldampf bis etwa 32 bar auf 235°C heizen. Höhere Temperaturdifferenzen zwischen Heizmedium und Produkt ermöglichen schnelleres Aufheizen und beschleunigen den Prozessablauf.

Wird mit Hilfe der Halbrohrschlange gekühlt, so ist mit erheblicher Kühlwasserersparnis zu rechnen.

Emaillierte Halbrohrapparate werden mit Volumen von 2 bis 32 m³ gefertigt. Die Halbrohrschlange kann mit einer oder mehreren Unterteilungen oder auch mehrgängig ausgeführt werden.

Wahlweise sind Halbrohrschlangenapparate mit Email- oder Nucerite-Auskleidung erhältlich. (Nucerite = verbesserte Temperaturschockbeständigkeit und höchste Betriebssicherheit.)

Der Rührbehälter E 6000 mit Halbrohrschlange ist mit Nucerite aus-



gekleidet. Der Abstand der Halbrohre beträgt 10 bis 12 mm.

Stutzen und Profilinge sind über den Rand emailliert.

Der Mannlochdeckel besitzt eine federentlastete Öffnungshilfe.

Als Tragkonstruktion ist an den oberen Boden ein Mantelkragen geschweisst.

Wartungsfreundlicher Antrieb VSA 20 G mit Gleitring-Schnellwechsler. Rührwerkzeug serienmässig in Nucerite.

Betriebsüberdruck im Behälter: -1 bis +6 bar, Berechnungstemperatur: -60 bis +250°C, Betriebsüberdruck in der Halbrohrschlange: -1 bis +32 bar.

Im Temperaturbereich von -10°C bis -60°C sind -1 bis 18 bar Betriebsüberdruck in der Halbrohrschlange zulässig.

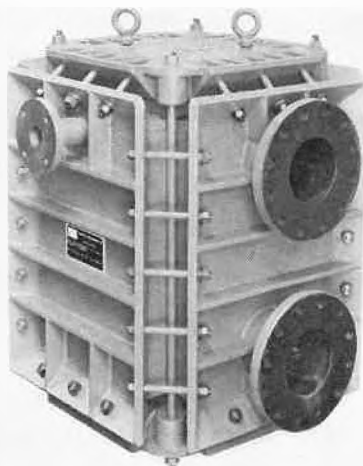
Die Halbrohrschlange ist einmal unterteilt, d.h. es sind jeweils zwei Zu- und Ablaufstutzen vorhanden.

Die Rund- und Längsnähte des Innenkessels sind zu 100% mit Ultraschall geprüft.

Leserdienst 25

Graphit-Wärmeaustauscher

Die Firma M. Paliwoda, Ingenieurbüro, Zürich, liefert neuerdings – nebst den alteingeführten Graphit-Block-Wärmeaustauschern in rechteckiger und runder Bauart – auch Grosswärmeaustauscher mit Rohrbündeln aus Graphit bis 1000 m² Oberfläche. Neu sind auch Graphit-



Wärmeaustauscher, die geeignet sind zum Einbau in Glaskolonnen, zum Kühlen, Erwärmen oder Kondensieren von Gasen und Flüssigkeiten. Diese Wärmetauscher haben senkrechte Bohrungen zum Durchleiten der Medien innerhalb der Glaskolonne sowie horizontale Bohrungen zum Durchleiten des Kühlwassers oder Heißdampfes. Graphitwärmeaustauscher in Glaskolonnen bauen etwa dreimal kleiner als entsprechende Glaswärmeaustauscher, sind weniger zerbrechlich und gegen die meisten Säuren und Laugen ebenso beständig wie Glas. **Leserdienst 32**

Neuheiten im Seitz-Programm:

Filtertrockner Seitz-Wega®

Vakuumtrockner und Drucknutsche in Prozessbauweise zur kombinierten Durchführung verschiedener Verfahrensstufen in einem Gerät: z. B. Kristallisieren – Fällern – Extrahieren – Filtrieren – Auswaschen – Entfärben – Wiederauflösen – Trocknen.

Baugröße: bis 160 cm Ø und einem Feststoffvolumen von 300 l Ausstattung mit Elektrohydraulik, Getrieberührwerk, Vakuum- und Druck-

erzeugung, Mess- und Registriereinrichtung. **Leserdienst 33**

Drucknutschen Seitz-Terra®

Einschichtenfilter, heiz- oder kühlbar, in transportabler Ausführung auf Fahrgestell, geeignet zum Chargenbetrieb oder als Durchlaufilter zum Einbau in stationäre Anlagen. Die Grösse der Baureihe EF wurde auf 200 cm Ø mit einem Feststoffvolumen von 1000 l erweitert. Die Baureihe EFR mit 320 cm Ø und 1000 l Feststoffvolumen ist zusätzlich mit einem Getrieberührwerk zum Waschen, Verstreichen und Austragen ausgerüstet. **Leserdienst 34**

Luwa Metallsalz-Extraktionsanlagen

Solvent-Extraktion setzt sich in den letzten Jahren mehr und mehr durch als eine wirtschaftliche, leistungsfähige und umweltfreundliche Methode zur Trennung und Reingewinnung von Metallsalzen und Säuren aus wässrigen Lösungen.

In den entsprechenden Extraktionsverfahren werden organische Extraktionsmittel benutzt, die mit der zu extrahierenden Komponente eine Ionen-, Komplex- oder Additionsverbindung bilden. Beim kontinuierlichen mehrstufigen Gegenstromkontakt der unmischbaren wässrigen und organischen Phase wird das Produkt vom Extraktionsmittel aufgenommen und auf diese Weise von den Begleitstoffen und Verunreinigungen selektiv getrennt. In einer zweiten Stufe wird es aus dem beladenen Extraktionsmittel mit Wasser oder mit einer geeigneten Lösung re-extrahiert. Das Extraktionsmittel wird mit minimalen Verlusten im Kreislauf wiederverwendet.

Die Solvent-Extraktionsverfahren zeichnen sich durch hohe Ausbeute und auf andere Weise kaum erreichbare Trennschärfe aus. Sie sind wirtschaftlich und in hohem Masse umweltfreundlich, da in der Regel keine Festabfälle und Gasemissionen entstehen.

Luwa AG liefert bewährte ARD-Extraktoren sowie Extraktionsanla-

gen und Verfahren samt Produkt-eindampfung und Extraktionsmittelregenerierung für die Reingewinnung von Nickel, Kobalt, Magnesium, Aluminium, Uranyl-nitrat, seltene Erden u. a., für die extraktive Reinigung von anorganischen Säuren und für die Rückgewinnung und Konzentrierung von Wertstoffen aus Abfällösungen. Einige der angebotenen Spezialverfahren, wie z. B. das RLM-Verfahren zur Reingewinnung von Nickel- und Magnesiumoxyd aus lateritischen Gesteinen oder das Phorex-Verfahren zur extraktiven Reinigung von Phosphorsäure, gehören mit zum Lieferprogramm. (RLM – Ruthner-Luwa-Mitterberg-Verfahren) **Leserdienst 35**

Prozesspumpen mit Energie-Rückgewinnungsturbinen für sowjetische Ammoniak-Werke

Creusot Loire Entreprises bestellte vor kurzem bei CCM Sulzer, Paris, zwölf Prozesspumpen und acht hydraulische Energie-Rückgewinnungsturbinen für die Ausrüstung von vier Ammoniak-Produktionslinien in Gorlovka und Odessa (UdSSR).

Die Pumpen Typ SZZM XII 40 gewährleisten die Zirkulation der Pottaschenlauge (Kaliumkarbonat) beim Gaswäschevorgang. Sie sind axial geteilt und zweistufig. Die Welle wird auf zwei Gleitlagern (Segment-Axial-Gleitlager, druckölgeschmiert) mit Gleitschuhanschlag geführt. Als Verschleisschutz haben die Laufräder neben den normal auswechselbaren Spaltringen und Doppelbuchsen auswechselbare Laufringe. Auch die Welle ist innerhalb der Pumpe durchgehend mit austauschbaren Wellenhülsen geschützt.

Die Energie-Rückgewinnungsturbinen, Typ Francis, werden von der Sulzer-Konzerngesellschaft Escher Wyss hergestellt. Die Energierückgewinnung erfolgt durch die Entspannung der von Ammoniak-Parasitgasen verschmutzten Pottaschenlauge. Diese Entspannung ist erforderlich, um das Waschmedium vor dem Wiederverwenden von den herausgewaschenen gasförmigen Be-

standteilen zu trennen. Dadurch gewinnt die Turbine einen erheblichen Teil der Antriebsenergie für die Pumpe zurück und verbessert den Wirkungsgrad der Anlage.

Durch den gasgesättigten Laugebetrieb unter hohen Temperaturen werden an die Korrosionsbeständigkeiten der Werkstoffe, die Abdichtungen und die Abstützungen der Maschineneinheiten besondere Anforderungen gestellt. **Leserdienst 36**

Elektrolyseanlagen zur Wasserstoffherstellung

Die Herstellung von Industrie-Elektrolyseanlagen (sog. Wasserzersetzer) reicht in die Zeit um die Jahrhundertwende zurück. Jahrzehntelange Fabrikations- und Betriebserfahrungen verhalfen den Brown Boveri Elektrolyseanlagen zu ihrem heute weltweiten Einsatz in den verschiedenartigsten Industrieanlagen.

Wurden noch bis vor einigen Jahren vornehmlich nur die Hauptkomponenten, also der Elektrolyseur und die zugehörige elektrische Einspeisung geliefert, so fordert der Markt heute vermehrt schlüsselfertige Wasserstoffherzeugungs-Anlagen mit allen Zusatzeinrichtungen. Im Jahre 1967 erfolgte – nicht zuletzt wegen der Zunahme der industriellen Anwendungsgebiete – eine durchgreifende Normierung und Standardisierung. Durch dieses Normsortiment wurde es erstmals möglich, jeden von der Industrie geforderten stündlichen Wasserstoffbedarf durch die entsprechende Normeinheit abzudecken.

Auf dem Gebiet der Wasserstoffherzeugung nimmt das elektrolytische Verfahren sowohl in verfahrenstechnischer als auch in qualitativer Hinsicht eine Sonderstellung ein.

Ein wichtiges Merkmal der Wasserelektrolyseanlagen besteht darin, dass hier in nur einer einzigen Verfahrensstufe der Wasserstoff mit einer Reinheit von mindestens 99,8% vom Elektrolyseur abgegeben wird und beim gleichzeitig anfallenden Sauerstoff eine Gasreinheit von 99,6% garantiert werden kann.

Dieses Verfahren zeichnet sich auch dadurch aus, dass solche Anlagen bei einem verhältnismässig kleinen Platzbedarf in industrielle Betriebe integriert werden können und keine zusätzliche Probleme hinsichtlich der Gewässerverschmutzung, der Luftverunreinigung oder des Lärms aufwerfen. Da andererseits der anfallende Sauerstoff häufig noch keine industrielle Verwendung findet und daher an die Atmosphäre abgegeben wird, kann hier von einer durchaus umweltfreundlichen Technik gesprochen werden.

Elektrolyseure sind Gleichstromverbraucher, welche mit einem verhältnismässig hohen Strom und einer kleinen Spannung arbeiten. Der jeweils gewünschte Gasbedarf lässt sich durch eine automatische Steuerung der Stromstärke auf den Sollwert regulieren, so dass auch für komplizierte Betriebsbedingungen eine wirtschaftliche Gasproduktion gegeben ist. **Leserdienst 37**

Stelzer-Belüftungsrührwerk, System Rotabega

Systembeschreibung

Im Prinzip handelt es sich bei diesem Rührwerk um einen Rotor, ähnlich einer doppeltflutigen, radial durchströmten Pumpe. Der dazugehörige Motor sitzt oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche. Der Rotor saugt über ein Saugrohr von oben Luft

oder Gas an und von unten Flüssigkeit, so dass beide Medien am Rotoraustritt dispergiert und aktiv umgewälzt werden. Das Saugrohr ist konzentrisch über den Motor hinaus verlängert, damit dieser gekühlt und gleichzeitig das Gas erwärmt wird. Die Eintauchtiefe ist wesentlich für einen günstigen Gasübergang in die Flüssigkeit, den feinblasigen Gas-eintrag und einen längeren Kontakt des Gases mit der Flüssigkeit. Mit einem zweiten Schaumrohr (gestrichelte Ausführung) kann Schaum wieder in die Flüssigkeit eingesaugt werden «Schaumvernichtung». Auch Flüssigkeiten mit festen Verunreinigungen können ohne Verstopfungsgefahr mit dem Stelzer-Belüftungsrührwerk, System Rotabega, behandelt werden.

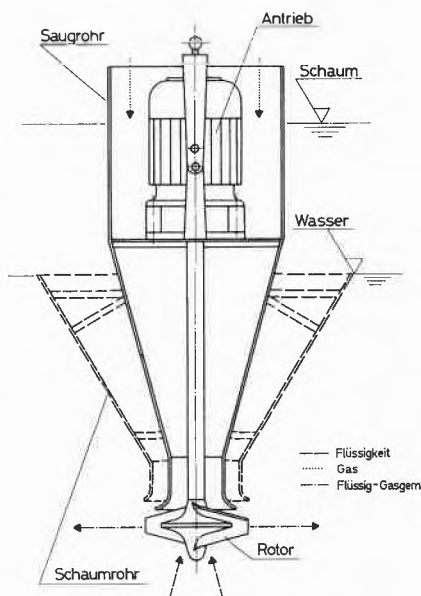
In langen Versuchsreihen wurde eine optimale Abstimmung von Rotor- und Saugrohrabmessungen ermittelt, so dass eine minimale Leistungsaufnahme bei maximalem Sauerstoffeintrag erreicht wird.

Einsatzgebiete

Das Stelzer-Belüftungsrührwerk, System Rotabega, soll Wasser, Abwasser, Abwasserschlämme, Flüssigmist und Substrate mit grossem Gehalt an organischen Stoffen umwälzen und mit Luft oder anderen Gasen anreichern. In dem Flüssigkeitsstrom mit gelösten und suspendierten Stoffen unterschiedlichster Zusammensetzung werden dadurch physikalische, chemische oder biochemische Reaktionen ausgelöst oder durchgeführt. Als Beispiele seien genannt:

Ausschäumen kolloidaler und suspendierender Stoffe, Neutralisieren von Alkalien durch Begasung mit Rauchgas oder CO_2 , Entkarbonisieren von sauren Wässern, Oxidierung und damit Abbau der in den flüssigen Medien vorhandenen organischen Stoffe durch exotherm verlaufende Reaktionen, Sauerstoffeintrag in Flüssigdünger (Gülle und Klärschlamm) für die mikrobiell gesteuerte aerobe Gärung. Sauerstoffeintrag in Flüssigdünger bis zu 2,9 kg/kWh wird erreicht.

Leserdienst 38



Kühlung mit Wärmerückgewinnung – Energierecycling

Bisher war es allgemein üblich, bei der energieaufwendigen Verarbeitung von Kunststoffen die freiwerdende Produktionswärme über Frischwasser, Kältemaschinen oder Kühlturmanlagen abzuführen. Bei dieser Methode wird zusätzliche Energie innerhalb der Kühlanlagen aufgewandt, um freiwerdende Produktionsenergie zu vernichten und damit zusätzlich die Umwelt zu belasten.

Man kann davon ausgehen, dass in kunststoffverarbeitenden Betrieben etwa 25–30% der gesamt installierten Leistung der Produktionsmaschinen als Wärme frei wird.

Die gwK trug diesem Umstand bei der Konstruktion und Entwicklung ihrer Wärmepumpenanlagen Rechnung. Am Beispiel einer Kunststoff-Spritzerei kann am einfachsten die Funktion einer Wärmepumpenanlage erklärt werden.

Die aus den Werkzeugen abzuführende Wärme wird bei niedrigen Werkzeugtemperaturen direkt der Wärmepumpe zugeführt, während bei höheren Werkzeugtemperaturen ein Temperiergerät zwischengeschaltet wird. Die aus dem Wärmeaustauscher der Hydraulik abzuführende Wärme geht ebenfalls direkt in den Kaltwasserkreis der Wärmepumpe.

Im Sekundärkreis (Kondensatorkreis) der Wärmepumpe wird heisses Wasser für Heizzwecke erzeugt. Das Wasser kann entweder für die Gebäudebeheizung, das Warmwasser für die sanitären Räume oder zur Prozessheizung verwendet werden. Im Sommer wird die freiwerdende Wärme über einen Kühlturm an die Aussenluft abgegeben.

Die gwK liefert komplette Systeme einschliesslich der von ihr gefertigten Temperiergeräte, Wärmepumpen sowie die kompletten Heizanlagen. Als Voraussetzung für die richtige Dimensionierung ist in jedem Fall zunächst eine Wärmebilanz des gesamten Produktionsbetriebes zu erstellen.

Wärmepumpen werden bis zu einer Leistung von 580 kW hergestellt

und können je nach Produktionsanfordernis und Betriebsauslastung in mehreren Stufen zusammengefasst werden.

Leserdienst 44

Escher-Wyss-Schälzentrifugen für die Pharmaindustrie

Zur Erweiterung ihrer Pharmaanlagen bestellte Sandoz AG, Basel, bei Escher Wyss sechs vertikale Schälzentrifugen mit Untenentleerung. Diese Maschinen sind für den Betrieb unter Schutzgas gebaut und mit doppelt wirkender Gleitringdichtung ausgerüstet. Um den Austragsschacht vor Spritzwasser zu schützen, ist er während der Füll-, Wasch- und Schleuderzeiten durch einen neuentwickelten Boden-Abdeckkonus verschlossen.

Die Operationen der einzelnen Zentrifugen werden durch halbautomatische elektro-pneumatische Steuerungen ausgelöst. Füllstandüberwachung und Drehzahlregelung sowie die vorgegebenen Bewegungsabläufe von Schälmesser und Boden-Abdeckkonus erfolgen automatisch.

Leserdienst 45

Pneumosplitt-Verfahren DBPa zum sicheren pneumatischen Transport

Dieses neue pneumatische Förderverfahren ermöglicht einen sicheren und störungsfreien Transport feinkörniger Schüttgüter bei sehr kleinen Luftgeschwindigkeiten und grossen Produktdurchsätzen.

Mit Hilfe von sogenannten Drucksensoren, die aussen an der normalen produktführenden Förderleitung befestigt sind, werden Schüttgutanhäufungen und Leitungsverstopfungen bereits während der Entstehungsphase lokalisiert und durch einen von aussen zugeführten Luftstoss in die Rohrleitung beseitigt.

Mit dem Pneumosplitt-Verfahren können viele Schüttgüter erstmals wirtschaftlich gefördert werden, bei denen ein pneumatischer Transport bisher wegen der ständigen Leitungsverstopfung nicht oder nur bei sehr hohen Luftgeschwindigkeiten möglich war.



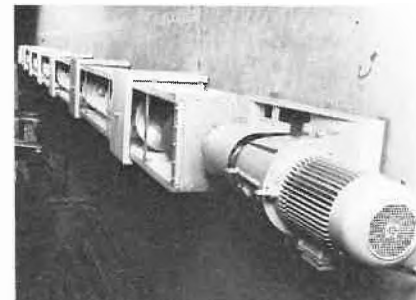
Bei zahlreichen Produkten lassen sich die Durchsätze vorhandener Förderanlagen durch Installation eines Pneumosplitt-Systems mit relativ geringem Aufwand wesentlich erhöhen.

So konnte z.B. bei einer Förderanlage für Masse-PVC der Produktdurchsatz von 10 t/h bei einer 250 m langen Transportstrecke mit 125 mm Rohrdurchmesser, einem Förderdruck von 2 bar und einer Luftmenge von 900 Nm³/h nach der Anbringung einer Pneumosplitt-Installation auf ca. 20 t/h gesteigert werden, ohne dass Luftmenge und Förderdruck verändert werden mussten.

Leserdienst 46

Spezialförderschnecken für aggressive Medien

Für die Förderung von aggressiven Medien, für die herkömmliche Werkstoffe aufgrund der auftretenden Korrosion nur bedingt verwendbar sind, werden jetzt von der HIW-Hemscheidt Industrieanlagen GmbH, Wuppertal, Schneckenförderer angeboten, die sich durch eine hohe Standfestigkeit auszeichnen.



Bei diesen Schneckenförderern werden erstmalig Schneckenröhrer aus Kunststoff eingesetzt, die sich auch gegenüber aggressiven Medien durch eine zusätzliche hohe Verschleissfestigkeit auszeichnen.

Die Förderschnecken selbst werden in V4A unbeschichtet oder in St 37 kunststoffbeschichtet hergestellt. Bei der Beschichtung handelt es sich um eine absolut porenfreie und hochabriebfeste Beschichtung in einer auf das Fördermedium abgestimmten Zusammensetzung.

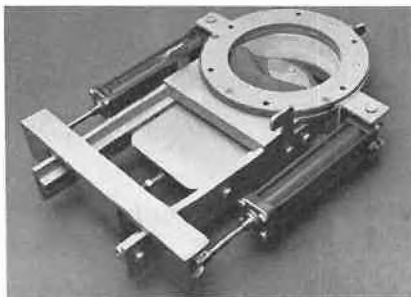
Die Lagerungen der Schneckenwellen verhindern durch eine Abdichtung mit Sperrwasserring das Eindringen von Schadstoffen und gewährleisten darüber hinaus durch ihre besondere Konstruktion eine Dichtigkeit auch bei hohen Betriebsdrücken.

Referenzen über den Einsatz dieser Schnecken liegen aus der chemischen Industrie vor, u. a. wurde ein Schneckenrotor in Kunststoff über einen Zeitraum von 3 Jahren zur Grünsalzförderung im Vergleich zu herkömmlichen Schneckenrotoren eingesetzt, ohne dass sich Verschleisserscheinungen zeigten.

Die Schneckenförderer sind ab 160 mm Durchmesser nach DIN lieferbar. Die Ausführungen richten sich nach dem speziellen Verwendungszweck, u. a. werden auch zum Mischen geeignete Doppel-Schneckenstationen hergestellt. **Leserdienst 47**

Neuartiger Schieber für Pulver und körniges Schüttgut

Der B. u. l. s Membran-Schieber wurde entwickelt um viele der bei der Verwendung von herkömmlichen Schiebern für Pulver und körniges Schüttgut vorkommenden Probleme zu überwinden. Die beweglichen Teile des Membran-Schiebers sind durch ein flexibles Naturgummi-Membran von dem Schüttgut getrennt, das Durchdringen desselben verhindert und daher leichte Bewegung der Schieberplatte ohne Klemmen oder Verstopfen zulässt. Die bekannten Probleme, die bei den meisten Schiebern vorkommen, wie z. B. laufend erforderliches Nachstellen der Dichtungen und der Schieberplattenrollen zwecks Aufrechterhaltung der Dichtheit und freier Bewegung, werden dadurch ausgeschaltet. Der neuartige Membran-Schieber findet in



der Chemischen, Pharmazeutischen, Gummi-, Kunststoff- und Zementindustrie Verwendung und wird ausserdem bei bestimmten Aufgaben, nicht nur zur Dosierung von Pulver und körnigem Schüttgut, sondern auch für Pasten und Schlammstoffe eingesetzt. Standardgrössen reichen von 100 bis 300 mm Durchmesser und umfassen handbediente und automatische Stufenschieber (Feinstregelung). **Leserdienst 48**

Graphit-Berstscheiben

liefert die Firma Paliwoda zum Schutz von Chemie-Apparaten aus Glas und Metallen, überall wo Gefahr besteht, dass Sicherheitsventile verkleben oder zurosten können. Diese Berstscheiben sind geeignet für Drücke zwischen 0,1 atü bis 84 atü, bei Temperaturen bis 180°C und mit Wärmeschutzisolation bis 500°C.

Leserdienst 49

Kompakt-Dosiermembranpumpen

Lewa's Schwerpunktprogramm sind Dosierpumpen im Baukastensystem. Innerhalb dieses Systems sind die Baugruppen der Dosierpumpen wie auch die Pumpen verschiedener Grössen nahezu beliebig kombinierbar. Vorteile: leichte Anpassung an die jeweilige Dosieraufgabe; Flexibilität bei Umrüstung für veränderte Aufgabenstellungen.

Bei der Entwicklung der neuen Kompakt-Dosiermembranpumpen hat Lewa auf die totale Kombinierbarkeit verzichtet, zugunsten der Attraktivität für eine Vielzahl von Anwendungen, die diese Spitzenanforderungen nicht stellen.

Die Steckbriefe dieser Pumpen:

Eine Version mit mechanisch angelenkter Elastomer-Membran aus Viton oder Hypalon, Pumpenkopf PVC oder VA, maximal 200 l/h gegen maximal 6 bar. Triebwerk mit Feder-Nocken-System, mit Dosierstromeinstellung von Null bis Maximum.

Eine zweite Version mit hydraulisch angelenkter Sandwich-Membran aus PTFE (mit dem Vorteil einfacher Membranbruch-Detektion), Pumpenkopf PVC oder VA, maximal 50 bar. Bis 50 l/h wird für diese zweite Version ebenfalls das Feder-Nocken-Triebwerk verwendet; ab 50 bis 200 l/h ein Triebwerk, das bei allen Hublängeneinstellungen eine nahezu harmonische Verdrängungscharakteristik hat.

Die Pumpen sind als Einfach- oder Mehrfachpumpen lieferbar. Interessant ist, dass Lewa für diese Neuentwicklung ausschliesslich das (umweltfreundliche) leakagefreie Membranprinzip anwendet. Das Prinzip wird durch elektrische und pneumatische Stellantriebe sowie entsprechendes Zubehör abgerundet.



Neue Lewa Kompakt-Dosier-Membranpumpe für einfache Dosieraufgaben

Leserdienst 50

Ein i/p-Stellungsregler – neu und zuverlässig

Der neue elektropneumatische Samson Stellungsregler wird an pneumatische Stellgeräte angebaut, deren Führungsgrösse ein elektrisches Einheitssignal im Bereich 4 ... 20 oder 0 ... 20 mA ist.

Das Gerät übernimmt den Übergang vom elektrischen zum pneumatischen Signalsystem, regelt über den pneumatischen Antrieb die Stellung der Armatur und dient zugleich als Servo-Verstärker, der die geringe Energie der elektrischen Führungsgrösse in einen kräftigen Stelldruck (max. 6 bar) umsetzt.

Hervorzuheben ist der besonders kleine Schütteleinfluss (z. B. kein Einfluss bis 150 Hz und 2 g) und das gute dynamische Verhalten durch verzögerungsarme interne Rückführung, einstellbaren P-Bereich und anpassbare Luftlieferung (maximal 10 m³/h) sowie geringer Temperatur- und Hilfsenergieeinfluss. Das Gerät ist für explosionsgefährdete Betriebsstätten laut PTB-Prüfungsschein bei eigensicheren Stromkreisen zugelassen (Schutzart (Ex)isG5 bis 80 °C, (Ex)isG4 bis 60 °C).

Weitere Kennzeichen des nach Norm-Empfehlung an das Stellgerät anzubauenden Stellungsreglers sind z. B. im Stellungsregler umkehrbare Wirkrichtung (gleicher Anbau bei allen Wirkrichtungen), getrennter Raum für Anschlussklemmen und Prüfbuchsen und Prüfmöglichkeit für den Stromkreis ohne Betriebsunterbrechung.

Leserdienst 57

Zweileitertechnik

Diese Veröffentlichung gibt einen Überblick über die Zweileitertechnik sowie deren Anwendung auf mess- und regeltechnische Geräte von Philips, mit besonderer Betonung der Eigensicherheit.

Zweileiterprinzip

Abb. 1 zeigt die herkömmliche Vierleitertechnik, in der dem Messumformer die Hilfsenergie über zwei Leitungen zugeführt wird, während zwei weitere Leitungen das Aus-

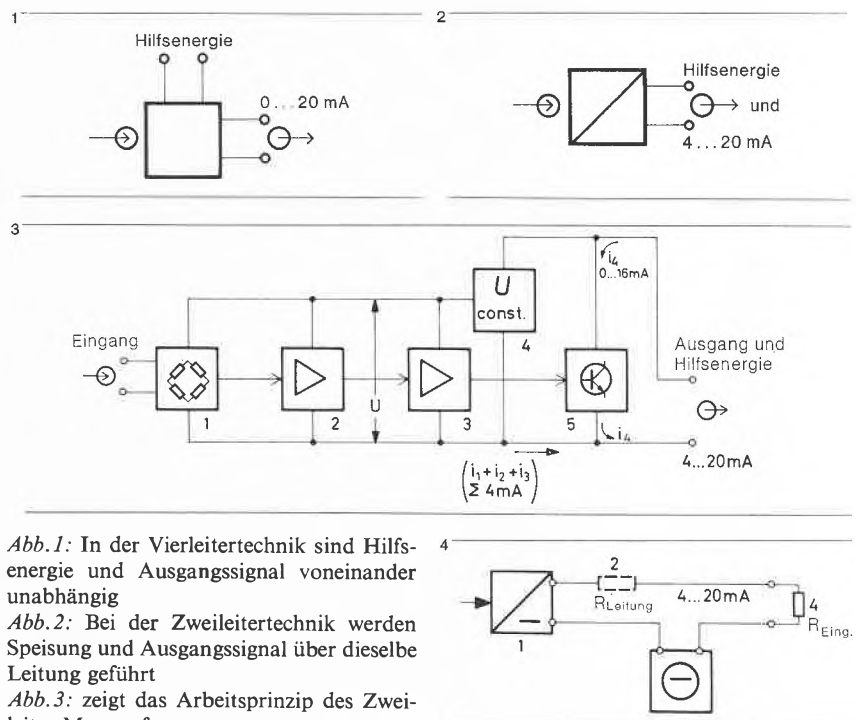


Abb. 1: In der Vierleitertechnik sind Hilfsenergie und Ausgangssignal voneinander unabhängig

Abb. 2: Bei der Zweileitertechnik werden Speisung und Ausgangssignal über dieselbe Leitung geführt

Abb. 3: zeigt das Arbeitsprinzip des Zweileiter-Messumformers

Abb. 4: zeigt schematisch, wie der Zweileiter-Messumformer gespeist werden muss

gangssignal führen. Das bedeutet also, dass von der Messwerte zum Messumformer vier Leitungen zu legen sind.

Bei der Zweileitertechnik (Abb. 2) dagegen wird sowohl die Speisung für den Messumformer wie auch das Ausgangssignal über dieselben zwei Leitungen geführt. Die Gleichspannungsversorgung des Messumformers verbraucht in den meisten Fällen einen Strom von ungefähr 4 mA. Das bedeutet, dass der Messumformer statt eines Ausgangsstromes von 0 bis 20 jetzt 4 bis 20 mA abgibt – darüber hinaus besteht kein wesentlicher Unterschied, abgesehen von der Kostenreduzierung und der Bequemlichkeit dadurch, dass nur zwei anstelle von vier Leitungen verlegt werden müssen und der Montageaufwand geringer ist.

Abb. 3 gibt eine etwas ausführlichere Darstellung eines typischen Zweileiter-Messumformers.

Die Speisegleichspannung wird in Block 4 stabilisiert, der wiederum die ersten drei Eingangsstufen (Block 1 bis 3) versorgt. Endstufe 5 kann als «Strom-Tor» verstanden werden, das den Ausgangsstrom entsprechend dem Messwert zwischen 0 und 16

mA variiert. Angehoben um den Basisstrom der ersten drei Stufen, ergibt sich ein Ausgangssignal von 4 bis 20 mA.

Abb. 4 zeigt diese an den Messumformer angeschlossene Gleichspannungsquelle. Je nach Type benötigen die PCS-Zweileiter-Messumformer von Philips eine Speisespannung von min. 13,5 V und max. 30 bis 35 V. Deshalb muss die Gleichspannungsquelle in der Lage sein, diese Mindestspannung an den Messumformer zu liefern sowie die Spannungsabfälle über $R_{Leitung}$ und $R_{Eingang}$ zu kompensieren. Dieser Abfall ist dann am höchsten, wenn der Ausgangsstrom sein Maximum erreicht, also bei 20 mA. Folglich lässt sich die zulässige Bürde im Ausgangskreis nach folgender einfacher Formel berechnen:

$$R_B = \frac{U_S - U_{M \min} [V]}{0.02 [A]}$$

Dabei bedeuten:

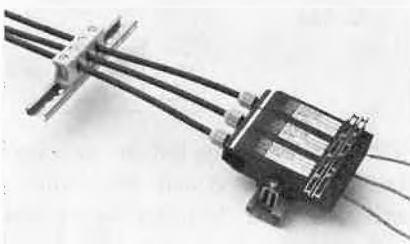
R_B = Bürde = $R_{Leitung} + R_{Eingang}$
 U_S = Gleichspannungsquelle
 $U_{M \min}$ = Mindestspeisespannung am Messumformer, z. B. 13,5 V

In der Mess- und Regeltechnik besteht der Trend, die Spannungsquelle in die Tafelgeräte der Messwerte mit einzubauen, statt jeden Messumformer mit einem getrennten Speisegerät zu sorgen.

Leserdienst 58

Pneumatik/Elektronik-Signalwandler in Miniatur-Bauweise

Der P/E-Signalwandler PR 9363 von Philips ist für den Einsatz in der Verfahrenstechnik zur Wandlung von pneumatischen Einheits-Signalen $0,2 \pm 1$ bar (3 ± 15 psig) in elektrische Einheits-Signale 4 ± 20 mA ausgelegt. Der dem Gerät zugeführte pneumatische Druck verformt eine dotierte Silicium-Membrane. Diese Membrane ändert den Eingangs-Widerstand und erzeugt durch die angelegte Gleichspannung eine druckproportionale Ausgangsspannung. Ein eingebauter Verstärker verstärkt die Spannung zum eingepprägten Gleichstrom $4 - 20$ mA.



Ein eventueller Austausch des Wandlers ist durch normierte Signal-Ausgänge und Kabel-Anschlüsse über Schraub-Klemmen ohne Nachkalibrierung der Messkette möglich.

Die Konstruktion der Einheit aus korrosionsbeständigem Material ohne bewegliche Teile erhöht die Betriebssicherheit und erübrigt Wartungsarbeiten. Eine problemlose Montage (Anreihbauweise) auf handelsüblichen Normschienen ist durch die Schnappbefestigung und die kompakte Ausführung ($25 \times 40 \times 113$ mm) gewährleistet.

Das extrem günstige Preis/Leistungsverhältnis des Wandlers erlaubt das einfache Verknüpfen von pneumatischen Signalen und damit die Realisierung von bisher aus Preisgründen zurückgestellten Projekten.

Leserdienst 59

Magnetisch-induktiver Durchflussmesser Typ «mag-flux-ndf»

Bekanntlich arbeiten induktive Durchflussmesser auf elektro-magnetischer Basis (Faraday'sches In-

duktionsprinzip) ohne bewegliche Teile und ohne Rohrquerschnittsverengung.

Zusätzlich zu den bereits im Programm enthaltenen IDM Typ «mag-flux» hat das Turbo-Werk Köln den «mag-flux-ndf» entwickelt, der als das «komfortable System der neuen Generation» bezeichnet wird.

Der Geber arbeitet beim «mag-flux-ndf» mit niederfrequentem Dreiecksfeld (ndf), das aus dem Messumformer gespeist wird.

Die getastete Messspannung sichert eine hohe Messwertstabilität. Weitere Vorteile:

- keine Nullpunktjustierung erforderlich
- hohe Genauigkeit, auch bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten (kleinster Messbereich $0-0,25$ m/s)
- niedrige Leistungsaufnahme
- unempfindlich gegenüber elektrischen Störeinflüssen
- einsetzbar bereits bei einer Leitfähigkeit des Mediums ab $1 \mu\text{S/cm}$ (bei allen NW)

Weitere Vorteile sowie wesentliche Merkmale dieses neuen Systems sind in der Sonder-Druckschrift «mag-flux-ndf» aufgeführt! Leserdienst 60

Neuer I/P Wandler für höhere Anforderungen

Umfangreiche Untersuchungen von Kundenwünschen veranlassten Eur-Control, einen neuen I/P Wandler zu entwickeln. Dieser Wandler - MPI 5 - zeichnet sich vor allem durch einen niedrigen Eingangswiderstand, hohe Luftleistung und kurze Übertragungszeiten aus. Die wesentlichen Vorteile können wie folgt zusammengefasst werden:

- hohe Luftlieferung: 60 Nl/min
- geringer Eingangswiderstand: 100Ω
- Prüfbuchsen an der Frontplatte
- Einstellung von Bereich und Ausgang (kp/cm^2 , bar, psi) an der Frontplatte
- unempfindlich gegen veränderte Einbaulage
- geringer Platzbedarf: 7 Wandler pro $19''$ Baugruppenträger
- lieferbar auch im Gehäuse für Feldmontage (MPE 50)

Der MPI 5 vervollständigt damit bei Eur-Control die seit Jahren bewährte Serie von I/P Wandlern. Trotz seines hohen technischen Standards kann der MPI 5 zu sehr wettbewerbsfähigen Preisen angeboten werden.

Leserdienst 61

pH-/mV-Mess- und Regelgeräte

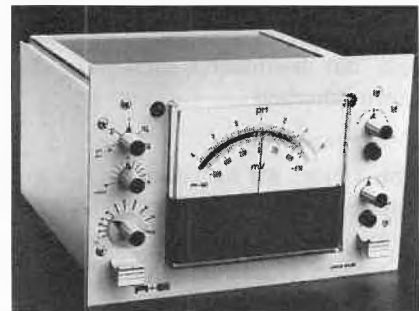
Unter der Bezeichnung Tentamit pH ist seit kurzer Zeit ein pH-Mess- und Reglergeräteprogramm auf dem Markt, dessen Aufbau den erweiterten Anforderungen und Anwendungsgebieten der jüngsten Zeit Rechnung zu tragen weiss.

Bei der Konzeption dieser Geräte waren im Qualitätspflichtenheft zwei Punkte besonders massgebend: die Mechanik und die elektronische Polyvalenz. Mechanisch sind die Geräte so ausgerüstet, dass sie sich - immer vollständig geschlossen - sowohl auf dem Labortisch als auch als Einschubkassetten im Europaformat für $19''$ -Rahmengestelle in Mess- und Schaltwarten verwenden und einbauen lassen. Die damit gewonnenen Vorteile sind enorm.

Elektronisch bieten die Geräte jeden Komfort. Geeichte Skalen für Symmetrie, Steilheit und Kompensation der Messguttemperatur. Durch eine sinnvolle Programmierung kann der Anwender bei Bedarf selbst auf automatische Temperaturkompensation bei pH-Messung, auf Messbereichverschiebung bei Redoxpotential und auf zwei verschiedene Norm-Stromausgänge umschalten.

Bei immer gleichbleibenden mechanischen Abmessungen kann ein Gerät ausgerüstet sein mit:

- Messkarte und Instrument für «Nur Messen»
- zwei voneinander unabhängigen Grenzwertschaltern



Technische Anwendungen des Lasers

Von Dr. rer. nat. **Dieter Rosenberger**

Unter Mitarbeit von Dr. rer. nat. Ekkehard Klement,
Dr. rer. nat. Ulrich Köpf, Dr. rer. nat. Manfred Lang
und Dipl.-Phys. Gerhard Rauscher

Mit 208 Abbildungen. XII, 355 Seiten. 1975
Gebunden DM 98,—; US \$40.20
ISBN 3-540-06533-4

Preisänderungen vorbehalten

Die vorliegende Einführung in die bedeutendsten technischen Anwendungsbereiche des Lasers beginnt mit der Beschreibung der technisch wichtigen Lasertypen, Lichtmodulatoren und Detektoren. Aus der Lasermesstechnik werden Justiertechnik, Dicken-, Entfernungs- und Geschwindigkeitsmessung, Kurzzeitphotographie und interferometrische Meßtechnik an einer Reihe von Beispielen ausführlich erläutert. Eine betont praxisorientierte Abhandlung führt in das aktuelle Gebiet der Materialbearbeitung mit Laser ein. Die optische Nachrichtentechnik mit freien Wellen und Wellenleitern sowie optische Informationsverarbeitung und Datenspeicherung — Gebiete, auf denen noch Forschungs- und Entwicklungsarbeit geleistet wird — werden in ihren wesentlichen Zügen vorgestellt. Anschließend wird der Einsatz des Lasers für Analyse und Photochemie behandelt. Ein umfassendes Bild- und Tabellenmaterial soll dazu beitragen, neben der sachlichen Information auch praktische Hilfen für die aktuelle Anwendung zu geben.

Inhaltsübersicht:

D. Rosenberger: Grundlagen. — D. Rosenberger, E. Klement: Justier- und Längenmeßtechnik. — E. Klement, U. Köpf: Messungen an bewegten Objekten. — U. Köpf: Interferometrische Meßtechnik. — G. Rauscher: Materialbearbeitung mit Laser. — D. Rosenberger: Optische Nachrichtenübertragung. — M. Lang: Optische Datentechnik. — E. Klement: Analyse und Photochemie. — E. Klement: Laser in Medizin und Biologie, Laserstrahlenschutz. — Sachverzeichnis. — Literatur zu jedem Kapitel.

■ Bitte Prospekt anfordern!



Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York

W. A. FISCHER, D. JANKE,
Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Metallurgische Elektrochemie

412 Abbildungen. 109 Tabellen. XI, 525 Seiten. 1975
Gebunden DM 225,—; US \$92.30 ISBN 3-540-07095-8
ISBN 3-514-00153-7 Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf

Inhaltsübersicht: Einführung. — Potentialbildung in galvanischen Zellen. — Eigenschaften elektrolytisch leitender Stoffe im festen Zustand. — Eigenschaften elektrolytisch leitender Stoffe im schmelzflüssigen Zustand. — Zellen mit festen Oxidelektrolyten auf der Basis von Zirkonoxid und Thoriumoxid. — Zellen mit weiteren festen Elektrolyten. — Zellen mit festen Halogenid-Elektrolyten. — Schmelzelektrolytzellen.

Das vorliegende Buch befaßt sich mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften elektrolytisch leitender Stoffe im festen und schmelzflüssigen Zustand und behandelt die Anwendungsmöglichkeiten solcher Stoffe in galvanischen Hochtemperaturzellen in Technologie und Forschung. Die jüngste Entwicklung dieses Bereiches der modernen Elektrochemie, der hier aus metallurgischer Sicht dargestellt wird, läßt eine ordnende Zusammenfassung des erheblich angewachsenen Schrifttums in Buchform wünschenswert erscheinen. Die Verfasser haben sich bemüht, rund 1000 Veröffentlichungen — überwiegend der letzten 15 Jahre — zusammen mit den Ergebnissen der eigenen Forschungsarbeit zu einer geschlossenen Darstellung zu verarbeiten.

Dem Charakter des vorliegenden Bandes als Nachschlagewerk und Datensammlung wurde durch die Aufnahme von mehr als 400 Abbildungen und mehr als 100 Tabellen Rechnung getragen.

Preisänderungen vorbehalten



Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York

**Beachten Sie auf
Seite A155
unsere Rubrik:**

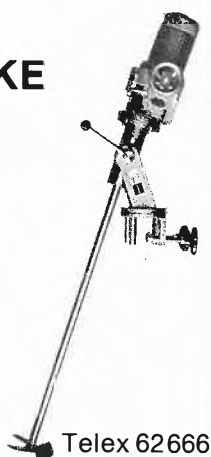
Stellen- und Gelegenheitsanzeigen

WIRTH

RÜHRWERKE

**EIN BEGRIFF
FÜR QUALITÄT**

**W. WIRTH AG CH-4021 BASEL
SCHWEIZ**
Telephon 061 26 43 43



Telex 62666

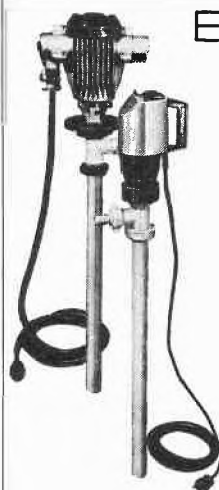
Leserdienst 64

Ein Begriff für
Leistung,
Qualität und Service

Faß- und Behälterpumpen
für alle dünnflüssigen, viskosen
aggressiven und nichtaggressiven
Medien. Auch explosionsgeschützt.
Umfangreiches Zubehör, wie Zähl-
aggregate, Spezialschläuche, Zapf-
pistolen usw.

**Lutz
Pumpen**

Generalvertretung:
ALFA-Ingenieurbureau AG
4310 Rheinfelden
Telefon 061 / 87 65 25
Telex ALFA RHF 64 157



Leserdienst 65



**MEMMERT
HEINICKE
WENKING
CATALIN
HARTNER
KREMP**

Brutschränke
Wärmeschränke

Laborglaswaschmaschinen

Potentiostaten

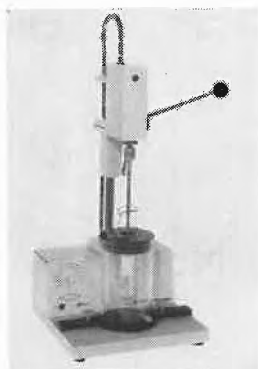
Gittermodelle

Laborwaagen

Mikroskope

Armin Lüdi, Apparate Generalvertretung
3028 Spiegel-Bern, Bellevuestr. 112, Tel. (031) 538353

Leserdienst 66



Zerkleinern • Homogenisieren

In unserm umfassenden Programm finden Sie
bestimmt das richtige Gerät auch für Ihr Problem

Verlangen Sie Unterlagen

Dr. BENDER & Dr. HOBEIN AG

8402 Zürich

01 261777



- zwei voneinander unabhängigen, quasistetig wirkenden Proportionalreglern
- einem quasistetig wirkenden PID-Regler mit einzeln einstellbaren Parametern.

Leserdienst 62



Elektronischer Strömungswächter mit Doppelfunktion

Mit dem flu-captor 404.- der Weber-Elektronik wurde die kombinierte Überwachung strömender Medien auf Strömung und Temperatur möglich. Gab es den Strömungswächter bislang nur als Kompaktgerät, so steht heute in der Trennung von Fühlerkopf und Elektronikteil eine bedeutsame Fortentwicklung zur Verfügung. Beide Komponenten können bis zu einer Distanz von 10 m getrennt mit Kabelverbindung installiert werden. Damit ist nicht nur gewährleistet, dass das Auswert- und Schaltgerät in Schaltschränke eingebracht werden kann, sondern es nehmen auch die Einsatzmöglichkeiten durch die Montageerleichterung in bisher schwer zugängliche Leitungssysteme erheblich zu.

flu-captoren sind vollelektronisch arbeitende Strömungswächter; sie ersetzen in zunehmendem Masse die durch Verschmutzung und Korrosion problembehafteten mechanischen Strömungswächter. Die elektronischen Geräte ermöglichen die Überwachung von Strömungen gasförmiger, flüssiger oder pastöser Medien. Sobald die Strömung des Mediums ausfällt oder aber die Temperatur den eingestellten Wert überschreitet, spricht der Schaltausgang des Gerätes an.

Je nach Ausführung (42–220 Volt Wechselspannung oder 24 Volt Gleichspannung) können mit den elektronischen Strömungswächtern wahlweise ohne Zusatzgeräte entweder Wechselstromverbraucher wie Schaltschütze und Magnetventile oder Signalanlagen und Elektroniksteuerungen aller Systeme kontaktlos geschaltet bzw. angesteuert werden. Die Geräte sind kurzschlussfest.

Säurebeständige und wärmefeste Teflonfühlerköpfe in verschiedenen Längen, Edelstahlgewindeausführungen in $\frac{3}{4}$ " und $\frac{1}{2}$ " oder mit verschiedenen Durchmessern für Ermetoverschraubungen ermöglichen eine fast uneingeschränkte Verwendungsvielfalt. So dienen die flu-captoren beispielsweise der Überwachung von Giftgasanlagen, Kühlkreisläufen, Schmierkreisläufen, Förderleitungen, Heizkreisläufen, Pumpen- und Füllstationen.

In kurzer Zeit wird der flu-captor auch in explosionsgeschützter Ausführung neben der bereits verfügbaren Version nach den Bestimmungen des Germanischen Lloyds lieferbar sein.

Leserdienst 68

Drucker des modularen, elektronischen Systems KS von Sodeco

Der Produktbereich Sodeco-Impulszähler der Landis & Gyr-Gruppe hat die Module des elektronischen Systems KS mit einem alpha-numerischen Drucker vervollständigt. Dieser erlaubt den Druck von Ergebnissen, welche aus den von einem Apparat des elektronischen Systems KS verarbeiteten Daten hervorgehen und beispielsweise Alarmgebungen oder andere Ereignisse betreffen.

Der alpha-numerische Drucker KS besitzt 63 verschiedene Schriftzeichen (Buchstaben, Zahlen oder Symbole). Der Druck erfolgt in Zeilen zu 16 oder 32 Schriftzeichen auf eine Papierrolle von 60 mm Breite. Das verwendete, elektroempfindliche Papier benötigt kein Farbband, wodurch die daraus erfolgenden Nachteile vermieden werden. Zudem ist ein geräuschloser Druck gewährleistet. Die Druckgeschwindigkeit beträgt 2 Zeilen pro Sekunde, d.h. 32 oder 64 Schriftzeichen pro Sekunde.

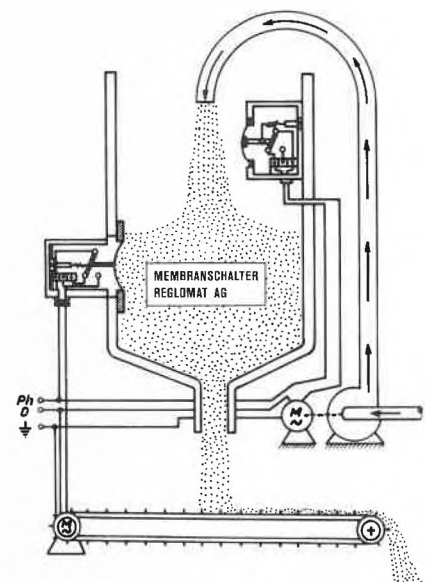
Die Eingabegeschwindigkeit der Daten wird durch die Druckgeschwindigkeit nicht vermindert, denn der Drucker ist mit einem Pufferspeicher ausgerüstet, welcher die Daten bis zu ihrem Druck speichert. Die Ergebnisse können dank eines Tabulator-Systems in Tabellenform gedruckt werden. Die letzte gedruckte Zeile ist sofort sichtbar. Der alpha-numerische Drucker KS ist mit Zeitzählern ausgerüstet, die den Druck des Datums und der Zeit erlauben (vom Jahrzehnt bis zur Sekunde). Die dazu nötigen Impulse werden von einer aussenstehenden Zeitbasis (Sekunden oder Minuten) geliefert.

Das Ersetzen des Papiers erfolgt völlig mühelos, denn die Rolle ist an der Aussenseite der Frontplatte befestigt. Auf Verlangen wird der Drucker KS mit einer Vorrichtung zum selbsttätigen Aufrollen des bedruckten Papierstreifens geliefert.

Leserdienst 69

Neue Membranschalter

Niveaüberwachung von rieselfähigen Materialien, die nicht backen und nicht zur Brückenbildung neigen, ist heute kein Problem mehr. Schüttgüter in Silos, Abfülltrichtern usw. können durch drei verschiedene Modelltypen von extrem robust ($\varnothing$ ca. 200 mm) bis extrem klein ($\varnothing$ ca. 60 mm) gesteuert werden. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Überwachung von Drücken gas-



förmiger Stoffe ab 1 mbar Wassersäule.

Die Schalter sind mit verschiedenen Membranen lieferbar, haben Über-schüttfestigkeiten zwischen max. 490 mbar beim kleinsten Modell bis max. 1,96 bar beim grössten Modell und sind alle mit einem Mikrosprungschalter für Schaltleistungen bis max. 3 A bei 220 V AC ausgerüstet.

Die Ansprechempfindlichkeit ist einstellbar, als Montageart kann Aufbau oder Einbau gewählt werden.

Leserdienst 70

K-Tron-Soder Dosierbandwaagen

Bei diesen volldigital geregelten Dosierbandwaagen wurden die Erfahrungen mit mehr als 1000 ausgelieferten Waagen ausgewertet.

Kernstück ist die bandgeschwindigkeitsgeregelte Dosierbandwaage Typ WF, die selbstabziehend unter Bunkerausläufe oder unregelmässige Bunkerausstragvorrichtungen plaziert werden kann, wenn das Dosiergut ausreichend Rieseigenschaften besitzt.

In einem staubdichten Umgebungskasten ist die gegossene, verwindungssteife Förderbandkonstruktion starr eingebaut. Das Wiegeband ist konstant gespannt und wird automatisch mittig geführt. Es ist schnell und leicht auswechselbar und wird von mehreren Schabern, die teilweise mit Schmutztransportvorrichtungen nach aussen versehen sind, ständig von Ansatz frei gehalten.

Die wesentliche Neuerung bildet eine in die Förderbandkonstruktion eingesetzte Wägeeinheit, bestehend aus Wägeplatte und einer neuartigen, patentierten, digitalen Messzelle, die das eingeleitete Gewicht in ein Frequenz-Verhältnis wandelt. *Diese auf Massen-Messung beruhende Methode erlaubt eine direkte digitale Gewichtsbestimmung, praktisch Weglos, mit extrem hoher Genauigkeit und bisher unerreichter Reproduzierbarkeit.*

Das Steuer- und Regelgerät in CMOS-Logik ist als Einschub mit Steckkarten in einem Einbaugeschä-

untergebracht, das in die Anzeigetafel einer Messwarte eingesetzt wird. Auf seiner Frontplatte sind die Steuer- und Anzeigeelemente angeordnet, so der dekadische Sollwert-Steller, die digitale Istwert-Anzeige und der Totalisator. Die Leuchtdiodenanzeige kann vom Istwert auf Bandbelastung und Bandgeschwindigkeit umgeschaltet werden ohne Beeinflussung des Dosiervorganges. Das erleichtert die Funktionskontrolle und das Justieren der Waage.

Zum Regeln wird die quarzstabilisierte Sollwertfrequenz mit der Istwertfrequenz verglichen, die aus den Faktoren Bandbelastung und Bandgeschwindigkeit (1 Impuls pro 0,003 bis 0,1 mm Bandweg) errechnet wird. Jede Differenz zwischen den beiden Frequenzen bewirkt sofort die Korrektur der Bandgeschwindigkeit. Wenn der Ausgleich nicht gelingt, spricht eine Alarmeinrichtung an, sobald sich eine negative oder positive Impulsdifferenz auf einem Speicher gebildet hat.

Für schlecht rieselnde und extrem schwierige Produkte wird die Dosierbandwaage mit einer Vordosiereinrichtung kombiniert, die proportional zur Bandgeschwindigkeit gesteuert wird und so eine annähernd konstante Bandbelastung bewirkt.

Als Vordosierer werden Dosierspiralschnecken und Dosierdoppelschnecken verwendet, mit denen anhaftende, klebende, brückenbildende, schmierende, faserige und «durchschliessende» Produkte einwandfrei beherrscht werden.

Die Vordosierer enthalten meist ein Auflockerungs- und Zuführrührwerk, das für eine gute Füllung der Schnecken sorgt und zudem den Vorteil eines grossen Anschlussquerschnittes bietet. Jede Dosierbandwaage kann ohne weitere Massnahme als Führungs- oder Folgewaage in einer Mehrkomponentenanlage mit Verhältnissteuerung geschaltet werden, auch mit Messbandwaagen und Dosierpumpen.

Ausserdem werden mit diesen Dosierbandwaagen Schüttgewichts-Regelsysteme gebildet.

Mit modifizierten Regelgeräten,

Steckkarten-Austausch, arbeiten die Waagen auch als Messbandwaagen, oder als Chargen-Dosierbandwaagen, die kurz vor Erreichung des gewählten Sollgewichts auf Feindosierung umschalten.

Die Dosierbandwaagen sind in 3 Ausführungen lieferbar, nämlich als Standardgerät, als schnell zerlegbare Waage zur Reinigung bei häufigem Produktwechsel und als ebenfalls schnell zerlegbare Waage, die schnell und nass gereinigt werden kann, vollkommen aus Edelstahl, ohne Schmutzecken mit ausgerundeten Kanten.

Auszug aus der Dosiergutliste:

Aerosil (Schüttgewicht 12 kg/m³)

Asbest

Stearate

Titanoxyde

Pigmente

Drogen

Granulat/Pulver-Gemenge

Glasfasern bis 13 mm Länge

Russe

usw.

Leserdienst 71

Verstärker mit getastetem Gleichfeld für magnetisch induktive Durchflussmesser

Die magnetisch induktive Durchflussmessung gilt seit Jahren als Standardmethode zur Bestimmung des Volumendurchsatzes von Flüssigkeiten durch Rohre. Die üblichen industriellen Durchflussmessanlagen werden mit Wechsellspannung (Netzspannung) betrieben. Diese Betriebsart setzt der magnetisch induktiven Durchflussmessung bestimmte Einsatzgrenzen, die, auch bei noch so perfekter technischer Führung der Geräte, nicht überschritten werden können.

Dem entscheidenden Schritt nach vorn liegt eine radikal neue Idee zugrunde: «Die magnetisch induktive Durchflussmessung mit getastetem Gleichfeld». Hierbei vereinigt man die Vorteile von magnetischem Gleichfeld und Wechselfeld, ohne die jeweiligen Nachteile in Kauf nehmen zu müssen. Das Magnetfeld wird periodisch (3 mal pro Sekunde) an- und ausgeschaltet, wobei die im

jeweils eingeschwungenen Zustand an den Elektroden auftretenden Spannungswerte in einen elektronischen Verstärker eingetastet und gespeichert werden. Die elektronisch aus diesen beiden Spannungswerten gebildete Differenz ist ausschliesslich proportional zur mittleren Durchflussgeschwindigkeit. Die Vorteile des getasteten Gleichfeldes gegenüber dem Sinusförmigen Wechselfeld sind:

Die Feldumschaltung erfolgt zu anderen Zeiten als die Eintastung der Messwerte. Induktive und kapazitive Störspannungen bleiben daher von vornherein wirkungslos.

Durch die Eintastung des Nullpunktes mehrere Male in der Sekunde wird eine extrem hohe Nullpunktstabilität erreicht.

Eine häufige Kontrolle des Nullpunktes entfällt.

Auch stark verschmutzte Abwässer, deren Leitfähigkeitsheterogenitäten beim Wechselspannungssystem Anzeigeschwankungen verursachen, können einwandfrei gemessen werden.

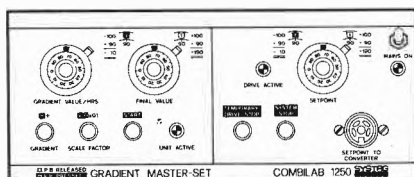
Nur geringere Ansprüche an die Qualität der Messerde. Weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber den in der Messflüssigkeit fließenden Axialströmen.

Über 200 Durchflussmessanlagen mit getastetem Gleichfeld sind seit ca. 2 Jahren mit vorzüglichen Resultaten in der praktischen Erprobung.

Leserdienst 72

Gradient-Master-Set

Der Gradientengeber ist, wie der Universal-Program-Generator, ein Zusatzgerät, um den Sollwert einer Regelung linear (nur mit Universal-Program-Generator nichtlineare Funktionen) stetig zu verändern. Die Veränderung pro Zeiteinheit (Stunde) kann an einem 10-Gang-Potentiometer eingestellt werden, wobei z. B. für den Pt-100-Converter ein Skalenteil 0,1 °C oder 10 °C pro



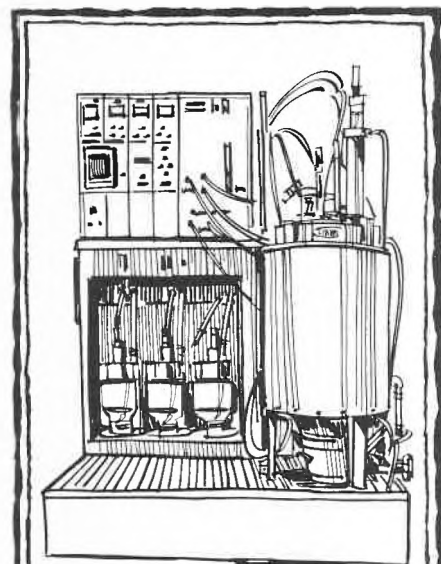
Stunde entspricht. Es sind positive wie negative Gradienten durch Tastendruck wählbar. Um einen rasanten Anstieg zu simulieren, kann man den eingestellten Gradienten hundertfach vergrössern. Der Endwert, wohin der Sollwert laufen soll, wird auch an einem 10-Gang-Potentiometer eingestellt, ebenso der Anfangswert. Der Anfangswert am «Setpoint»-, der Endwert am «Final-Value»-Potentiometer. Um die Gradientenphase auszulösen, kann man entweder von Hand die Starttaste drücken oder von extern mit einem sich öffnenden oder schliessenden Kontakt das Startsignal geben (Anschluss Rückseite, 2-mm-Steckbuchse).

Will man die Gradientenphase kurz unterbrechen, z. B. weil der Istwert noch zu weit vom Sollwert entfernt ist, so kann man von Hand die «Temporary Drive-Stop»-Taste betätigen oder auf der Rückseite (den im Original mit einer Brücke versehenen) externen «Temporary Drive-Stop» öffnen. Damit wird nur der Antrieb des Gradientengebers gestoppt. Wird die Taste gelöst oder der Kontakt auf der Rückseite geschlossen, läuft die Gradientenphase weiter zum Endwert. Während der Gradientenphase und während des temporären Stops ist das interne Relais, dessen Kontakte auf der Rückseite herausgeführt sind, geschlossen. Um das Gerät total zu stoppen, um neue Werte einzugeben, wird die Taste «System Stop» gedrückt. (Stoppmöglichkeit auch auf Rückwand.) Das Gerät ist mit einem Speiseteil ausgerüstet, der 5 Dual-Slave-Einheiten und mehrere Timer-Einheiten noch mitspeisen kann.

Anwendung

Die Master-Gradienteneinheit kann überall dort eingesetzt werden, so lineare Gradienten gefahren werden müssen, sei es in der Temperaturregelung oder sonstwo. Da man nach Ende der Gradientenphase einen zurückfallenden Relaiskontakt zur Verfügung hat, wird es möglich, Zeitglieder (Haltezeiten usw.), weitere Gradienten (mit Dual-Slave-Einheiten) oder andere Geräte anzusteuern.

Leserdienst 76



Biologische Verfahrenstechnik

Vor rund 10 Jahren wurde die "Biologische Verfahrenstechnik" aus der Wiege gehoben. Heute verfügt die Giovanola-Abteilung "Biologie" über ein Montage- und Versuchstechnikum, eine grosse Montagehalle und ein hervorragendes Team von Fachleuten in Werkstatt und Büro.

Seit Anfang 1973 wurde der Verkauf der Anlagen von Giovanola übernommen und die erfreuliche Entwicklung bestätigt unseren Einsatz.

Hier ein Auszug aus unserem Lieferprogramm:

- Bau biologischer Anlagen
- Laborfermenter
- Technikumsplanung
- Kompaktanlagen
- Kombinierte Kompaktanlagen
- Fabrikationsfermenter
- Pilotanlagen
- Fermenter für pathogene Stämme
- Wechselelektroden für pH und pO₂



GIOVANOLA FRÈRES SA
CH-1870 Monthey Tel. 025 / 4 19 51

5141

Leserdienst 77

Berichte, Informationen

Neu: Nachdiplomstudium in Kunststofftechnik

Auf Beginn des Wintersemesters 1976/1977 organisiert die Höhere Technische Lehranstalt (HTL) in Brugg-Windisch erstmals ein Nachdiplomstudium in Kunststofftechnik. Diese bedeutende Erweiterung des Lehrprogramms trägt der stets wachsenden Nachfrage nach qualifizierten Fachkräften Rechnung: nicht nur in der eigentlichen Kunststoffindustrie, sondern vor allem auch in der Maschinen-, Elektro- und Bauindustrie werden immer mehr Mitarbeiter benötigt, die auch über fundierte Kenntnisse der richtigen Anwendung moderner Chemiewerkstoffe verfügen.

Die Einführung dieses Nachdiplomstudiums in Kunststofftechnik geht auf intensive Gespräche zwischen der Schule und der Kunststoffindustrie zurück. Bereits 1969 wurde mit der Aufnahme eines obligatorischen Unterrichts in Kunststoffkunde und der Einrichtung eines Kunststofflabors ein erster Schritt in Richtung

einer vertieften Ausbildung getan, wobei die Arbeitsgemeinschaft für Kunststoffindustrie (ASKI) einen wesentlichen finanziellen und materiellen Beitrag leistete.

Das Studium, das mit diesem neuen Diplom abschliesst, erstreckt sich über zwei Semester; 12–15 Studenten werden den ersten Kurs besuchen.

IC

Existenz überschwerer Elemente in der Natur fraglich

Die angebliche Entdeckung von überschweren Elementen durch eine amerikanische Forschergruppe wird zur Zeit von verschiedenen Seiten bezweifelt. Mit Hilfe der neuentwickelten Protonen-Mikrosonde der ETH Zürich konnte bereits von einigen Wissenschaftlern gezeigt werden, dass aus den gemessenen Röntgenspektren *nicht* auf das Vorkommen von überschweren Atomen geschlossen werden kann, sondern dass diese ebenso gut durch Spuren der bekannten Elemente Antimon, Tellur und Radium gedeutet werden können.

Die beteiligten Wissenschaftler aus den Laboratorien für Kern- und Festkörperphysik sind indessen der Auffassung, dass die Diskussion über die verschiedenen, sehr kontroversen Experimente noch längere Zeit anhalten wird, weil auch andersartige Einwendungen gegen die Ergebnisse der amerikanischen Forscher erhoben worden sind.

PLK

Von Roll AG Departement Umwelttechnik, Zürich

Das Departement Umwelttechnik der von Roll AG hat Ende August seine bisherigen Räumlichkeiten an der Uraniastrasse 31/33 in Zürich verlassen. Ab 1. September 1976 lautet die neue Adresse: von Roll AG, Departement Umwelttechnik, Geschäftshaus «Neue Hard», Neugasse 223, 8005 Zürich, Telefon 01 44 1241, Telex 52653. Die Briefadresse lautet unverändert Postfach, 8021 Zürich.

vrz

Chemie-Wirtschaft

Merklicher Rückgang im Export von Agrarchemikalien

Im August erreichte die Chemieausfuhr 577,6 Mio. Franken, was dem schwächsten Exportwert dieses Jahres entspricht. Diese Feststellung bestätigt die neuerliche Verlangsamung, die man seit Mai – nach der Wiederbelebung der ersten Monate 1976 – beobachten konnte.

Von Januar bis August bezifferte sich die Schweizer Chemieausfuhr auf 5387 Mio., das sind 11,4% mehr als 1975.

Eine nähere Betrachtung der einzelnen Sparten zeigt, dass der Export von Agrarchemikalien (Pflanzenschutz) 1976 gegenüber dem Vorjahr besonders stark zurückgegangen ist, wobei gerade diese Ausfuhr 1975

dazu beigetragen hatte, die damals in den Sektoren Farbstoffe und Kunststoffe registrierten bedeutenden Rückgänge einigermaßen auszugleichen.

Die Agrochemie, deren Anteil am Schweizer Chemieexport etwa 8% beträgt, sieht ihre Ausfuhr wertmässig um 17% und mengenmässig um 30% geschmälert. Diese Entwicklung ist auf verschiedene Faktoren zurückzuführen. So hat die internationale Konkurrenz auf dem Pflanzenschutzmittelmarkt zugenommen, und die Überbewertung des Schweizer Frankens wirkt sich auf den Verkauf Schweizer Agrarchemikalien im Ausland negativ aus. Aber auch die Trockenheit im Frühsommer 1976 hat diesen Rückgang beeinflusst, hat doch die europäische Landwirtschaft

viel weniger Produkte verbraucht, dies namentlich für die Behandlung des Bodens, wo die Herbizide nicht mehr eindringen konnten. Schliesslich haben die osteuropäischen Staaten und Entwicklungsländer, die zu den bedeutenden Abnehmern von Schweizer Agrarchemikalien zählen – wegen Devisenmangel weniger gekauft.

Da man erwartet, dass die Erträge der Landwirtschaft 1976 weltweit gering ausfallen werden und andererseits auf allen Stufen beträchtliche Lager bestehen, ist anzunehmen, dass sowohl in der Schweiz wie auch im Ausland – wo eine ähnliche Entwicklung festzustellen ist – diese Stagnation in der Agrochemie anhalten wird.

IC

Forschung, Wissenschaft

Sensibilisierung photographischer Emulsionen durch Gold und die Stabilität latenter Bildkeime *

von W. F. Berg ** (nach Versuchen von O. Tanabe ***),

Photographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETHZ)

Summary

Experiments are reported on the stabilization of the latent image in Ag-Br hydrosols as well as their sensitization by Au(I) and gelatine. Au(I) builds up subimage to full latent image centres. Thus the regression of subimage could be followed. Early on after exposure, it is more stable, later on less stable than the latent image, for which the specific rate of fading reaches a plateau.

Sulfur-sensitization is accounted for by a topological effect: latent image is steered towards the grain surface, but is not stabilized.

Gelatine will stabilize both latent and subimage centres; here and in sensitization it presumably acts as an anti-oxidant.

Au(I) stabilizes small silver centres, which shows up both by sensitization and by the build-up of subimage to full latent-image centres.

I. Einleitung

Unter dem Titel «Stabilität und Funktion des photographischen latenten Bildes» habe ich 1972 in dieser Zeitschrift [1] versucht, einen Überblick über die damaligen Vorstellungen der Entstehung und der Funktion bei der Entwicklung des latenten Bildes (l.B.) der Mikrokristalle einer photographischen Emulsion zu geben. Hierbei spielten Faktoren, die die chemische Stabilität der l.B.-Keime beeinflussten, eine ausschlaggebende Rolle, wie z.B. ihre Grösse und/oder die Natur ihrer Umgebung. Die vorliegende Arbeit stellt in gewissem Sinne eine Fortsetzung dar und behandelt neue Resultate, die sich insbesondere mit der chemischen Sensibilisierung befassen.

Diese Sensibilisierung ist ein ausschlaggebender Schritt in der Entstehung der Empfindlichkeit photographischer Emulsionen: eine Wärmebehandlung in der Gegenwart von gewissen Schwefel und/oder Goldverbindungen sowie reduzierender Substanzen kann die Empfindlichkeit um einen Faktor von etwa 10 steigern. Es ist üblich, die Sensibilisierung durch die verwendeten Chemikalien zu kennzeichnen: z.B. Schwefel-,

Gold-, Reduktions-Sensibilisierung. Ich möchte sie hier etwas systematischer durch ihren photographischen Effekt, also phänomenologisch, charakterisieren. Es sind im ganzen drei und nur drei Arten der Sensibilisierung denkbar.

1. *Photolytische Sensibilisierung (P.S.)*. Die Quantenausbeute der Photolyse wird gesteigert. Dies zeigt sich besonders bei Langzeitbelichtungen, wo die Regression gravierend wirkt, und zwar sowohl für Keime an der Oberfläche wie im Inneren der Kristalle («Körner»). Ein typisches Beispiel ist die Reduktionssensibilisierung.

2. *Topologische Sensibilisierung (T.S.)*. Das l.B. wird an eine bevorzugte Stelle, z.B. zur Kornoberfläche, gesteuert, wo der normale Entwickler zum Zuge kommt (das l.B. im Inneren verlangt einen Entwickler mit grösser als üblichem Lösungsvermögen für Silberhalogenid). In letzter Zeit sind Methoden bekannt geworden, die das l.B. vorzugsweise ins Korninnere steuern, was die Erstellung von positiv arbeitenden Filmen hoher Empfindlichkeit ermöglicht hat. Jedenfalls zeigt sich T.S. an einer erhöhten Langzeit-Empfindlichkeit für die bevorzugte und einer entsprechenden Verminderung der benachteiligten Lage für das l.B. Ein typisches Beispiel für T.S. ist die Schwefelsensibilisierung.

3. *Entwicklungs-Sensibilisierung (E.S.)*. Die Einleitung der Entwicklung erfordert einen l.B.-Keim einer gewissen minimalen Grösse: im Idealfall vier Ag-Atome. Wenn es gelingt, diese Grösse herabzusetzen, haben wir E.S. Der Erfolg einer E.S. zeigt sich vorzugsweise bei Kurzzeitbelichtungen, da dann die l.B.-Keime im Schnitt klein sind. Oft lässt sich die Behandlung auch nach der Belichtung durchführen, und es ist berechtigt zu fragen, ob man dann noch von einer Sensibilisierung reden sollte, oder eher von einer Verstärkung des l.B., einer «Latensifikation». E.S. resultiert jedenfalls in einer erhöhten chemischen Stabilisierung der kleinen Keime im Sinne der vorgehenden Arbeit [1]. Typisch für E.S. sind gewisse Manifestationen der Goldsensibilisierung.

Die verschiedenen Arten der Sensibilisierung lassen sich also durch gezielte sensitometrische Prüfungen

* Kurzfassung eines im Photographischen Institut der ETHZ am 20. Mai 1976 gehaltenen Vortrags

** Prof. Dr. W. F. Berg, Photographisches Institut der ETHZ, Sonneggstrasse 5, CH-8006 Zürich

*** O. Tanabe, Fuji Photo Film Co., Japan. Die Versuche wurden im Laufe eines Studienaufenthalts in Zürich durchgeführt.

voneinander unterscheiden, vorausgesetzt, dass sie in Reinkultur auftreten. Dies ist jedoch nicht immer der Fall. So scheint das Gold(I), das der Hauptgegenstand der vorliegenden Untersuchung ist, sowohl T.S. wie E.S. bewirken zu können, wobei die logische Verknüpfung auf seiner stabilisierenden Wirkung beruht. Das Ziel der Arbeit bestand darin, die Wirkungen von Au(I)-Zugabe sowohl vor wie nach der Belichtung miteinander zu vergleichen, und zwar an einem System, in dem das 1.B. sehr instabil ist, nämlich an einem Ag-Br-Hydrosol. Ein solches hat üblicherweise eine Korngrösse ähnlich derjenigen einer Emulsion (hier ca. $0.2\ \mu\text{m}$ Durchmesser) und damit ein ähnliches Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, und unterscheidet sich von dieser nur durch die Abwesenheit von Gelatine und die starke Verdünnung. Keller [2] hat gezeigt, dass das 1.B. in einem Sol nur eine Halbwerts-Lebensdauer von ca. 10 Sekunden besitzt, dass Zugabe von Gelatine jedoch die Lebenszeit stark verlängert.

Ag-Br-Sole lassen sich mühelos durch die üblichen Behandlungen Schwefel-sensibilisieren, mit einem Empfindlichkeitszuwachs um einen Faktor 10. Es wurde der Effekt von Au(I)-Zugabe sowohl vor wie nach der Belichtung auf Empfindlichkeit und Stabilität des 1.B. hin an nichtsensibilisierten und an sensibilisierten Solen untersucht.

II. Experimentelles

Die Versuche wurden mit Hilfe der kinetischen Fliessapparatur durchgeführt, die schon von Keller [2] benutzt worden ist. Die Maschine ermöglicht es, stabilisierende oder sensibilisierende Lösungen (S.L.) sehr kurz, bis $\frac{1}{10}$ s, vor oder nach der Belichtung zuzuführen. Das Vorgehen ist in Abb. 1 skizziert. Nach Belichtung und Zugabe der S.L. wurde 100 s später eine 20%-Gelatinelösung zugegeben, eine gewisse Menge des Gemischs auf Platten vergossen, die so erzeugte Schicht entwickelt und die entstandene Schwärzung und/oder die Silberbedeckung bestimmt. Die wichtigste Variable war die Zeit t zwischen Belichtung und Zugabe der S.L. Für Einzelheiten sei auf eine ausführlichere Veröffentlichung [3] hingewiesen.

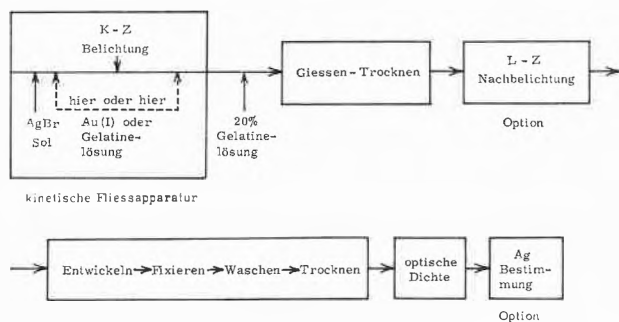


Abb. 1: Schema des experimentellen Vorgehens.

III. Resultate

Die wesentlichsten Resultate sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt, die sich auf ein chemisch nicht sensibilisiertes und ein optimal Schwefel-sensibilisiertes Sol beziehen. Links der Ordinate sind die Dichten von Systemen dargestellt, bei denen die S.L. vor und rechts, bei denen sie nach der Belichtung dem Sol zugeführt worden war, aufgetragen gegen das Zeitintervall, in logarithmischem Massstab, zwischen Zugabe und Belichtung (links) oder Belichtung und Zugabe (rechts). Aus Abb. 2 lässt sich folgendes ablesen:

1. Die aus Kellers [1] Untersuchungen bekannte stabilisierende Wirkung von Gelatine auf das 1.B. wird bestätigt, ebenso die kurze Lebensdauer des ungeschützten 1.B.
2. Zugabe von Au(I)-Ionen – aus Thiosulfat oder Rhodanid-Komplexen, die auf ähnliche Au(I)-Ionenkonzentrationen abgestimmt waren, was einen grossen Überschuss von Rhodanid-Ionen bedeutete, bewirkt – einerseits eine Stabilisierung des 1.B. – andererseits eine Reaktivierung von abgebautem 1.B.
3. Eine Nachbelichtung von niedriger Intensität und 30minütiger Dauer hat einen ähnlichen Effekt wie die Zugabe von Ag(I).
4. Der Au(I)-Rhodanidkomplex hat eine stärkere aufbauende Wirkung als der Thiosulfatkomplex, insbesondere bei langen Zeiten. Dies wird auf das Lösungsvermögen für AgX des Rhodanids zurückgeführt, das inneres 1.B. freilegt. Wegen dieser möglichen Komplikation wird die Auswertung auf die Versuche mit Au(I)-Thiosulfat beschränkt.
5. Zugabe von Gelatine vor der Belichtung bewirkt eine Steigerung der Empfindlichkeit, die grösser ist als die von Keller [2] beschriebene. Die Gründe hierfür sind nicht klar.
6. Zugabe von Au(I) vor der Belichtung bewirkt eine etwas höhere Steigerung der Empfindlichkeit als die durch Gelatine bewirkte.

Die Resultate am Schwefel-sensibilisierten Sol Abb. 3, bei dem wegen der erhöhten Empfindlichkeit die Belichtung auf ein Zehntel herabgesetzt wurde, sind im ganzen ähnlich, jedoch

7. ist das 1.B. weniger stabil, und
8. hat die Gelatine einen geringeren Einfluss auf die Empfindlichkeit, und schliesslich
9. braucht das Au(I) eine merkliche Zeit, ehe es seine Empfindlichkeitssteigernde Wirkung ausüben kann, die hier wesentlich über derjenigen der Gelatine liegt: das Au(I) muss mindestens 10 Sekunden vor der Belichtung beigelegt werden.

Es stellt sich die Frage, ob Änderungen der Deckkraft die Resultate beeinflusst haben können. Auf Grund einer Reihe von Versuchen darf dieser Verdacht verneint werden.

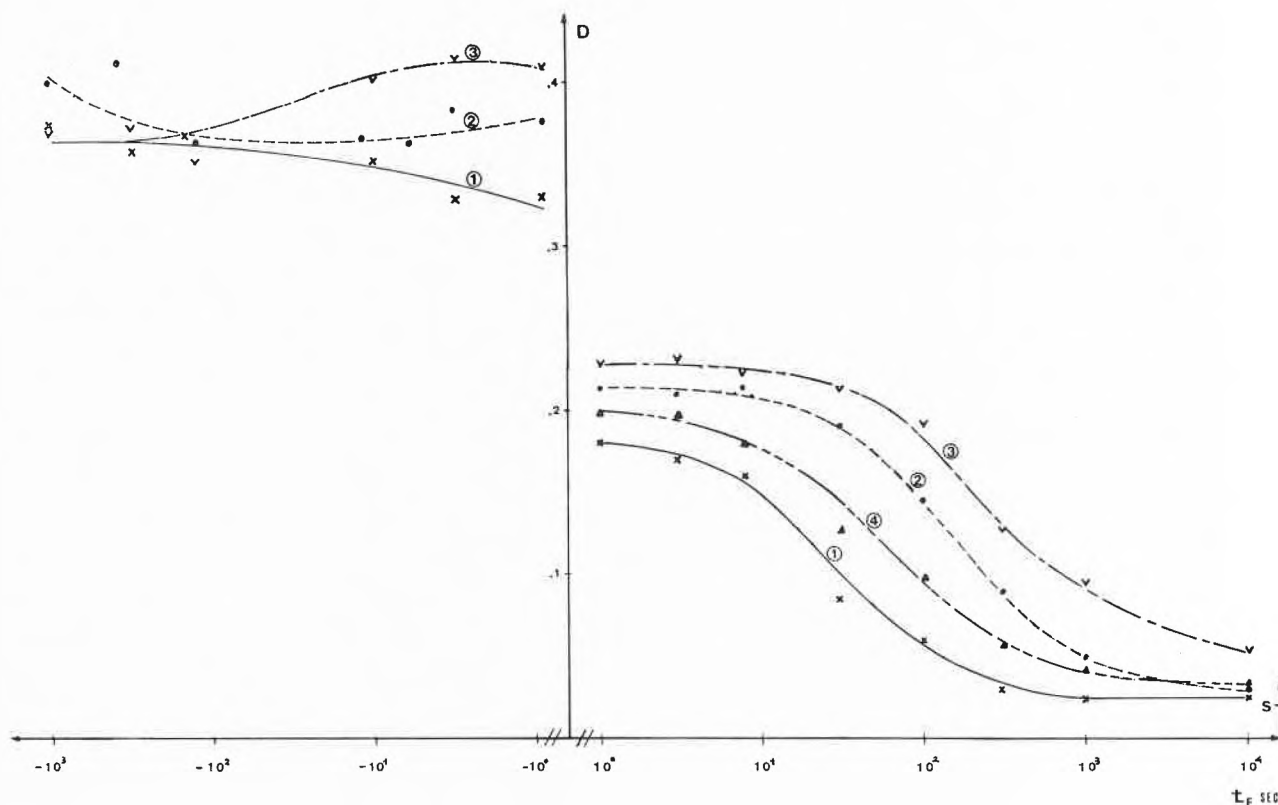


Abb. 2: Versuche am nicht-sensibilisierten Ag-Br-Sol. Aufgetragen ist die entwickelte optische Dichte gegen den Logarithmus der Zeit zwischen Zugabe der S. L. und der Belichtung (linke Hälfte) oder zwischen Belichtung und Zugabe (rechte Hälfte). Kurven (1), x—, beziehen sich auf 1% Gelatine als S. L.; Kurven (2), ---- auf 10^{-4} % Aurothiosulfat; Kurven (3), v- - - - auf Aurothiocyanat mit ähnlicher freier Au(I)-Ionenkonzentration wie in (2); Kurve (4) auf eine Nachbelichtung bei niedriger Intensität der aus (1) resultierenden Platten vor der Entwicklung.

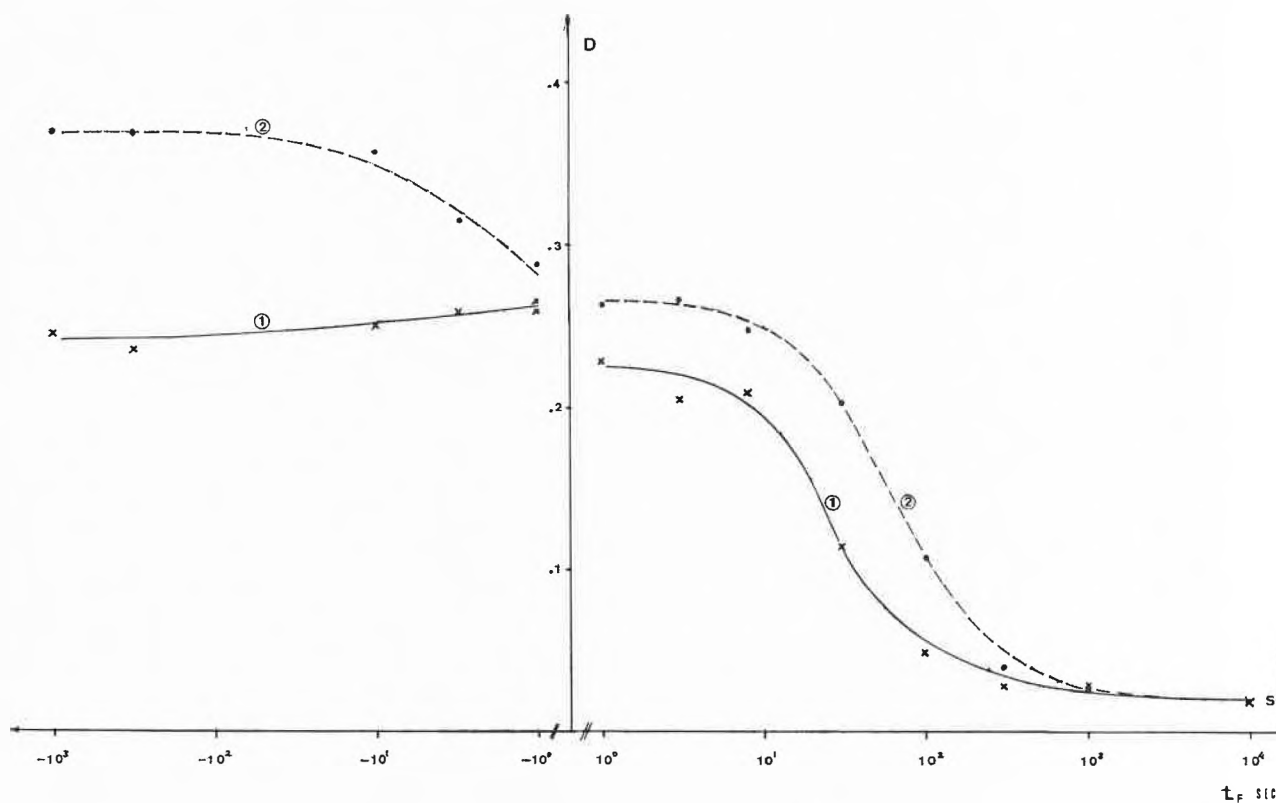


Abb. 3: Versuche an Schwefel-sensibilisiertem Ag-Br-Sol, wie Abb. 2. Kurven (1) x—, beziehen sich auf 1% Gelatinelösung; Kurven (2) ---- auf 10^{-4} % Aurothiosulfat.

IV. Interpretation

Besonders interessant erscheinen die Resultate der Zugabe von Au(I) nach der Belichtung. Man geht bei ihrer Deutung von der Vorstellung aus, dass ein durch Belichtung entstandener Silberkeim eine kritische Mindestgrösse haben muss, um als 1.B.-Keim fungieren zu können; unterhalb dieser Grösse ist er ein «Vorkeim», der durch Nachbelichtung bei niedriger Intensität und langer Zeit oder, wie in den vorliegenden Experimenten noch effektiver, durch Behandlung mit Au(I), zu einem 1.B.-Keim aufgewertet werden kann (Latensifikation). Unsere Daten erlauben es also, Aussagen über das Vorkeimbild (V.-B.) zu machen.

In Abb. 4 sind zwei der Kurven aus Abb. 2 mit normalisierten Dichteskalen umgezeichnet: die Regressionskurve (1) für das 1.B., d.h. diejenige für Zugabe von nur Gelatine nach verschiedenen Zeiten, und (2) diejenige für Au(I), welche die Regressionskurve für 1.B. plus V.-B. darstellt. Die Differenz an jedem Zeitpunkt (Kurve 3) gibt also die Menge des jeweils vorhandenen V.-B. an. Man sieht, dass bei der Belichtung eine gewisse Menge V.-B. entstanden ist, das weiter zunimmt, da der Zerfall des 1.B. V.-B. schneller erzeugt als der Regressionsprozess es vernichtet: das V.-B. erweist sich als bemerkenswert stabil. Erst für lange Zeiten verschwindet das V.-B. praktisch so schnell wie es entsteht.

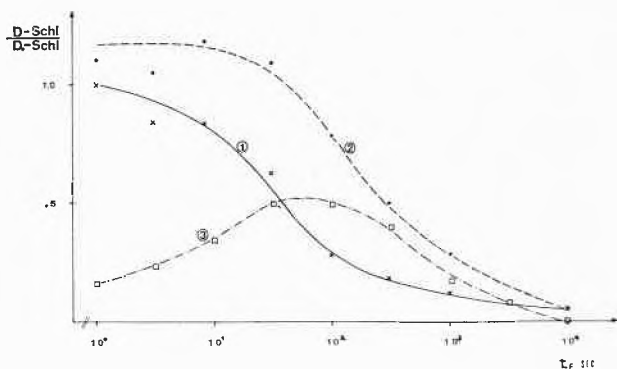


Abb. 4: Normalisierte Kurven aus Abb. 2. Kurve (1) x— bezieht sich auf die Zugabe von 1% Gelatinelösung; (2) - - - auf 10⁻⁴% Aurothiosulfat, alles nach der Belichtung. (1) ist also die Regression des 1.B., (2) diejenige von 1.B. + V.-B., und (3) □ - - - , die Differenz zwischen (1) und (2), stellt die jeweils vorhandene Menge des V.-B. dar.

Man kann die Kurve (1) in Abb. 4 als eine logarithmische Summenhäufigkeits-Verteilung der Stabilität des 1.B. auffassen. Abb. 5 zeigt die differenzierten Kurven der Abb. 4, wobei diejenige für das 1.B. eine Gauss-ähnlich Form aufweist, mit einer bemerkenswerten, sich über vier Zehnerpotenzen erstreckenden

Spanne von Regressionsraten $\left(\frac{dD}{d \log t}\right)_{1B}$. Die Regressionsraten $\left(\frac{dD}{d \log t}\right)_{VB}$ lassen sich nicht so einfach deuten, da ja V.-B. gleichzeitig gebildet und zerstört

wird. Die Differenz zwischen diesen beiden Kurven:

$\Delta = \left(\frac{dD}{d \log t}\right)_{1B} + \left(\frac{dD}{d \log t}\right)_{VB}$ gibt uns die Geschwindigkeit, mit der das V.-B. zu jedem Zeitpunkt verschwindet, wobei man sich vor Augen halten muss, dass das V.-B. nicht, im Gegensatz zum 1.B., konstanten «Alters» ist.

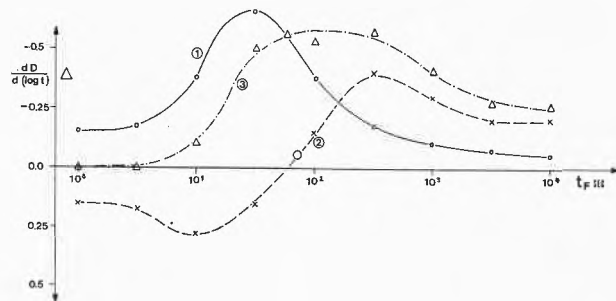


Abb. 5: Differenzierte Kurven der Abb. 4: (1) o —, die logarithmische Häufigkeitsverteilung der Stabilität des 1.B., d.h. die Verteilung der Regressionsraten $\frac{dD}{d \log t}$; (2) x - - -, die globale Zu- oder Abnahmerate für das V.-B.; (3) Δ - - - die Differenz der zwischen (1) und (2), d.h. die Verlustrate für das V.-B.

Abb. 6 befasst sich mit den «spezifischen Zerfallsraten», d.h. mit den absoluten Zerfallsraten der Abb. 5 dividiert durch die jeweilig vorhandene Menge des Bildes. Aufgetragen wird also $\frac{dD}{d \log t} \cdot \frac{1}{D}$, d.h. $\frac{d \log D}{d \log t}$, sowohl für das 1.B. wie für das V.-B., aus den Δ -Werten der Abb. 5. Abb. 6 zeigt, dass:

1. Die spezifische Zerfallsrate für das 1.B. zuerst ansteigt, um einen konstanten Wert zu erreichen.
2. Die spezifische Zerfallsrate für das V.-B. anfangs unterhalb derjenigen für das 1.B. liegt, aber dann monoton zunimmt.

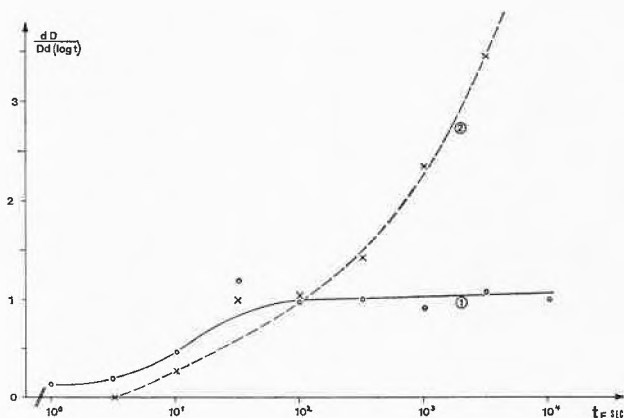


Abb. 6: Die auf die jeweilig noch vorhandene Menge des Bildes bezogenen Regressionsraten. Kurve (1), o — für das 1.B.; (2), x - - für das V.-B.

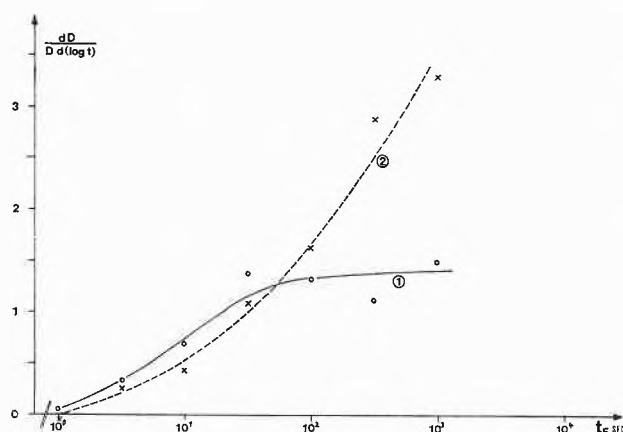


Abb. 7: Entspricht Abb. 6, jedoch für das Schwefel-sensibilisierte Sol, aus den Abb. 4 und 5 entsprechenden Daten. Die Regressionsraten sind höher als für das nicht-sensibilisierte Sol.

Abb. 7 ist das Resultat einer entsprechenden Analyse der Daten für das Schwefel-sensibilisierte Sol. Qualitativ sind die Abb. 6 und 7 ähnlich, aber die Zerfallsraten liegen für das sensibilisierte Sol merklich höher.

V. Diskussion

Die vorliegenden Experimente bieten eine neue Möglichkeit, das Verhalten des V.-B. zu studieren. Von der Erwartung aus, dass ein Keim um so schneller zerfallen sollte, je kleiner er ist, zeigt das V.-B. eine überraschende Stabilität. Es sollte möglich sein, für den Zufallsprozess ein mathematisches Modell aufzustellen; das ist jedoch bislang nicht gelungen.

Für das Verständnis der chemischen Sensibilisierung – die Resultate sind summarisch in der Tabelle zusammengefasst – ist folgendes zu bemerken. Gelatine wirkt für ein anderweitig nicht sensibilisiertes Sol als Sensibilisator sowohl wie auch als Stabilisator für l.B. und V.-B. Sie kann jedoch ein V.-B. nicht zu einem l.B. aufwerten. In einem Schwefel-sensibilisierten Sol bewirkt Gelatine keine Sensibilisierung, wohl aber eine Stabilisierung des l.B.

Au(I) sensibilisiert alle Sole, stabilisiert das l.B. und regeneriert das V.-B. zu einem l.B.

Diese Befunde lassen sich durch die Annahmen deuten, dass

- Schwefel-Sensibilisierung T-S darstellt, also das l.B. zur Kornoberfläche steuert;
- Gelatine das l.B. vor Oxidationsprozessen schützt;
- Au(I) den Silberkeim in einen Goldkeim verwandelt, d.h. ihn elektrochemisch edler, stabiler macht.

Diese Wirkung tritt ein sowohl bei der Belichtung, solange der wachsende Keim noch klein, also instabil ist, wie nach der Belichtung am V.-B.

Es lassen sich also alle Effekte des Goldes zwanglos durch den gleichen Vorgang: die Stabilisierung kleiner Silberkeime, erklären. Ähnliche Vorstellungen wurden kürzlich von Harbison und Hamilton auf Grund andersartiger Versuche entwickelt [4].

VI. Zusammenfassung

Die Stabilisierung des latenten Bildes an Ag-Br-Hydrosolen sowie ihre Sensibilisierung durch Au(I) und Gelatine wurde untersucht. Au(I) baut Vorkeimbild zu latentem Bild auf. So konnte die Regression des Vorkeimbildes verfolgt werden. Kurz nach der Belichtung ist es stabiler, später instabiler als das latente Bild, bei dem die spezifische Regressionsrate einen konstanten Wert erreicht.

Sensibilisierung durch Schwefel wird durch einen topologischen Effekt erklärt: das latente Bild wird zur Kornoberfläche gesteuert, wird aber nicht stabilisiert. Gelatine bewirkt eine Stabilisierung des latenten und des Vorkeimbildes; dies sowie die durch sie erzeugte Sensibilisierung sind durch ihre antioxydierende Wirkung erklärbar.

Au(I) bewirkt eine Stabilisierung kleiner Silberkeime, die sich sowohl durch Sensibilisierung wie durch den Aufbau von Vorkeimen zu Entwicklungskeimen des latenten Bildes ausdrückt.

Tabelle 1: Schematische Zusammenfassung der Resultate

Behandlung durch	Stabilisierung		Latensifikation		Sensibilisierung	
	n-s	S-s	n-s	S-s	n-s	S-s
Gelatine	+	+	o	o	+	o
	∨					
Au I	+	+	+	+	+	+

n-s: nicht sensibilisiertes Sol

S-s: Schwefel-sensibilisiertes Sol

Beachte die = und > Zeichen

Literatur

- 1 W.F. Berg: *Chimia* 26 (1972) 611.
- 2 H. Keller: *Phot. Korr.* 103 (1967) 69, 86, 104, 117; W.F. Berg und H. Keller: *Phot. Sci. Engng.* 11 (1967) 178.
- 3 O. Tanabe und W.F. Berg: *J. photogr. Sci.*, im Druck.
- 4 J.M. Harbison und J.F. Hamilton: *Phot. Sci. Engng.* 19 (1975) 322.

Stand der Forschung an der photographischen Gelatine*

Ivan Tomka** Ciba-Geigy Photochemie AG, Forschung und Entwicklung, Fribourg

Summary

It was the aim of the present work to characterize the gelatin by molecular parameters and investigate the elastically active elements of gelatin gels.

The molecular characterization of the gelatin was established by gel permeation chromatography, gel electrophoresis and the measurement of light scattering.

The structural elements of the gelatin gel were made visible by two independent methods of preparation: negative staining and freeze etching. The resulting samples were investigated with the transmission electron microscope. The fibrous-association-type structure of the gelatin gel was further more quantitatively described by the measurement of permeation of water through the gel network.

The process of gelation was followed with the oscillating cup viscosimeter. This method proved to be especially sensitive for the detection of the first elastic network.

It could be shown that only a distinct part of the gelatin is converted into elastically active elements. Some crude correlations were found between the thickness and the number of elastically active fibrils on the one hand and the parameters of gelation e.g., setting temperature, gelatin concentration and the duration of conditioning on the other hand.

Die Probleme, welche sich bei der Verwendung der Gelatine in der photographischen Technologie ergeben, werden im wesentlichen von zwei Faktoren bestimmt. Einerseits sind es die physikalisch-chemischen und mechanischen Eigenschaften der Gelatinemoleküle selbst, welche die Herstellung dünner Schichten und die photographische Verarbeitung erlauben, andererseits sind es die Einflüsse von verschiedenartigen chemischen Stoffen, welche zur Einstellung der photographischen Eigenschaften der Silberhalogenidkörner zugesetzt werden. Die Zusammenhänge zwischen der Struktur der Gelatinemoleküle und deren wichtigen technologischen Eigenschaften können mit den Methoden der Makromolekularchemie untersucht werden. Die Begleitstoffe, welche die Gelatine von ihrer Herstellung her normalerweise enthält, beeinflussen oft schwerwiegend die photographische Empfindlichkeit. Eine allgemeingültige Diskussion ihrer Wirkung ist jedoch nicht immer möglich, da solche Einflüsse ausgesprochen produktspezifisch sind. Wir werden deshalb die folgenden Ausführungen nur auf diejenigen Eigenschaften der Gelatine beschränken, welche sich von ihrem Charakter als makromolekulare Substanz ableiten. Ziel unserer Tätigkeit war es, mittels einer Analyse des Peptidgemisches der Gelatine Kenntnisse über die makromolekulare Zusammensetzung zu erhalten, welche es uns erlauben sollen, Rückschlüsse auf die rheologischen Eigenschaften im gelösten und im Gelzustand sowie

auf die Gelbildungseigenschaften der Gelatine zu ziehen. Dabei vernachlässigten wir ausser einigen anorganischen Ionen die Anwesenheit der oben genannten Begleitstoffe. Wir befassten uns also mit den Proteinmolekülen, welche sich durch Hydrolyse oder Vernetzung aus dem Tropokollagen ergeben.

Das Tropokollagenmolekül besteht aus drei linearen Peptidketten, welche in der Nähe der Amino-Enden verknüpft sind. Zwei dieser Ketten sind meistens identisch (α_1), die dritte (α_2) weicht etwas in der Aminosäurezusammensetzung ab [12]. Valin, Isoleucin, Leucin, Tyrosin, Hydroxylysin und Histidin sind in der α_2 -Kette häufiger als in α_1 . Auf diese Tatsache kommen wir später im Zusammenhang mit der Analyse der Gel- und Solphase zurück. Die Sequenz der α_1 -Kette von Kalbshaut ist bekannt [1]; sie enthält 1052 Aminosäuren. Im Tropokollagenmolekül, welches die native molekulare Einheit der Kollagenewebe ist, sind die einzelnen linearen Ketten (α_1 , α_2) in der Poly-Prolin-II-Konformation, und man nimmt an [2], dass die drei helicalen Gebilde zu einer dreifachen Helix gewunden sind. Der geringe Raumbedarf des Glycins in jeder dritten Position der Sequenz, der hohe Anteil am Prolin und Hydroxyprolin (25 %) ist essentiell für die Ausbildung der genannten Konformation. Die polaren Aminosäuren bestimmen das elektrochemische Verhalten sowie die Löslichkeit des Kollagens. Ein Viertel aller dibasischen Aminosäuren trägt je ein Ammoniakmolekül in Säureamidbindung. Die Hydroxyaminosäuren sind für die intercatenare Stabilisierung der Kollagenfibrillen verantwortlich. Die Tropokollagenmoleküle bilden im Bindegewebe Fibrillen. Die laterale Ordnung in der nativen Fibrille kommt dadurch zustande, dass ein Tropokollagen-Molekül fünf Gebiete mit dichter Packungsmöglichkeit aufweist. Durch das Negativkontrastverfahren erscheinen die zwei Sorten Packungsbereiche im Elektronenmikroskop als Streifenmuster. Nach bekannten Verfahren wird das Kollagenewebe sauer oder alkalisch behandelt und die Gelatine bei erhöhter Temperatur extrahiert. Bei dieser Behandlung werden inter- und intracatenare Bindungen gespalten.

Orientierende Versuche mit Gelchromatographie und Gelelektrophorese (Abb. 1, 2, 3) zeigten pauzidisperse Verteilungen. Etwa 3–4 von den ca. 1050 Peptid-Bindungen werden bevorzugt durch Alkali und wesentlich mehr noch durch Säure gespalten.

Die Gelelektrophorese gestattet eine hohe Auflösung der Komponenten der Gelatine. Einzelheiten über die Gelherstellung und den Aufbau des Puffersystems sowie die Auswertung der Resultate wurden bereits veröffentlicht [3]. Um das ganze Molmassenspektrum zu erfassen, bedienten wir uns zweier verschiedener Porosi-

* Vortrag, gehalten am Photographischen Institut der ETH anlässlich der Verleihung des John-Eggert-Preises am 1.7.1976 in Zürich (vgl. *Chimia* 30 (1976), p. 435)

** Dr. I. Tomka, Ciba-Geigy Photochemie AG, CH-1723 Marly

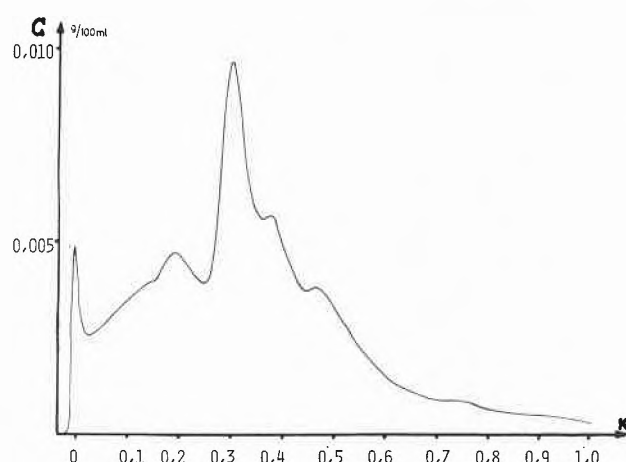


Abb. 1: Gelchromatographische Auftrennung einer typischen Gelatine (isoionischer Punkt 5.2). Trennmedium: Sepharose 6B; Kolonnendimensionen: 1,2 × 190 cm; Elutionsgeschwindigkeit 13 ml/h. (C = Konzentration des Eluates, K = Elutionsparameter).

täten des Trennmediums Acrylamid. In 2,5 % Gel wurden die Teilchen mit Molmasse 10^5 – 10^7 Dalton aufgetrennt. Diese Teilchen stellen die α_1 und α_2 -Ketten sowie ihre durch die bereits erwähnten intercatenaren Bindungen gebildeten Oligomere dar (Abb. 2).

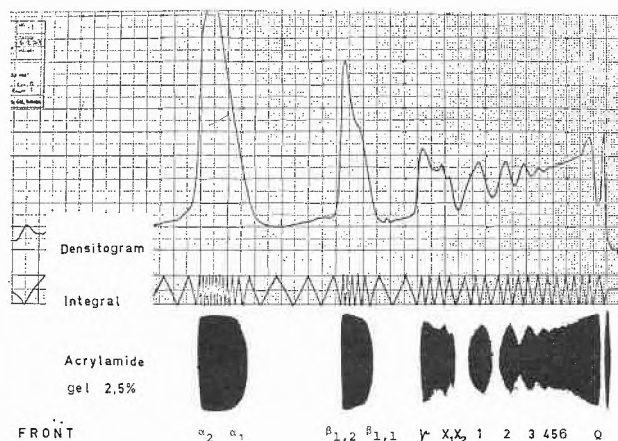


Abb. 2: Die Auftrennung eines Gemisches aus Gelatinefraktionen (Gelchromatographie) durch Elektrophorese in 2,5% Acrylamidgel. Bezeichnung der Komponenten siehe Tabelle 5.

Die Peptide, welche Bruchstücke der α -Ketten sind, wurden in 5% Acrylamidgel besser aufgetrennt. Bei der alkalisch abgebauten Gelatine sehen wir nach der elektrophoretischen Trennung (Abb. 3) etwa 10 Banden, welche teils von den α_1 -, teils von den α_2 -Ketten abgeleitet werden können.

Die Molmassen der Komponenten bestimmen wir, indem wir die gelchromatographisch gewonnenen Fraktionen mit der Gelelektrophorese und gleichzeitig mit der Lichtstreuungsmethode [4] untersuchten. Die Gelelektrophorese gab Auskunft über die Zusammensetzung der Fraktionen (Abb. 4), die Lichtstreuung über

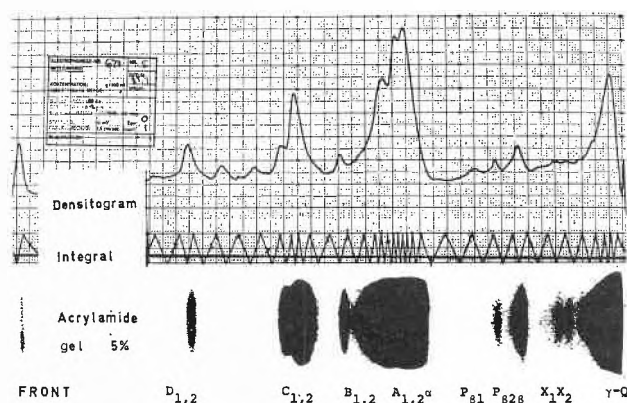


Abb. 3: Die Auftrennung einer typischen Gelatine (isoionischer Punkt: 5.2) durch Elektrophorese in 5% Acrylamidgel. Bezeichnung der Komponenten siehe Tabelle 5.

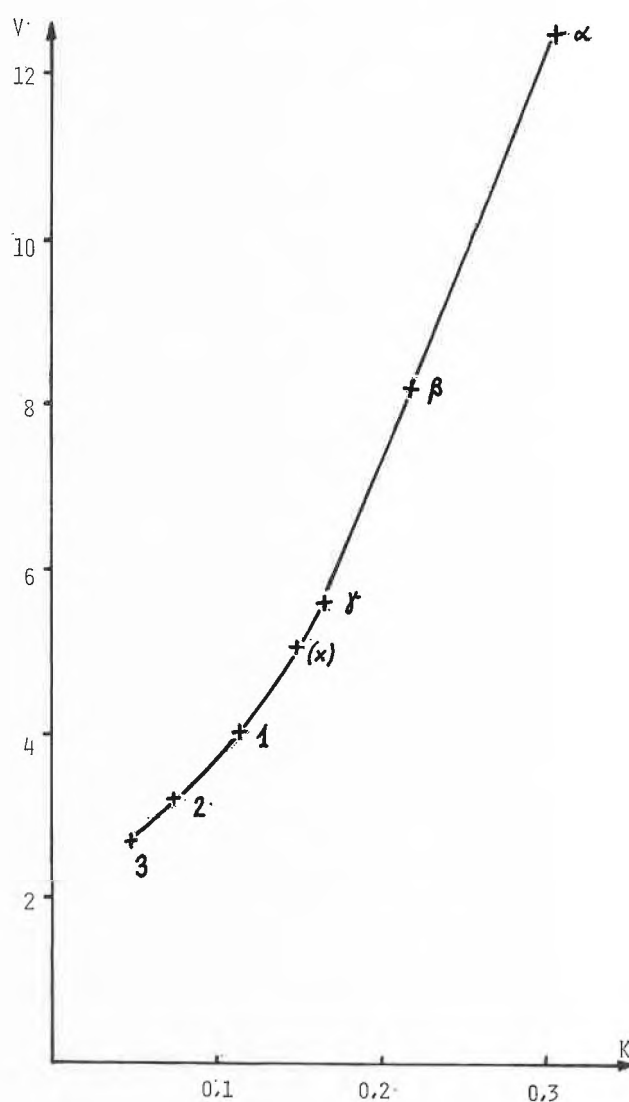


Abb. 4: Korrelation zwischen Wanderungsgeschwindigkeit der Gelatinekomponenten bei der Elektrophorese und der Gelchromatographie.

V = Relative elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit
K = Elutionsparameter bei der Gelchromatographie

deren mittlere Molmasse (Abb. 5). Wir erhielten also n lineare Gleichungen mit n Unbekannten (Molmassen der Komponenten).

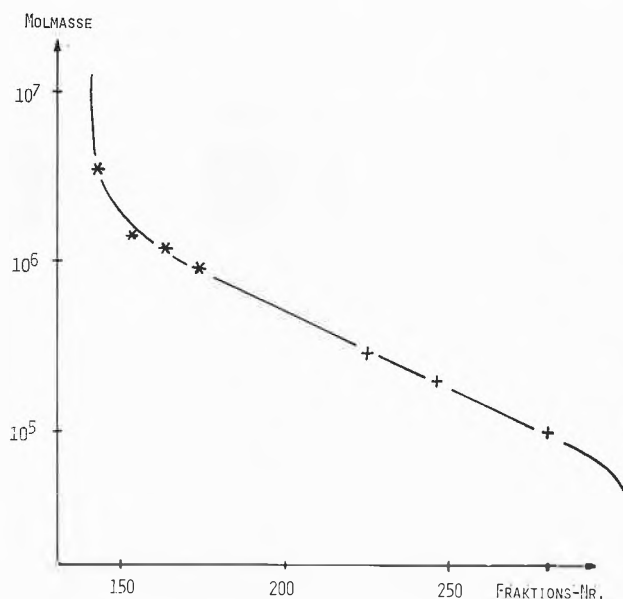


Abb. 5: Typische Eichkurve für Gelchromatographie.

Wir wollten mehr über das konformative und hydrodynamische Verhalten dieser Teilchen erfahren. Sie stellen nämlich eine seltene, quasi homologe Reihe dar. Die Primärsequenz der α_1 -Kette (Kalbshaut) zeigt, dass, wenn man nicht weniger als 100 Aminosäurereste aus der Kette als Sequenz willkürlich herausgreift, Peptide entstehen, deren Aminosäurezusammensetzung kaum Schwankungen aufweist. Wir betrachten nun die homologe Reihe, deren Molmassenspektrum sich von 10^4 bis 10^7 Dalton erstreckt.

Es ist bekannt, dass die gelöste Gelatine bei ca. 30°C eine Konformationsänderung erfährt. Die Konformation der Hochtemperaturform entspricht bei 45°C in 0,2 Mol Na_2SO_4 dem θ -Zustand. Die Konformation ist also ausschliesslich durch die zwei Valenzwinkel pro Peptideinheit bestimmt und die Wechselwirkungen zwischen nicht benachbarten Peptideinheiten haben auf die Konformation keinen Einfluss. Wir bestimmten die Molmassenabhängigkeit der Grenzviskosität, der Sedimentationskonstante und des Kettenendabstandes, um durch die Anwendung der Flory-Mandelkern-Relation [4] zu prüfen, ob die Statistik der linearen Kettenmoleküle auf die Gelatinemoleküle anwendbar ist (Tabelle 1). Die Exponenten der Molmassen erfüllen die geforderte Bedingung: die Funktion F ist Molmassen-unabhängig (Tabelle 1). Die Anwendung der Beziehung zwischen Kettenendabstand, Molmasse und Grenzviskosität ergibt die sogenannte Flory-Fox-Konstante [5] zu $2,19 \cdot 10^{23}$ (siehe Tabelle 1). Diese Grösse entspricht dem erwarteten Wert für statistische Knäuelmoleküle, deren Segmente nicht durch zu hohe Potentiale rotationsgehindert sind.

Tabelle 1: Gelatinemoleküle im Knäuelzustand

$$[\eta] \sim 6^{3/2} \cdot \Phi \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} \cdot M^{1/2} \quad \text{Flory, Fox 1951}$$

Mit Gelatinefraktionen bestimmt:

$$\Phi = 2,19 \cdot 10^{23};$$

$$F = S_0 [\eta]^{1/3} \cdot M^{-2/3} \quad \text{Flory, Mandelkern 1952}$$

F unabhängig von M

$$S_0 = H \cdot M^{4/9} : S_0(\alpha\text{-Kette}) = 3,34 \text{ S. U.}$$

$$[\eta] = K \cdot M^{2/3} : [\eta](\alpha\text{-Kette}) = 0,32 \text{ dl.g}^{-1}$$

S_0 = Sedimentationskonstante

$[\eta]$ = Grenzviskosität

ϱ = Kettenendabstand

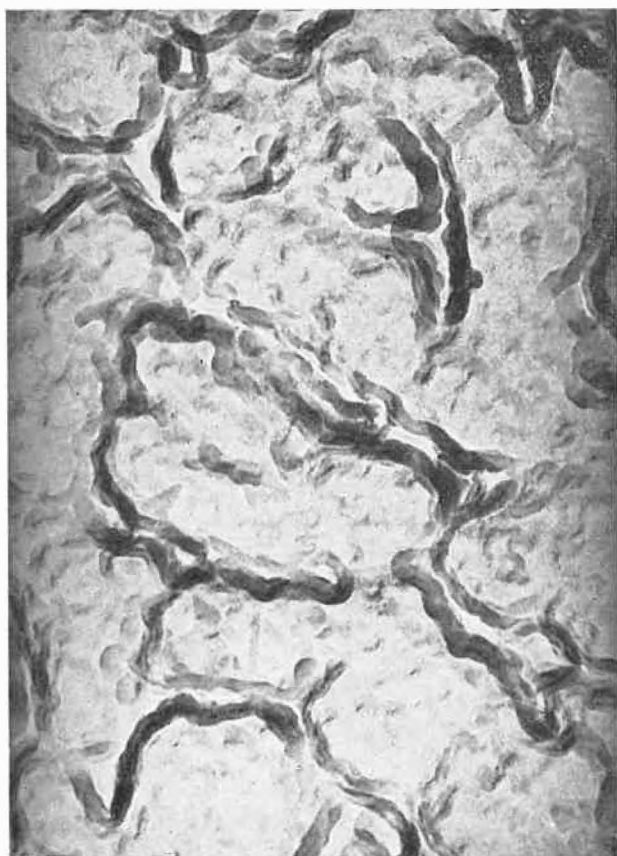
M = Molmasse

Φ = Flory-Fox-Konstante

Die Konformationsänderung der Gelatine von der Knäuel- in die Helix-Form wurde u. a. von Gardi et al. [6] durch die Aufnahme von Circular dichroismusspektren und von Doty [7] mit der Lichtstreuungsmethode untersucht. Es ist noch nicht abgeklärt, bis zu welchem Grad sich die Tropokollagenkonformation in kalten Lösungen zurückbildet. Man kann jedoch durch den Vergleich von CD-Spektren von Modellsubstanzen mit ähnlichen Aminosäuresequenzen wie die der prolinreichen Bereiche des Kollagens sagen, dass die Polyprolin II-Helices sich bilden, wenn man verdünnte ($< 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$) Gelatinelösungen unter 30°C abkühlt. Doty konnte andererseits zeigen, dass das Gewichtsmittel der Molmasse bei der genannten Konformationsänderung stark zunimmt. Wir haben als Arbeitshypothese für unsere weiteren Untersuchungen angenommen, dass die Zunahme der Molmasse auf die Bildung von Fibrillen-ähnlichen Aggregaten zurückzuführen ist.

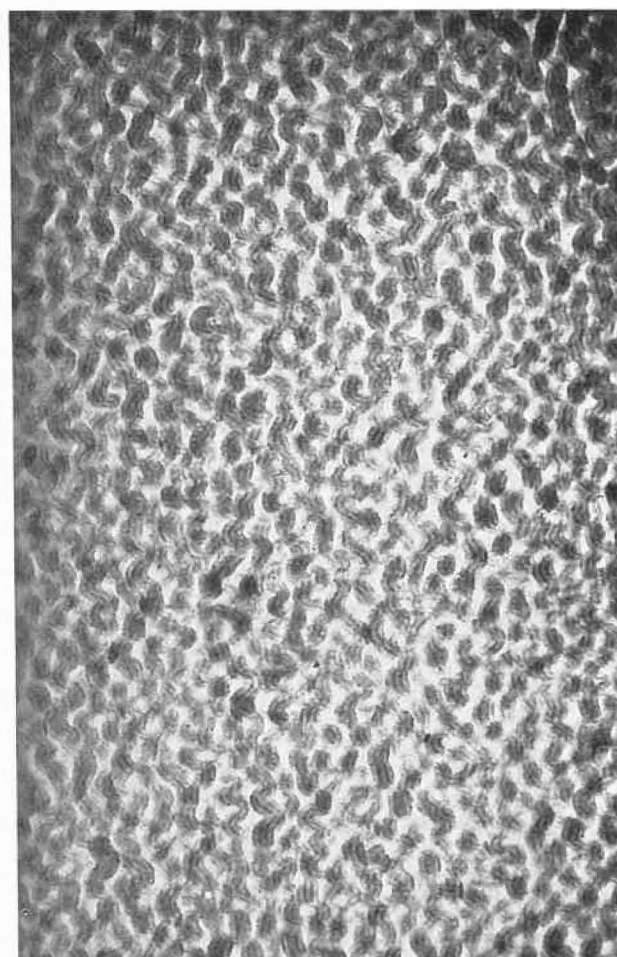
Wir wählten die Konzentration der Gelatine so, dass die Lösungen beim Abkühlen gelieren konnten. Die Morphologie der Gelstrukturen untersuchten wir mit dem Elektronenmikroskop. Verwendet wurden folgende Präparationsmethoden: Gefrierätzung, Ionenätzung, Negativkontrastierung [8, 9].

Einzelheiten der Präparationsmethode sind anderswo beschrieben [8, 9]. Die makroskopische Struktur der gequollenen und der getrockneten Gele ist durch Gefrierätzung, resp. Ionenätzung und anschliessender Kohlebedampfung dargestellt worden. Die Gele in Abb. 6a und 6b wurden bei gleichen Bedingungen erstarren gelassen und konditioniert. Zusätzlich wurde die Probe von Abb. 6b getrocknet. Das elastisch aktive Netzwerk wurde in beiden Präparaten durch verzweigte Fibrillen gebildet. Die Dicke der Fibrillen beträgt im Mittel etwa $200 \text{ \AA}$. Der Raum zwischen den Fibrillen in Abb. 6a entsteht durch die Sublimation des glasartig erstarrten Wassers. Diese Hohlräume sind nach dem Trocknen geschrumpft (Abb. 6b). Wie wir später sehen werden, sind die Hohlräume mit der gelösten Sol-Komponente der Gelatine gefüllt. Die Fibrillendicke kann zuverlässiger durch Negativkontrastierung sichtbar gemacht werden (Abb. 7). Zu diesem Zweck wur-



a

a) Gefriergeätztes Gelatinegel
b) Ionengeätztes Xerogel aus Gelatine



b

Abb. 6: Die Struktur von Gelatinegel mit 10% Gelatinegehalt. Vergrößerung: $3 \cdot 10^4$

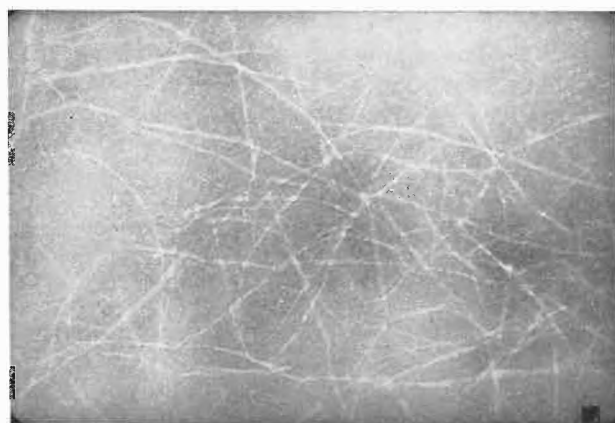


Abb. 7: Negativkontrastierte Fibrille aus Gelatinegel.
Vergrößerung: $3 \cdot 10^4$

den die Gele zuerst durch Ultraschall homogenisiert. Die makroskopische Struktur der Gele – das elastische Netzwerk – ist dadurch zerstört worden, die Fibrillen selber sind als Elemente der Struktur durch den Negativkontrast sichtbar.

Wir wählten als weitere Methode [3] die Permeation, um die Fibrillendicke in Gelatinegelen zu bestimmen. Die Permeation von Wasser durch das Gel wurde in der

Zentrifuge durchgeführt. Wie Signer [10] gezeigt hat, sedimentieren Kettenmoleküle bei höherer Konzentration nicht wie hydrodynamisch unabhängige Partikel.

Tabelle 2: Bestimmung der Fibrillendicke durch Gelpermeationsversuche

$$\ln x = \frac{1}{2} \ln(x_1^2 - x^2) - \frac{x^2}{2x_1^2} \ln \frac{x^2}{x_1^2 - x^2} = t \cdot \omega \cdot s \quad 1$$

x = Abstand der Phasengrenze Gel-Sol von der Rotationsachse

x_1 = Abstand des Zellbodens von der Rotationsachse

t = Sedimentationszeit

ω = Kreisfrequenz der Rotation

s = Sedimentationskonstante

$$s = \varphi \tau \frac{(1 - p\nu)}{\eta \nu} \quad 2$$

$$\tau_1 : \tau_2 = d_1^2 : d_2^2 \quad 3$$

τ_1 = Permeationskoeffizient des Drahtmodells (Kuhn 11)

τ_2 = Permeationskoeffizient des Gelatinegels

φ = Volumenanteil der Gelkomponente

ν = Partielle spezifische Volumen der Gelatine

η = Viskosität der Solkomponente

ρ = Dichte der Solkomponente

d_1 = Dicke der Elemente: Drahtmodell

d_2 = Fibrillendicke: Gelatinegel

Die charakteristische Grösse, welche die Sedimentationsgeschwindigkeit bestimmt, ist die Dicke, nicht die Masse der Partikel. Die scheinbare Sedimentationskonstante S der Gel-Sol-Phasengrenze wurde nach der Beziehung 1 in Tabelle 2 bestimmt. Nach den Vorschlägen von Signer [10] und Kuhn [11] wurden der Permeationskoeffizient τ und weiter die Fibrillendicke D ermittelt (siehe Tabelle 2).

Wir haben die Resultate der Negativkontrastierung und der Permeation bei zwei Gelpräparaten verglichen (Tabelle 3).

Tabelle 3: Resultate der Fibrillendickenbestimmung durch Negativkontrastierung und Permeation

		Probe 1	Probe 2
Konditionierung	Erste 20°C	16 Std.	66 Std.
	Zweite 16°C	24 Std.	24 Std.
Sedimentationskonstante in			
Svedberg E.			
		28,5	50,4
Fibrillendicke	Permeation	87	116
	Negativ-Kontrast	60–100	100–140

Es bestehen eindeutige Beziehungen zwischen den Bedingungen der Gelbildung und der Fibrillendicke (Tabelle 4). Je höher die Temperatur der Gelbildung und je höher die Gelatine-Konzentration, desto feiner sind die Fibrillen. Auf diese Beziehungen kommen wir später zurück. In der Tabelle 4 scheinen die Zahlen in der Kolonne «Volumenanteil des Gels» überraschend niedrig. Dies ist bedingt durch die Existenz einer Solphase. Die Solphase besteht bevorzugt aus der α_2 -Kette und deren Abbauprodukte. Dies konnten wir durch die Anwendung der Elektrophorese (Abb. 8) und Rose [12] durch Aminosäureanalysen zeigen. Der Anteil der Solphase nimmt mit zunehmender Gelbildungstemperatur zu, was die Abhängigkeit der Gelfestigkeit von der Temperatur der Gelbildung erklärt.

Tabelle 4: Die Fibrillendicke in Gelatinegelelen

Bedingungen während der Gelbildung		Konz. der Gelatine	Volumenanteil der Gelphase	Permeationskonstanten		Sedimentationskonstante in Svedberg-Einheiten	Dicke der Fibrillen in Å
Dauer in Std.	Temp. in °C			Model $\tau_1 \cdot 10^4$	Gelatinegel $\tau_2 \cdot 10^{12}$		
1	20	2	0,0082	10,6	2,56	10	49
10			0,0095	9,9	2,22		47
1	10		0,0095	9,9	3,76	17	62
10			0,0123	8,2	4,10	24	71
1	4		0,0109	9,1	4,62	24	71
10			0,0136	7,6	6,48	42	92
1	18		2	0,0082	10,8	2,56	10
		3	0,0122	8,3	0,78	6,7	31
		4	0,0164	6,15	0,61	5	31
	4	2	0,0109	9,10	4,62	24	71
		2,6	0,0142	7,2	2,22	15	55
		3,16	0,0172	5,7	1,22	10	46
		3,7	0,0201	4,7	0,79	7,6	41

OPTISCHE DICHTEN
(BELIEBIGE EINHEITEN)

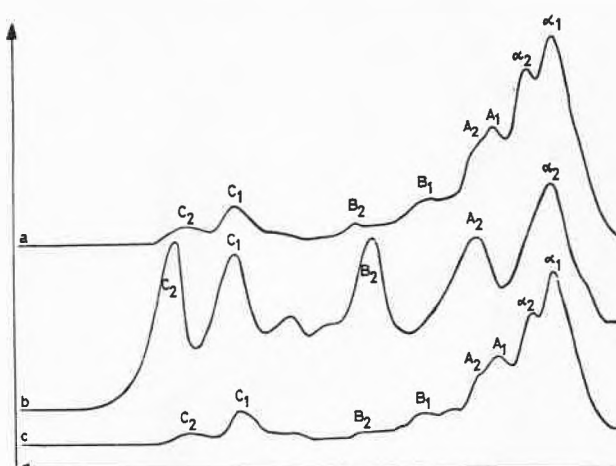


Abb. 8: Die elektrophoretische Auftrennung einer typischen Gelatine (a); die Solphase (b); die Gelphase (c). Die Sol- und Gelphase wurde durch Gelsedimentation in der Ultrazentrifuge bei 18°C getrennt. Die Bezeichnungen α_1 , α_2 , A_1 etc. beziehen sich auf die Komponenten der Gelatine: Tabelle 5.

Wir untersuchten ein weiteres Phänomen, nämlich die Bildung des ersten elastisch aktiven Netzwerkes. Wir bauten ein Schwingbecherviskosimeter [3], ähnlich wie Zeschke [13] beschreibt. Das Gerät besteht aus einem zylindrischen Becher mit etwa 1 ml Inhalt. Der Becher ist an Torsionsfäden aufgehängt. Eine Spule ist mit dem Becher fest verbunden, durch welche mittels Elektromagnet Impulse auf das Schwingensystem übertragen werden. In eingeschwungenem Zustand erhalten wir eine simulierte freie Schwingung. Der Becher wird mit der Gelatinelösung durch einen Wärmeaustauscher gefüllt. Hierdurch erreichen wir einen definierten Start für den Gelbildungsprozess. Auch die Temperatur der Gelbildung kann auf die erwähnte Art besser eingestellt werden. Wir verfolgten den Vollausschlag der

Tabelle 5: Molekulare Charakterisierung der Gelatinekomponenten durch die Elektrophorese

Bezeichnung der Komponente	D ₁	C ₁	B ₁	A ₁	α_1	β_{11}	γ	1	2	3	4	5	6
Konzentration des Trenngels	5 g/100 ml							2,5 g/100 ml					
$\frac{r_f}{r_f(\alpha)}$	1,98	1,50	1,29	1,10	1	0,67 ₂	0,47 ₃	0,32 ₈	0,25 ₈	0,21 ₃	0,17 ₃	0,14 ₈	0,12 ₈
$\frac{M}{M(\alpha)}$	0,51 ₆	0,67 ₄	0,78	0,90 ₅	1	2	3	4	5	6	7	8	9

$\frac{r_f}{r_f(\alpha)}$ = Elektrophoretische Beweglichkeit einer Komponente relativ zu der Beweglichkeit der α -Komponente
 M = Molmasse einer Komponente
 $M(\alpha)$ = Molmasse der α -Komponente

Schwingung während der Gelbildung. Zuerst stellt man eine Abnahme des Vollausschlages fest, was auf die Zunahme der Energiedissipation durch Zunahme der Viskosität der Gelatinelösung zurückzuführen ist. Im Moment, wo der Vollausschlag zuzunehmen beginnt, entsteht das erste elastisch aktive Netzwerk. Der Vollausschlag nimmt anschliessend bis zum Erreichen eines Sättigungswertes zu. Dieser Vorgang ist mit der Zunahme der Gelfestigkeit und folglich mit Abnahme der Energiedissipation verbunden. Gelatinelösungen mit Konzentrationen niedriger als die Gelbildungskonzentration zeigen nur eine monotone Abnahme des Vollausschlages ohne Umkehrpunkt. In einer Reihe von Experimenten wurde die Konzentration in kleinen Schritten ($\Delta c = 0,01$ g/100 ml) erhöht. Die Gelbildung setzte plötzlich ein, sobald die kritische Gelbildungskonzentration erreicht war. Für die Erklärung eines so scharf definierten Phasenüberganges käme die kritische Mikrophasenentmischung noch in Frage. Gegen die Mikrophasenentmischung spricht die Tatsache, dass die kritische Gelbildungskonzentration eher unter 1 g/100 ml Gelatinegehalt liegt und weiter, dass die Gelstruktur nicht aus sphärischen Elementen, sondern aus stark anisotropen Fibrillen besteht. Die Gelierung stellt somit einen Keimbildungs- und Wachstumsprozess der Fibrillen dar. Dieses Modell erklärt jedoch die Schärfe des Sol-Gel-Phasenüberganges bei der kritischen Gelbildungskonzentration nur dann, wenn wir annehmen, dass die Fibrillendicke bei der kritischen Gelbildungskonzentration ein Maximum hat. Wir fanden oberhalb der kritischen Gelkonzentration eine monotone Abnahme der Fibrillendicke (Tabelle 4). Doty [7] hat die Aggregation der Gelatine unterhalb der kritischen Gelbildungskonzentration durch Lichtstreuungsmessung verfolgt. Wir haben durch eigene Messungen eine ausgeprägte Zunahme der spezifischen Streuintensität mit zunehmender Konzentration bestätigen können. Doty deutete seine Resultate als Mehrfachstreuung an sphärischen Partikeln, was jedoch bei der niedrigen Gelatinekonzentration nicht zutreffen kann. Die Lichtstreuungsmessungen an Gelatineaggregaten sind im Einklang mit unserer Annahme, dass die Fibrillendicke unterhalb der kritischen Gel-

konzentration mit Zunahme der Konzentration zunimmt.

Unsere Befunde über die Gelbildung und Struktur sind mit bekannten Phänomenen der Rheologie von Gelatinegelen in Übereinstimmung. Ferry und Eldridge [14] fanden eine Beziehung zwischen Gelfestigkeit G und Gelatinekonzentration c :

$$G \sim c^2$$

4

Berücksichtigen wir, dass die reziproke Fibrillendicke der Konzentration der Gelatine – im Bereich oberhalb der kritischen Gelkonzentration – proportional ist, so folgern wir daraus, dass die Anzahl elastisch aktiver Fibrilleneinheiten c^2 proportional sein soll.

Die Gelfestigkeit der Gelatine nimmt mit zunehmender Temperatur stark ab [14]. Diese Tatsache ist nicht in Einklang zu bringen mit der Theorie der Elastizität von Polymer-Netzwerken. Die freie Energie der Elastizität besteht bei diesen Körpern ausschliesslich aus einem Entropie-Term, was eine Temperaturabhängigkeit der Elastizität ausschliesst. In der Tat nimmt mit zunehmender Temperatur die Gelphase zugunsten der Solphase ab, wodurch die Anzahl elastisch aktiver Elemente des Netzwerkes auch abnimmt.

Saunders und Ward [15] untersuchten die Molmassenabhängigkeit der Gelfestigkeit. Unterhalb 10^5 Dalton fanden sie eine ausgeprägte Zunahme der Gelfestigkeit, oberhalb 10^5 Dalton jedoch keinen wesentlichen Einfluss der Molmasse auf die Gelfestigkeit. Die Anwesenheit von Solkomponenten in den Gelatinepräparaten mit Molmassen $< 10^5$ macht diese Befunde plausibel.

Es gibt jedoch Phänomene der Gelbildung, welche nicht durch die Kenntnis der Molmassenverteilung und Fibrillenbildung erklärt werden können. Nitschmann und Mitarbeiter [16] fanden, dass die Gelatine Aminosäuren in der *D*-Konfiguration enthält. Der Gehalt an *D*-Aminosäuren hängt im wesentlichen vom pH der Äscherung bei der Gelatineherstellung ab; er scheint die Gel-Sol-Umwandlungstemperatur beeinflussen zu können. Frey und Nitschmann [16, 17] untersuchten auch Kollagenmodell-Peptide und konnten zeigen, dass

in den Systemen $(\text{Gly-Pro-Pro})_n$ mit mindestens 18% D-Aminosäuregehalt eine Knäuel $\rightarrow$ Helix-Umwandlung überhaupt nicht mehr stattfindet.

Literaturverzeichnis

- 1 P.P. Fietzek and K. Kühn: Some aspects of the structure of Collagen. Vorgetragen am Annual Colloquium: Protides of the Biological Fluids (1974).
- 2 G.N. Ramachandran, V. Sasisekharan und Y.T. Thathachari: in Collagen p. 81 (N. Ramanathan ed.), Wiley, N.Y. (1962).
- 3 I. Tomka, J. Bohonek, A. Spühler und M. Ribeaud: J. Phot. Sci. 23 (1975) 97.
- 4 P.J. Flory und L. Mandelkern: J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 2517.
- 5 P.J. Flory: Principles of Polymer Chemistry pp. 317–398, Cornell Univ. Press (1953).
- 6 A. Gardi, H. Nitschmann und K. Rieder: Chimia 27 (1973) 116.
- 7 P. Doty und H. Boedtker: J. Phys. Chem. 58 (1954) 968.
- 8 I. Tomka und A. Spühler: B.F.M.I.R.A. Symp. Proc. No. 13, (1972) 18.
- 9 J. Bohonek: Colloid and Polymer Sci. 252 (1974) 417.
- 10 R. Signer und P. Zürcher: Suomen Kemi B31 (1958) 47.
- 11 H. Kuhn: Experientia 2 (1946) 64.
- 12 P.I. Rose und S. Gross: Photographic Gelatin II (Cox, R.J. ed.) pp. 89, Academic Press (1976).
- 13 G. Zeschke: Kolloid Z. u. Z. für Polym. 209 (1966) 43.
- 14 J.D. Ferry und J.E. Eldridge: J. Phys. Chem. 53 (1949) 184.
- 15 P.R. Saunders und A.G. Ward: in Recent Advances in Gelatin and Glue Research (G. Stainsby ed.), p. 197, Pergamon Press N.Y. (1958).
- 16 P. Frey und H. Nitschmann: Helvetica Chimia Acta 59 (1976) 1401.
- 17 P. Frey: Inauguraldissertation Bern (1975).

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Dehydration of Various Aluminium Hydroxides Studied by Photo-electron Spectra *

O. Pitton **, C. K. Jørgensen *** and H. Berthou,

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève,
and Alusuisse Research Laboratories, 8212 Neuhausen-am-Rheinfall

Summary

New correlations are found between the chemical shift of the ionization energies of aluminium 2s and 2p, and of oxygen 1s, the width of the corresponding photo-electron signals and the charging effect evaluated from the twin carbon 1s signals of hydrocarbons. The complete dehydration to the various sesquioxide modifications seems to enhance interatomic relaxation and Franck-Condon broadening.

The hydrated or anhydrous forms of aluminium hydroxide, and the sesquioxide, mostly contain octahedral groups Al(III)O_6 with protons attached to the bridging oxygen ions. It is not easy by X-ray crystallography to locate such protons, and in the related case [1] grey $\text{Cr(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (dissolving in acids as monomeric aqua ions in contrast to the green amorphous polymers) the chromium (III) fill a third of the cavities potentially available for octahedrally coordinated atoms, of which two-thirds are occupied in bayerite Al(OH)_3 with resulting pseudo-isomorphism. Among the known hydroxides are bayerite, hydrargillite and the non-stoichiometric nostrandite [2] containing about 0.1 H_2O per Al(OH)_3 . Boehmite AlO(OH) consists of layers formed by distorted octahedra having

oxide anions joined to the lateral OH^- by hydrogen bonds. When losing water, boehmite changes into face-centered cubic $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ which seems to be a defective disordered spinel MM_2^*O_4 lacking a third of the tetrahedrally coordinated M. The $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (with 0.28 H_2O) results from the dehydration of bayerite or nostrandite; it is even more reactive than $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with looser Al-O bonds. The $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (with 0.18 H_2O) is obtained from boehmite or the η modification, whereas $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ results from the dehydration of hydrargillite. Their behaviour of the vacancies left by removal of some water molecules has been discussed by Freund [3, 4]. It is seen in Table 2 that the photo-electron chemical shifts are quite pronounced among these solids. They were previously noted in connection with a study [5] of the reaction of (partly oxidized) aluminium surfaces with gaseous anhydrous HF at various temperatures.

We also used the Varian IEE-15 photo-electron spectrometer with a high-intensity magnesium (1253.6 eV) photon source to compare surfaces of 5N(99.999%) metallic aluminium oxidized under varying conditions. It is only possible to investigate oxygen-free aluminium under very special conditions [6, 7] including ultra-high vacuum. For our purposes, it is more relevant that the amorphous oxide film frequently remains constant in thickness [8, 9, 10] about 20 Å (which happens to have the same order of magnitude [11] as

* Received 7 October 1976

** Previously, Alusuisse Research Laboratories; presently, Union Carbide Europe, 1290 Versoix

*** Prof., Dr. C. K. Jørgensen, 30 quai E. Ansermet, 1211 Genève 4

Table 1: Treatment of samples, identification of crystal structures, and foreign constituents determined from photo-electron and Auger (I'_{eff}) signals.

Compounds	X-ray powder pattern and electron diffraction	δ	Contamination
α -Al ₂ O ₃ (Corundum)	α -Al ₂ O ₃ , rhomb.	1.5	—
γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ , cub.	2.4	α -Al ₂ O ₃ (trace)
η -Al ₂ O ₃	η -Al ₂ O ₃ , cub.	2.9	—
χ -Al ₂ O ₃	χ -Al ₂ O ₃ , hex.	2.6	—
θ -Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃ , monocl.	2.0	—
Böhmite AlO(OH)	böhmite, orthor.	2.0	γ -Al ₂ O ₃ (~20 %)
Al anodized (H ₃ BO ₃)	amorphous to elect. diff.	—	$I'(\text{B}1s) \sim 198$ eV (trace)
aged natural oxide film on laminated Al-sheet	amorphous to elect. diff.	—	no visible contamination other than O and C
freshly formed oxide film on Al-sheet	—	—	do.
Al-sheet etched with Na ₂ CO ₃ at 100°C, rinsed with H ₂ O at 20°C	amorphous to elect. diff.	—	$I'(\text{Na}1s) = 1077.2$ eV (~11 % relative to Al)
Al-sheet etched with Na ₂ CO ₃ , 100°C, rinsed with H ₂ O, 100°C	amorphous to elect. diff. (AlOOH)?	1.7	no trace of Na
Al-sheet etched with NaOH at 70°C rinsed with H ₂ O, 20°C and heated 20 min. at 500°C in vacuum	amorphous to elect. diff.	—	$I'_{\text{eff}}\text{Na}1s2p^2 = 269.4$ eV (~2.5 % relative to Al)
Al-sheet etched with NaOH at 70°C, washed H ₂ O, 20°C and treated with 8 M HNO ₃ 3 min. at 80°C	—	—	$I'_{\text{eff}}\text{Na}1s2p^2 = 269.9$ eV (~7%) $I'(\text{N}1s) = 405.6$ eV (~25%)
Al-sheet electropolished in a solution of HClO ₄ + C ₂ H ₅ OH, 30 V	amorphous to elect. diff.	—	$I'(\text{Cl}2p) = 203.1$ eV (~3%)
Hydrargillite α -Al(OH) ₃	hydrargillite, monocl.	—	bayerite
Bayerite β -Al(OH) ₃	bayerite, monocl.	—	hydrargillite + nostrandite
Nostrandite γ -Al(OH) ₃	nostrandite	—	hydrargillite

the mean depth of escape without inelastic collisions of photo-electrons with a kinetic energy of about 1000 eV) in a reasonably dry atmosphere without corrosive ingredients, whereas immersion of aluminium in boiling water gives a product similar to boehmite containing between 18 and 45 weight percent water [12, 13]. As previously noted [14] the metallic phase is «shining through» the thin oxide films, producing (somewhat weaker) Al2s and Al2p signals at ionization energies I some 2.5 to 3 eV below the oxygen-containing materials.

The X-ray diffraction patterns were obtained with a Guinier camera (Nonius) and the electron diffraction patterns with a Philips EM300 electron microscope. The various aluminium compounds were prepared in the Neuhausen laboratories. The cleaning and other treatments of 5N aluminium sheet are indicated in Table 1, summarizing the same 17 kinds of samples as Table 2 giving the photo-electron signals $I'(MnI)$ corrected for charging effects (when needed) according to the technique [14, 15] of evaluating the quantity C'_{st} as the difference between 290 eV and the highest $I^*(\text{C}1s)$ due to hydrocarbon films, and adding C'_{st} to the I^* recorded by the instrument for all the other signals. The quasi-stationary positive potential main-

tained on non-conducting samples can be identified with the distance δ between the two $I^*(\text{C}1s)$. If the sample is sufficiently conducting (at least under the influence of the X-rays) only one C1s signal is observed. Thus, sample no. 7 was anodized at 30 V in 1 M boric acid to give a 400 Å thick oxide layer. However, the relatively low value 4.0 eV of C'_{st} may suggest a beginning tendency toward quasi-stationary charging. It is difficult to perform a univocal deconvolution in more components of such C1s signals with δ below 1 eV, and of the frequent, broad and rather symmetric O1s signals (in part due to adsorbed water). One reason is that adjacent Gaussian curves [14] with comparable heights and the same one-sided half-width $\delta(-)$ combine to a slightly broader signal looking like a Gaussian to a good approximation.

Fig. 1 shows the rather unexpected phenomenon that $I'(\text{O}1s)$ increases roughly to the same extent in the various samples as their $I'(\text{Al}2s)$ and $I'(\text{Al}2p)$. As also seen from Table 2, the difference between the two latter ionization energies remains 44.8 eV within a tenth eV, as found also for other compounds [5, 14]. We would like to correct the error that $I'(\text{Al}2p) = 80.7$ eV was reported [5] for α -Al₂O₃ rather than 79.5 eV. For comparison, the gaseous Al⁴⁺ has ²S representing

Table 2: Recorded $I^*(\text{C1s})$ of hydrocarbons with concomitant parameter of charge compensation C'_{at} and ionization energies of aluminium 2s and 2p and oxygen 1s with one-sided half-widths $\delta(-)$ of the signals. Atomic ratios obtained by semi-quantitative analysis from signal heights.

Compounds	$I^*(\text{C1s})$ eV	C'_{at} eV	$I'(\text{Al2s})$ eV	$\delta(-)$ eV	$I'(\text{Al2p})$ eV	$\delta(-)$ eV	Al	$I'(\text{O1s})$ eV	$\delta(-)$ eV	O/Al
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	285.7 287.2	2.8	124.2	1.3	79.5	1.0	1	536.3	1.1	3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	285.3 287.7	2.3	124.3	1.6	79.5	1.2	1	536.4	1.5	3
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	285.1 288.0	2.0	124.4	1.5	79.6	1.2	1	536.5	1.4	3
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	285.3 287.9	2.1	124.1	1.5	79.3	1.3	1	536.3	1.6	3
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	285.7 287.7	2.3	124.0	1.4	79.4	1.2	1	536.0	1.3	3
AlO(OH)	285.6 287.6	2.4	124.2	1.4	79.4	1.1	1	536.6	1.5	3
Al _{anod}	286.0	4.0	125.2	1.2	80.5	0.9	1	537.8	1.2	3
aged	285.5	4.5	124.4 121.8	1.5 1.0	79.6 76.9	1.2 0.8	1 0.6	536.5	1.3	2
fresh	285.5	4.5	124.0 121.9	1.4 0.8	79.2 76.7	1.2 0.9	1 1.2	536.5	1.3	1.5
Na ₂ CO ₃ /20 °C	285.0	5.0	125.3 122.4	1.2 1.0	80.5 77	1.1 1.1	1 0.15	537.2 538.5	1.1 1.0	2.5 2.3
Na ₂ CO ₃ /100 °C	284.5 286.2	3.8	124.1	1.4	79.2	1.4	1	536.7	1.4	3
NaOH/500 °C	285.5	4.5	125.7 123.1	1.2 1.1	80.8 77.5	1.0 0.9	1 0.23	537.8 535.9	1.1 1.0	4 2
NaOH/HNO ₃	285.7	4.3	125.2 122.8	1.2 0.9	80.3 77.6	0.9 0.6	1 0.6	537.5 535.2	1.1 0.9	5 2
electrop.	285.6	4.4	125.3 123.0	1.3 1.0	80.4 77.8	1.0 0.7	1 0.4	537.2 536.2	1.1 1.0	3 1.2
$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	286.0	4.0	124.6	1.2	79.8	1.1	1	537.4	1.1	5
$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	286.0	4.0	125.1	1.3	80.3	1.0	1	537.8	1.3	4.5
$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	286.1	3.9	124.7	1.3	80.0	1.1	1	537.5	1.1	5

1s²2s2p⁶ at 44.48 eV above the groundstate ²P_{3/2} belonging to 1s²2s²2p⁵. This invariance with chemical surroundings of the $I(\text{M2s}) - I(\text{M2p})$ is also found in the adjacent elements M. The difference 45.2 eV in Table 2 for the weak signals of the metallic phase is within the experimental error.

It is not trivial that all the I values on Fig. 1 decrease by progressive loss of water from hydroxides. Similar effects have been observed [16] by dehydration of serpentine and chrysotile, in particular on $I(\text{O1s})$. Nefedov *et al.* [17] pointed out that the latter quantity is (to a good approximation) a linear function of the reciprocal value of the distance from the oxygen nucleus to the closest neighbour atom. This situation might suggest a purely electrostatic Madelung potential of the size corresponding to a charge close to +1.2 on the neighbour atom. However, there is little doubt that a major part of the interatomic contribution to the I variation is the relaxation effect [18, 19] corresponding to the electronic density adapting to

the absence of an electron from an inner shell. There is plenty of evidence [20,21] from the molar polarizabilities (derived from measurements of the refractive index) that oxide changes tremendously from (the easily oxidizable) Cs₂O and BaO to the much less polarizable Al₂O₃, SiO₂ and ClO₄⁻ (corresponding to what Fajans called "tightening" due to the small, highly charged cations), and in particular, protons forming (bridged or unidentate) hydroxo ligands have a strong effect. Fig. 2 shows the relation between the one-sided half-width $\delta(-)$ and the I' values. The low I' values characterizing the oxides with lowest proton content tend to correspond to broader signals. Besides the instrumental contribution to $\delta(-)$, the main origin [14] of the width is vibronic co-excitation according to Franck and Condon. It can be excluded that a predominant contribution originates from shortened life-time (say, due to Auger transitions [22]) as already seen from the fact that the signals discussed here have Gaussian and not Lorentzian shape. It is more difficult to exclude

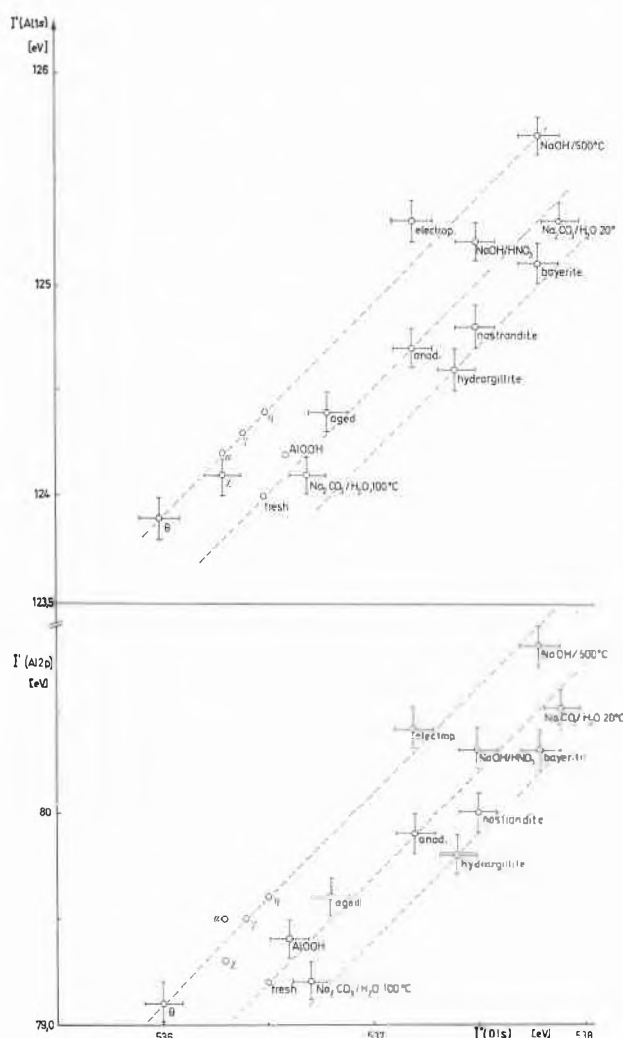


Fig. 1: Correlation between ionization energies of oxygen 1s and of aluminium 2s and 2p. It may be noted that the oxides (classified with Greek letters according to their crystalline modification) fall close to a straight line with unit slope. An exclusively electrostatic Madelung potential would produce the opposite slope.

the presence of moderately non-equivalent atoms of the same element, in view of the mathematical properties of Gaussian error-curves discussed above [14]. As seen from Fig. 2, Al2s signals are only marginally broader than Al2p signals and hence, they are less influenced by Coster-Kronig transitions than S2s which gives a markedly broader signal than S2p [23]. It has previously been noted [14, 24] that anions such as F^- give broader photo-electron signals of inner shells than isoelectronic cations such as Na^+ and Mg^{+2} . This can be rationalized on the basis of the *Franck-Condon* principle, the equilibrium internuclear distances changing more by removal of the negative charge of an anion than by increasing the positive charge of a cation. In analogy to molecular spectra, it may also be argued that short internuclear distances (as found in anhydrous oxides) favour vibronic broadening, and at the same time, interatomic relaxation effects decrease I in dis-

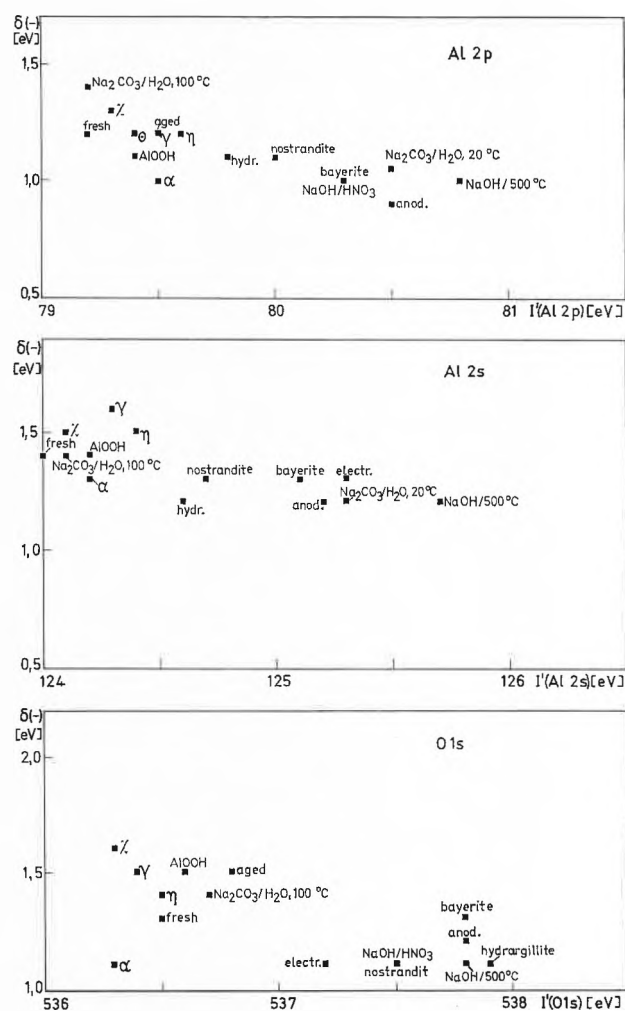


Fig. 2: Correlation between one-sided half-width $\delta(-)$ of the photo-electron signal and the corresponding I' (corrected for charging effects as described in the text).

agreement with Nefedov [17]. As mentioned above, marginal evidence exists that Al2s is more influenced by interatomic effects than Al2p.

One of the undoubted advantages of photo-electron spectrometry is that amorphous surfaces, like glasses [23, 25], can be treated equally well as crystalline solids. The kinetics of the reaction of aluminium with gaseous hydrogen fluoride has been investigated at length [5, 26] and the reactivity shown to vary a great deal between water-containing, anodized surfaces as one extreme, and corundum, the opposite extreme of inertness. Further on, the new photo-electron results have allowed confirmation of the presence of oxide films 20 Å or thicker and their semi-quantitative evaluation [26].

Acknowledgments

We would like to thank Mr. Vladimir Hromadka, Neuhausen, for valuable assistance in preparing certain of the oxides. The Swiss National Science Foundation provided the grant (2323-70) allowing the purchase of the photo-electron spectrometer in Geneva.

Literature

- 1 R. Giovanoli, W. Stadelmann and W. Feitknecht: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 839.
- 2 U. Hauschild: *Z. anorg. Chem.* 324 (1963) 15.
- 3 F. Freund: *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 44 (1967) 141.
- 4 F. Freund and M. Hamich: *Fortschr. Mineral.* 48 (1971) 243.
- 5 O. Pitton, C. K. Jørgensen and H. Berthou: *Chem. Phys. Letters* 40 (1976) 357.
- 6 Y. Baer and G. Busch: *Phys. Rev. Letters* 30 (1973) 280.
- 7 A. Barrie: *Chem. Phys. Letters* 19 (1973) 109.
- 8 A. Domony: *Aluminium* 6 (1961) 351.
- 9 M. J. Pryor: *Oxidation of Metals* 3 (1971) 271.
- 10 W. H. Krueger and S. R. Pollack: *Surface Science* 30 (1972) 263 and 280.
- 11 R. E. Watson and M. L. Perlman: *Structure and Bonding* 24 (1975) 83.
- 12 W. J. Bernard and J. J. Randall: *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 483.
- 13 W. Vedder and D. A. Vermilyea: *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 561.
- 14 C. K. Jørgensen and H. Berthou: *Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* 38 (1972) no. 15.
- 15 C. K. Jørgensen and H. Berthou: *Chem. Phys. Letters* 31 (1975) 416.
- 16 T. A. Clarke and E. N. Rizkalla: *Chem. Phys. Letters* 37 (1976) 523.
- 17 V. I. Nefedov, N. P. Sergushin and J. V. Salyn: *J. Electron Spectr.* 8 (1976) 81.
- 18 C. K. Jørgensen: *Advances Quantum Chem.* 8 (1974) 137.
- 19 C. K. Jørgensen: *Chimia* 29 (1975) 53.
- 20 J. J. Salzmänn and C. K. Jørgensen: *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1276.
- 21 C. K. Jørgensen: *Topics in Current Chemistry* 56 (1975) 1.
- 22 P. H. Citrin: *Phys. Rev. Letters* 31 (1973) 1164.
- 23 R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, A. Bornstein and H. Berthou: *Chimia* 30 (1976) 451.
- 24 P. H. Citrin and T. D. Thomas: *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 4446.
- 25 R. Reisfeld, C. K. Jørgensen and H. Berthou: *Chimia* 30 (1976) 202.
- 26 O. Pitton: Thèse, Université de Genève, 1976.

Vortragsreferate

Korrigenda

In *Chimia* 30 (1976) 498 sollte anstelle des Referates von S. Leutwiler: Verbesserte Farbstofflaser für Molekularstrahl-Spektroskopie, folgender Text erscheinen:

R. Biedermann, A. L. Prabucki und H. Vogtmann

Die ernährungsphysiologische Wirkung von Rapsölen verschiedenster Provenienzen

In einem Übersichtsreferat wird versucht, die Rapsölforschung der letzten 15 Jahre zusammenzufassen. Die von Roine et al. 1960 beobachtete kurzfristige Herzverfettung bei mit Rapsöl gefütterten Ratten, ist nach Versuchen der verschiedensten Autoren auf den hohen Erukasäuregehalt dieses Cruciferenöls zurückzuführen. Die Fettaccumulation in Rattenherzen erreicht nach einer Woche ein Maximum, geht aber anschliessend sukzessive auf einen normalen Fettgehalt zurück. Öle mit hohem Gehalt von anderen C22-Monoensäuren bewirken zum Teil den gleichen Effekt.

Neue Untersuchungen zeigen, dass sowohl erukasäurereiche (50%) als auch erukasäurearme (< 2%) Rapsöle nach Langzeitfütterung vor allem an männlichen Ratten zu Herznekrosen und Läsionen führen. Die Noxe steht nicht im direkten Zusammenhang mit dem Erukasäuregehalt der Diät. Es scheint sich dabei um einen unbekannten Faktor X im Unverseifbaren zu handeln. Die im Rapschrot vorkommenden Glucosinolate sind nach Sichtung der bestehenden Literatur nicht für die beobachteten Veränderungen verantwortlich. Heute gibt es einzelne Sorten von erukasäurearmem Raps, dessen Öl bei Verfütterung keine pathologischen Herzveränderungen mehr verursacht, dagegen sind noch keine Cruciferenöle bekannt, die bei einem erhöhten Gehalt an Erukasäure diese Effekte nicht bewirken. Es scheint die Möglichkeit zu bestehen, dass bei ersteren mit der Erukasäure zufällig gleichzeitig der Faktor X durch Züchtung eliminiert worden ist.

Eine Gefährdung des Menschen durch normale Rapsöl- bzw. Erukasäureaufnahme ist wenig wahrscheinlich. Während die auf kohlenhydratreiche Diät ausgerichtete Ratte Mühe hat, sich an Fettsäuren mit langen Ketten zu adaptieren, werden andere Monogastriden, die einen dem Menschen ähnlicheren Stoffwechsel haben, wie z. B. Affe und Schwein, besser damit fertig.

Die Forschungstätigkeit auf dem Gebiete der physiologischen Wirkung von Rapsöl hat sich fast ausschliesslich auf die Erukasäure konzentriert und andere Faktoren z. T. sträflich vernachlässigt. Diese Tatsache wird abschliessend einer kritischen Betrachtung unterzogen. Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

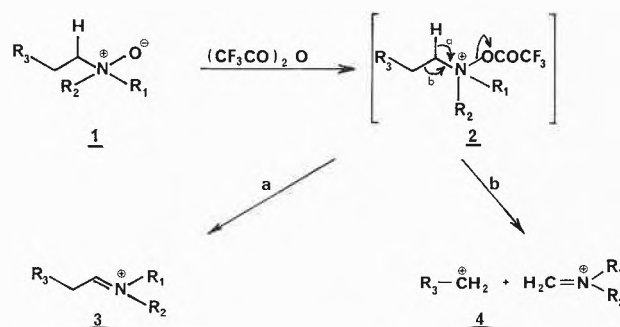
7. Juli 1976

Prof. Dr. Pierre Potier, Institut de Chimie des Substances Naturelles du C. N. R. S., 91190 Gif-sur-Yvette/France

Recent Developments in the Field of N-Oxides Chemistry: Synthesis of Antitumoural Complex Indole Alkaloids

A modification of the Polonovskis' reaction [1] has been introduced [2] in 1967 which led us subsequently to achieve the partial or total syntheses of a large number of natural or related products, mainly in the indole and steroid series [2b].

This modification consists of treating a convenient N-oxide 1 with trifluoroacetic anhydride (or an equivalent reagent) leading to a transient intermediate 2 which can react following two different pathways:

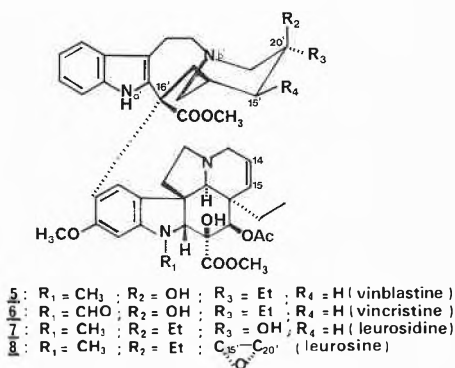


– either undergoing an elimination reaction (path a), or a fragmentation reaction (path b). Both pathways led to immonium ions such as 3 and 4, which can be used for further reactions.

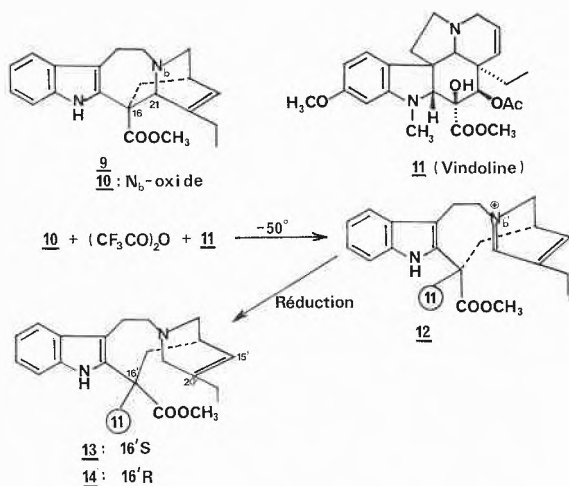
This reaction has also been applied to solve a pending problem: that of the synthesis of the complex antitumour indole alkaloids of the vinblastine type. These alkaloids [3], inter alia: vinblastine 5 [4], vincristine 6 [4], leurosine 7 [5], leurosine 8 [5] are all biologically active.

A number of attempts have been made to achieve the synthesis of these molecules [6, 2b].

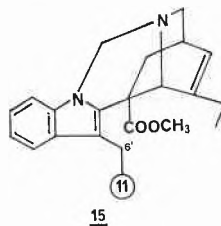
However, all these efforts invariably led to "dimeric" compounds having the "unnatural" configuration at C_{16'} (16'R instead of



16'S); the consequence being that all these compounds had no significant antitumour activity. A common feature in all these experiments was that they all started from tetracyclic ibogane precursors (i.e. cleavamine derivatives) or seco 16-21 9 to be coupled with vindoline 11. However, a biogenetic hypothesis [7] proposes that vinblastine-type alkaloids could be derived from a pentacyclic ibogane skeleton, i.e. catharanthine 9. This hypo-



thesis has received substantiation in vivo [8] while we established the same possibility in vitro [9]: when catharanthine Nb-oxide 10 is treated with a suitable reagent (such as trifluoroacetic anhydride) in CH₂Cl₂ solution at -50° in the presence of vindoline 11 in situ, one obtains, after reduction of the intermediate imonium ion 12, three products 13 (50-60%), 14 (10-15%), 15 (5%). The two first result from a cleavage of the C₁₆-C₂₁ bond of catharanthine 9 while the third results from a cleavage of the C₅-C₆ bond of catharanthine. 13 has the "natural" (16'S), configuration, 14 the 16'R configuration. This last compound is analogous to that obtained previously [7]. The absolute configurations at C_{16'} of these and other "dimeric" compounds (obtained by coupling a large variety of substrates) can be easily settled using circular dichroism technique [9].



The syntheses of several other naturally occurring "dimers" of the vinblastine group (inter-alia: leurosine, leurosine and vinblastine itself) have been achieved using, again, a presumably biomimetic process: modification of the C₁₅-C_{20'} region (as in 13) has been carried out after coupling rather than modifying the same region of the catharanthine molecule before coupling. For doing that, we have taken advantage of the self-protection of some other reactive sites of this type of molecule (for example the Δ¹⁴ part of the vindoline moiety) in a dimeric compound such as 13.

Details will be given on the different aspects of this work.

References

- 1 M. Polonovski and M. Polonovski: Bull. Soc. Chim. France (1927) 1190.
- 2a A. Ahond, Ad. Cavé, C. Kan-Fan, H.-P. Husson, J. de Rostolan and P. Potier: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 5622.
- 2b N. Langlois, F. Guéritte, Y. Langlois and P. Potier: J. Am. Chem. Soc., in the press, and references cited.
- 3 R.L. Noble: Lloydia 27 (1964) 280.
- 4a N. Neuss, M. Gorman, W. Hargrove, N.J. Cone, K. Biemann, G. Büchi and R.E. Manning: J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 1440.
- 4b J.W. Mancief and W.N. Lipscomb: J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 4963.
- 5 E. Wenkert, E.W. Hagaman, B. Lal, G.E. Gutowski, A.S. Katter, J.C. Miller and N. Neuss: Helv. Chem. Acta 58 (1975) 1560.
- 6 G. Büchi: Chimia 29 (1975) 172 and references cited.
- 7 A. U. Rahman: Pakistan J. Sci. Ind. Res. 14 (6) (1971) 487.
- 8 P.E. Daddona and C.R. Hutchinson: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 6806.
- 9 P. Potier, N. Langlois, Y. Langlois and F. Guéritte: J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1975) 670.

14. Juli 1976

Kaspar Eigenmann (CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel)

Thermische Methoden zur Beurteilung der chemischen Prozess-Sicherheit

Die Durchführung chemischer Prozesse – vor allem im industriellen Massstab – wirft Sicherheitsprobleme verschiedenster Art auf. Zu den Problemen, die mehr oder weniger alle industriellen Betriebe beschäftigen, kommt im Chemiebetrieb zusätzlich das Sicherheitsrisiko «chemische Reaktivität». Zur Bewältigung dieser Probleme ist es notwendig, die Risiken in systematischer Weise zu erkennen und zu beurteilen. Aufgrund dieser Beurteilung oder Risikoanalyse müssen Massnahmen chemischer, technischer oder organisatorischer Art getroffen werden, um die gefundenen Risiken abzudecken. Diese drei Tätigkeiten sind ein Teil der Prozessentwicklung und erfordern vom Chemiker fundierte Fachkenntnisse und einschlägige Erfahrung. Ausserdem benötigt er als Grundlage für die Beurteilung der Risiken möglichst zuverlässige Daten und Fakten. Im Vortrag wurden einige Methoden vorgestellt, die es erlauben, die für die Risikobeurteilung notwendigen thermischen Daten zu messen.

Zur Risikoanalyse physikalischer Operationen (Trocknen, Mahlen, Destillieren usw.) reichen in den meisten Fällen einfache

Stoffdaten, wie Brennbarkeit, Zündtemperatur an heissen Oberflächen, thermische Stabilität, Schlagempfindlichkeit, Staubexplosionsfähigkeit usw., aus. Die von der Basler Chemischen Industrie in Zusammenarbeit mit deutschen Chemiefirmen entwickelten Sicherheitstests [1] erlauben es, diese Stoffdaten schnell, billig und zeitgerecht zu bestimmen und daraus sichere Betriebsbedingungen abzuleiten.

Bei der Durchführung chemischer Reaktionen andererseits besteht die Hauptgefahr darin, dass produzierte Wärme nicht abgeführt wird, es daher zu einer Temperaturerhöhung kommt, bei erhöhter Temperatur noch mehr Wärme produziert wird und damit die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit wie bei einer thermischen Explosion exponentiell zunimmt.

Für die Beurteilung dieser Gefahren sind Reaktionsdaten notwendig, insbesondere

- Starttemperaturen von Reaktionen und Zersetzungen,
- Reaktions- und Zersetzungswärmen,
- spezifische Wärmen von Reaktionsgemischen,
- der adiabatische Temperaturanstieg infolge von Reaktionen und Zersetzungen,
- kinetische Angaben, z. B. über die Akkumulation von Reaktanden und die Brisanz von Zersetzungsreaktionen.

Vielleicht am universellsten kann die Mikrothermoanalytik (Differential-Thermoanalyse, Differential Scanning Calorimetry) solche Daten liefern. Sie erlaubt es, relativ rasch für kritische Phasen eines chemischen Prozesses oder für ganze Stoffgruppen das thermische Verhalten zu bestimmen. Ausserdem kann der Einfluss von verschiedenen Prozessparametern (Konzentrationen, Reaktionstemperatur) auf die thermische Stabilität der Reaktionsmischung untersucht werden. Am Beispiel der Kopolymerisation von Styrol und Maleinsäureanhydrid wurde die Aussagekraft mikrothermoanalytischer Messungen zur Beurteilung der thermischen Gefahren eines konkreten Verfahrens demonstriert.

Die Mikrothermoanalytik weist aber auch gewichtige Nachteile auf. Einmal sind die gemessenen Starttemperaturen von den gewählten Aufnahmebedingungen, insbesondere der Aufheizgeschwindigkeit stark abhängig. Dann können nur Reaktionen untersucht werden, die erst bei erhöhter Temperatur ablaufen, also thermisch ausgelöst werden. Schliesslich macht die kleine Probenmenge, die für die Untersuchung hochenergetischer Substanzen von grossem Vorteil ist, Schwierigkeiten: Für inhomogene Reaktionsmassen stellt sich bei Einwaagen von 5 bis 100 mg das Problem, ein so kleines repräsentatives Muster zu ziehen. Andererseits ist es auch nicht möglich, den Einfluss technischer Gegebenheiten wie Rührung oder Zulauf eines Reaktanden zu untersuchen. Die beiden weiteren Methoden, die präsentiert wurden, decken diese Schwächen ab.

Für die Bestimmung genauerer Starttemperaturen hat L. Hub [2] bei SANDOZ ein Sicherheitskalorimeter gebaut, das unter dem Namen SIKAREX auch kommerziell [3] erhältlich ist. Die Probe von 10 bis 30 g kommt in ein Prüfglas, das durch eine Luftschicht vom umgebenden Doppelmantel getrennt ist. Mit Hilfe einer Luftzirkulationsheizung kann die Temperatur des Mantels auf einen vorgegebenen Wert geregelt werden.

Bei *quasiisothermer Arbeitsweise* wird die Temperatur des Mantels durch Regelung konstantgehalten. Weist die untersuchte Substanz bei dieser Temperatur keine Wärmeentwicklung auf, so wird sich mit der Zeit die Probentemperatur der Manteltemperatur angleichen. Jede Wärmeproduktion andererseits wirkt sich als Temperaturdifferenz zwischen Probe und Mantel aus. Indem man solche quasiisothermen Tests bei steigenden Temperaturen durchführt, können die Starttemperaturen von Exothermien sehr zuverlässig bestimmt werden.

Das Gerät kann auch als *adiabatisches Kalorimeter* verwendet werden. Zu diesem Zweck wird die Manteltemperatur auf die momentane Probentemperatur geregelt. Im Verlaufe einer exothermen Reaktion steigt somit die Manteltemperatur mit der Probentemperatur an. Ein Wärmeaustausch mit der Umgebung

wird dadurch unterbunden. Die gesamte Reaktionswärme dient der Selbsterwärmung der Probe. Diese Art der Untersuchung kann Informationen darüber liefern, wie eine Reaktion oder Zersetzung im Extremfall fehlender Kühlung verläuft. Beispielsweise ist aus solchen Kurven ersichtlich, wieviel Zeit für Notmassnahmen zur Verfügung steht, wenn bei einem grösseren Ansatz Rührer und Kühlung ausgefallen sind.

Das SIKAREX, aber auch andere Wärmestaumethoden erlauben es, die mikrothermoanalytisch nur ungenau bestimmten Starttemperaturen zu präzisieren. Ausserdem ist die Probenmenge so gross, dass keine Homogenitätsprobleme mehr bestehen.

Die dritte Methode, die präparative Wärmeflusskalorimetrie, ergänzt die Mikrothermoanalytik vor allem im Hinblick auf die Untersuchung der erwünschten Reaktion unter technischen Bedingungen. Das Instrument wurde von W. Regenass [4] bei CIBA-GEIGY entwickelt, weil kaum praktische Kalorimeter erhältlich sind, die alle in der Technik üblichen Manipulationen am Reaktionsgut während der thermischen Messung ermöglichen. Man nennt es präparativ, weil die thermischen Daten im Rahmen synthetisch präparativer Arbeiten anfallen. Die Reaktionen werden in einem 1-2-l-Reaktor mit Doppelmantel durchgeführt. Es kann gerührt werden, und durch die Öffnungen im Deckel ist die dosierte Zugabe von Pulvern, Flüssigkeiten und Gasen möglich. Das Gerät arbeitet in einem Temperaturbereich von -20 bis $+200^{\circ}\text{C}$. Es kann isotherm, aber auch temperaturprogrammiert mit 1 bis $200^{\circ}\text{C/Stunde}$ gemessen werden. Im Glasreaktor sind Drücke bis 2 bar, in Metallreaktoren bis 50 bar zulässig.

Im Doppelmantel zirkuliert ein Wärmeträgeröl. Die Manteltemperatur des Öls wird durch einen Kaskadenregler so eingestellt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches genau auf Sollwert gehalten wird. Die Reaktionswärme exothermer (oder endothermer) Reaktionen wird durch Erniedrigen (bzw. Erhöhen) der Manteltemperatur laufend abgeführt (bzw. zugeführt). Als Mass für den Wärmefluss vom bzw. zum Reaktor dient die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsraum und Mantel.

Die sicherheitstechnische Anwendung des Gerätes wurde am Beispiel einer Nitrierung demonstriert. Die Reaktion kann praktisch wie im Betrieb durchgeführt werden. Es resultieren folgende sicherheitstechnisch wichtigen Reaktionsdaten:

- Wärmetönung
- spezifische Wärme
- kinetische Daten, unter anderem über die Akkumulation von Reaktanden
- und - was nicht besprochen, aber für die Wärmeabfuhr und damit die thermische Sicherheit ebenfalls wichtig ist - Wärmedurchgangskoeffizienten von technischen Reaktionsmassen.

In einem abschliessenden Beispiel wurde gezeigt, wie die rechnerische Simulation eines Rührkessels zur Rekonstruktion von Explosionseignissen und zur Evaluation von Extremsituationen herangezogen werden kann. Grundlagen für solche Rechnungen liefern die kinetischen Resultate mikrothermoanalytischer und wärmeflusskalorimetrischer Experimente.

Die beschriebenen Prüfmethode wurden von Mitgliedern einer Erfahrungsaustauschgruppe der Basler Chemiefirmen entwickelt. Viele Ideen zum geschilderten Konzept stammen aus Diskussionen innerhalb dieser Gruppe.

Autoreferat

Referenzen

- 1 J. Lütolf: Staub, Reinhalt. Luft 31 (1971) 93.
- 2 L. Hub: Entwicklung von Prüfmethode zur Erhöhung der Sicherheit bei der Durchführung chemischer Prozesse, Dissertation Nr. 5577, ETH Zürich 1975.
- 3 SYSTAG, Systemtechnik AG, CH 8803 Rüschlikon.
- 4 W. Regenass, W. Gautschi, H. Martin und M. Brenner: A new bench-scale heat-flow calorimeter and its application to industrial kinetics, Proceedings, IV. International Conference on Thermal Analysis, Ed. I. Buzas, Vol. 3, Budapest 1975.

Praxis, Technik

Das Silberfarbbleichverfahren in der Farbphotographie



A. Meyer *

Einleitung

Photographische Bilder werden, wie der Name sagt, mit Photonen aufgezeichnet. Dazu braucht man eine lichtempfindliche Substanz. Silberhalogenide haben sich dafür trotz vieler Ersatzversuche am geeignetsten erwiesen. Sie haben eine hohe, für praktische Zwecke notwendige Lichtempfindlichkeit, denn es genügen schon wenige Photonen, um einen Kristall, der etwa 10^8 Silberionen enthält, entwickelbar zu machen. Dieser hohe Verstärkungsfaktor liess sich bisher mit anderen Systemen nicht erreichen. Während in der Schwarzweissphotographie das entwickelte, metallische Silber zum Aufbau des Bildes verwendet wird, dient es in der Farbphotographie als Steuermedium, es beeinflusst die bildmässig korrekte Verteilung der Farbstoffe über die Bildfläche. Dies ist gegenüber der Schwarzweissphotographie ökonomischer, da der Silberauftrag pro Flächeneinheit niedriger sein kann und alles Silber während der Verarbeitung bis zum fertigen Bilde dem Material wieder entzogen wird, es kann zurückgewonnen werden.

Wie bereits C. Maxwell 1855 bewiesen hat, können die meisten der in der Natur vorkommenden Farben aus drei farbigen Lichtern – blau, grün und rot – wiedergegeben werden. Diese additive Farbmischung wird heute z.B. in der Farbtelevision verwendet. Für permanente farbige Reproduktionen benützt man die zu den erwähnten Grundfarben komplementären Farbstoffe: gelb, purpur und blaugrün (subtraktive Farbmischung).

Die bildmässig korrekte Verteilung dieser Farbstoffe kann nach verschiedenen Methoden erreicht werden.

Bei den weitverbreiteten chromogenen Verfahren entstehen die Farbstoffe während der Farbentwicklung simultan mit dem Silberbild. Der Farbentwickler reduziert das belichtete Silberhalogenid, sein Oxidationsprodukt verbindet sich mit sogenannten Farbkupplern, die diffusionsfest in den Gelatineschichten eingelagert sind, zu den gewünschten Farbstoffen. So bildet sich an einer hellen (stark belichteten) Bildstelle viel Farbstoff, es entsteht ein dunkles Bildelement. Diese Kontrastumkehrung bewirkt, dass zunächst ein Negativ entsteht, das farblich zum Original komplementär ist. Um ein brauchbares Bild zu erhalten, muss dieses Negativ kopiert werden. Will man das Negativ vermeiden, so muss man eine wesentlich kompliziertere direktpositive oder «Umkehr»-Verarbeitung anwenden.

Beim Silberfarbbleich-(SFB-)Verfahren werden den lichtempfindlichen Schichten Azofarbstoffe (gelb, purpur, blaugrün) zugesetzt. Das entwickelte Silber bewirkt in einem zweiten Prozess-Schritt deren bildmässigen Abbau, man spricht deshalb von einem chromolytischen Prozess. An einer hellen Bildstelle wird viel Silber entwickelt, dies bedingt eine starke Farbbleichung und führt somit wieder zu einem hellen Bildelement. Der Prozess arbeitet also direktpositiv, was für viele Anwendungen vorteilhaft ist.

Das Silberfarbbleichverfahren wurde erstmals von Schinzel 1905 vorgeschlagen. Die technischen Schwierigkeiten zur Realisierung waren sehr gross, zahlreiche Versuche namhafter Firmen führten nicht zum Ziel. Gaspar gelang dies teilweise in den vierziger Jahren. Die Forschungsarbeiten bei Ciba begannen 1958 [1].

Materialaufbau

Ein SFB-Material muss für die drei Grundfarben empfindlich sein und diese drei Kanäle möglichst ohne unerwünschte gegenseitige Beeinflussung wiedergeben können. Dies wird dadurch erreicht, dass man auf einem Schichtträger mehrere Gelatineschichten aufträgt, die die gewünschten, spektral sensibilisierten Emulsionen und Farbstoffe enthalten. Es ergibt sich typisch folgende Sequenz:

Oberste Schicht: Blauempfindlich, gelb gefärbt
Mittlere Schicht: Grünempfindlich, purpur gefärbt
Unterste Schicht: Rotempfindlich, blaugrün gefärbt

Diese Schichtfolge ist die Konsequenz der spektralen Lichtabsorption der Bildfarbstoffe und der Tatsache, dass Silberhalogenide, auch wenn sie durch spektrale

* Dr. Armin Meyer, Ciba-Geigy Photochemie AG, Forschung und Entwicklung, CH-1701 Fribourg

Sensibilisatoren (Cyanine) für grün oder rot sensibilisiert sind, ihre blaue Eigenempfindlichkeit beibehalten. Deshalb befindet sich die blau absorbierende, gelb gefärbte Schicht zuoberst. Viele purpurfarbige Azofarbstoffe weisen praktisch keine Rotabsorption auf, was die Anordnung über der rotempfindlichen Schicht rechtfertigt.

Diese Hauptschichten müssen durch Hilfsschichten ergänzt werden. Über der gelbgefärbten Schicht wird eine dünne Schutzschicht aufgetragen. Zwischen den Hauptschichten befinden sich Zwischenschichten, die unerwünschte Diffusionseffekte von Schicht zu Schicht vermeiden. Es soll also z.B. verhindert werden, dass das Silber der Cyanschicht auch Purpurfarbstoff bleicht. Der Farbstoffauftrag pro Flächeneinheit ist für Aufsichtsmaterialien auf weissem Träger wesentlich kleiner als für Durchsichtsmaterialien, da bei der Betrachtung der Bilder das Licht nach der Remission am weissen Träger die Schichten ein zweites Mal durchsetzt. Um die Farbtrennung zu verbessern, wird deshalb in diesen Fällen die Zwischenschicht zwischen der Purpur- und der Gelbschicht als Gelbfilterschicht ausgebildet, sie absorbiert den Rest des durch die Gelbschicht dringenden Blaulichtes. Man erreicht dies durch Zusatz von einem gelben Azofarbstoff und kolloidalem Silber. Diese Schicht wird in der Bleichstufe entfärbt. Einfache SFB-Materialien weisen somit auf der Vorderseite 6 Schichten auf, die insgesamt etwa 10–15 Mikron dick sind (Abb. 1). Die Konstanz der Schichtdicken über die Fläche muss sehr gut sein, was eine sehr aufwendige Beschichtungstechnologie bedingt.

Die für die Beschichtung verwendeten Giesslösungen (Basis: wässrige Gelatinesole) enthalten nebst den

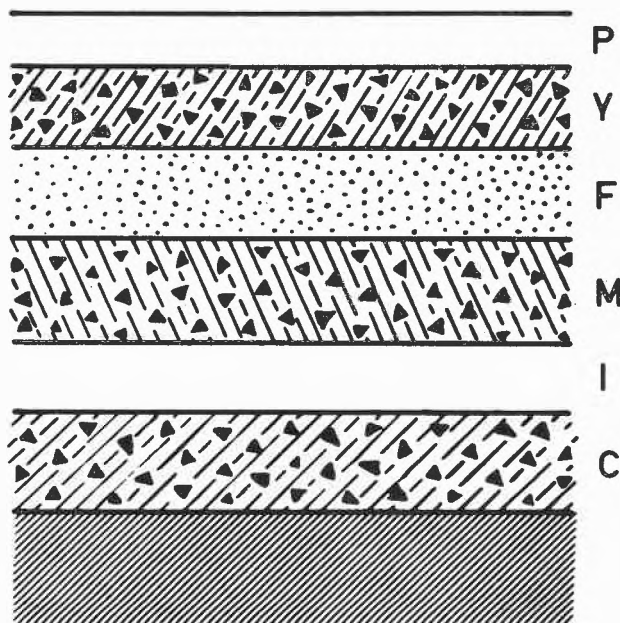


Abb. 1: Einfaches SFB-Material
C, M, Y = gefärbte Silberhalogenidemulsionen
I = Zwischenschicht
F = Gelbfilterschicht
P = Schutzschicht

Azofarbstoffen und dem Silberhalogenid auch die in der photographischen Industrie üblichen Zusätze wie Netzmittel und Härter, die die Gelatinemoleküle durch kovalent gebundene Brücken vernetzen und damit gegen den Angriff der photographischen Bäder stabilisieren. Die Azofarbstoffe müssen ausser einer geeigneten spektralen Absorption viele weitere Bedingungen erfüllen. Bewährt haben sich Disazofarbstoffe, die durch Bildung von Assoziaten diffusionsfest werden [2]. Weiter wird gefordert:

- Die Farbstoffe sollen im Bleichbad leicht bleichbar sein und lösliche Spaltprodukte bilden.
- Sie sollen sehr rein sein und gute Lichtbeständigkeit aufweisen.
- Sie dürfen die Emulsionen nicht desensibilisieren und die Rheologie der Giesslösungen nicht stören.

Bildschärfe und Empfindlichkeit

Da die Farbstoffe schon bei der Belichtung zugegen sind, absorbieren sie das an den Emulsionskörnern gestreute Licht, sie wirken als Lichthofschutz. Dadurch wird die Bildschärfe gegenüber chromogenen Materialien deutlich verbessert. An SFB-Materialien mit 6 Schichten wurden folgende Werte der Modulations-transferfunktion gemessen (Linien/mm):

Material	50 % Modulation	Grenzauflösung
Cibachrome-Copy®	22 L/mm	90–100 L/mm
Cibachrome-Copy-Film®	65 L/mm	ca. 200 L/mm

Da die Farbstoffe aber spektral in denselben Gebieten absorbieren, in denen die Emulsionen sensibilisiert sind, reduzieren sie auch die Empfindlichkeit. Diese reicht aus zum Kopieren und Vergrössern von Diapositiven oder Aufsichtsvorlagen sowie z. B. für Blitzlichtaufnahmen von Portraits. Eigentliche Kamerafilme sind bisher nicht erhältlich.

Kontrast und Körnigkeit

Bei der Transformation des im Entwickler gebildeten Silberbildes zu einem Farbbild, die in der Bleichstufe erfolgt, zeigt es sich, dass relativ kleine Silbermengen viel Farbstoff bleichen können. (Abb. 2). Einfache SFB-Materialien, wie in Abb. 1 gezeigt, weisen deshalb Kontrastwerte auf, die für das Kopieren von Diapositiven häufig zu hoch sind, aber gut für andere Anwendungen passen. Cibachrome-Copy wird für das Kopieren von farbigen Aufsichtsvorlagen und für Portraits (Identifikationskarten) eingesetzt. Auf transparentem Film als Schichtträger kann das Material z. B. als Projektionsfolien für Schreibprojektoren verwendet werden (Cibachrome-Copy-Film).

Die Reduktion des Kontrastes gelingt nur teilweise durch Mischung mehrerer Emulsionen in jeder Schicht.

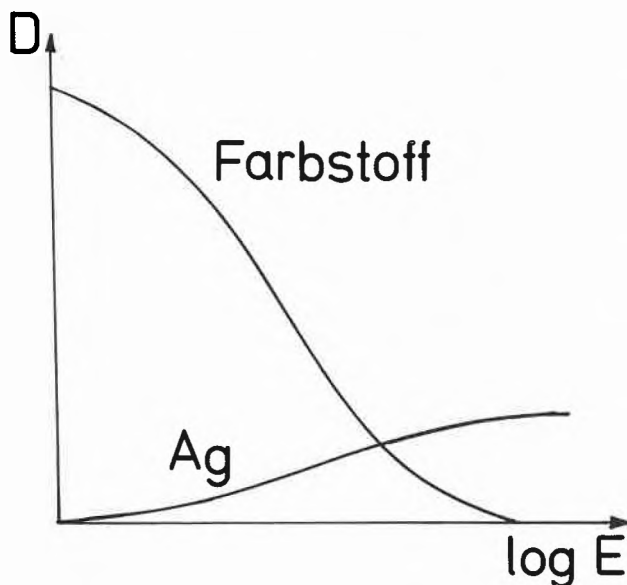


Abb. 2: Gradationskurven typischer Silberfarbbleichmaterialien.
 Ag = negatives Silberbild
 Farbstoff = positives Farbbild
 E = Exposition
 D = Dichte

Da jeweils eine Emulsion hochempfindlich und damit grobkörnig sein müsste, ergäbe sich zudem eine starke Körnigkeit. Hohe Kopierempfindlichkeit bei niedrigem Kontrast und geringer Körnigkeit kann durch Doppelschichten erreicht werden. Über oder unter jeder Farbschicht befindet sich eine ungefärbte, hochempfindliche Emulsionsschicht. Diese bleicht die benachbarte Farbschicht durch Diffusionseffekte [3, 4, 5]. Dabei wandert eine ebene Bleichfront in die gefärbte Schicht, sie unterstützt die Wirkung der in der Farbschicht selbst gebildeten Silberkörner vor allem an Bildstellen mit schwacher Exposition. Beispiele derartiger Materialien, die sich zum Vergrössern von Diapositiven eignen, sind Cibachrome-Print-Display® und Cibachrome-A® (Querschnitt Abb. 3), ferner Cibachrome-Transparent-Display®.

Belichtung

Zum Vergrössern von Diapositiven eignen sich die handelsüblichen Geräte. Die direktpositive Arbeitsweise erleichtert die Korrekturfilterbestimmung. Cibachrome-Copy und Cibachrome-Copy-Film werden häufig in sogenannten Kameraprozessoren verwendet (Belichtung und Schnellverarbeitung in einem Gerät kombiniert).

Verarbeitung

Die Nassverarbeitung umfasst vier Schritte:

- Entwickeln
- Bleichen
- Fixieren
- Wässern

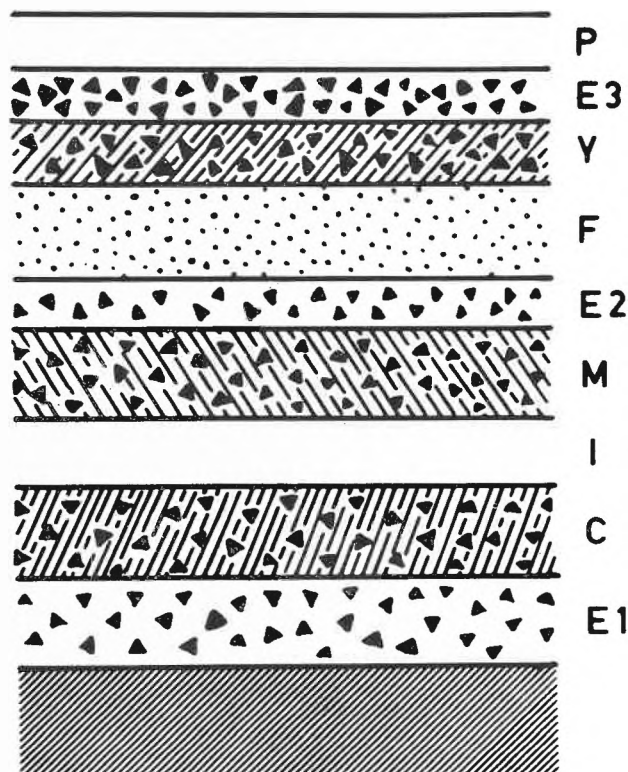


Abb. 3: 9-Schicht SFB-Material.
 E1, E2, E3 = Silberhalogenidemulsionen
 C, M, Y = gefärbte Silberhalogenidemulsionen
 I = Zwischenschicht
 F = Gelbfilterschicht
 P = Schutzschicht

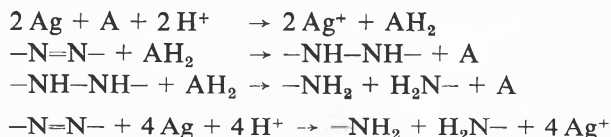
Zwischenwässerungen sind nicht notwendig, sie vergrössern jedoch die Ausnützbarkeit der Lösungen.

Die Entwickler entsprechen den in der Schwarzweissphotographie gebräuchlichen Lösungen auf der Basis von Phenidon und Hydrochinon.

Das nachfolgende Bleichbad transformiert das im Entwickler erzeugte negative Silberbild in ein positives Farbbild. Es muss stark sauer sein (pH 0,3–0,8), denn die Bleichreaktion erfordert Protonen und die Spaltprodukte der Azofarbstoffe (Amine) sind in Säure löslich. Man verwendet Schwefelsäure oder Sulfaminsäure. Silber ist für die reduktive Spaltung der Farbstoffe zu edel, sein Redoxpotential (+ 799 mV) wird durch Zusatz von Komplexbildnern auf Werte um null gesenkt. Als Liganden eignen sich Jodid-Ionen. Jodid muss gegen Luftoxidation z.B. durch Ascorbinsäure oder Mercaptogruppen enthaltende Substanzen geschützt werden.

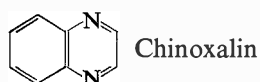
Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Silberkörner nicht direkt mit den diffusionsfest in den Schichten eingelagerten Farbstoffen reagieren können, da sie räumlich getrennt sind. Man verwendet deshalb einen Bleichkatalysator, der diffundieren kann. Dieser wird an der Silberoberfläche reduziert und wandert dann zu den Farbstoffmolekülen, deren Spaltung er bewirkt. Dabei wird der Katalysator reoxidiert und so dem Kreisprozess wieder zugeführt. Es ergeben sich

folgende Reaktionen ($A = \text{Bleichkatalysator}; -N=N- = \text{Azogruppe}$):



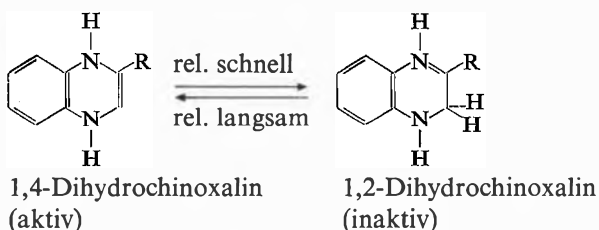
Da das Bad Jodid enthält, bildet sich in der Schicht schwerlösliches Silberjodid. Als Liganden können zwar auch Substanzen gewählt werden, die lösliche Silberkomplexe ergeben, z. B. Thioharnstoff. In diesem Falle reichert sich jedoch Silber im Bleichbad an, was dessen Aktivität beeinflusst.

Als Bleichkatalysatoren erwiesen sich besonders Substanzen aus der Klasse der Azine als geeignet, insbesondere Derivate des Chinoxalins.



Pyrazine zeigten eine starke «Fernbleichung» auf benachbarte Schichten. Durch geeignete Substituenten am Chinoxalin-Molekül kann das Redox-Potential und das Diffusionsverhalten so beeinflusst werden, dass diese Eigenschaften zum System passen.

Bei der Reduktion von Chinoxalin entsteht 1,4-Dihydrochinoxalin. Die meisten 1,4-Dihydrochinoxaline sind nicht beständig, sie lagern sich in die thermodynamisch stabileren 1,2-Dihydrochinoxaline um.



Diese reversible Tautomeriereaktion, eine Protonenübertragung von einem Stickstoff- auf ein Kohlenstoffatom, wird durch Säure katalysiert. Unter den Bedingungen des Bleichbades liegen die Halbwertszeiten für die 1,4-Dihydroform im Bereich von Zehntelsekunden bis Sekunden und für die 1,2-Dihydroform im Bereich von Minuten bis Tagen. Von Bedeutung für die Farbbleichung ist, dass nur die 1,4-Dihydroform Azofarbstoffe bleicht. Da dieses Teilchen nur eine kurze Lebensdauer hat, ist sein Diffusionsweg im Schichtverband begrenzt. Dadurch werden sogenannte Bleichkopplungen, d. h. die Bleichung falscher Farbschichten, weitgehend verhindert. Der Mechanismus der Spaltungsreaktion von Azofarbstoffen durch 1,4-Dihydrochinoxaline ist an einfachen Modellsystemen aufgeklärt worden [6].

Untersucht man diese Bleichvorgänge im Mikroskop, so sieht man, wie sich um jedes Silberkorn ein farbloser Bleichhof bildet. Dieser wächst mit zunehmender Bleichzeit bis das Silberkorn verschwunden ist.

Um rasch zu einer genügenden Bleichung zu gelangen, aber auch zur Erhöhung der Kopierempfindlichkeit ist man praktisch gezwungen, mit einem Überschuss an Silber zu arbeiten. Früher hat man die Farbbleichung nach einer festgelegten Zeit abgebrochen und den Silberüberschuss durch ein Silberbleichbad, z. B. auf der Basis von Ferricyanid, oxidiert. Heute wird eine wesentlich vorteilhaftere Methode angewendet. Man hat nämlich gefunden, dass man dem Bleichbad Oxidationsmittel zusetzen kann, die den Silberüberschuss während der Farbbleichung oxidieren. Diese Oxidation tritt in Konkurrenz zu der Farbbleichung. Man sorgt durch eine geeignete Wahl der Substanzen und Konzentrationen dafür, dass beide Reaktionen gestaffelt ablaufen: Schnelle Farbbleichung, etwas langsamere Silberoxidation. Diese Oxidationsmittel dürfen weder mit dem Jodid noch dessen Antioxidans reagieren, dafür eignen sich aromatische Nitroverbindungen [7]. Diese Verbindungen reagieren nicht direkt mit dem Silber, sondern nur mit dem Dihydrokatalysator. Mikroskopisch wirkt sich das so aus, dass an der Bleichfront der Bleichhöfe der 1,4-Dihydrokatalysator nicht nur mit dem Farbstoff, sondern auch mit dem eindiffundierenden Oxidationsmittel reagiert. Da der Diffusionsstrom des Dihydrokatalysators wegen der Kugelgeometrie der Bleichhöfe mit zunehmendem Abstand von der Quelle, also dem Silberkorn rasch abnimmt, bleibt die Bleichfront nach kurzer Zeit stationär. Es wird kein Farbstoff mehr gebleicht, sondern nur noch Silber oxidiert. Der ganze Vorgang kann in weniger als einer Minute bis zum Ende ablaufen. Der Prozess ist unkritisch bezüglich Temperatur und Verweilzeit im Bleichbad (Abb. 4). Als drittes und letztes Bad folgt die Fixierung in einem nahezu neutralen Fixierbad auf der Basis von Ammoniumthiosulfat. Nach einer kurzen Schlusswässerung wird das Material getrocknet.

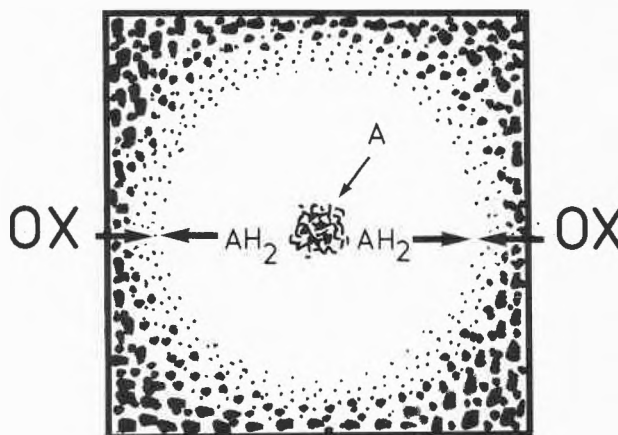


Abb. 4: Bildung eines Bleichhofes um ein Silberkorn.

A = Katalysator
 AH_2 = Dihydrokatalysator
 OX = Oxidationsmittel

Schnellprozesse

Da die Verarbeitung, abgesehen von der heute völlig unkritischen Bleichstufe, weitgehend einer Schwarzweissverarbeitung entspricht, lässt sich eine kurze Behandlungsdauer erzielen, dies besonders mit den eingangs erwähnten sechsschichtigen Materialien. So wird z. B. Cibachrome-Copy im Temperaturbereich von 35 bis 41°C in 4 ½ bzw. 2 Minuten verarbeitet. Unter Laboratoriumsbedingungen wurden bei 50–60°C Verarbeitungszeiten erreicht, die wesentlich unter einer Minute liegen.

Schlussfolgerungen

Silberfarbbleich-Systeme weisen für manche Anwendungen günstige Eigenschaften auf:

- brillante, lichtechte Farben,
- direktpositive, einfache und schnelle Verarbeitung,
- hohes Auflösungsvermögen.

Dank dieser Eigenschaften haben sie in den letzten Jahren rasch im Markt Eingang gefunden.

Literatur

- 1 A. Meyer: *Chimia*, 18 (1964) 398.
- 2 W. Deuschel: *Chimia*, 23 (1969) 381.
- 3 A. Meyer: *J. Photogr. Sci.* 20 (1972) 81.
- 4 A. Meyer: *J. Photogr. Sci. and Engng.* 18 (1974) 530.
- 5 Ciba-Geigy-Patente: DT-OS 2132835, 2132836.
- 6 M. Schellenberg und H. Mollet: *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2431.
- 7 Ciba-Geigy-Patent DT-OS 2448433.

Was bietet das Cibachrome-System dem Anwender?



H. Auerswald *

Ein kompetenter Fachmann hat Ihnen das Cibachrome-System in der vorstehenden Arbeit vorgestellt und seine chemischen, physikalischen und photographischen Eigenschaften beschrieben, soweit dies von allgemeinem Interesse ist und den Rahmen dieser Zeitschrift nicht sprengt. Was kann nun dieses System dem praktischen Anwender bieten? Wir wollen versuchen, dies an Hand eines einzelnen Vertreters aus der Cibachrome-Familie, nämlich des Cibachrome-A-Print-Systems, zumindest blitzlichtartig auszuleuchten.

Zunächst sei daran erinnert, mit welchen Worten Herr Dr. A. Meyer, der Vater des Systems, dieses am 19. Februar 1976 anlässlich des Photographischen Kolloquiums an der ETH Zürich der Öffentlichkeit vorstellte: «Das Cibachrome-A-Print-System wurde entwickelt, um auf einfachem Wege von farbigen Diapositiven Vergrößerungen herzustellen. Die Betonung

liegt auf dem Wort ‚einfach‘, denn mit komplizierten Verfahren konnte man das schon lange».

Es wurde mit diesem System somit grundsätzlich ein Weg geöffnet, den auch ein Amateur benützen kann, um von seinen Diapositiven vergrößerte Aufsichtsbilder zu bekommen. Dass damit auch alle Möglichkeiten allfälliger Bildbeeinflussung im weitesten Sinn des Wortes erschlossen werden, sei besonders vermerkt, denn durch Einsatz aller einschlägigen Dunkelkammertechniken und -tricks lassen sich die Resultate des Bemühens – sprich Bilder – doch ganz wesentlich gestalten, womit natürlich den schöpferischen Möglichkeiten der Photographie viel weitere Grenzen gesteckt werden können, als dies in der reinen Aufnahmetechnik und anschliessender Verarbeitung durch ein Grosslabor gegeben ist. Sie werden nun mit Recht fragen: «Wo liegen nun eigentlich die Vorteile, denn im Prinzip ist dies ja auch im Negativ-Positiv-Prozess und mit den konventionellen Materialien möglich?» Zugegeben; aber erinnern Sie sich an das Wort «einfach». Dieses Wort lässt sich für viele Elemente im Cibachrome-A-Print-System anwenden, angefangen von der Anzahl der Bäder, über die relativ grosse Unempfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen sowie die relative «Gutmütigkeit» des Systems hinsichtlich der Belichtungszeiten bis zur leichten Bestimmung der Filterung des für die Vergrößerung benutzten Lichtes und die gute Beurteilbarkeit von Vorlagen = Dia und Bild = Endprodukt Vergrößerung, ganz zu schweigen von den Vorteilen, die ein Dia als Vergrößerungsvorlage wegen seiner Überlegenheit bezüglich Schärfe und Auflösungsvermögen gegenüber einem Negativ bietet. Dies gilt zunächst alles für die einfachste und ganz normale Durchführung des Prozesses vom Dia zur Vergrößerung.

* Dr. H. Auerswald, Ciba-Geigy Photochemie AG, CH-1700 Fribourg.



Abb. 1: Verkaufspräsentation des Cibachrome-A Print System zur Herstellung von Farbvergrößerungen von Dias im Heimlabor

Geht man einen Schritt weiter und schliesst einfache Operationen der Dunkelkammertechnik in das Programm ein, so wird sofort klar, dass dem Kriterium «Beurteilbarkeit» der Operation eine eminente Bedeutung zukommt. Dies beginnt schon bei einer simplen Ausschnittbestimmung und lässt sich im Schwierigkeitsgrad beliebig steigern bis zur Vergrößerung von sogenannten «Sandwich-Dias» (d.h. zwei oder mehr übereinander montierte Diapositive werden miteinander vergrößert) oder Einbelichtung weiterer Bildelemente (z. B. Texte usw.) bzw. Herstellung ganzer «Layouts» aus verschiedenen Diapositiven. Mit einem Positiv-Positiv-System geht dies alles viel einfacher, denn Sie können die Farben endgültig beurteilen, was beim Negativ-Positiv-Prozess selbst grossen Spezialisten nur mit Mühe möglich ist. Kein Mensch kann sich nämlich vorstellen, was im Positiv geschieht, wenn Komplementärfarben im Negativ addiert oder subtrahiert werden. Hier liegt also eine der grossen Stärken des gesamten Cibachrome-Systems. Sie werden nun entgegnet: «Aber es gibt ja auch noch andere direkt positiv arbeitende Systeme». Selbstverständlich, sie sind jedoch im Ablauf wie in der Chemie wesentlich komplizierter und komplexer und bedingen vor allem peinlichst genaues Einhalten der Verarbeitungstemperatur, und gerade dies bietet dem Kleinverarbeiter, sei er Amateur oder Profi, die grössten Schwierigkeiten, denn ein Thermostat überschreitet im allgemeinen die Grenzen der Investitionen, die ein Amateur zu tätigen geneigt ist.

Zitieren wir abschliessend in deutscher Übersetzung, was *Werner Muckenhirn*, ein frei schaffender Photograph in New York, dessen Werk im 1975-Annual vorgestellt wurde, über das Cibachrome-A-Print-System in der Zeitschrift *Industrial Photography* vom Juli 1975 ausgeführt hat:

«Eine völlig neue Welt schöpferischer Werkzeuge steht uns damit zur Verfügung:

- Ein Farbbild, dessen volle Wirkung erst durch Ausschnitt erreicht wird, kann nun im richtigen Ausschnitt präsentiert werden;
- Diapositive, die man in einer Komposition oder in Kombination mit anderen Elementen verwenden will, können nun im Zusammenhang mit einem schönen ‚Layout‘ gezeigt werden;
- Unveröffentlichte Diapositive können für Angebote oder Präsentationen mit Titeln und Text versehen werden, so dass sie das Aussehen einer Drucksache erhalten;
- Jeder Photograph kann nun auf einfache Weise von seinen Farb-Dias Kontaktabzüge oder Vergrößerungen machen und sie für die verschiedensten Zwecke einsetzen, wie Präsentationen, Katalogisierung, Ansichtssendung usw. oder, auch um sie mit technischen Daten oder Angaben für den Druck zu versehen;
- Farbveränderungen, sei es für experimentelle oder Korrekturzwecke, lassen sich leicht durchführen;
- Mehrfachbelichtungen und Zusammenkombinieren verschiedener Dias lassen sich ebenso leicht realisieren wie reine Experimentalarbeiten, kurz alle kreativen Werkzeuge, wie sie bisher nur der «Art-Directors» oder Graphikern vorbehalten waren, sind nun auch Ihnen ohne weiteres zugänglich, und zwar in Ihrer eigenen Dunkelkammer und zu vergleichsweise lächerlich niedrigen Kosten.»

Alle diese von *Werner Muckenhirn* so emphatisch geschilderten Möglichkeiten stehen auch Ihnen offen. Sie brauchen dazu nur:

- ein Vergrößerungsgerät, das mit einer Filterschublade ausgestattet werden kann,
- einen Raum, den Sie vollständig verdunkeln können,
- das im Bild gezeigte Cibachrome-A-Print-System, das Sie übrigens im Photogeschäft Ihrer Wahl erhalten,
- 12 Minuten Zeit für die chemischen Prozesse zur Bildherstellung.

Fotografie* und Umweltschutz



H. Meckl **, Agfa-Gevaert AG

Die chemische Industrie hat in den letzten Jahren in einer Fülle von Veröffentlichungen ihre Probleme, Bemühungen und Erfolge bei dem Bestreben, Umweltschäden zu vermeiden, dargestellt. Dabei lag das Gewicht je nach Industriezweig mehr auf der Abluftreinigung oder mehr auf dem Bau wirkungsvoller Kläranlagen oder sicherer Abfalldeponien. Im allgemeinen betrafen diese Themen aber Unternehmen, deren Ausstoss an verbrauchten Produkten derjenigen aus den umliegenden Siedlungen vergleichbar war und damit für Vorfluter und Kläranlagen ein erhebliches Problem darstellte. Die fotografische Industrie ist demgegenüber in einer anderen Situation. Die Herstellung ihrer Produkte – Bereiten der Emulsionen, Begiessen von Film- und Papierunterlagen – ergibt nämlich keine schädliche Abluft, ein nur sehr wenig belastetes Abwasser und keinen problematischen Abfall. Dass die Fotografie trotzdem in die grossen Fragen des Umweltschutzes hineingezogen wird, liegt daran, dass ihre Produkte zum grösseren Teil von den Verbrauchern in wässrigen Lösungen verarbeitet, «entwickelt», werden, wobei unvermeidlich Abwasser entsteht. Dieses Abwasser ist zwar relativ harmlos, was noch zu zeigen ist, aber es kann nicht in grossem Massstab gesammelt und aufbereitet werden, da es aus kleinen und kleinsten Quellen fliesst, die in grosser Zahl über die ganze Erde verteilt sind. Das an diesen Orten erzeugte Abwasser

ist dazu noch einer Unzahl verschiedener örtlicher, überörtlicher und staatlicher Vorschriften unterworfen. Die fotografische Industrie ist also gezwungen, im Interesse ihrer Produkte die Umweltschutzprobleme ihrer Kunden weltweit zu berücksichtigen, zu bearbeiten und zu lösen. Sie muss nicht nur überall tolerierbare Produkte liefern, sondern auch Badrückführungs- und Rohstoffgewinnungsverfahren anbieten und Abwasserreinigungsmöglichkeiten vorschlagen.

Fotografisches Abwasser

Abwasser aus fotografischen Prozessen kann, wenn man kein Rückführungs- und kein Reinigungsverfahren verwendet, Substanzen aus folgenden, für die Abwasserbeurteilung bedeutsamen Klassen gelöst enthalten:

- Schwermetalle; hierunter fallen Silber, in Form des Thiosulfatkomplexes, Cadmium und Zink, die in manchen Prozessen in Spuren auftreten, und Chrom, als Chromat in speziellen Verfahren.
- Sauerstoffzehrende Stoffe; in erster Linie jodverbrauchende Verbindungen wie Thiosulfate und Sulfite, dann Entwicklersubstanzen, Aminopolycarbonsäuren und Acetate.
- Nährstoffe für Mikroorganismen; Phosphate, Kalium- und Ammoniumsalze.
- Salze; hauptsächlich Natriumcarbonat, -sulfat und -halogenide, die durch Aufsalzung des Wassers wirken können.

Nicht enthalten sind: Schwermetallionen in Konzentrationen über der zugelassenen Grenze, Chloraromaten, Phenole, Fette, Öle und absetzbare Stoffe. Der pH-Wert liegt im Toleranzbereich von 6–9.

Das Abwasser aus fotografischen Verarbeitungsprozessen ist also verhältnismässig harmlos. Es stellt vor allem für Kläranlagen kein Risiko dar. Der von amtlicher Seite immer wieder vorgetragenen Meinung, dass fotografisches Abwasser wegen seines Silbergehaltes eine besondere Gefahr für die Kleinlebewelt einer biologischen Kläranlage darstelle, kann entgegengehalten werden, dass das mit Recht als toxisch bezeichnete Silberion unter keinen Umständen in die Kläranlage gelangen kann. Silber liegt im Abwasser nur als Thiosulfatkomplex vor, dessen relative Harmlosigkeit belegt ist. Der Abbau dieser Verbindung führt in jedem Fall zu dem unlöslichen Silbersulfid, aus dem das Silber weder durch Luft noch durch Komplexbildner reaktivierbar ist. Nichtsdestoweniger unterliegt dieses Abwasser den von Ort zu Ort immer noch sehr unterschiedlichen Abwasservorschriften. Um den daraus entspringenden möglichen Schwierigkeiten, von der Abwasserabgabe über das Einleitungsverbot bis zur

* *Anmerkung der Redaktion:* Es besteht eine ausgesprochene Tendenz, Fotografie zu schreiben. Duden lässt aber auch das Ph noch zu. Wir haben uns deshalb entschlossen, im vorliegenden Heft auf Einheitlichkeit zu verzichten und die Schreibweise so zu belassen, wie sie der Autor eingesetzt hat. Sobald der Begriff übrigens Bestandteil eines Firmennamens ist, wird das Ph noch lange bleiben, denn der Übergang zum F würde eine Änderung der Handelsregistereintragung bedingen.

** Dr. Heinz Meckl, Agfa-Gevaert AG, Forschung und Entwicklung, D-5090 Leverkusen

Betriebsschliessung, begegnen zu können, muss die fotografische Industrie ihren Kunden geeignete Verfahren an die Hand geben, da der grösste Teil der Kunden dazu selbst nicht in der Lage ist.

Die wichtigsten Verfahren sind das Auffrischen und Wiederverwenden verbrauchter Bäder und die Wiedergewinnung des Silbers. Diese Verfahren sind in mehrfacher Hinsicht ideal, da nicht nur das Abwasser entlastet wird und die Rohstoffe geschont werden, sondern auch ein erheblicher wirtschaftlicher Nutzen aus dem Silbererlös und der Chemikalieneinsparung resultiert. Wirtschaftlich lohnend ist auch die Reinigung und Wiederverwendung des Waschwassers. Sie ist allerdings nur unter dem Aspekt der Rohstoffwiedergewinnung bedeutsam, da das Waschwasser zur Abwasserbelastung kaum beiträgt.

Bis für alle Badarten Rückführungsverfahren gefunden und technisch brauchbar sind, bleiben Methoden zur Behandlung unvermeidlich abfließender Bäder interessant. Dazu gehören vor allem Oxidationsverfahren.

Auch bei Bewältigung aller Rückführungsprobleme bleibt die Aufbereitung der bei einem Badtausch oder einem Fehlansatz anfallenden Lösungen als zu lösende Frage bestehen. Diese bis zu einer Menge von 100 und mehr Litern stossweise anfallenden Bäder können mit Oxidations- und Fällungsverfahren in einen das Abwasser wenig belastenden Zustand gebracht werden.

Die am einfachsten erscheinende Lösung des Abwasserproblems ist die Abgabe aller Badabläufe an ein Aufbereitungsunternehmen. Im Falle der fotografischen Verarbeitung ist diese Lösung die unwirtschaftlichste überhaupt, da wiedergewinnbare Rohstoffe unter beträchtlichen Kosten vernichtet werden. Selbst die als einzige Möglichkeit einen guten Erlös bringende Abgabe silberhaltiger Fixierbäder ist sowohl wirtschaftlich wie auch hinsichtlich der Rohstoffschonung nicht befriedigend.

Von den verschiedenen fotografischen Verarbeitungsprozessen sei die Colorpapierverarbeitung als Beispiel ausgewählt, um zu zeigen, in welchem Mass das bis vor nicht langer Zeit noch unbehandelt abfließende Abwasser durch die genannten Verfahren verändert wird.

In Abb. 1 sind der Colorpapierprozess und sein Abwasser dargestellt. An diesem unbehandelten Abwas-

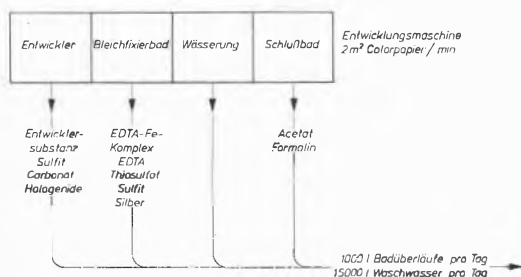


Abb. 1: Unbehandeltes Abwasser der Colorpapierverarbeitung.

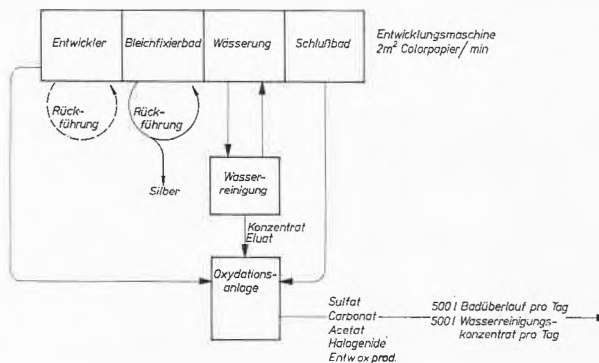


Abb. 2: Colorpapierverarbeitung mit Wasserschutzmassnahmen.

ser werden in erster Linie der hohe chemische Sauerstoffbedarf des Bleichfixierbades und das Silber beanstandet. Setzt man die angegebenen Wasserschutzmassnahmen ein, siehe Abb. 2, so ergibt sich ein Abwasser, das nur noch inerte Salze und einen niedrigen CSB aufweist. Das abfließende Volumen ist um eine Grössenordnung geringer. Wenn die Entwicklerrückführung technisch ausgereift und der angekündigte Zweibadprozess ohne Schlussbad eingeführt ist, tritt nur noch das Abwasserreinigungskonzentrat der Umkehrosmose oder das Eluat der Austauscherregeneration als Abwasser auf.

Silberrückgewinnung

Das Hauptinteresse bei der Rohstoffrückgewinnung aus fotografischen Verarbeitungsbädern gilt dem Silber (siehe Abb. 3). Es kommt hier fast ausschliesslich in Form der leicht wasserlöslichen Thiosulfatkomplexe Di- und Trithiosulfatoargentat vor, die in den Fixierbädern und Bleichfixierbädern entstehen. Bei den verschiedenen Colorverarbeitungsprozessen kann aus diesen Bädern das gesamte eingesetzte Silber zurückgewonnen werden. Bei der Entwicklung der belichteten Silberhalogenidemulsion wird das Silberhalogenid zu Silber reduziert, wobei der Farbreakt entwickelt wird und mit dem eingelagerten Farbkuppler zum Farbstoff reagiert. Das Silber ist nun für den Bildaufbau nicht mehr nötig und wird durch das sogenannte Bleichen wieder oxidiert und durch das sogenannte Fixieren in den wasserlöslichen Thiosulfatkomplex übergeführt. Bei den Schwarzweissmaterialien bleibt das entwickelte Silber im Bild und nur der Silberanteil des nicht belichteten und entwickelten Silberhalogenids kann aus den Fixierbädern gewonnen werden. Auf dem Bild bleiben rund 30% des eingesetzten Silbers. Für die bildmässige Schwarzweiss-Fotografie geht das bildaufbauende Silber unwiederbringlich verloren. Da der Anteil der Schwarzweissbilder an der Gesamtbildproduktion ständig zurückgeht, verliert dieser Silberverlust aber an Wichtigkeit. Für die grossen Silbervorräte, die in den Röntgenbildarchiven liegen, besteht dagegen die Aussicht, dass sie zum grössten Teil abgebaut und in den fotografischen Prozess zurückgeführt werden können. Man nimmt die verhältnismässig grossen

Röntgenbilder auf Mikrofilm auf und gewinnt so das Silber und dazu Lagerraum.

Ein kleiner Anteil des eingesetzten Silbers gelangt durch Verschleppen auch in das Waschwasser. Es liegt in dem auf das Fixierbad folgenden ersten Wässerungstank in einer Konzentration von etwa 50 mg/l vor. Man kann es auch hieraus mit Eisenwolle oder Ionenaustauschern gewinnen oder durch Umkehrosmose aufkonzentrieren und dann fällen.

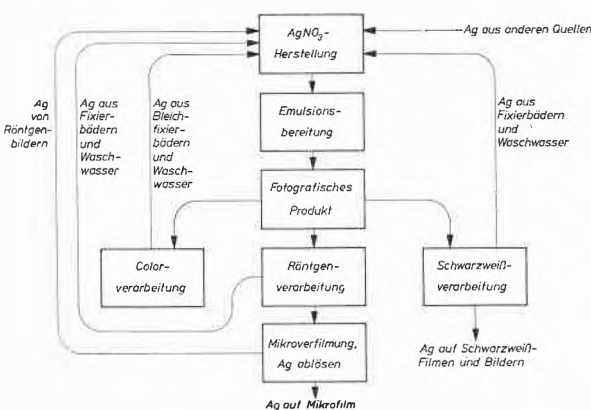


Abb. 3: Der Weg des Silbers.

Von den verschiedenen möglichen Silberrückgewinnungsmethoden haben sich die elektrolytische Abscheidung und die Zementation durch Eisenwolle durchgesetzt.

Die kathodische Reduktion des Silbers in gebrauchten Fixierbädern wird schon seit langem durchgeführt. Sie bietet keine besonderen Probleme mehr. Die ursprüngliche Absicht, lediglich das Silber zurückzugewinnen, wird zunehmend durch das Bestreben ergänzt, das entsilberte Bad aufzufrischen und wiederzuverwenden. Auf dem Markt wird eine grosse Zahl von Fixierbad-elektrolyseanlagen angeboten, in letzter Zeit zunehmend automatisiert, durch ionensensitive Elektroden gesteuert und auch für die Auffrischung mit der sogenannten Rejuvenatorlösung ausgestattet. Die Eisenwolle-methode wird für Fixierbäder noch angewandt, weil sie sehr billig ist. Sie ist jedoch nicht für ein Wiederverwendungsverfahren geeignet, da Eisen anstelle des Silbers in Lösung tritt und im Fixierbad stören würde. Ihre Anwendung geht deshalb zurück. Für die Zurückgewinnung der geringen Silbermenge aus dem Waschwasser ist sie aber gut geeignet.

Ein besonderes Problem stellt die Entsilberung und Rückführung der sogenannten Bleichfixierbäder dar. In diesem Bad sind die Funktionen der Oxidation des entwickelten Silbers und der Komplexbildung des restlichen Silberhalogenids und des oxidierten Silbers vereint. Bleichfixierbäder werden hauptsächlich in der Colorpapierverarbeitung verwendet. Als Bleichmittel, das heisst als Oxidationsmittel für das entwickelte Silber, dient die Eisen(III)-Komplexverbindung der Äthylendiamintetraessigsäure. Mit diesem schwachen Oxidationsmittel wird das Silber noch in genügend kurzer

Zeit oxidiert, das im selben Bad vorhandene Thiosulfat aber noch nicht. Wenn man das auch hier als Thiosulfatkomplex vorliegende Silber reduzieren will, muss zuerst der Eisen(III)-Komplex reduziert werden. Das bringt gegenüber den oben beschriebenen Fixierbad-entsilberungsverfahren eine erhebliche Komplikation mit sich. Die Silberabscheidung wird mit Elektrolyseanlagen oder Eisenwollepatronen durchgeführt. Die grösste Verbreitung hat hier, im Gegensatz zum Fixierbad, das Eisenwolleverfahren gewonnen, weil für die Wiederverwendung eine zusätzliche Menge an Eisenkomplexverbindung benötigt wird, die als Nebenprodukt bei der Silberabscheidung auf der Eisenwolle entsteht, und weil die Anlagekosten geringer sind. Als erfolgreiche Variante des Eisenwolleverfahrens wurde von Agfa-Gevaert die sogenannte Vorreduktion eingeführt. Bevor das silberhaltige gebrauchte Bleichfixierbad in die Eisenwollepatrone geleitet wird, reduziert man den Eisen(III)-Komplex mit Dithionit zum Eisen(II)-Komplex. Die Eisenwolle steht dann praktisch ausschliesslich für die Silberabscheidung zur Verfügung. Ohne Vorreduktion wird der grösste Teil der Eisenwolle für die Bleichmittelreduktion verbraucht. Für die gleiche Silbermenge muss eine grössere Anzahl Patronen eingesetzt werden. Da der Silberanteil an dem zur Aufarbeitung gegebenen Gesamtgewicht der erschöpften Eisenwollepatrone nach Vorreduktion um ein Vielfaches höher ist als ohne, wird vom Erlös pro kg Silber ein geringerer Aufarbeitungsanteil abgezogen. Die kathodische Reduktion muss ebenfalls erst den Eisen(III)-Komplex bewältigen, bevor Silber abgeschieden wird. Auch hier lässt sich eine Vorreduktion vorteilhaft durchführen. Um gleiche Mengen Bleichfixierbad zu entsilbern, müssen beim Elektrolyseverfahren jedoch ganz erheblich höhere Investitionskosten als beim Eisenwolleverfahren in Rechnung gestellt werden.

Wiederverwendung verbrauchter Bäder

Ein verbrauchtes Bad wiederzuverwenden bedeutet, den bei der Verarbeitung entstehenden Badüberlauf zu sammeln und durch Zusatz von Auffrischchemikalien, dem Rejuvenator, wieder eine Nachfülllösung, einen Regenerator, herzustellen. Da die Kosten für die Herstellung eines Regenerators aus Tanküberlauf plus Rejuvenator erheblich geringer sind als für den zum Teil noch üblichen Ansatz des Regenerators ohne rückgeführtes Bad, bieten die verschiedenen Rückführungsverfahren eine erhebliche Einsparung an Chemikalienkosten. Zum Beispiel liegt im Falle des Bleichfixierbades der eingesparte Betrag höher als der Erlös aus dem zurückgewonnenen Silber.

Das erste und wichtigste Bad des fotografischen Verarbeitungsprozesses, der Entwickler, bringt bei der Rückführung die grössten Schwierigkeiten. Das Hauptproblem ist die Herausnahme des Bromids, das beim Entwicklungsvorgang frei wird und aus der Schicht tritt.

Der Einsatz von Ionenaustauschern ist hier zwar die gegebene Massnahme, jedoch ist die Entfernung des in geringer Konzentration vorliegenden Bromids aus einer Lösung mit der 100fachen Konzentration anderer Anionen ein besonders schwieriges Problem. Die Suche nach möglichst selektiven Austauschern und Membranen ist immer noch im Gange. Immerhin ist es gelungen, in einem speziellen Fall der Color-Umkehrfilmverarbeitung eine praktikable Methode zur Farbentwicklerrückführung mit Hilfe eines Ionenaustauschers zu finden, die sich zur Zeit in der Einführungsphase befindet. Für einen Rückführungsprozess ist Voraussetzung, dass er praktisch unbeschränkte Zeit ohne grösseren Austausch der Lösung betrieben werden kann. In einem Entwickler reichern sich dabei die Entwickleroxidaionsprodukte an, die mit der Zeit zu immer dunkleren Substanzen weiterreagieren, bis schliesslich das zu entwickelnde Material angefärbt oder verschmutzt wird. Ein perfekter Entwicklerkreislauf muss deshalb auch die Oxidationsprodukte unter Kontrolle halten. Die Rückführung der Entwickler steht also erst in den Anfängen.

Die Wiederverwendung des Bleichfixierbades wird dagegen schon seit einigen Jahren allgemein durchgeführt. Die vorher beschriebenen Entsilberungsverfahren sind ein Teil des Rückführungssystems. Nach der Entsilberung durch Eisenwolle oder kathodische Reduktion erhält man eine Lösung, die nur noch Eisen(II)-Komplex enthält. Um wieder ein funktionsfähiges Bad zu erhalten, wird zunächst die vollständig reduzierte Lösung von fein verteilter Luft durchströmt, wobei wieder der Eisen(III)-Komplex entsteht. Dann gibt man den Rejuvenator zu, der Substanzen enthält, die die vorliegende Lösung zum Regenerator ergänzen. Dieser Regenerator oder Nachfülllösung muss eine höhere Konzentration als der Tanküberlauf aufweisen, damit die Badkonzentration während des Betriebs konstant gehalten werden kann. Ohne Regeneration würde sie wegen der Einschleppung aus dem vorhergehenden Bad herabgesetzt. Die Entsilberung mit Eisenwolle bietet den Vorteil, dass das gegen Silber in Lösung gehende Eisen für diese Konzentrationserhöhung des Eisen(III)-Komplexes dient. Die Rejuvenatorchemikalien werden dadurch billiger. Anlagen für Entsilberung und Rejuvenierung sind in verschiedenen Ausführungen im Einsatz. Abb. 4 zeigt eine Funktionsskizze der vollautomatischen BX-R-Anlage der Agfa-Gevaert AG, die bis zu 2500 l gebrauchtes Bleichfixierbad pro Arbeitstag entsilbern und rejuvenieren kann.

Im Gegensatz zur Entwicklerrejuvenierung tritt beim Bleichfixierbad und bei den anderen Folgebädern ein Volumenzuwachs auf, da die Rejuvenatoren aus praktischen Gründen als Lösungen zugesetzt werden. Beim Entwickler tritt trockenes Material ein und mit Lösung getränktes aus. Der Entwickler-Regenerator muss also ausser dem Ersatz verbrauchter Substanzen lediglich das Flüssigkeitsniveau ständig auf den Normalstand auffüllen. In das Bleichfixierbad wird aber soviel Lö-

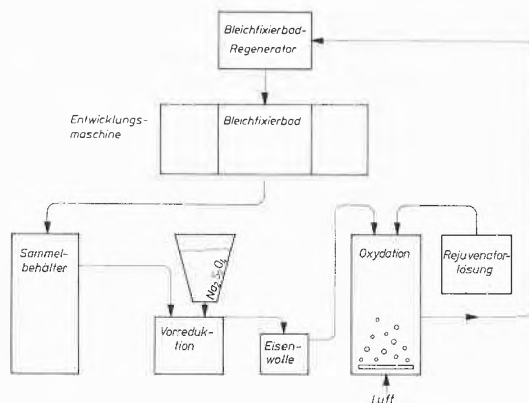


Abb. 4: Rejuvenierungsanlage für Bleichfixierbäder.

sung eingeschleppt wie ausgeschleppt. Fügt man nun den Rejuvenator zu, so nimmt das Volumen nach mehreren Zyklen so viel zu, dass ein Teil des Bades nach der Entsilberung abgelassen werden muss, es sei denn, man bleibt unter einem Zuwachs von 10 %. Dieser geringe Zuwachs tritt in der Praxis kaum mehr als sichtbare Volumenvergrösserung in Erscheinung. Er verschwindet auf mancherlei Art, vor allem durch Verdunsten aus den bis 35 °C temperierten Lösungen. Mit der Vorreduktionsmethode kann der Volumenzuwachs unterhalb 10 % gehalten werden, ohne sie liegt er bei 20 %.

In der Color-Filmverarbeitung geht die Silberoxidation durch ein Bleichfixierbad zu langsam vor sich, so dass man ein stärkeres Oxidationsmittel verwendet, um Zeit zu gewinnen. Man nimmt dafür den Nachteil in Kauf, dass das Thiosulfat dann nicht im gleichen Bad enthalten sein kann und als Fixierbad auf das Bleichbad folgt. Das Bleichmittel ist hier hauptsächlich Kaliumcyanoferrat(III). Es wird beim Oxidieren des Silbers zum zweiwertigen Cyanoferrat reduziert, welches nicht mehr mit Luft rückoxidierbar ist. Unter den verschiedenen Möglichkeiten zur Aufoxidation ist die Behandlung mit Kaliumpersulfat am weitesten verbreitet. In geringem Mass wird auch Ozon verwendet. Der Bleichbadüberlauf wird gesammelt, mit Persulfat oxidiert und mit den Rejuvenatorchemikalien versetzt, woraus dann ein funktionsfähiger Regenerator entsteht. Die Chemikalieneinsparung ist auch hier beträchtlich. Als neueste technisch ausgereifte Methode wird von Agfa-Gevaert die anodische Oxidation des Bleichbades angeboten. Das Bleichbad wird in einem ständigen Kreislauf durch eine Elektrolyseapparatur geführt, durch die, gesteuert durch das Redoxpotential, die Konzentration des Bleichmittels konstant gehalten wird. Die laufenden Chemikalienkosten für dieses Bad werden dadurch auf 10 % gesenkt. Die in der fotografischen Schicht und im Anodenraum ablaufenden Reaktionen ergeben als Summe die Oxidation von Silber (siehe Abb. 5). Im Kathodenraum wird Kaliumion entladen, wobei letztlich Wasserstoff entsteht, der katalytisch verbrannt wird.

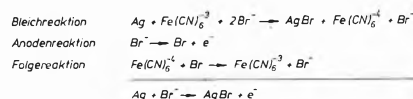


Abb. 5: Bleichbadoxidation.

Die Wiederverwendung der Fixierbäder ist verhältnismässig einfach durchzuführen. Nach der elektrolytischen Entsilberung wird der Rejuvenator zugesetzt, der die für den Regenerator nötige Konzentration herstellt und das bei der neben der Silberreduktion ablaufenden Anodenreaktion verbrauchte Sulfid ergänzt. Durch Eisenwolle entsilberter Fixierbadüberlauf kann nicht zurückgeführt werden, da die dabei entstehenden Eisen(II)-Ionen zur Ausscheidung von Eisen(III)-hydroxid im Bad führen würden.

Waschwasserkreislauf

Alle «nasschemischen» fotografischen Verarbeitungsgänge benötigen eine abschliessende Wässerung, um in der Schicht verbliebene Salze zu entfernen, die sich auf die Beständigkeit der Silber- oder auch der Colorbilder schädlich auswirken können. Die Konzentration der ausgewaschenen Salze ist jedoch so gering, dass sie im allgemeinen keine Belastung des Abwassers darstellen. Das Wasser wiederzuverwenden ist deshalb nur ein wirtschaftliches Gebot. Der erste Schritt zu wirtschaftlicherer Wasserverwendung ist, ohne Rückführung so wenig Wasser wie möglich einzusetzen. Durch geeignete Gegenstromführung lassen sich erhebliche Wassermengen sparen. Für eine Wiederverwendung bieten sich Ionenaustausch und Umkehrosmose an. Mit üblichen Austauscherharzen und Anlagen kann ein fotografisch einwandfreier Wasserkreislauf durchgeführt werden. Nicht so problemlos ist dagegen die Harzregeneration. Einmal muss, um das restliche Silber zu gewinnen, das Eluat aufgefangen und nachbehandelt werden, und zum anderen bedeutet Regeneration eine Aufsalzung des Wassers, die allerdings weithin üblich ist und toleriert wird. Mit einer Umkehrosmoseanlage ist ebenfalls ein einwandfreier Wasserkreislauf möglich. Durch Abzweigen des Konzentrats muss aber stets Frischwasser zugeführt werden. Das Konzentrat enthält Silber, das wiederzugewinnen ist. In beiden Verfahren wird also zur Harzregeneration und zum Ausgleich für abfließendes Konzentrat zusätzlich Wasser gebraucht. Dadurch verringert sich der Abstand zum Wasserbedarf bei optimaler Gegenstromwässerung so weit, dass es ratsam ist, vor einer Entscheidung eine genaue Wirtschaftlichkeitsberechnung anzustellen.

Abwasseraufbereitung

Wie schon erwähnt, ist die Wiederverwendung der Entwickler erst am Anfang ihrer technischen Anwendung, wogegen diejenige der Folgebäder Bleichfixier-, Bleich- und Fixierbad technisch gelöst ist und weithin ausgeübt wird. Es gelangen also noch für längere Zeit ausser un-

bedeutenden Nebenbädern Entwickler in das Abwasser. Hierdurch wird ein verhältnismässig hoher CSB-Wert erzeugt, und mancherorts kann wegen der Abwesenheit neutralisierender oder puffernder anderer Bäder der pH-Wert zu hoch sein. Trotz dieser relativ unbedeutenden Abwasserlast kann gelegentlich die Forderung nach Neutralisation oder auch nach Erniedrigung des Sauerstoffbedarfs erhoben werden.

Die Neutralisation kann mit Geräten aus dem grossen Marktangebot einwandfrei und vollautomatisch erfolgen. Die Oxidation ist auf verschiedene Weise möglich. An manchen Stellen wird schon seit langem das gesammelte Abwasser mit Chlorlauge behandelt. Damit werden die reduzierenden Substanzen zwar sicher beseitigt, jedoch besteht die Gefahr, dass aus Entwickler-substanzen Chlorphenole entstehen, die man in Kläranlagen und Vorflutern unter keinen Umständen haben will. Ohne dieses Problem kann mit Ozon oder Wasserstoffperoxid oxidiert werden. Ozon ist das wirksamste unter den chemischen Mitteln. Einer breiteren Anwendung auch bei kleineren Unternehmen steht der recht hohe Preis für den Reaktor entgegen. Wasserstoffperoxid und Ozon sind für die Abwasserbehandlung vorteilhaft, weil sie als Reduktionsprodukt Sauerstoff und Wasser bilden und keine weitere Aufsalzung mit sich bringen. Die Kosten und die Anwendung des Wasserstoffperoxids sind wesentlich geringer als die des Ozons, aber dafür ist die Absenkung des chemischen Sauerstoffbedarfs durch Wasserstoffperoxid geringer als durch Ozon. Diese Abwasserbehandlungsverfahren haben den grossen Nachteil, dass nichts gewonnen, sondern nur etwas vernichtet wird. Sie werden deshalb nur dort angewandt, wo von seiten der Behörden aus besonderen Gründen Druck ausgeübt wird. Da das aber bei fotografischen Betrieben bis jetzt noch recht selten ist, besteht keine erkennbare Nachfrage nach Aufarbeitungsapparaturen für den im Vergleich zu einem chemischen Betrieb verhältnismässig kleinen typischen fotografischen Betrieb.

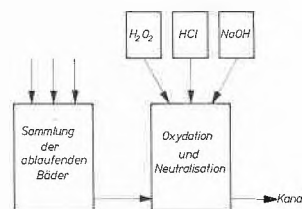


Abb. 6: Oxidations- und Neutralisationsanlage.

Die Agfa-Gevaert AG hat in Erwartung zukommender Abwasserabgaben und Behördenauflagen ein Oxidations- und Neutralisationsgerät vorgestellt, das den täglichen Anfall einer beliebigen Mischung von Badüberläufen mit Wasserstoffperoxid oxidiert und neutralisiert (siehe Abb. 6). Die Anlage arbeitet völlig bedienungsunabhängig. Sie erzeugt ein Abwasser vom pH-Wert 6,5, dessen CSB-Wert auf etwa 40% des Aus-

gangswertes gesenkt ist. Silberreste werden als filtrierbarer Sulfid-Halogenid-Schlamm ausgefällt.

Die im laufenden Betrieb entstehenden Abwasserfragen sind, wie gezeigt, durch Rückführungsverfahren und Aufbereitungsmassnahmen zum guten Teil schon gelöst oder werden in absehbarer Zeit gelöst. Es bleibt jedoch noch das Problem der Bewältigung grosser, stossweise auftretender Badmengen zu diskutieren. Es ist bisweilen unvermeidlich, dass ein Bad vollständig ausgetauscht werden muss oder ein Badansatz wegen eines Ansatzfehlers unbrauchbar geworden ist. Dieser plötzlich auftretende Anfall einer grossen Flüssigkeitsmenge von 100 bis zu 300 l kann den Betriebsablauf ernstlich blockieren. Der verantwortliche Leiter steht dann vor der Frage, beinahe schon Gewissensfrage, entweder die ganze Menge in den Kanal abzulassen oder ein Aufarbeitungsunternehmen zu rufen oder selbst aufzuarbeiten. Letzteres kann mit nur geringem Aufwand durch Wasserstoffperoxid oder auch Chlorkalium mit anschliessender pH-Korrektur, wenn nötig, erfolgen.

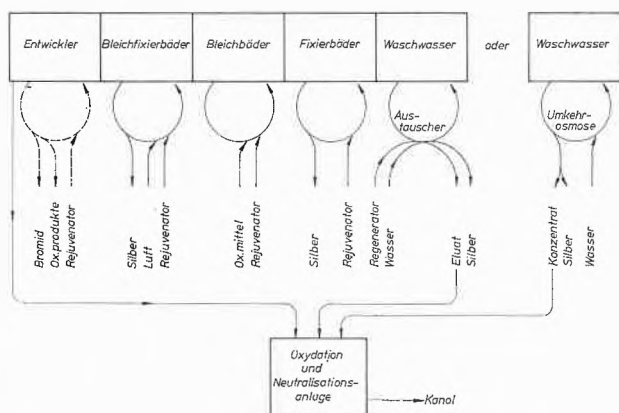


Abb. 7: Bäderrückführung und Abwasseraufbereitung.

Wenn eine grössere Menge eines Cyanoferrat-Bleichbades unbrauchbar geworden ist, kann nicht mit den genannten Oxidationsmitteln gearbeitet werden. Man

fällt stattdessen Berlinerblau durch Zusatz von Eisensulfat und einem Flockungsmittel, wobei eine gut dekantierbare Lösung und ein stichfähiger Bodensatz entstehen, der einer Müllverbrennungsanlage oder -deponie übergeben werden kann. Ähnliches gilt für die in speziellen Verarbeitungsprozessen vorkommenden Chromatbäder. Hier muss das Chromat zunächst durch Sulfid zum Chrom(III)-Salz reduziert werden, dann kann es als Hydroxid gefällt und als festes Produkt abgegeben werden. Ein Verfahren, wie es auch in der galvanischen Industrie durchgeführt wird.

In Abb. 7 werden die zur Zeit möglichen Verfahren der Rückführung und Abwasseraufbereitung schematisiert dargestellt.

Aussichten

Überblickt man den derzeitigen Stand der von der fotografischen Industrie durchgeführten Massnahmen zum Schutz der Umwelt und zur Rohstoffrückgewinnung und deren erkennbare Weiterentwicklungen, so kann man für den Anfang der achtziger Jahre folgende Lage erwarten:

- Der Anteil der silberfreien Materialien wird erheblich zunehmen, vor allem auf den Gebieten der Bürokopie und der technischen Fotografie.
- Damit verbunden, wird der Anteil der abwasserlosen Verfahren ebenfalls zunehmen.
- Die vor allem auf dem Gebiet der bildmässigen Fotografie weiterbestehenden, auf Silberhalogeniden beruhenden Materialien werden weniger Silber pro Flächeneinheit enthalten.
- Die für die bildmässige Fotografie weiterbestehende Nassverarbeitung wird in geschlossenen Systemen ablaufen, aus denen nur noch geringe Mengen an Abfallstoffen und unbedenklichem Abwasser austreten. Der Chemikalien- und Wasserbedarf wird wesentlich niedriger sein.

Die in verschiedenen Ländern schon jetzt formulierten Umweltschutzziele für diese Zeit lassen sich dann im Bereich der fotografischen Industrie erreichen.

Neues Physik-Departement an der ETH Zürich

An der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ist auf Beschluss des Schweizerischen Schulrates ein Physik-Departement gebildet worden, das zwölf Institute und Forschungsgruppen organisatorisch zusammenfasst. Das Departement führt den Grundunterricht in Physik für die unteren Semester fast aller ETH-Abteilungen in den Höggerberg-Gebäuden durch. Dazu kommt der Fachunterricht in den höheren Semestern der Abteilungen für Mathematik/Physik und für Naturwissenschaften, sowie der Unterricht in angewandten und interdisziplinären Gebieten der Physik. Im Bereich der Forschung behandelt das Departement Grundsatzfragen der Koordination der physikalischen Forschungsbereiche seiner Mitglieder. Es sorgt ausserdem für den Betrieb und Unterhalt von Hörsälen, Sammlungen, Praktika, der Bibliothek, Werkstätten und Hilfsbetriebe.

Ein rationeller Unterrichtseinsatz wird durch den Pool von Assistenten und wissenschaftlichen Mitarbeitern gefördert, die von den Vollmitgliedern des Departements gestellt werden. Das sind die Laboratorien für Festkörperphysik, Kernphysik, Hochenergiephysik und das Institut (bisher «Seminar») für theoretische Physik, die bereits dem nun zum Departement umbenannten früheren «Physikalischen Institut» angehörten. Assoziierte Mitglieder sind die Institute für Atmosphärenphysik, Molekularbiologie und Biophysik, Geophysik, technische Physik, Reaktortechnik, das Photographische Institut, die Eidgenössische Sternwarte und die Gruppe für Atom- und Astrophysik. Das Departement verfügt über mehrere beratende Organe. Auf das Gründungsdatum des Departements, den 1. Oktober 1976, wurde zum Vorsteher des Physik-Departements Prof. Jean-Pierre Blaser für eine zweijährige Amtszeit gewählt. Ein Delegierter, Oberassistent Dr. Hans-Ruedi Ott, befasst sich mit administrativen und betrieblichen Fragen.

PLK

Hohe Forschungsintensität in der Schweiz

Mit einem Gesamtforschungsaufwand von 3,6 Mrd. Fr. pro Jahr bleibt die Schweiz zwar, ihrem kleinen Wirtschaftspotential entsprechend, hinter den USA, der Bundesrepublik Deutschland, Frankreich und Grossbritannien zurück. Dagegen ist die Forschungsintensität in der Eidgenossenschaft mit einem Anteil von 2,5% am Bruttosozialprodukt oder 562 Fr. pro Kopf der Bevölkerung nach einer Analyse der Schweizerischen Bankgesellschaft die höchste in sämtlichen OECD-Staaten.

Mehr als 70% der gesamten schweizerischen Forschungskosten werden von den beiden wichtigsten Exportbranchen des Landes, nämlich der chemischen Industrie und der Maschinenindustrie, finanziert. Mit lediglich 22% erbringt der Staat eine vergleichsweise geringe Forschungsaufwendung, wodurch die Schweiz auf diesem Gebiet zu einem internationalen «Sonderfall» wird. In sämtlichen wichtigen Industriestaaten, ausgenommen Japan, ist die öffentliche Hand mit rund 50% an den gesamten Forschungskosten beteiligt.

E. C.

Einsparungen beim Einsatz von Industrieheizgas

Lässt man gewöhnliche Raumluft, die 79% Stickstoff und 21% Sauerstoff enthält, ein in den Laboratorien von General Electric entwickeltes und durch Patente geschütztes ultradünnes Filter passieren, dann entsteht auf seiner Rückseite ein Gemisch, das 30–50% Sauerstoff enthält. Setzt man diesem Gemisch Propan- oder Erdgas zu, dann erzeugt es infolge des höheren Sauerstoffgehaltes eine entsprechend heissere Flamme bei geringerem Gasverbrauch, der in manchen Fällen auf die Hälfte des sonst üblichen Verbrauches sinken kann. Hierdurch lässt sich kostspielige Energie einsparen.

Kernstück des völlig neuartigen Verfahrens ist eine als Filter dienende Membran, die für Sauerstoff durchlässiger als für Stickstoff ist. Sie hat nach dem Bericht von GE die «Dicke» eines Tausendstel eines Menschenhaares und besteht aus einer Polymerisatfolie von 0,0000508 mm. Daher kann Gas um bis zu tausendmal rascher hindurchdringen als durch andere industriell hergestellte Folien aus Silikongummi, die tausendmal so dick sind.

Eine Reihe von Versuchen in den Laboratorien von GE, bei denen industrielle Verfahren nachgeahmt wurden, zeigte, dass die jeweils erzielbaren Kosteneinsparungen mit dem Verfahren von der Art und der benutzten Temperatur abhängen. Es befindet sich zwar noch in der Entwicklungsphase, doch ist bereits eine für den praktischen Betrieb bestimmte Anlage im Bau, deren Tageskapazität für einen Durchsatz von 2000 m³ mit 33% Sauerstoff angereicherter Luft ausgelegt ist. Zu den praktischen Einsatzmöglichkeiten zählt u.a. das Trocknen von Lacken und Farben, bei dem es möglich sein sollte, die Unkosten um etwa 30% zu senken.

Weitere Aufschlüsse durch: General Electric Company, Research and Development Center, P.O. Box 8, Schenectady, N.Y. 12301, USA

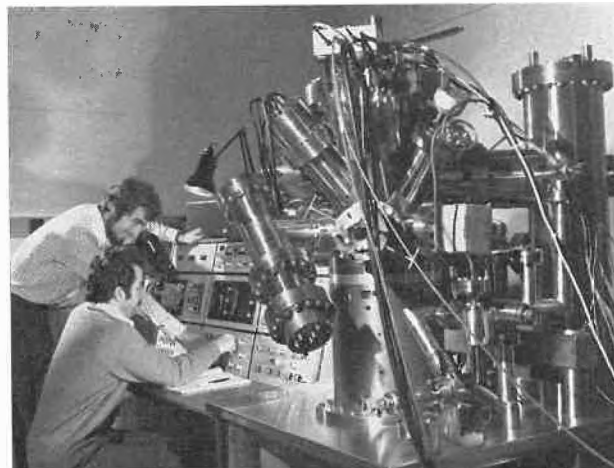
Bi

Der Drei-Minuten-Mikroanalysator

Die Elektronenmikroskopie findet nun mit der Einführung dieses fortgeschrittenen britischen Abtastmikroskops in bisher unerforschten Bereichen Anwendung. Chemische Daten lassen sich damit in nur 3 Minuten von weniger als 0,03 Mikron messenden Mikrobereichen erzielen.

Die neuen Möglichkeiten wurden dadurch eröffnet, dass ein normales Elektronenmikroskop mit einem «Auger»-Elektronenenergieanalysator kombiniert wird. Im allgemeinen wird eine

Probe unter für Abtastelektronenmikroskope üblichen Bedingungen beobachtet, und Elektronenmikrogramme werden wie erforderlich aufgenommen. Die bei diesem Verfahren erforderlichen Elektronenstrahlen werden bei Berührung mit der Probe normalerweise «zerstreut» und gestatten typische Auflösungen



von 0,5 bis 5 Mikron. Durch Anwendung der neuen Feldemissionselektronenquelle und einer optimierten Elektronenlinse kann der Elektronenstrahl hoher Intensität an dem interessierenden Punkte konzentriert werden, so dass er zur Analyse der Zusammensetzung von Oberflächen und zur Untersuchung winziger Risse in Proben besonders geeignet ist.

Das Mikroskop hat eine Luftschleuse, die schnellen Wechsel der Proben gestattet, und wird z. Z. auf der Universität Sussex zum Analysieren von Halbleiterproben benutzt.

(VG Microscopes Ltd., The Birches Industrial Estate, Imberhorne Lane, East Grinstead, Sussex.)

John-Eggert-Preis-Stiftung

Ausschreibung des Preises 1978

Prof. Dr. John Eggert, ehemaliger Vorstand des Photographischen Institutes der ETHZ, 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 1977

dem Mitglied des Stiftungsrates, Prof. Dr. W. Berg, Photographisches Institut der ETHZ, eingereicht werden.

Der Preis besteht 1978 aus einem Barbetrag von Fr. 5000.– und einer Urkunde. Er wird anlässlich eines Vortrages des Preisträgers an einem Kolloquium im Photographischen Institut der ETHZ verliehen.

Geschäftsadresse der Stiftung: TYPON Aktiengesellschaft für photographische Industrie, CH-3400 Burgdorf

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Generalversammlung und Wintertagung 1977

Samstag, den 5. Februar 1977, in Dübendorf

Wintertagung und Generalversammlung finden bei der Firma *Givaudan Dübendorf AG*, Überlandstrasse 138, statt. Die Vorträge der Firmenangehörigen werden sich mit dem Thema

Aromastoffe

befassen. Ausserdem findet eine Betriebsbesichtigung statt.

Das vollständige Programm erscheint in der Januarnummer der *Chimia*. Die Mitglieder des SchV werden anfangs Januar eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte erhalten.

Neue Mitglieder

Felix Hugo, dipl. Chemiker HTL, Feldstrasse 14, 8400 Winterthur

Fuhrer Thomas, stud. chem. HTL, Aarstrasse 108, 3005 Bern
Grieder Hanspeter, dipl. Chemiker HTL, Hofwiesenstrasse 27, 8330 Pfäffikon

Lobato Wolf, stud. chem. HTL, Schönauweg 3, 3600 Burgdorf
Rezzonico Sergio, dipl. Chemiker HTL, Lehnstrasse 56 b, 9014 St. Gallen

Zeltner Peter, dipl. Chemiker HTL, Schaffhauserstrasse 146, 8400 Winterthur

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

Chronik

Berufung

Dr. *Arnold Brossi* hat die Berufung als Leiter einer Forschungsgruppe ans National Institute of Health der USA angenommen. Dr. Brossi arbeitete 1952 bis 1962 bei Hoffmann-La Roche & Co. in Basel, 1963 ging er als Director of Chemical Research zu Hoffmann-La Roche in Nutley, N.J., USA. 1973 kehrte er als Leiter der Chemischen Forschungsabteilung derselben Firma nach Basel zurück. Dr. Brossi ist besonders durch Totalsynthesen von Naturstoffen international bekanntgeworden.

Ernennungen – Beförderungen

Universität Bern. Professor Dr. *Marcel Bickel*, gegenwärtig Ordinarius am Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern, wurde auf den 1. April 1977 zum Direktor des Pharmakologischen Instituts gewählt.

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Privatdozent Dr. *Albert Karl Ernst Renken* wurde vom Bundesrat zum ausserordentlichen Professor für Chemie-Ingenieurwesen ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Die beiden Ordinarien für Organische Chemie, *Duilio Arigoni* und *Albert Eschenmoser* wurden zu Ehrenmitgliedern der ostdeutschen Akademie der Naturforscher «Leopoldina» ernannt.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 13. Januar 1977: Professor Dr. *G. Quinkert* (Institut für Organische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main), Photochemie und Naturstoffsynthesen (um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St.-Johanns-Ring 19).

Berner Chemische Gesellschaft. 19. Januar 1977: Professor Dr. *P. Schindler* (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern), Unsere Seen aus der Sicht des Chemikers (um 17.15 Uhr im mittleren Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie, Freiestrasse 3).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 6. Januar 1977: Dipl. Ing.-Chem. *G. Bürge* (Photographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich), Natur der Entwicklungsfähigkeit des latenten Bildes und des Schleiers nach elektrochemischen Untersuchungen. – 20. Januar 1977: Professor Dr. *G. Haase* (Institut für wissenschaftliche Photographie, Technische Universität, München), Optische Untersuchungen am latenten Bild in photographischen Emulsionen (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal F82, Clausiusstrasse 25).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne. 19. Januar 1977: Professor Dr. *O. Walter* (Biochemisches Institut der Universität Basel), Some biochemical aspects of Hormone action on liver metabolism (Mittwoch um 17.30 Uhr im Auditorium B 100 der Eidgenössischen Technischen Hochschule Lausanne, Avenue Cour 33).

Ausland

Praktische Regelungstechnik

Vom 14. bis 19. Februar 1977 führt die VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Regeltechnik an der Fachhochschule Nürnberg einen Kurs über praktische Regelungstechnik durch.

Neben Vorträgen über Grundlagen der Regelungstechnik und seminaristischen Übungen sowie Vorträgen über spezielle Probleme der Regelungstechnik wird den Teilnehmern die Möglichkeit geboten, in einem umfangreichen Praktikum an verschiedenen Regelkreisen und einem elektronischen Simulator den Ablauf von Regelungsvorgängen selbst aufzunehmen und zu verfolgen bzw. zu beeinflussen.

Das Praktikum wendet sich an Diplom-Ingenieure, Ingenieure und Techniker, die sich mit der Durchführung praktischer und regelungstechnischer Aufgaben zu befassen haben.

Gebühr: DM 600,-; für persönliche Mitglieder erfolgt eine Reduktion um 10 %.

Auskunft: Verein deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, D-4000 Düsseldorf 1, Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, Telefon (0211) 6214214, Telex 08586525 rdi.

1. Arbeitsseminar über Grundlagen und Anwendung mikro- und spurenanalytischer Methoden

Der Arbeitskreis «Mikro- und Spurenanalyse der Elemente (A.M.S.E.L.)» veranstaltet in der Zeit vom 2. bis 4. März 1977 die obengenannte Tagung.

Ort der Veranstaltung ist das Chemische Laboratorium der Universität Freiburg i.Br., Albertstrasse 21. Das Seminar ist über die Gruppe der Arbeitskreis-Mitglieder hinaus für alle interessierten Fachkollegen offen.

Es ist beabsichtigt, aktuelle Probleme der Mikro- und Spurenanalyse in Übersichtsvorträgen zu behandeln und den Teilnehmern die Gelegenheit zu geben, Detailfragen – auch in Einzelgesprächen mit den Referenten – ausgiebig zu diskutieren.

Darüber hinaus soll das Seminar der Aufnahme von Kontakten und dem Erfahrungsaustausch dienen. Die Teilnahme ist gratis. Anmeldungen sind bis am 31. Januar zu richten an: Doz. Dr. D. Klokow, Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg i.Br.

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Hauptwerk Seltenerdelemente. Teil B, Lieferung 4: Die Elemente: Sc, Y, La und Lanthanide. Eigenschaften der Kerne, Atome und Moleküle. XXI + 427 Seiten. Hauptredakteur: G. Kirschstein. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 791,-.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Hauptwerk Seltenerdelemente. Teil B: Die Elemente, Lieferung 2: Sc, Y, La und Lanthanide. XX + 233 Seiten. Hauptredakteur: H.-K. Kugler. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 585,-.

Der Band B4 behandelt die Eigenschaften der Nuklide, Atome, Ionen und Moleküle der Seltenerdelemente. Die zwei ersten Kapitel sind den Elementen Scandium und Yttrium gewidmet, während im 3. Kapitel Lanthan mit den Lanthaniden zusammengefasst ist. Spektroskopische Daten machen den grössten Teil des Bandes aus. Und zwar liefern neben den Röntgenspektren vor allem die optischen Emissionsspektren der verschiedenen Atome und Ionen eine grosse Fülle von experimentellem Material. Hier fällt die grosse Zahl der Zitate aus der neuesten Literatur auf. Die Literatur ist bis Ende 1975 ausgewertet.

Der vorliegende Band B2 enthält als umfangreichstes Kapitel die Trennung der Seltenerdelemente voneinander. In drei weiteren, kürzeren Kapiteln werden Darstellung, Verwendung und Toxikologie der Metalle behandelt. Bei den Trennverfahren wird unterschieden zwischen präparativen und technischen, wobei neben den heute fast ausschliesslich gebrauchten modernen Ionenaustausch- und Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren auch ältere Methoden beschrieben werden. Im Kapitel «Trennverfahren» sind Y und La in den Begriff «Lanthanide» miteinbezogen. Der ganze Band enthält nur sechs Figuren, dafür aber eine grosse Zahl recht ausführlicher Beschreibungen von Trenn- und Reinigungsverfahren. Die Literatur ist bis Ende 1974 ausgewertet, in einigen Fällen darüber hinaus.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Ergänzungswerk. Vol. 4: Register: C₄–C₇, XV + 255 Seiten. Hauptredakteur: R. Warncke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1976. Gebunden DM 521,-.

H. U. Güdel

Römpps Chemie-Lexikon

Von Dr. Otto-Albrecht Neumüller. Völlig neu bearbeitete und erweiterte siebente Auflage des von Prof. Dr. Hermann Römpp begründeten und in sechster Auflage von Dipl.-Chem. Dr. Erhard Uehlein fortgeführten Chemielexikons. Frankh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1975.

Besprechungen des 1. Bandes des sechsbändigen Werkes siehe *Chimia* 26 (1972) 403 und der Bände 2 bis 4 *ibid.* 30 (1976) 470. Band 5: P1–S, Textseiten 2723–3427. Leinen DM 160,-. Redaktion: Dr. Otto-Albrecht Neumüller, Mitarbeiter: Dr. Bruno Bolle, Evamaria Brzitzwa.

Es muss in vorteilhafter Weise auffallen, dass Römpps Chemie-Lexikon neben der Neubearbeitung der Standardstichwörter besondere Sorgfalt auch auf Stichwörter aus dem neuesten und immer wachsenden Sprachbereich der Chemie und ihrer verwandten Zweige legt. Dabei findet sich die Erklärung des Begriffes selbst, wie etwa Recycling und sehr oft auch schon mit Literaturhinweisen, ein sich übrigens durch das ganze Werk hindurchziehender, besonders wertvoller Bestandteil der Stichwortbearbeitung. Der vorliegende Band bearbeitet 4923 Stichwörter und dazu noch 1433 Verweiswörter. Dieser zweitletzte Band trägt wieder wesentlich dazu bei, dem Chemiker und Naturwissenschaftler ein Standardwerk zur Verfügung zu stellen.

M. Lüthi

Photochemistry of Heterocyclic Compounds

By O. Buchardt. VIII + 622 pages. John Wiley & Sons Ltd., Chichester 1976. Price: Bound £ 33.00.

In Ergänzung zum «Weissberger» (The Chemistry of Heterocyclic Compounds, A. Weissberger, Verlag Wiley-Interscience), dem seit 1950 erscheinenden, heute wohl meistbenutzten Nachschlagewerk der heterozyklischen Chemie schufen C. Taylor und A. Weissberger unter dem Titel «General Heterocyclic Chemistry» als «Lückenbüsser» eine zusätzliche Publikationsreihe. Mit dem vorliegenden, von O. Buchardt herausgegebenen 4. Band dieser Serie ist die nun seit langem mit Interesse erwartete Übersicht zur Photochemie der Heterozyklen erschienen. Das Buch gliedert sich in Einzelreferate der folgenden Themen: UV.-Spektroskopie und angeregte Zustände von heterozyklischen Verbindungen (I. G. Ross), die Photochemie von drei- bzw. viergliedriger Heterozyklen (G. W. Griffin und A. Padwa), die Photoisomerisierung von fünf- bzw. sechsgliedrigen Heterozyklen (A. Lablache-Combier), die Photochemie sieben- bzw. höhergliedriger Heterozyklen (V. Snieckus und D. J. Harris), photochemisch ausgelöste Fragmentierungen heterozyklischer Verbindungen (R. M. Kellogg), die Photooxydation von Heterozyklen (T. Matsuura und I. Saito), Photoreduktions- und Photoadditionsreaktionen von heterozyklischen Verbindungen (D. G. Whitten), industrielle Aspekte der heterozyklischen Photochemie (D. R. Julian). Jedem der Referate ist ein Zitateverzeichnis angefügt, das die Literatur bis Mitte 1975 erfasst. Diese Literaturübersicht wird durch ein ausführliches Stichwortverzeichnis am Ende des Buches ergänzt. Wie die Themen der einzelnen Kapitel zeigen, werden vorwiegend organisch-chemische Aspekte der heterozyklischen Photochemie diskutiert. Die Monographie wendet sich daher weniger an den Physikochemiker als an den präparativ interessierten organischen Chemiker. Bei der verwirrenden Vielfalt der oft schwer zugänglichen Literatur zur Photochemie der Heterozyklen ist ihm mit dem vorliegenden Buch eine das Wesentliche erfassende Einführung und zugleich ein nützliches Nachschlagewerk in die Hand gegeben.

H. R. Wolf

Experimental Methods in Organic Chemistry

By J. A. Moore and D. L. Dalrymple. VIII + 334 pages. W. B. Saunders Co., Philadelphia/London/Toronto 1976. Bound.

«Experimental Methods in Organic Chemistry» wendet sich vor allem an Studenten, die sich zum ersten Mal mit organischer Chemie zu befassen haben. In einem ersten Teil werden die Grundoperationen der präparativen organischen Chemie (Kristallisation, Destillation, Extraktion, Chromatographie) behandelt, anschliessend werden dem Leser die spektroskopischen Methoden (IR und NMR) vorgestellt, sowie eine Einführung in die organisch-chemische Literatur gegeben. Im zweiten, grösseren Teil wird dann ein Überblick über experimentelle Methoden, Reaktionen und Stoffklassen geboten. Die theoretischen Grundlagen, welche für die gebräuchlichen Trenn- und Reinigungsmethoden beschrieben werden, genügen dem verfolgten Ziel vollauf, hingegen erscheinen die beschriebenen Techniken und Apparaturen teilweise unvollständig, improvisiert oder gar veraltet. Die beiden Kapitel über IR- und NMR-Spektroskopie geben eine geraffte, gute Übersicht. Sehr erfreulich ist insbesondere, dass auch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie kurz behandelt wird. Das wichtige Kapitel über Literaturrecherchen ist leider nicht sehr glücklich ausgefallen. Man vermisst eine übersichtliche Darstellung der Nachschlagewerke, ebenso fehlt eine Anleitung zum optimalen Einstieg in diese Werke. Schade ist zudem, dass z. B. das Chemische Zentralblatt überhaupt nicht erwähnt wird, ebenso fehlen Hinweise auf spektroskopische Datensammlungen. Die Experimente, die beschrieben werden, geben einen guten und wertvollen Überblick über die verschiedenen chemischen Reaktionen, Methoden und Stoffklassen. Es werden sehr viele Aspekte der präparativen organischen Chemie behandelt. Der Student wird mit vielen Labormethoden vertraut. Nebst den präparativen Methoden werden auch kinetische Messungen, Gleichgewichtsbestimmungen usw. behandelt, auch sind immer wieder theoretische Grundlagen eingeflochten. Die Fragen am Ende jeden Kapitels dienen der Überprüfung des erarbeiteten Wissens und schliessen den Abschnitt in guter Art ab. Unseres Erachtens wird dem Problem der Toxizität zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Wohl stehen Sicherheit und Toxizität in der Einführung an erster Stelle, doch innerhalb des Buches folgen nur noch selten diesbezügliche Hinweise. Auch über die Beseitigung oder Vernichtung von Abfällen und giftigen Stoffen ist in diesem Buch leider nichts zu finden. Gesamthaft lässt sich feststellen, dass sich das Buch durch einen guten Aufbau auszeichnet, dies gilt insbesondere für den zweiten Teil, die Einführung in die präparative organische Chemie. Es ist schade, dass dem einige Mängel in den einführenden Kapiteln sowie im Kapitel über die Literaturrecherchen gegenüberstehen.

E. Stamm, A. Pfenninger

Aspects of Organic Photochemistry

By W. M. Horspool. VIII + 290 pages. Academic Press, London/New York/San Francisco 1976. Price: Bound £ 9.50

Das Buch entspricht in seiner Konzeption einer Einführungsvorlesung. Unter Verzicht auf detaillierte Literaturangaben vermittelt der Autor anhand ausgewählter Beispiele einen aktuellen Überblick der wichtigsten Gebiete der organischen Photochemie in Lösung und gibt in Ergänzung zu jedem Kapitel dem Leser Hinweise auf neue, umfassende Übersichtsartikel (Stand 1974). Das Buch gliedert sich in drei Teile: im ersten Abschnitt erläutern die einleitenden Kapitel die physikalischen Grundlagen der Photochemie und geben eine sehr praktische Übersicht zur experimentellen Technik. Eine kurze Einführung zur Anwendung der Woodward-Hoffmann-Regeln leitet sodann zum Hauptteil über, der sich mit der Photochemie der Olefine, der Aromaten, der gesättigten Ketone sowie der Enone in ausführlicher Weise befasst. Im letzten Teil des Buches werden sehr verschiedenartige

Gebiete der Photochemie aneinandergereiht und z. T. nur kurz besprochen. So folgt dem Kapitel Photooxygenierung eine Betrachtung zu Photochemie von 1,2-Diketonen und abschliessend unter dem Sammelbegriff «Miscellaneous Reactions» ein kurzer Überblick zu Photofragmentierungen, der Photochemie aromatischer Nitroverbindungen sowie des photochemischen Verhaltens kleiner Ringe (Oxirane, Aziridine etc.).

Im Vergleich zu den in letzter Zeit erschienenen Lehrbüchern der organischen Photochemie zeichnet sich die vorliegende Einführung in der signifikanten Auswahl der Beispiele, der Klarheit des Textes sowie in der graphischen Darstellung aus.

H. R. Wolf

Waschmittelchemie

Herausgegeben von der Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf. Verlag A. Hüthig, Heidelberg 1976. 257 Seiten. Preis Leinen DM 48,-.

Das vorliegende Buch behandelt aktuelle Themen aus Forschung und Entwicklung auf dem Gebiete der Waschmittelchemie. Es wurde von verschiedenen wissenschaftlich und technisch tätigen Mitarbeitern der Firma Henkel & Cie. abgefasst und enthält folgende Kapitel:

Waschen und Waschmittel; Zur physikalischen Chemie der Tenside; Neuere Entwicklung auf dem Gebiete der Tenside und der Tensidrohstoffe; Anwendungstechnische Eigenschaften der wichtigsten Tensidtypen; Die Bedeutung von Komplexbildnern und Ionenaustauschern für den Waschprozess; Schauminhibierung bei Wasch- und Spülmitteln; Chemische, physikalische und farbmimetrische Grundlagen zur Funktion von Bleichmitteln und Weisstönern beim Waschen; Enzyme als Waschmittelkomponente; Mikroskopie und Kinematographie für die anwendungstechnische Beurteilung von Waschmitteln; Grundlagen der ökologischen Untersuchung von Detergentien; Methoden zur Prüfung von Waschmitteln auf dermatologische Unbedenklichkeit; Die Bildung organischer Aerosole bei der Herstellung von Waschmitteln durch Sprühtrocknungsverfahren-Ursachen und Auswirkung auf die Prozessführung der Zerstäubungstürme.

Das Buch wendet sich an Fachleute und weitere interessierte Kreise und bietet viele interessante Informationen aus Theorie und Praxis der Waschmittelchemie.

H. Bräuschweiler

Umweltschutz aus der Sicht der Chemie

Von W. Leithe. X + 134 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1975. Gebunden DM 42,-.

Ziel des vorliegenden Buches ist es, die Belastung und den Schutz der Umweltsysteme Boden, Wasser und Luft in ihrer gemeinsamen Problematik aus der Sicht der Chemie darzustellen. In drei Kapiteln werden die Problemkreise Luft, Wasser sowie feste und flüssige Abfälle behandelt. Es werden dabei wichtige Begriffe erläutert, geltende gesetzliche Bestimmungen, insbesondere einiger westeuropäischer Länder, aufgezeigt, derzeitige Erkenntnisse über die toxikologische, hygienische und ökologische Bedeutung bestimmter Schadstoffgruppen dargestellt sowie Möglichkeiten der Beseitigung und der analytischen Erfassung von Umweltbelastungen zusammengefasst. Es ist kein leichtes Unterfangen, auf knappem Raum die vielfältigen Probleme vollständig einzufangen oder sogar hinsichtlich ihrer Bedeutung zu gewichten. Dennoch ist es W. Leithe gelungen, in einer bemerkenswert knappen, konzentrierten und leicht verständlichen Form eine Übersicht der wichtigsten Fragen und Probleme zu geben.

Der Inhalt ist weniger für Umweltspezialisten bestimmt. Er richtet sich vor allem an all diejenigen, die sich im Rahmen ihrer Tätigkeit, in der Wirtschaft, Politik, Wissenschaft und Verwaltung ohne grossen Leseaufwand über die wichtigsten Fakten, Fragen und Probleme auf den behandelten drei Teilgebieten des Umweltschutzes informieren möchten.

B. Böhlen

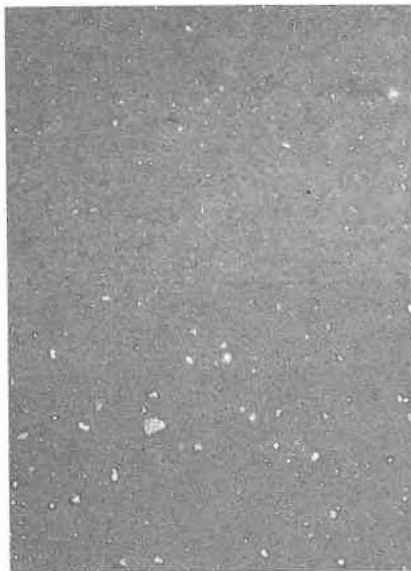
Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatetechnik

Die Teilchengrössebestimmung und der Projectina Vergleichsmikroskop-Projektor

Das Bestimmen der Teilchengrößen von Pigmenten und Füllstoffen ist nach wie vor ein komplexes Problem. Mit einer Vielzahl von Prüfmethoden, begonnen mit dem einfachen Fingertest über das Grindometer, das Mikroskop bis zum vollautomatischen Teilchengrösse-Bestimmungsgerät, wird versucht, je nach Anforderung, eine aussagekräftige Angabe der jeweiligen Teilchengrösse zu erreichen. Diese ist in den meisten Fällen nicht einheitlich. Es stellt sich daher die Frage, mit welchem Gerät man eine möglichst genaue Information erhält. Ein für diesen Zweck viel verwendetes Gerät ist das Mikroskop. Es erlaubt sowohl im makro- wie im mikroskopischen Bereich recht genaue Aussagen.

Bei der Teilchengrössebestimmung mit einem herkömmlichen Mikroskop müssen, um vergleichbare Resultate zu erhalten, die Teilchen nach Größenordnung eingeteilt und ihre Anzahl gezählt oder bestmöglich geschätzt werden. Dies ist eine äusserst zeitraubende und anstrengende Arbeit. Mit dem «Projectina-Vergleichs-Mikroskop-Projektor» wurde auf diesem Gebiet ein Gerät ent-



wickelt, das gegenüber den üblichen Typen wesentliche Vorteile aufweist. Es können gleichzeitig zwei Proben miteinander verglichen werden, wobei die Wiedergabe trennstrichfrei auf einer Mattscheibe einzusehen ist. Abgesehen von der wesentlich angenehmeren Beobachtungsmöglichkeit wird dem Prüfenden gestattet, geringfügige Unterschiede, die bei einer Einzelbewertung kaum sichtbar sind, zu erkennen und so ein präziseres Urteil über Teilchengrößen, Teilchenverteilung oder Mahlgut zu fällen ohne eine eingehende Analyse der Teilchengrösse und Zahlen. Mit der zusätzlich erhältlichen Photoeinrichtung kann anschliessend von jedem Vergleich auf einfache Art ein Dokument angefertigt werden, das bei späteren Nachfragen eingesehen werden kann. Abschliessend möchten wir festhalten, dass die «Projectina» ein sehr vielseitig einsetzbares Mikroskop ist, das die mit der Messung der Teilchengrösse verbundenen Probleme zwar auch nicht endgültig

löst, aber bedingt durch seine Konzeption die Bewertung und Entscheidung wesentlich vereinfacht.

Leserdienst 19

ElrephoMat, neues Gerät zur einfachen Messung von Weissgrad und Farbdifferenzen

Mit einem neuen automatischen Elrepho, dem *ElrephoMat*, stellt Carl Zeiss, Oberkochen, nun neben einer modernen digitalen Version zugleich auch eine weitere Version mit Tischrechner vor. Im on-line-Betrieb mit dem sehr leistungsfähigen Tischrechner 9815 von Hewlett Packard ermittelt der ElrephoMat nicht nur Remissionswerte, sondern druckt die empfindungsgemässen Messzahlen für Weissgrad und Farbdifferenz unmittelbar nach verschiedenen Normen aus. Da die Aufgaben für einen ElrephoMat von der ausschliesslichen Weissgradbestimmung und Opazitätsmessung an Papieren bis zur Farbdifferenzbestimmung bei verschiedenen Lichtarten reichen, gibt es zu den Aufgaben passend jeweils wirtschaftlich günstigste Versionen, die nur die notwendigen Komponenten enthalten. Dabei ist sichergestellt, dass sich auch das einfachste Grundgerät jederzeit nachträglich durch Einschieben oder Anstecken weiterer Komponenten für zusätzliche Aufgaben ergänzen lässt. Die Bedienung des Gerätes in den Versionen mit oder ohne Rechner ist gegenüber dem Elrepho wesentlich vereinfacht. Die Messdauer, während der das Gerät die Messsignale zur Mittelwertbildung automatisch speichert, ist ebenso wählbar wie das erste und letzte Messfilter. Nach der sehr einfachen Kalibrierung mit den durch die Normen empfohlenen Bezugsgrößen

Schwarzstandard und Ba SO₄-Weissstandard, braucht man nur noch die Probe anzulegen und eine Starttaste zu drücken. An der grossen 7-Segment-Digitalanzeige werden dann neben den Filternummern die jeweiligen Remissionswerte der Farbmessfilter RX, RY und RZ, bzw. der für die Weissgradbestimmung von Papier wichtige R 457-Wert angezeigt. Je nach Ausstattung des Gerätes erhält man zur Probenbeleuchtung die Normlichtart A, oder umschaltbar die Normlichtarten A und D 65. Zur Erkennung des Fluoreszenzanteiles eines Messwertes kann der UV-Anteil der D 65-Beleuchtung ausgefiltert werden. Die Xenonlampe erzeugt kein Ozon, so dass keine Geruchsbelästigung auftritt. Weil das Photometer im Zweistrahilverfahren mit echter Quotientenbildung arbeitet, ist die Anzeigereproduzierbarkeit selbst über lange Zeit besser als $\pm 0,1\%$, während der energetisch günstige Aufbau eine Kurzzeitwiederholbarkeit von besser als $\pm 0,02\%$ gewährleistet. Alle Funktionsgruppen wie die beiden Lampennetzgeräte, die Leuchte, der Verstärker und das Photometer mit Photometerkugel sind thermisch getrennt in einem gemeinsamen Gehäuse. Alle Baugruppen lassen sich getrennt warten, wobei selbst der Wechsel der Photometerkugel so einfach wie ein Lampenwechsel ist.



Zur Qualitätskontrolle einer gleichbleibenden Produktion genügt meist die Ermittlung der Remissionswerte RX, RY, RZ, bzw. R 457. Um dem Benutzer die Arbeit des Protokollierens zu ersparen, schliesst man einen Drucker an den immer vorhandenen Digitalausgang an. Zur

Berechnung von Farbwerten, Farbwertanteilen, Farbdifferenzen oder ähnlichen berechneten Grössen, kann an diesen Digitalausgang anstatt des Druckers der Rechner angeschlossen werden. Die fertigen Auswerteprogramme sind auf einer Magnetbandkassette gespeichert. Die ausgewerteten Ergebnisse werden nach Betätigen jeweils einer einzigen Taste am Rechner angezeigt und ausgedruckt. Das ausgedruckte Protokoll ist – wie man das bei Zeiss auch schon vom Photometerautomat PRP 8 kennt – vollständig, das heisst, es enthält sämtliche Messparameter wie Lichtart, Glanzfalle, Filternummer, Datum und Probennummern. Die einzelnen Ergebnisse sind durch kurze Texte eindeutig gekennzeichnet.

Durch die Vielfalt der Ausbaustufen mit oder ohne Xenonlampe, mit oder ohne Farbmessfiltern, mit Drucker oder Rechner, oder auch ohne Peripheriegeräte, ist der ElrephoMat ein neues, sehr wirtschaftliches Werkzeug zur Ermittlung des Weissgrades und von Farbdifferenzen.

Leserdienst 20

Eine neue Messgrösse in der Papierindustrie: die «Alaun»-Konzentration

Die klassische pH-Messung allein genügt den Ansprüchen der modernen Papierfabrikation nicht mehr. Polymetron ist deshalb der Anregung eminenter Papiermacher gefolgt und hat ein Aluminiumionen-Messgerät, den «Alaun»-Condimat, entwickelt, der es gestattet – zusammen mit der pH-Messung – den Leimungsvorgang zuverlässig in den Griff zu bekommen.

Die umweltschutzbedingte Tendenz, die Wasserkreisläufe mehr und mehr zu schliessen, bewirkt eine progressive Steigerung des Salzgehaltes, welche die schädlichen Auswirkungen allzu grosszügiger Alaunzugabe noch verstärkt. Korrosion, Verschleiss von Sieben und Filzen, unzulängliche Qualität des Produktes und im Extremfall Abwesenheit jeglicher Stoffbindung sind die Folgen.



Es gilt deshalb, die Alaunzugabe auf die wirklich für die Leimung benötigte Menge zu beschränken. Damit werden nicht nur die erwähnten Probleme vermieden, sondern auch fühlbare Einsparungen realisiert. Als Hinweis möge dienen, dass der derzeitige Alaunverbrauch im Mittel auf 400 % der tatsächlich benötigten Menge geschätzt wird.

Auch die Abwasseraufbereitung muss in diese Überlegungen eingeschlossen werden, denn sie verursacht oft ebenfalls einen übermässigen Alaunverbrauch. Wenn das behandelte Abwasser wieder in den Fabrikationsprozess zurückgeführt wird, so muss die Aluminiumionen-Konzentration möglichst niedrig gehalten werden und der «Alaun»-Condimat findet dann seinen Einsatz in der automatischen Regelung der Alaunzugabe im Flockungsprozess.

Leserdienst 21

Jasco DIP 181, ein neues Digital-Polarimeter

Das Jasco DIP 181 Polarimeter ermöglicht die präzise Bestimmung selbst geringster Drehungen ab 0,001 Grad.



Die markantesten Vorteile dieses Instruments sind Arbeitsgeschwindigkeit und Genauigkeit. Kurze Zeit nachdem die Küvette in den geräumigen Probenraum gestellt wurde, kann auf einer 5stelligen Digitalanzeige mit zusätzlichem $\pm$ Vorzeichen der Wert mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ Grad abgelesen werden. Sollte die Probe zusätzlich zur optischen Aktivität eine ausgeprägte Absorption aufweisen, tritt der eingebaute Integrator in Funktion und verbessert das Signal zum Rausch-Verhältnis.

Standardmässig sind zwei Lichtquellen integriert, sowohl eine Quecksilber- wie eine Natriumlampe. Die Wahl der optimalen Lichtquelle wird vom Gerät automatisch getroffen. Die Lebensdauer der Lichtquellen konnte durch eine neuartige Stromversorgungstechnik beachtlich verlängert werden.

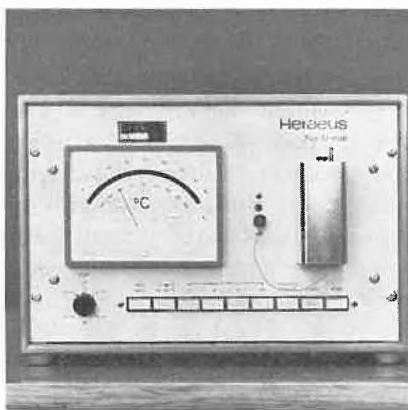
Eine Faraday-Zelle dient zur Modulation des polarisierten Lichts, wodurch die Modulationsfrequenz erhöht und die Messresultate präzisiert werden können. **Leserdienst 22**

Thermoanalysator Fus-O-mat

Ein Gerät zur schnellen Bestimmung der Temperaturbereiche beim Schmelzen, Sieden, Erstarren, usw. Der Fus-O-mat ermöglicht dabei objektivere Messungen als die klassischen Verfahren. Die klassischen Verfahren sind sehr zeitraubend und vielfach subjektiv. Da z. B. die Schmelzbereichsbestimmung für Identifikationen und Reinheitskontrollen unentbehrlich ist, wirken sich die langen Messzeiten besonders nachteilig aus.

Das Bestimmen von Umwandlungsbereichen mit dem Thermoanalysator Fus-O-mat von Heraeus bietet dem gegenüber folgende Vorteile:

- Die Temperatur wird innerhalb der Probe gemessen, deshalb lassen sich alle Umwandlungen, auch undurchsichtiger Substanzen, einwandfrei bestimmen.
- Während der Messung ist kein Beobachten der Probe erforderlich.



- Die Resultate können analog registriert werden.
- Alle während des Aufheizens auftretenden Umwandlungen oder Zersetzungen werden differentiell angezeigt.
- Die bewährte Kapillartechnik wird benutzt.
- Thermoanalysen von Fetten sind durchführbar.
- Die Temperaturgenauigkeit beträgt $0,1^\circ\text{C}$.

Zur Veranschaulichung der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten des Fus-O-mat sind im umfassenden Prospekt verschiedene Messprotokolle wiedergegeben.

Diesen Prospekt können Sie verlangen mit: **Leserdienst 30**

Das 1-Tasten-Ionenmeter

Sicherheit und Einsparungen von Unterhaltskosten erbringt das von Wintion entwickelte, wesentlich vereinfachte pat. Messverfahren für pX -Werte z. B. pH und pCl (Chloridaktivität). Das Werkzeug 7 BNDS 311 hat einen Bereich von pH 3,00 bis 11,00 bei einer Absolutgenauigkeit von $\pm 0,02$ pH und das Werkzeug 7 BN..140 T hat einen Bereich von $pH < 0,00$ bis 15,00 («0–14» mit $\pm 0,05$ pH Reproduzierbarkeit). Die handlichen Messgeräte haben die Masse: 19×13 cm, Höhe mit eingesteckter pH -Elektrode 19 cm. Das Gewicht beträgt total 850 g beim Batteriemodell oder 1150 g beim Akku/Netz-Modell. Mehrere O-Ringe dichten die hochisolierenden mechanisch robusten Eingänge langfristig ab. Der Temperaturbereich umfasst die Vorwahl N1 $0...50^\circ\text{C}$

oder N2 $0...100^\circ\text{C}$ oder N fest $25,0^\circ\text{C}$ mit Konversion nach Tabelle auf 0,001 pH .

Die Eintastenbedienung erfasst praktisch alle notwendigen Voraussetzungen zur Funktion eines richtigen pH -Meters. Die ganze Einrichtung ist ab Werk geeicht und kann daher als Messwerkzeug (immer messbereit) bezeichnet werden. Die ultralinen und nach dem Verfahren stabilisierten pH -Elektroden arbeiten bei 25°C (min. 7, max. 80) über die längere Gebrauchsdauer genau. Wintion 7 BNDS sind nachladbare Akkumulatoren, ein Netzgerät für 110–220 V und eine Polarisationsstromquelle «DS» eingebaut. Mit dem Anschluss der Dead-Stop-Elektrode EPT2S3 ist das Gerät für diesbezügliche Titrationen z. B. für die Iodometrie messbereit. Dazu stehen zwei gebräuchliche Ströme: $0,1 \mu\text{A}$ und $5 \mu\text{A}$ zur Verfügung (D1 und D2). Geräte mit pH -Skala von 1,50 bis $8,50 \pm 0,02$ pH dienen für die Lebensmittel-Untersuchung, mit Skala 10,00 bis 15,00 (erstmalig trägeheitsarm) für galvanische Bäder, Waschprozesse und Entwickler.



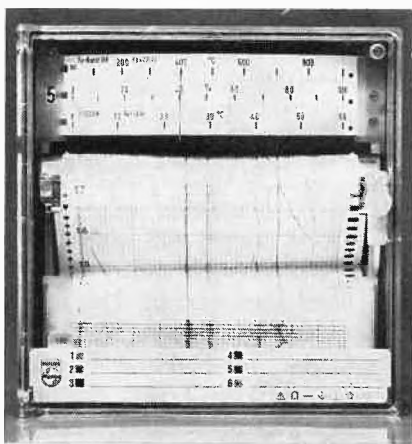
Die analoge Technik wird angewendet, wegen der Einfachheit, Übersichtlichkeit und um jede Tendenz klar messbar zu machen.

Jedes Gerät ist ganz speziell und nur für ein Ion ausgelegt und daher direkt einsatzbereit. Die Elektrode des pCl -Meters kann durch Tastendruck frisch regeneriert werden.

Leserdienst 31

Philips-Punktschreiber 144

Der neue galvanometrische Punktschreiber für 1 oder 6 Messstellen von Philips dient der Registrierung von Temperaturen, Spannungen, Strömen und Widerstandswerten. Für die letztere Messung ist eine



Brückenschaltung mit eingebauter Konstantstromquelle eingebaut. Eine Temperaturkompensation für alle Thermolementarten steht zur Verfügung.

Die Farbbänder, einzeln in je einem Rahmen eingespannt, werden nach jedem Druck zurückgezogen, sodass der letzte Punkt gut sichtbar wird.

Als Registrierpapier wird Faltpapier mit einer Länge von 16 m verwendet. Bei 20 mm/h, am Umschaltgetriebe wählbar, genügt diese Menge für ca. 1 Monat. Die Einfarben- und Sechsfarben-Punktprinter können mit 1 und 2 Grenzwertschaltern mit einer optoelektronischen Abtastung ausgerüstet werden. Über einen zusätzlichen Messstellenumschalter werden diese selektiv den Messstellen zugeordnet.

Bis zu 3 verschiedene Messbereiche sind beim 6-Kanal-Gerät möglich, durch einen Schalter kann eine Messstelle zur Einzelregistrierung ausgewählt werden.

Das Format 144 × 144, verbunden mit einer kompakten und modernen Bauart und das sehr gute Preis/Nutzenverhältnis prädestiniert dieses Gerät für den Einsatz in der Mess- und Regeltechnik.

Leserdienst 32

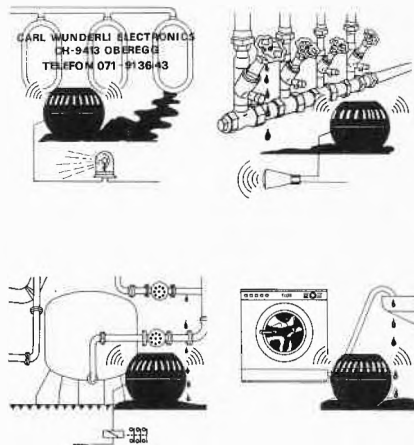
Batteriebetriebenes Leckwarngerät mit Relais-Ausgang

Leckwarngeräte kommen überall dort zum Einsatz, wo die Gefahr besteht, dass durch Auslaufen oder Eindringen einer Flüssigkeit Schäden entstehen kann.

Sehr oft ist eine Dauerbeaufsichtigung solcher Regionen nicht möglich, so dass nur noch ein Leckwarngerät sichern Schutz bietet. Die Hydro-Alarm-Geräte alarmieren jede Leckage rasch und zuverlässig durch einen lautstarken Alarmton. Beim Typ AR schaltet zusätzlich ein Relais über eine Alarmleitung weitere Alarmgeber ein.

Die Hydro-Alarm-Geräte für Wasser, Milch, Most, Chemikalien, Regen, Alkohol und andere elektrisch leitende Flüssigkeiten finden daher immer mehr Einsatzmöglichkeiten wie zum Beispiel für:

Tankräume, Chemikalien-Lagerräume, Keller (Kanalisationsrückstau), Telefonzentralen, Labors und Prüfräume, Lebensmittellager, Teppichlager, Klimaanlage, Elektro-Verteilanlagen, Pumpwerke und Kraftwerke, Transformatorenstationen, Kabel- und Kanalsysteme sowie unterirdische Anlagen.



Funktionsweise: Das ganze Leckwarngerät ist in einer Kunststoffkugel von 10 cm Durchmesser samt Batterien, Lautsprecher, Relais und Elektronik untergebracht. Um einen sicheren Stand zu garantieren, ist die Kugel abgeflacht und als Stehaufmännchen konstruiert. An der flachen Stelle befinden sich Leitfähigkeits-Elektroden. Sobald eine Flüssigkeit mit den Elektroden in Berührung kommt, löst der Hydro-Alarm für mehrere Tage einen schrillen Alarmton von ca. 90 dBA/1 Meter aus. Zudem schaltet das eingebaute Relais während der Alarmdauer

einen potentialfreien Umschaltkontakt um, welcher über eine 3 pol. Klemme herausgeführt ist. Der Alarmton kann durch mehrere geschlossene Türen hindurch gehört werden. Der Lautsprecher ist waserdicht aufgebaut und zudem schwimmt die ganze Kugel im Überflutungsfalle und alarmiert weiter. Im Ruhezustand verbraucht der Hydro-Alarm keine Energie, so dass die 2 1,5-Volt-Batterien nur durch Selbstentladung altern.

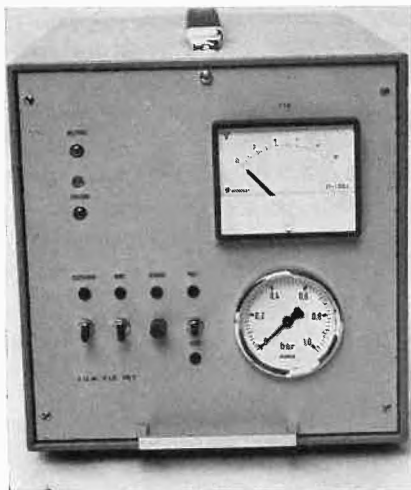
Leserdienst 33

Kostengünstige Immissionsmessung mit dem J.U.M. – F.I.D. VE 7

Die in unserem Lande durch die Plüss-Staufer AG Oftringen vertretene J.U.M. Engineering-Gesellschaft m.b.h. für Umweltschutz-Messtechnik aus München hat mit ihrem F.I.D. VE 7 ein vollständiges, kontinuierlich messendes Gesamtkohlenwasserstoffmessgerät zur Überwachung der Raumluft und zur Messung von Immissionen konzipiert, das sich durch einen erstaunlich niedrigen Preis auszeichnet.

Der J.U.M. – F.I.D. VE 7 besitzt einen fest eingestellten Messbereich (z.B. 0–25 ppm C₂), einen Spannungsausgang für das Messsignal (Anschlussmöglichkeit eines Spannungsschreibers), ein Analoginstrument zur Messsignalanzeige, Magnetventilumschaltung, automatische Zündgasmischvorrichtung, Proben-gaswechselfilter und Brennluftselbstversorgung. Zusätzlich kann das Gerät mit einem Schwellwertschalter ausgerüstet werden und dann als automatisch arbeitende Messstation Anwendung finden. Eine Messstation, die bei Erreichung einer bestimmten Konzentration an Kohlenwasserstoffen in der Umgebungsluft z.B. akustische oder optische Signale löst, Entlüftungsvorrichtungen in Betrieb setzt oder ähnliches. Zum Betrieb des J.U.M. – F.I.D.'s Ve 7 benötigt man lediglich einen elektrischen Anschluss und Wasserstoff. Die entsprechende Druckflasche mit einem Inhalt von zwei Litern Wasserstoff kann ebenfalls vom Hersteller geliefert werden. Da das Ge-

rät lediglich einen Verbrauch von ca. 50 ml hat, reicht diese Druckflasche für ca. 55 Arbeitstage à 8 Stunden.



Das Gerät wird in den verschiedenen Bereichen der Gesamtkohlenwasserstoffmessung eine breite Anwendung finden, so beispielsweise bei der Textilbeschichtung, an Abfüllanlagen (z.B. Lösungsmittelabfüllung), bei der Raumüberwachung von Lagerhallen oder -kellern, bei der Immissionsmessung auf dem Gelände von Raffinerien oder chemischen Betrieben, bei der Tanküberwachung oder bei der Überwachung von Kühlanlagen (austretendes Kühlmittel). Selbstverständlich kann das Gerät auch mit einem Messstellenumschalter ausgerüstet werden, so dass nacheinander verschiedene Messstellen abgefragt werden können. Der J. U. M. - F. I. D. Ve 7 kann aufgrund seines niedrigen Gewichtes und seiner geringen Grösse auch als tragbares Gerät eingesetzt werden.

Leserdienst 34

Grumman «Automatic Diluting and Dispensing Pipette»

Das Gerät besteht aus zwei Präzisionspumpen, welche stufenlos eingestellt werden können. Standardmässig sind drei verschiedene Pumpen mit Volumen von 0,5 bis 20 ml und 0,02 bis 1 ml sowie 2 bis 200 μ l erhältlich.

Die Reproduzierbarkeit der 20 ml-Pumpe beträgt 0,1 % FS; die der an-



dern Pumpen 0,2 % FS. Mit einem Fuss-Schalter kann der Abfüll- resp. Verdünnungsvorgang ausgelöst werden, so dass die Hände frei sind für andere Manipulationen. Mit den zu Verfügung stehenden Pumpen und Multiplizierer ist es möglich, Verdünnungsverhältnisse von 1:1 bis 10000:1 einzustellen. Alle Teile, die mit Flüssigkeit in Kontakt kommen, sind aus erosionsfreiem Material «Teflon, Pyrex, Kel F etc.». Der Grumman Dilutor/Dispenser ADP 30 ist sehr einfach in der Bedienung und ermöglicht schnell und genau Flüssigkeiten abzufüllen, zu verdünnen oder zu mischen.

Leserdienst 35

Messlupe

Strübin & Co. Optical Division bietet ein Programm von Messlupe an, von denen sich insbesondere die Type STJK-15 (mit Fadenkreuz) besonderer Beliebtheit erfreut.



Die Lupe vergrössert das zu messende Objekt 15 $\times$ wobei das Bildfeld 7 mm beträgt. Die Messskala ist 6 mm lang und verfügt über eine Teilung von 0,1 mm. Leserdienst 36

Der billigste Flüssigstickstoff-Gefrierbehälter ist nicht immer der billigste

Das weiss jeder, denn die Verdampfungsrate an Flüssigstickstoff ist nicht bei allen Behältern gleich. Unsere Flüssigstickstoff-Behälter waren schon immer die «sparsamsten». Jetzt ist es gelungen, die «Sparsamen» nochmals zu verbessern und die Flüssigstickstoff-Verdampfungsrate zu reduzieren.



Die praktischen Einhängekanister, die ohne Tricks ein müheloses Be- und Entladen des Gefrierergutes ermöglichen, haben schon längst die begeisterte Zustimmung unserer Kunden gefunden. Grosse Lagerkapazität bei kleinen Aussenabmessungen sind selbstverständlich.

Diese Gefrierbehälter sind nicht die billigsten, aber langfristig die preiswertesten. 5 Jahre Werkgarantie sind ein untrügliches Zeichen für die Qualität und Zuverlässigkeit der von der Union Carbide hergestellten Flüssigstickstoff-Behälter. Leserdienst 37

Dichtung zu Wertheim (Novus) Glasexsikkator

Der Hajoka Dichtungsring verleiht Glasexsikkatoren ohne Verwendung von Fett vollständige Abdichtung und ermöglicht nach Belüftung den Deckel ohne Schwierigkeiten (durch verhartetes Dichtungsfett) nach oben

abzunehmen. Der Exsikkator hat einige Nachteile, die aber durch die Verwendung der Dichtung weitgehend behoben werden. Der mit Fett abgedichtete Deckel ist sehr häufig verharzt, so dass er nur unter Gewaltanwendung gelöst werden kann. Gefährliche Implosionen sind in den meisten Fällen auf beschädigte Dichtflächen zurückzuführen. Der Deckel muss vorsichtig abgehoben werden, damit das Untersuchungsmaterial durch Umstossen der Gefässe keinen Schaden nimmt. Dadurch dass der Deckel nur abgehoben werden kann, wird wesentlich Nutzraum, der durch die Wölbung gebildet wird, gewonnen. Einerseits darf der Deckel mit seiner eingefetteten Dichtfläche wegen Verschmutzungsgefahr nicht auf die Tischplatte abgelegt werden. Wenn der Deckel rückseitig abgelegt wird, besteht die Gefahr, dass der Hahn abbricht. Im weitem gibt es Fälle, in denen aus chemischen Gesichtspunkten die Anwesenheit von Fett unerwünscht ist. **Leserdienst 38**

Adsorbenzien Woelm/ICN

Zur Anwendung im Labor stehen Sorptionsmittel zur Verfügung für Säulen-, Schicht- und Gaschromatographie in verschiedenen Aktivitäten und für industrielle Zwecke technische Adsorbenzien, auch mit individuell gewünschten speziellen Eigenschaften zu

- Lösungsmittelreinigung
- Säulen- und Hochdruck-Flüssigchromatographie
- Trockensäulenchromatographie sowie gebrauchsfertige Schichten auf Glas und Aluminium.

Das umfangreiche Programm spezieller Einsätze der Adsorbenzien Woelm umfasst:

- Peroxide: Entfernung aus Kohlenwasserstoffen und Äthern
- Wasser: Entfernung aus organischen Lösungsmitteln
- Alkohol: Entfernung aus Chloroform
- Siliconöle: Entfernung aus Kohlenwasserstoffen (UV-Spektroskopie)

- Alkaloide: Isolierung von Mutterkorn, Opium, Rauwolfia und andern
- Antibiotika: Isolierung, Reinigung
- Ätherische Öle: Entterpensingierung
- Drogenaufbereitung: Isolierung von Inhaltsstoffen
- Fermente: Reinigung
- Glycoside: Isolierung von Digitalis, Strophantus usw.
- Hormone: Isolierung und Reinigung von Syntheseprodukten, von Netosteroiden aus Organmedien usw.
- Öle: Entfärbung fetter Öle, Fettsäuretrennung
- Pyrogenentfernung: Aus Injektions- und Infusionslösungen
- Steroide: Isolierung, Reinigung
- Vitamine: Isolierung, Reinigung.

Leserdienst 39

Umweltfreundliche Filme

Für die Herstellung photographischer Schichten werden häufig Zusätze von Cadmiumsalzen zur Erzielung steiler Gradationen verwendet, während Mangandioxid gerne zum Anfärben der Antihaloschicht herangezogen wird. Bei der Verarbeitung solcher Schichten lässt sich kaum vermeiden, dass Cd- und Mn-Ionen in die Abwässer gelangen. Die Filmindustrie trachtet deshalb danach, diesbezüglichen behördlichen Vorschriften zuvorzukommen und mindestens auf die Verwendung der besonders umweltbelastenden Cadmiumsalze zu verzichten.

Die Typon AG in Burgdorf hat nun einen neuen Kontaktfilm für die graphische Industrie geschaffen und unter der Bezeichnung «Typon Contatyp TP» auf den Markt gebracht, der völlig cadmiumfrei ist und auch keine Mangansalze enthält.

Leserdienst 40

RBS-Produkteprogramm

Warum verwenden fortschrittliche Laboratorien zur Reinigung ihrer Glaswaren RBS?

RBS-Konzentrate ersetzen 100prozentig die giftige und ätzende Chromschwefelsäure ohne Nachteile

aufzuweisen. Im Gegenteil, dank der kombinierten Reinigungsaktivität ist der behandelte Gegenstand nicht nur sauber sondern auch chemisch neutral und steril und sofort bereit für den Wiedergebrauch. Das gebrauchte RBS-Bad ist biologisch und chemisch abbaubar, weist keine Gefahr für Verseuchung auf und kann einfach ausgeschüttet werden. Als flüssige Lösung ist RBS absolut ungefährlich für die Haut, die Atemwege, die behandelten Geräte, die Waschgefässe und die Entleerung. RBS reagiert wirksam bereits beim Eintauchen der zu reinigenden Geräte in einer 0,5%igen Lösung. Darum ist RBS sehr ökonomisch im Gebrauch. Die alkalische Beschaffenheit (PH XI) in einer 1%igen Lösung wirkt rasch auf Fette, Eiweiss, Blut, getrockneten Eiter, organische Flüssigkeit sowie alle hartnäckigen Flecken, wie Öle, Fette, Silicone, Polyäthylene, Wachse, Teere, Harze, farbige Produkte, chemische radioaktive Teile (Hände, mit Radiophosphor kontaminiert, sind bekanntlich sehr schwer zu reinigen) werden durch Waschen in 20%iger RBS-Lösung von ca. 50°C vollkommen dekontaminiert.

Dank all diesen Eigenschaften finden RBS-Konzentrate die Anwendung in Spitälern und sämtlichen Laboratorien.

Leserdienst 41

Neue Generalvertretung

Instrumatic, Dr. R. Jankow & Cie., 1246 Corsier-Genève, hat die Generalvertretung der «Cryomagnetics Division» der Firma Oxford Instruments (G.B.) übernommen.

Oxford ist ein führender Hersteller von Elektromagneten jeder Grösse (1½ bis 11 Zoll), von supraleitenden Magneten sowie von neuartigen Kryosystemen für spektroskopische Applikationen wie Zirkulardichroismus, Mössbauer-, Elektronenspin-, Raman- und Kernresonanzspektroskopie. Die kryomagnetischen Systeme von Oxford können im Temperaturbereich 0.3 bis 500 °K mit einer Genauigkeit von mindestens ± 0.1 °K gesteuert werden.

Eine weitere besondere Stärke von Oxford ist die Fähigkeit, Spezial-

systeme nach Kundenspezifikation zu konstruieren.

Ab 1. Dezember 1976 wird Instrumentarium ferner die Generalvertretung aller übrigen Kryotechnik-Abteilungen von Oxford Instruments übernehmen.

Leserdienst 42

Der neue Katalog von Hamilton über Flüssigkeits-Chromatographie

Hamilton/Micromesure AG Bonaduz, Schweiz, publiziert einen Katalog, der übersichtlich und umfangreich Themen zur Flüssigkeits-Chromatographie behandelt.

Im ersten Teil werden nicht nur Methoden und Kriterien zur Auswahl von chromatographischen Harzen für Säulenpackungen besprochen, sondern auch generelle Charakteristika von Anionen-, Kationenaustauschern und neutralen Harzen, die Auswirkungen von Vernetzungsgrad und Korngrösse sowie Anwendungsgebiete der verschiedenen Harze diskutiert.

Im zweiten Teil geben eine Übersicht über Packungstechniken und ein Kapitel über spezielle Probleme bei der Säulenpackung wertvolle Anregungen. Dazu werden über ein Dutzend Analysen, mit Beschreibungen der Verfahren und den entsprechenden Chromatogrammen, vorgestellt. Ausführliche Literaturhinweise – auf den neuesten Stand gebracht – bilden einen weiteren Teil des Kataloges.

Selbstverständlich sind auch übersichtlich geordnete Beschreibungen und Preisangaben aller Hamilton-Harze und dazugehöriger Komponenten aufgeführt.

Bitte verlangen Sie den Katalog mit:

Leserdienst 43

Molekülmodell zur dynamischen Stereochemie

(nach Prof. Dr. Reiner Luckenbach, Universität Mainz)

Beschreibung und Anwendungsmöglichkeiten

Dieses neuartige Stereomodell dient zur Demonstration der folgenden stereochemisch-dynamischen Prozesse von 3- bis 5bindigen Systemen:

- Berry-Pseudorotation (BPR)
- Turnstile-Rotation (TR)

- Pyramidale Inversion
- Sterischer Verlauf von S_N1 - und S_N2 -Reaktionen

Mit Hilfe dieses leicht zerlegbaren Modells ist es besonders gut möglich, die oben angeführten dynamischen Prozesse auch vor einem grösseren Zuhörerkreis anschaulich zu demonstrieren. Kernstück des Modells ist eine Zentralkugel, die – speziell zur Verdeutlichung der Turnstile-Rotation – aus 2 gegeneinander verdrehbaren Halbkugeln zusammengesetzt ist. In diese Zentralkugel sind 5 Bohrungen eingebracht: 2 an den «Polen» der Kugel und 3 im 120° -Abstand zueinander am «Äquator» der Kugel. In diesen Bohrungen stecken bewegliche Kugelgelenke, in welche die die Bindungen repräsentierenden Aluminiumstäbe eingeschraubt werden. Auf die Enden dieser Stäbe werden weisse oder farbige Styroporkugeln aufgesetzt, welche die verschiedenen Liganden am Zentralatom darstellen. Jeder der 5 Metallstäbe («Bindungen») ist zum Zwecke der zu demonstrierenden dynamischen Vorgänge um einen Öffnungswinkel von ca. 100° rundherum frei drehbar. Nach Abnehmen der unteren Styropor-Kugel kann das Modell in eine Grundplatte eingesetzt werden. Durch die zerlegbare Anordnung aller Teile ist das Modell bequem transportierbar.

Leserdienst 44

Lärmschutz ist Gesundheitsschutz

Die Lärmschwerhörigkeit steht heute unter den gemeldeten Berufskrankheiten an dritter Stelle. Arbeitsmediziner halten eine tägliche Lärmbelastigung von 85–90 db (Dezibel) über einen achtstündigen Arbeitstag für die Grenze des Zumutbaren. Bei stärkerer Lärm-Exposition können neben organischen Schädigungen des Gehörs und folgender irreparabler Schwerhörigkeit auch Stresserscheinungen wie Nervosität, Schlafstörungen, Störungen des vegetativen Nervensystems oder auch nervöse Magenleiden auftreten.

Darum ist an vielen Arbeitsplätzen, z. B. der metallherzeugenden und -verarbeitenden Industrie, im Strassen-,

Eisenbahn-, Tunnel- und Bergbau, der Luftfahrtindustrie, Getränkeindustrie oder Energieerzeugung etc., aber auch im Militärdienst, das Tragen von Gehörschutzkapseln Vorschrift oder doch zumindest empfohlen. In bedenklich vielen Fällen werden diese Schutzkapseln aber deshalb nicht benutzt, weil sie bei der Arbeit behindern, unbequem zu tragen sind oder auch keine akustische Verständigung mehr erlauben.

Ein neuentwickelter Vollkunststoff-Gehörschutz, in geraffter Form am besten mit «sicher, handlich, leicht, angenehm zu tragen» umschrieben, erfüllt nun die Forderungen von Arbeitsschutz, Betriebssicherheit und die Wünsche der Träger nach höchstmöglicher Bequemlichkeit. Die in gelber Signalfarbe gehaltenen, bruchfesten Schutzkapseln aus schlagfestem Polystyrol sind mit schallschluckendem PUR-Schaumstoff gefüllt. Besonders weiche Oberkissen tragen Dichtringe aus schaumgefülltem Vinoflex und schmiegen sich dicht um die Ohrmuscheln. So wird eine hohe Schalldämmung über einen grossen Frequenzbereich erreicht. Insbesondere werden die als ausserordentlich unangenehm empfundenen hohen Frequenzen wirksam abgeblockt. Dennoch bleibt die Verständigung in normaler Sprechlautstärke möglich. Beide Kapseln des Systac-Kapsel-Gehörschutzes wiegen zusammen noch keine 50 Gramm. Dieses geringe Gewicht, der niedrige Anpressdruck von nur 8,5 N oder 850 Gramm und das auf der Haut angenehm wirkende Polstermaterial machen den Tragekomfort des Gerätes aus. Über nach allen Richtungen bewegliche Kugelschnappgelenke aus Lupolen sind die Kapseln mit dem leicht in der Höhe verstellbaren und auf jeden üblichen Arbeitsschutzhelm passenden Bügel verbunden. Der Bügel besteht aus besonders zähem, wärmestabilisiertem, glasfaserverstärktem Ultramid und hält bei Prüfung der Dauerbiegefestigkeit klaglos 2500maliges hartes Durchbiegen aus. Bei dieser Prüfung wird der Bügel immer wieder von 25 mm auf 190 mm auseinandergezogen und zusammengedrückt.

An dem Systac-Vollkunststoffgerät fehlt jedes Metallteil. Es gibt keine abstehenden Teile, also selbst bei Arbeiten in engen Räumen ein hohes Mass an Sicherheit. Der Systac-

Kapsel-Gehörschutz entspricht den Anforderungen der VDI-Richtlinie 2560 «Persönlicher Schallschutz», ist bruchfest, wärmebeständig und

witterungsempfindlich. Hersteller ist die Firma OPTAC W. Weltin, Gutenbergstrasse 23 in D-6051 Ober-Roden.

Leserdienst 45

Verfahrenstechnik

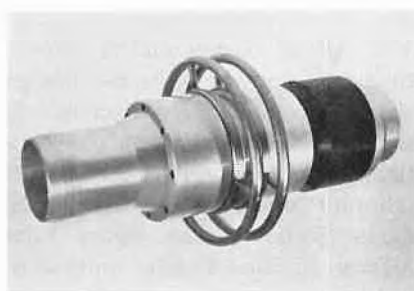
Rahmen-Reaktor Seitz-Orion® RSC

Das Rahmen-Reaktor-System findet Anwendung in der Bioprozesstechnik. Für kontinuierliche Reaktion mit immobilisierten Enzymen oder Katalysatoren unter definierten reproduzierbaren Bedingungen.

Rahmenfilterpresse aus rost- und säurebeständigem Stahl – in Ergänzung zur Baureihe TAURUS® – für hochwertige Produkte, bei denen eine gute Auswaschung der abgetrennten Feststoffe notwendig ist. Der Rahmen-Reaktor wird in verschiedenen Baugrössen mit Anströmflächen von 0,6 bis 67 m² und Füllinhalten bei 40 mm Schichtdicke von 25 bis 2700 l geliefert.

Leserdienst 46

verriegelung ausgestattet. Als Anschlüsse können sowohl Schlauchstutzen, Schweissstutzen, Flansche als auch Gewinde vorgesehen werden.



Beidseitig absperrende Verschlusskupplung mit einer Nennweite von 100 mm

Leserdienst 47



Durch die hochwertige Isolierung haben die Öfen erstaunliche Schmelzleistungen.

Die Anschlusswerte betragen 30, 42 und 72 kW. Die Temperaturregelung erfolgt elektronisch. Die max. zulässige Betriebstemperatur beträgt 1200°C.

Leserdienst 48

Verschlusskupplungen mit grossen Nennweiten

Leitungssysteme mit Nennweiten über 50 mm für den Transport von gasförmigen und flüssigen Medien arbeiten aus Sicherheitsgründen meist nur im Niederdruckbereich. Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten wurden sowohl einseitig als auch beidseitig absperrende Kupplungseinheiten in Leichtbauweise mit den Nennweiten 65, 75 und 100 mm entwickelt. Entsprechende Durchgangskupplungen mit diesen Nennweiten sind bereits seit einigen Jahren verfügbar. Um eine leichte Bedienbarkeit dieser Kupplungen zu erreichen, sind die federbelasteten Verriegelungshülsen und die Kupplungsgehäuse mit Handgriffen ausgerüstet. Zur Vermeidung des LöSENS der gekuppelten Einheit durch dynamische Sicherungen während des Betriebes ist die Verriegelungseinheit mit einer zusätzlichen Radial-

Naber Kippöfen

Naber Industrieofenbau hat das Tiegelofen-Programm durch neu entwickelte, hydraulisch kippbare Tiegelöfen ergänzt (K 80 für 80 l, K 150 für 150 l, K 240 für 240 l Schmelze). Ohne manuelle Arbeit können grosse Mengen Schmelzgut in kürzester Zeit entnommen werden. Der Rolldeckel bleibt dabei geschlossen, wodurch das Schmelzgut vor äusseren Einflüssen geschützt wird. Die Wärmeabstrahlung ist extrem gering. Der Ofen wurde so konstruiert, dass sich die Giessnase des Tiegels in unmittelbarer Nähe der Kippachse befindet. Damit wird erreicht, dass die Lage des Giessstrahles bei jeder Kippstellung unverändert ist.

Schmelzleistung in kg/h

Modell	K 80		K 150		K 240	
	Erstschmelze	Weiter-schmelze	Erstschmelze	Weiter-schmelze	Erstschmelze	Weiter-schmelze
Leichtmetall (Al)	40	75	60	110	110	200
Buntmetall (Ms)	60	110	85	165	150	300

Kugelhahnen aus Teflon-PFA *

Nach umfangreichen Versuchen sowie einer Erfahrung mit weit über hundert Exemplaren, welche unter härtesten Bedingungen im Einsatz stehen, sind wir nun in der Lage, den Teflon-PFA-Kugelhahnen serienmässig zu fertigen. Dieses Absperrorgan wird zum Drosseln, Regulieren oder Absperrn von hochkorro-

* Teflon-PFA ist ein neuer Fluorkunststoff aus der Teflon-Familie von Du Pont, thermoplastisch verarbeitet, jedoch chemisch beständig wie Teflon-PTFE.

siven und heissen Produkten in der Chemischen Industrie z. B. als Boden- auslaufventil, in Produktionsleitungen oder als Absperrorgan für Dampf usw. eingesetzt.

Der Teflon-PFA-Kugelhahn ist druck- und vakuumdicht von 1 mbar bis 10 bar. Die Temperaturbeständigkeit reicht von -60°C bis max. $+210^{\circ}\text{C}$.

Alle produkteberührten Teile sind in Teflon-PTFE oder in Teflon-PFA gefertigt. Das Gehäuse wird in Leichtmetall, als Variante auch in Stahl geliefert.

Diese Kugelbahnen werden in Kurz- bauform oder in Normbaulänge gefertigt. Zur Zeit sind Kugelhahnen NW 50 und NW 25 lieferbar und werden standardmässig mit Hand- hebel – auf Wunsch jedoch auch mit pneumatischem Antrieb oder Regu- lierantrieb – ausgerüstet.

Die selbstnachstellenden Dichtungen an der Kugel und Welle gewährleis- ten einen wartungsfreien Betrieb. Dieser neuartige Kugelhahn erwei- tert den Anwendungsbereich auch in jene Gebiete, wo der Einsatz solcher Armaturen bisher unmöglich er- schien.

Leserdienst 49

Explosionsplattieren mit Tantal / Titan / Zirkonium

Im Apparatebau bietet das Explo- sionsplattieren gegenüber der losen Auskleidung den Vorteil, dass Unter- schiede im Wärmeausdehnungsver- halten und in den elastischen Eigen- schaften von Grundwerkstoff und Auf- lagewerkstoff nicht zu Schwierig- keiten bei Temperaturwechselbean- spruchung führen. Ausserdem kann es auch bei Unterdruck oder Va- kuum kein Zusammenfallen der dün- nen Auskleidung geben. Explosions- plattieren bietet also wesentliche Vorteile bei Apparaten, Kesseln, Be- hälttern oder Rohrleitungen aus Werkstoffkombinationen wie z. B. Tantal/Stahl, Titan/Stahl oder Zir- konium/Stahl.

W.C.Heraeus zeigt explosionsplat- tierte Hochdruckrohre aus Stahl/ Tantal NW 45 und Druckrohre aus

Stahl/Tantal NW 300 mit Heizman- tel. An einem Tantal/Kupfer/Stahl- Verbund ist das Verschweissen von Stumpfnähten, das Einschweissen von Stutzen und Rohren in eine Rohrbodenplatte und auch die Mög- lichkeit des explosiven Überplattie- rens dargestellt. Die Vorteile des Verfahrens demonstrieren weiterhin Titan- und Zirkoniumwärmeaus- tauscher mit explosionsplattierten Rohrbodenplatten aus den gleichen Auskleidungswerkstoffen.

Leserdienst 50

3-Dimensionale Konstruktions- technik

EMA-Präzisionsmodellbauteile aus Kunststoff

Konstruktionsmodelle, hergestellt aus vorrätigen Modellbauteilen, er- möglichen Anlagen, wirtschaftlicher, schneller und besser zu konstruieren. Weil das Modell einen kompletten Satz «dreidimensionaler Zeichnun- gen» verkörpert, wird die Anzahl der wirklich benötigten Zeichnungen auf ein Minimum reduziert. Hochquali- fizierte Konstrukteure können da- durch mehr zur Konstruktion bei- tragen, weil sie nun nicht erst eine Vielzahl von Zeichnungen zu stu- dieren brauchen.

Bei namhaften Konstruktionsbüros sowie grossen Produktionsfirmen ist das Konstruktionsmodell ein fester Bestandteil der Anlagenplanung. Modelle werden in jedem Stadium der Planung gebraucht: bei der Festlegung des Aufstellungsplanes, beim Stahl- und Betonbau, bei der Rohrleitungsplanung, bei der Elek- tro-, Mess- und Regeltechnik. Auch bei Besprechungen des Manage- ments, bei der Abgabe von Angebo- ten, bei Betriebsführungsplänen so- wie bei der Ausbildung bzw. Einwei- sung des Betriebspersonals ist das Modell eine grosse Hilfe.

Die Konstruktion einer Anlage kann frühzeitig unter Verwendung von Fliessschemata und vorläufigen Ap- paratezeichnungen beginnen. Ände- rungen können einfach und schnell vorgenommen werden, sobald die endgültigen Unterlagen zur Verfü-

gung stehen. Isometrische Zeichnun- gen der Rohrleitungen und andere Zeichnungen werden an Hand der im Modell vorhandenen Angaben angefertigt. Dadurch wird die An- zahl der wirklich benötigten Zeich- nungen und der notwendigen Ände- rungen auf ein Minimum beschränkt. Mit EMA-Modellbauteilen können Konstrukteure ihre Aufgabe besser erfüllen. Die Elemente lassen sich leicht zusammenstecken. Selbst komplizierte Modelle werden durch Zeichner und Konstrukteure schnell zusammengebaut. Der Bedarf an er-fahrenen Fachleuten ist beschränkt. EMA-Modellbauteile werden im Präzisionsspritzgussverfahren herge- stellt; dadurch ist eine hohe Ge- nauigkeit garantiert. Eine sehr gründ- liche Qualitätskontrolle und eine sorgfältige Auslieferung tragen zu ihrer Zuverlässigkeit bei.

Die Festigkeit und die Stabilität der Elemente aus hochwertigem Kunst- stoff ermöglichen, das fertige Modell mit gutem Gewissen überallhin zu versenden.

Leserdienst 51

Reinigen stark verschmutzter Teile

Um überdurchschnittlich stark ver- schmutzte Metalloberflächen, haupt- sächlich Eisen und Stahl, sauber zu reinigen, zu entfetten und gleich- zeitig zu phosphatieren, wurde das flüssige Dampfstrahl-Phosphatie- rungsprodukt Amphos D Forte ent- wickelt.

Im Dampfstrahlverfahren ange- wandt, hinterlässt es auf der behan- delten Metalloberfläche eine kom- pakte, ungefähr 5 bis 7 μm dicke Eisenphosphatschicht, die eine op- timale Farbhaftigkeit für die nach- trägliche Lackierung bietet.

Das Dampfstrahlverfahren wird be- vorzugt zur Bearbeitung grosser sperriger Werkstücke eingesetzt, wel- che sich nicht in den klassischen Bad- strassen behandeln lassen.

Amphos D Forte behandelte Metall- oberflächen sind während der kurzen Zeit vor ihrer Weiterbehandlung für Flugrost nicht anfällig; eine nach- trägliche Spülung ist nicht erforder- lich.

Leserdienst 52

Berichte, Informationen

1200 Teilnehmer beim Jahrestreffen 1976 der Verfahrens-Ingenieure in Düsseldorf

Die VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen veranstaltete das 22. Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure, erstmals in Düsseldorf, welches von über 1200 Fachleuten aus dem In- und Ausland besucht wurde. Auf dem Programm standen 84 Fachvorträge aus allen Gebieten der verfahrenstechnischen Forschung.

Die Einsatzgebiete der Verfahrenstechnik/Chemieingenieurwesen reichen heute von der Chemischen Industrie, Mineralölindustrie, Lebens-

mittelindustrie, Eisenhüttenwesen bis zu Umweltschutz, Biotechnik und Medizinischer Verfahrenstechnik.

Hauptaufgabe für die Zukunft ist die Entwicklung neuer energie- und rohstoffsparender, umweltfreundlicher Verfahren. *VDI*

Rückwanderung der Schweizer Chemiker

Zahlreiche Schweizer Chemiker gehen ins Ausland, wo sie während kürzerer oder längerer Zeit bei Tochtergesellschaften schweizerischer Unternehmen oder auf eigene Rechnung

arbeiten. Wenngleich man ihre genaue Anzahl nicht kennt, so weiss man doch, dass sehr viele von ihnen heimkehren. Dies geht aus einer kürzlichen Umfrage des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit über die Aus- und Rückwanderung wehrpflichtiger Schweizer mit Hochschul- oder Technikumsbildung von 1966–1975 hervor. In diesen zehn Jahren sind 704 Chemiker ausgewandert, während man in dieser Berufsgruppe 758 Rückwanderer zählte, was einen «Rückwanderungsüberschuss» von 54 ergibt. 1974 wurden 67 Auswanderungen und 70 Rückwanderungen registriert. *IC*

Chemie-Wirtschaft

3. Quartal 1976: Rückgang der Chemieexporte

Für die schweizerische chemische Industrie hatte die Rezession im 3. Quartal 1975 die Talsohle erreicht; das 3. Quartal hat 1976 etwas besser abgeschlossen als im Vorjahr, war doch – nach dem Aufschwung im 4. Quartal 1975 und im 1. Semester 1976 – eine gewisse Stabilisierung festzustellen.

Die Ausfuhr chemischer Produkte erreichte von Juli bis September 1889,7 Mio. Franken, das bedeutet einen Rückgang um 6,5% gegenüber dem 1. Quartal 1976 (2021 Mio.) und um 10,4% gegenüber dem 2. Quartal (2109 Mio.).

Den empfindlichsten Exportrückgang verzeichneten die Sektoren Kunststoffe (– 9,1%), Organika und Zwischensubstanzen (– 9,7%), Farbstoffe (– 13,5%) und Agrarchemikalien (– 41,1%). Dagegen hat die leichte Zunahme der Importwerte angehalten (3. Quartal 1976: 1121,2 Mio. Fr. oder + 3,6% gegenüber dem 1. Quartal).

Die verfügbaren – allerdings noch unvollständigen – Angaben lassen darauf schliessen, dass die Produktionsindices und die Umsätze der schweizerischen chemischen Indu-

strie im 3. Quartal 1976 die Tendenz zur Verlangsamung in diesem Industriezweig bestätigen werden. Die Unternehmensleiter sind über diese Entwicklung umso besorgter, als die Erträge weiterhin unbefriedigend sind: In der Tat sehen sich die Exportfirmen der Chemiebranche in ihren Bemühungen um Aufrechterhaltung ihrer internationalen Marktposition mit einer starken Konkurrenz konfrontiert, wobei die Überbewertung des Schweizer Frankens zusätzliche Schwierigkeiten hervorruft. *IC*

Leichter Rückgang des Grosshandelspreisindex für chemische Erzeugnisse

Der halbjährlich von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie errechnete Grosshandelspreisindex für chemische und verwandte Erzeugnisse (1963 = 100) hatte Ende August 129,00 Punkte erreicht, was einem Rückgang um durchschnittlich 1% gegenüber Ende Februar 1976 entspricht.

Dieser Index soll die «durchschnittliche Entwicklung der Preise auf-

zeigen; und zwar ‚ab Produzent‘ für inländische und ‚franko verzollt Schweizergrenze‘ für ausländische Produkte». Zur Errechnung des Indexes für die chemischen Erzeugnisse werden gewichtete Daten von 14 Produktkategorien mit voneinander abweichenden Tendenzen berücksichtigt; im letzten Semester haben deren vier Preiserhöhungen erfahren, wobei die Seifen und Waschmittel am stärksten gestiegen sind (+ 9,5%). Während die Farben und Lacke unverändert geblieben sind, ist bei den übrigen 9 Indices ein Rückgang festzustellen; die markantesten Preissenkungen verzeichnete man in den Sektoren Klebstoffe (– 9,16%), Riech- und Aromastoffe (– 6,7%) und photochemische Erzeugnisse (– 5,6%).

Der Grosshandelspreisindex setzt sich bekanntlich wie folgt zusammen: 29,3% der berücksichtigten Daten beziehen sich auf Importwaren und 70,6% auf inländische Produkte.

Der Anteil der chemischen und verwandten Erzeugnisse an der Erstellung des Gesamtindexes – der Ende September 148 Punkte erreicht hatte – beträgt 14,08%. *IC*